

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Лаврентьев Михаил Геннадьевич

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ АНИЗОТРОПНОЙ СТРУКТУРЫ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И
СУРЬМЫ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Шифр и наименование научной специальности
1.3.11 Физика полупроводников

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
Кандидат физико-математических наук, доцент
Табачкова Наталия Юрьевна

Москва, 2022

Общая характеристика работы

Актуальность темы и степень ее разработанности

Термоэлектрический материал и его свойства являются доминирующим фактором, определяющим параметры, а также надежность термоэлектрических охлаждающих и генераторных систем. Твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы являются основными термоэлектрическими материалами, используемыми компаниями, серийно производящими термоэлектрические охлаждающие и генераторные модули. Поэтому технология получения термоэлектрических материалов является ключевым аспектом при изготовлении термоэлектрических устройств, и его значение особенно возрастает при создании миниатюрных систем охлаждения для микроэлектроники, оптоэлектроники, лазерной техники, где предельно высоки требования к эффективности и надежности.

Современные промышленные методы получения термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута можно разделить на две группы: методы направленной кристаллизации и методы порошковой металлургии. Слитки, полученные методами направленной кристаллизации из расплава, обладают высокой термоэлектрической эффективностью, но плохими механическими свойствами и в процессе резки могут разрушаться из-за возникновения трещин по плоскостям спайности. Вторым недостатком материалов направленной кристаллизации является их термическая нестабильность. Эти причины ограничивают применение методов направленной кристаллизации при производстве материалов для сборки охлаждающих и генераторных микромодулей.

Среди методов порошковой металлургии наиболее распространенным способом получения низкотемпературных термоэлектрических материалов является горячая экструзия. Хотя метод известен давно, производство материалов в промышленных масштабах началось лишь с широким развитием производства микромодулей. Этот способ позволяет получать материалы с хорошей производительностью и высокой механической прочностью. В настоящее время серийно выпускаемый в мире экструдированный термоэлектрический материал имеет термоэлектрическую эффективность $Z = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для р- и n-типа соответственно. Для существенного расширения области применения термоэлектрических устройств этих значений недостаточно. Поэтому в научном сообществе с каждым годом возрастает интерес к разработке новых принципов и подходов к технологии получения термоэлектрических материалов. Интенсивность работ в направлении усовершенствования и создания новых технологий высококачественного термоэлектрического материала вполне объяснима. Компании-производители термоэлектрических модулей, обладающие технологией производства

высококачественных термоэлектрических материалов, имеют заметные конкурентные преимущества перед производителями, использующими стандартные материалы.

Поэтому в центре внимания данной диссертации находится изучение твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных различными методами порошковой металлургии, а также способы повышения термоэлектрической эффективности данных материалов.

Цели и задачи диссертационной работы

Целью данной работы является повышение термоэлектрических параметров твердых растворов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ за счет оптимизации кристаллографической структуры.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить условия пластического течения термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, приводящие к созданию однородной структуры в объеме экструдированного стержня, с помощью математического моделирования.
2. Определить влияние пластической деформации, возврата и рекристаллизации на формирование структуры экструдированных твердых растворов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$.
3. Определить условия искрового плазменного спекания, приводящие к возникновению мелкозернистой структуры, уменьшающей теплопроводность твердых растворов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$.
4. Разработать метод получения низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, основанный на сочетании искрового плазменного спекания и горячей экструзии в едином технологическом процессе.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Способ получения анизотропного термоэлектрического материала на основе халькогенидов висмута и сурьмы методом искровой плазменной экструзии.
2. Результаты математического моделирования пластического течения в экструдере, обеспечивающие формирование однородной структуры твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы.
3. Условия экструзии, при которых в результате конкуренции процессов рекристаллизации, пластической деформации и отжига возникает структура с высокими термоэлектрическими свойствами.

4. Параметры искрового плазменного спекания, приводящие к уменьшению теплопроводности за счет измельчения зерна при высоких температурах.

Научная новизна работы

1. Впервые получен анизотропный высокоэффективный термоэлектрический материал на основе халькогенидов висмута и сурьмы методом искровой плазменной экструзии.

2. Установлено формирование острой аксиальной текстуры в твердых растворах $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ при пропускании импульсного тока в процессе искровой плазменной экструзии.

3. С помощью математического моделирования определены условия формирования однородной структуры по объему экструдированного стержня.

4. Определены параметры процессов экструзии и искрового плазменного спекания, приводящие к созданию оптимальной дефектной структуры твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы с повышенными термоэлектрическими свойствами.

Практическая значимость

1. На основе математического моделирования предложена геометрия экструдера для проведения процесса горячей и искровой плазменной экструзии.

2. Подобраны оптимальные параметры процессов экструзии и искрового плазменного спекания для получения твердых растворов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ с высокими термоэлектрическими характеристиками.

3. Разработаны основы технологии метода искровой плазменной экструзии применительно к твердым растворам на основе халькогенидов висмута и сурьмы.

4. Получены твердые растворы $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ с термоэлектрической добротностью $Z=3,38 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и $Z=2,98 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ соответственно.

Личный вклад

Планирование работы и постановка задач проводились автором совместно с научным руководителем. Автор самостоятельно разработал технологическую схему получения термоэлектрического материала $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$, включающую операции синтеза, помола и консолидации методом искрового плазменного спекания и экструзии, измерял термоэлектрические свойства полученных образцов и анализировал результаты, участвовал в

написании статей по теме исследования. Структурные исследования и математическое моделирование процесса экструзии термоэлектрических материалов выполнялись при его непосредственном участии.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием сертифицированного оборудования и аттестованных методик исследования свойств материалов. Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях.

Основные результаты данной работы докладывались на научных конференциях:

1. VII Международная Школа по термоэлектричеству, 16.07 – 19.07.2012, Яремча, Украина.
2. XIII Межгосударственный Семинар «Термоэлектрики и их применения», 13.11 – 14.11.2012, Санкт-Петербург, Россия.
3. 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 11.08 – 16.08.2013, Варшава, Польша.
4. XIV Межгосударственный Семинар «Термоэлектрики и их применения», 18.11– 19.11.2014, Санкт-Петербург, Россия.
5. The 38th International conference on Thermoelectrics and the 4th Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT 2019), 30.06 – 04.07. 2019, Кёнджу, Южная Корея.
6. 17th European Conference on Thermoelectrics (ECT 2019), 23.09 – 24.09.2019, Лимассол, Кипр.
7. XV Международный Российско-Китайский Симпозиум «Новые материалы и технологии», 16.10 – 19.10 2019 г., Сочи, Россия.
8. XVII Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения», 13.09 – 16.09. 2021, Санкт-Петербург, Россия.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 14 работ в российских и иностранных изданиях, в том числе цитируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы из 109 наименований. Диссертация содержит 152 страницы, включая 115 рисунков и 7 таблиц.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, показана практическая значимость диссертационной работы и ее научная новизна.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены основные направления развития термоэлектрического материаловедения. Приведен обзор работ, посвященный основным способам получения твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$, методам повышения термоэлектрической эффективности этих соединений и их реализации с помощью различных технологических приемов.

В главе 2 изложено описание получения термоэлектрических материалов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ методами искрового плазменного спекания и экструзии, а также оборудования и методов исследования его структуры, термоэлектрических и механических свойств.

Технологическая схема получения термоэлектрических материалов методами искрового плазменного спекания и экструзии включала в себя следующие этапы: получение твердого раствора стехиометрического состава прямым сплавлением Bi, Sb, Te и Se в кварцевых ампулах; помол синтезированного материала в мельницах различного типа; брикетирование порошка методом холодного прессования и спекание полученной пресс-заготовки; компактирование пресс-заготовок методами горячей экструзии, искрового плазменного спекания и искровой плазменной экструзии, термическая обработка экспериментальных образцов.

Для изучения текстуры, фазового состава, степени дефектности зерен применяли метод рентгеновской дифрактометрии. Морфологию, размеры частиц исходного порошка и размеры структурных элементов экструдированных образцов изучали с помощью просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии. Термоэлектрические свойства измеряли с помощью метода Хармана в диапазоне температур 240÷360 К. Оценку механических свойств проводили с помощью определения предела прочности на одноосное сжатие.

В третьей главе показаны результаты математического моделирования процесса горячей экструзии термоэлектрического материала $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$ с различной геометрией фильеры,

описаны структура, термоэлектрические и механические свойства экструдированного $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$.

На основе совместного использования приближений упругопластического тела рассмотрены основные особенности процесса горячей экструзии стержней диаметром 20 и 30 мм термоэлектрического материала $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$.

Процесс экструзии проводили при температуре 420 °С. Скорость экструзии во всех расчетах составляла $V=0,1$ мм/с. В расчете варьировалось значение угла раскрытия фильеры θ (100 и 120 °) и выходного диаметра d (20 и 30 мм). Математическое моделирование проводили в конечно-элементном комплексе CRYSTMO/MARC, разработанном А.И. Простомолотовым.

На рисунке 1 представлены изолинии скорости пластического течения для первого варианта фильеры ($\theta = 120^\circ$, $d=20$ мм). Из распределений изолиний скорости пластического течения V видно, что в начале процесса ($t=60$ сек) скорость у стенки фильеры больше. Это объясняется тем, что более существенный вклад дает боковое выдавливание материала к центру из зоны 1, где имеется наибольшее сжатие. Однако на стадии выхода образца из фильеры ($t=180$ сек) радиальный профиль течения меняется так, что скорость течения в центре становится больше, чем вблизи стенки фильеры.

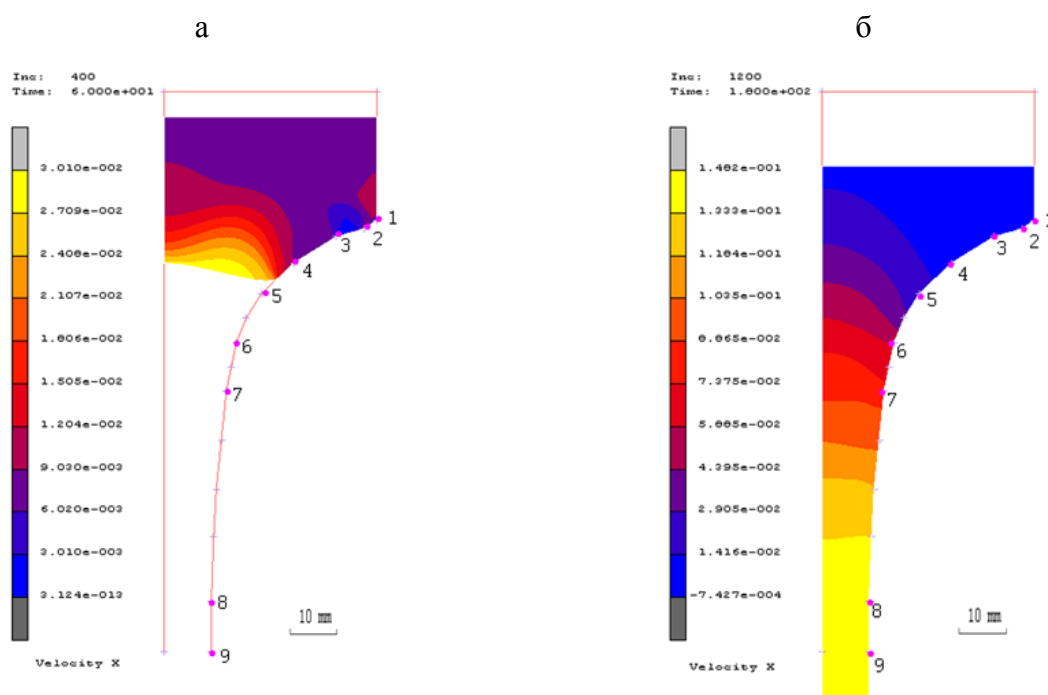


Рисунок 1 – Изолинии скорости пластического течения V (фильера $\theta = 120^\circ$, $d=20$ мм): а - в начале процесса ($t = 60$ сек); б - при выходе образца из фильеры ($t = 180$ сек). Значения для цветных изополос соответствуют скорости массопереноса $V \times 10$ мм/с

На рисунке 2 показано напряженно-деформированное состояние образца при выходе из фильеры при $t=180$ сек.

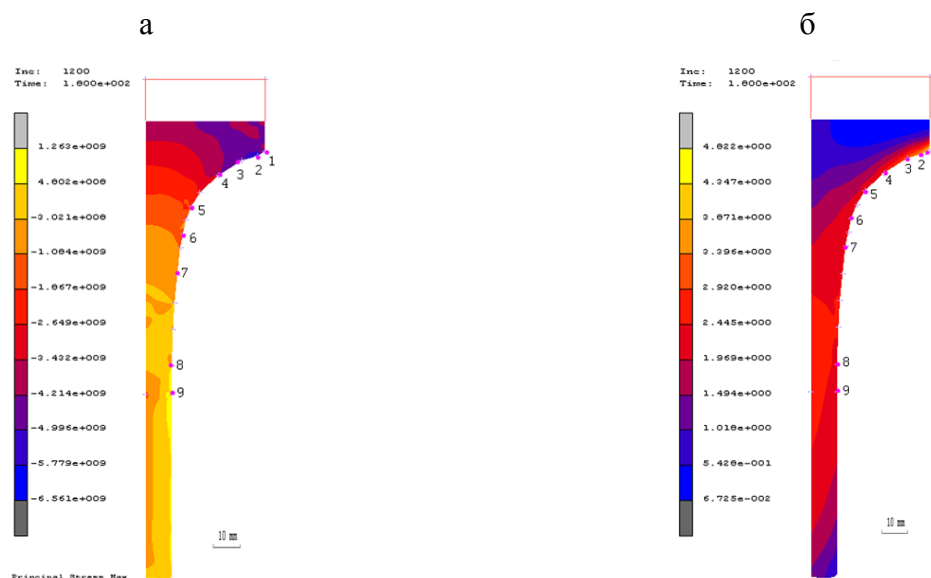


Рисунок 2 – Напряженно-деформированное состояние образца при выходе из фильеры ($t = 180$ сек): а – изолинии главных макс. напряжений σ ; б – изолинии главных суммарных максимальных деформаций ε

Из распределения напряжений, приведенных на рисунке 2а, видно, что в горловине фильеры от боковой метки 2 до метки 7 их значения отрицательные и меняются от -620 до -67 МПа. Такое изменение значений соответствует снижению напряжения сжатия при удалении от траверсы пресса. Далее вниз от метки 7 их значения меняют знак, и соответствующее напряжение растяжения достигает ~ 75 МПа. Ниже метки 8—9 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее (в свободном образце) наблюдается радиальная неоднородность напряжения: от 130 МПа в случае растяжения (на стенке фильеры) до -70 МПа в случае сжатия (в центре образца). Эта же тенденция сохраняется и в последующие моменты времени. Максимальное значение деформации 4,5 достигается у стенок фильеры (метка 2, рисунок 2б). От метки 3 до метки 7 происходит снижение деформации до $\varepsilon = 1,8$. Ниже метки 8—9 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее в свободном образце заметно снижение деформации до 0,9. На этом участке наблюдается радиальная неоднородность деформации, соответствующая аналогичным изменениям напряженного состояния на этом участке образца.

Уменьшение угла раскрытия фильеры **диаметром 20 мм до 100°** не изменяет характер распределения скорости массопереноса по сечению и оси фильеры. Максимальные скорости движения материала при экструзии при использовании второго варианта фильеры ($\theta=100^\circ$) выше, чем в первом ($\theta=120^\circ$). Характер распределения напряжений и деформаций аналогичен первому варианту конструкции фильеры, однако уменьшение угла раскрытия фильеры приводит к двукратному увеличению значений напряжений и деформаций. Поэтому для проведения процесса экструзии стержней диаметром 20 мм оптимальным будет первый вариант конструкции фильеры с углом раскрытия 120° .

Для экструдированного стержня диаметром 30 мм характер распределения скорости не меняется по сравнению с моделированием процесса экструзии стержня диаметром 20 мм. Однако данный вариант имеет существенную особенность по сравнению с ранее рассмотренным вариантом. В экструдруемом материале при заходе в фильеру у стенок наблюдается обратное течение материала. Зона этого встречного течения расширяется по мере экструзии материала вплоть до самого конца процесса (рисунок 3).

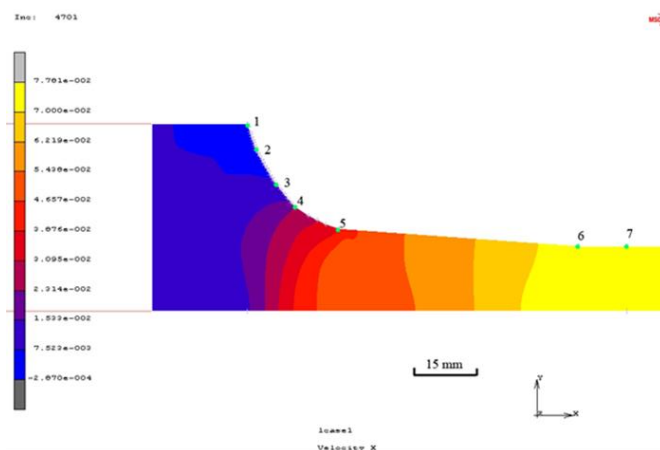


Рисунок 3 – Распределение скорости пластического течения V (фильера $\theta = 120^\circ$, $d=30$ мм) в момент времени 360 с от начала процесса. Значения для цветных изополос соответствуют скорости массопереноса $V \times 10$ мм/с

Сравнение напряжений и деформаций в твердом растворе $(\text{Bi, Sb})_2(\text{Te, Se})_3$ при экструзии через фильеры диаметром 20 и 30 мм показало, что при экструзии через фильеру диаметром 30 мм возникает более однородная деформация, чем при экструзии через фильеру 20 мм. Суммарный радиальный перепад напряжений в образце на выходе из фильеры составляет $\sim 70\%$ аналогичной величины для процесса экструзии стержня диаметром 20 мм.

Уменьшение угла раскрытия фильеры до 100° для экструдированного стержня диаметром 30 мм привело к исчезновению областей с отрицательным значением скорости массопереноса, что повышает однородность истечения материала в процессе экструзии, и не сказалось на распределении напряжений и деформаций. Поэтому именно этот вариант конструкции фильеры ($\theta = 100^\circ$, $d=30$ мм) был выбран для проведения процессов горячей экструзии.

Исследование структуры по длине экструдированного стержня, полученного при использовании выбранной по результатам моделирования геометрии фильеры (диаметр стержня 30 мм, угол раскрытия фильеры 100°) проводили на материалах п и р-типа проводимости $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ и $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ соответственно.

Для материалов р-типа проводимости $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ экструзию проводили при температурах 430, 450 и 470 °С. Скорость перемещения плиты пресса изменяли от 0,1 до 0,5 мм/мин.

На рисунке 4 приведены дифрактограммы, полученные от шайб, вырезанных из середины экструдированных стержней, полученных при разной температуре экструзии. По данным фазового анализа все исследуемые материалы были однофазными. При увеличении температуры текстура материала ухудшается. В зависимости от скорости экструзии текстура материала заметно не изменялась. Увеличение скорости экструзии привело к уменьшению дефектности зерен. В таблице 1 приведены характеристики тонкой структуры материала. Величина микродеформации уменьшается при увеличении скорости экструзии. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) в образцах, полученных при разной скорости экструзии, не изменяются.

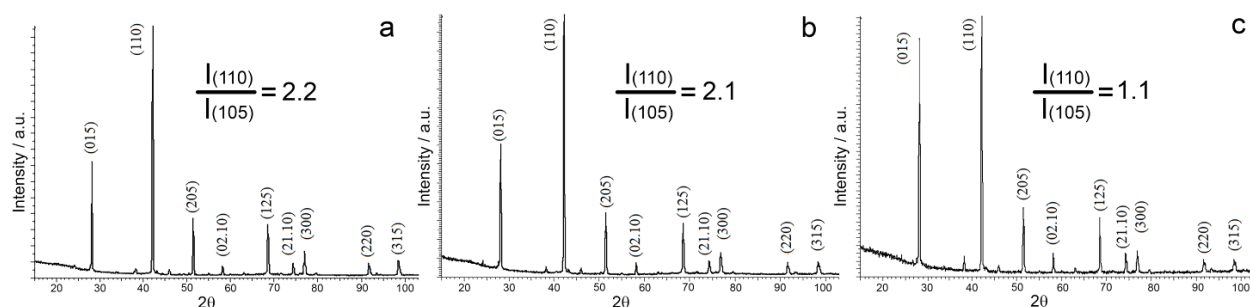


Рисунок 4 – Изменение интенсивности дифракционных максимумов в зависимости от температуры экструзии: 430 °С (а), 450 °С (b) и 470 °С (с)

Таблица 1 - Размеры ОКР и величина микродеформации твердых растворов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ в зависимости от скорости экструзии

Скорость экструзии, мм/мин	Размеры ОКР, нм	Микродеформации, %
0,1	120 ± 5	$0,16 \pm 0,02$
0,3	115 ± 5	$0,12 \pm 0,02$
0,5	125 ± 5	$0,08 \pm 0,02$

Исследование структуры экструдированных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что в объеме зерен содержится достаточно большое количество дислокаций (Рисунок 5). При скорости экструзии 0,1 мм/мин внутри зерен наблюдали хаотически расположенные дислокации и достаточно часто сетки дислокаций (рисунок 5а). При увеличении скорости экструзии внутри зерен чаще наблюдали параллельные линии дислокаций, залегающие в базисных плоскостях.

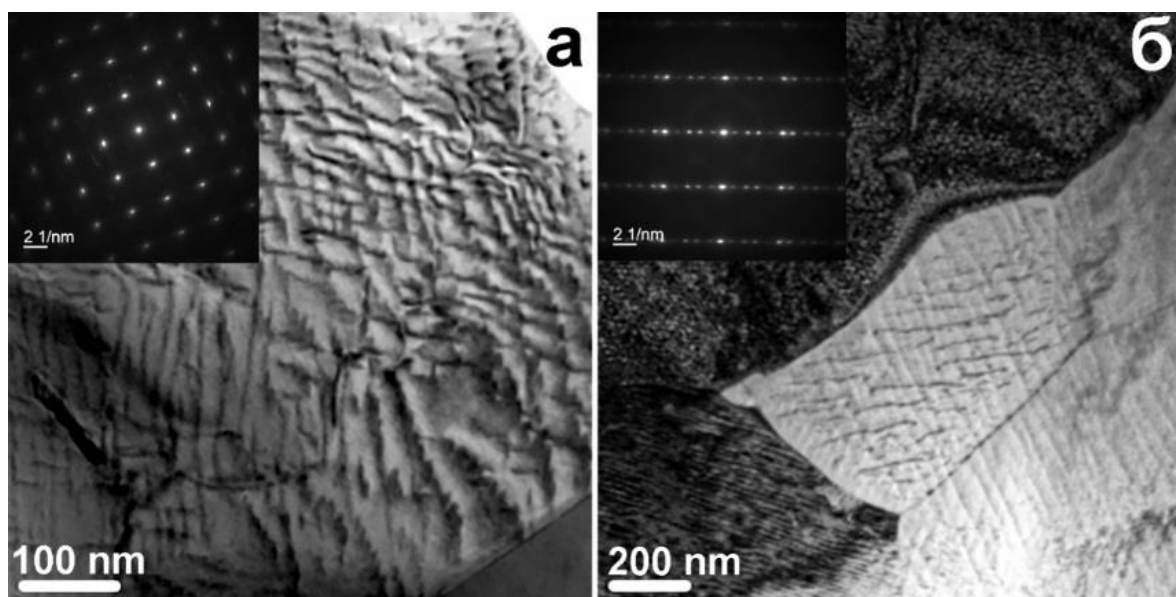


Рисунок 5 – Изображение дислокаций в экструдированных образцах, полученных при скорости экструзии 0.1 мм/мин (а) и 0.5 мм/мин (б)

На рисунке 6 приведены изображения структуры поверхности сколов твердых растворов, полученных при разной температуре экструзии. Для экструдированного материала, полученного при разной температуре экструзии, размеры структурных элементов заметно не изменяются и составляют порядка 5 мкм. Только на изображении поверхности скола материала, полученного при температуре экструзии 470 °С видны поры субмикронного размера (рисунок 6в). Форма пор изотропная. В основном поры располагаются по границам зерен.

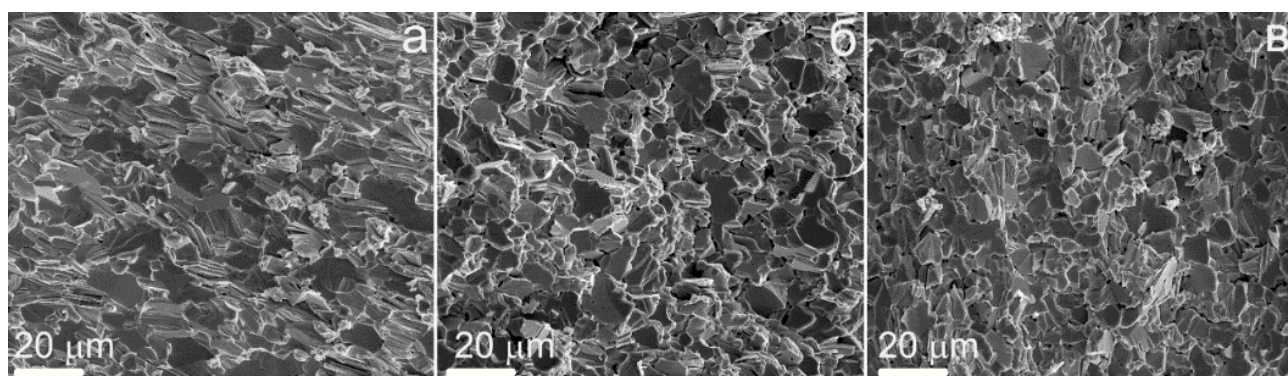


Рисунок 6 – Изображения образцов $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ во вторичных электронах, полученных при разной температуре экструзии: 430 °С (а), 450 °С (б) и 470 °С (в)

На рисунке 7 приведены графики зависимости коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности и термоэлектрической эффективности от температуры экструзии для разной скорости экструзии. При увеличении температуры экструзии электропроводность твердых растворов увеличивается. Для каждой температуры экструзии характерно уменьшение значений электропроводности при увеличении скорости экструзии.

Можно предположить, что пластическая деформация, при которой реализуется, в основном, базисное скольжение дислокаций не приводит к генерации собственных точечных дефектов. При скорости экструзии 0,1 мм/мин происходит множественное скольжение дислокаций, которое сопровождается образованием электрически активных дефектов.

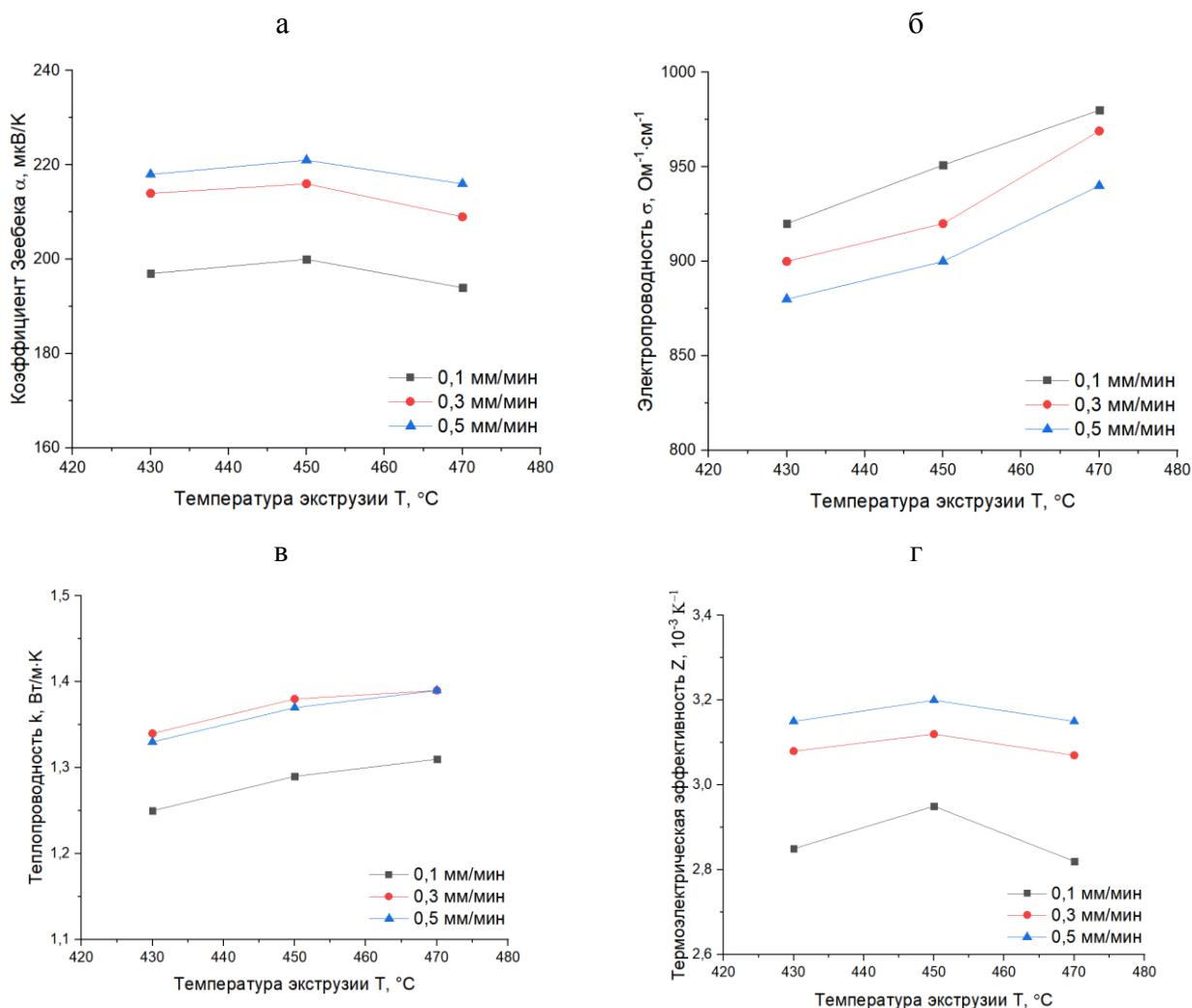


Рисунок 7 – Изменение коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической эффективности (г) $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ в зависимости от температуры экструзии

При скорости экструзии 0,1 мм/мин происходит множественное скольжение дислокаций, которое сопровождается образованием электрически активных дефектов. При увеличении скорости экструзии и реализации в основном базисных систем скольжения концентрация электрически активных дефектов будет уменьшаться. Коэффициент Зеебека незначительно увеличивается при увеличении температуры экструзии от 430 до 450 °C и заметно уменьшается при увеличении температуры экструзии до 470 °C. Зависимость теплопроводности от температуры экструзии хорошо коррелирует с кривыми электропроводности. Минимальное значение теплопроводности имеет образец, полученный при скорости экструзии 0,1 мм/мин. Это

связано с тем, что при малом значении скорости экструзии процесс уплотнения протекает с образованием множества структурных дефектов. Теплопроводность образцов, полученных при скорости экструзии 0,3 и 0,5 мм/мин, имеет близкие значения. При сопоставимых температурах экструзии при увеличении скорости экструзии коэффициент Зеебека увеличивается. Значение термоэлектрической эффективности имеет хорошо выраженный максимум при температуре экструзии 450 °С. Увеличение скорости экструзии приводит к увеличению термоэлектрической эффективности. Максимальным значением термоэлектрической эффективности $Z=3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ обладают образцы, полученные при температуре экструзии 450 °С и скорости экструзии 0,5 мм/мин.

Анализ текстуры и морфологии поверхности сколов твердых растворов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ в зависимости от температуры экструзии позволяет предположить, что при температурах экструзии 430 и 450 °С структура экструдированного материала сформировалась в процессе пластической деформации и возврата. При данных температурах экструзии не наблюдали пор. При увеличении температуры экструзии от 430 до 450 °С текстура твердых растворов не ухудшается, не увеличиваются размеры элементов структуры, но уменьшается величина микродеформаций. Это говорит об уменьшении дефектности зерен и изменении внутренней субструктуры зерен, что свойственно для процессов возврата. Данное предположение подтверждает и анализ термоэлектрических свойств. При увеличении температуры экструзии от 430 до 450 °С коэффициент Зеебека практически не изменяется, а увеличение электропроводности может быть связано с увеличением подвижности носителей заряда из-за уменьшения дефектности структуры. Так же уменьшение дефектности структуры будет сказываться на увеличении теплопроводности. При температуре 470 °С начинается процесс первичной рекристаллизации. Об этом свидетельствует резкое ухудшение текстуры экструдированного материала, появление пор, а также увеличение концентрации основных носителей заряда, что сказывается на уменьшении коэффициента Зеебека и увеличении электропроводности. В процессе первичной рекристаллизации происходит движение высокоугловых границ, что может приводить к генерации точечных дефектов. Образование вакансий теллура в процессе первичной рекристаллизации будет приводить к увеличению концентрации основных носителей заряда.

Для материалов n-типа проводимости $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ экструзию проводили при температурах 450, 470 и 490 °С. Скорость перемещения плиты пресса изменяли, также, как и в материалах p-типа проводимости, от 0,1 до 0,5 мм/мин.

Данные по структурным исследованиям показали, что так же, как в материале p-типа проводимости, при увеличении скорости экструзии наблюдается уменьшение величины

микродеформаций. Текстура в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ в зависимости от скорости экструзии изменяется незначительно. При увеличении температуры экструзии наблюдается заметное ухудшение текстуры только при температуре 490 °С. Размеры структурных элементов от температуры экструзии практически не зависят и составляют порядка ~ 15 мкм. Только при высокой температуре экструзии (490 °С) в материале видны поры. При более низких температурах экструзии видимых дефектов, пор или трещин, в материале не наблюдали.

На рисунке 8 приведены графики зависимости коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности и термоэлектрической эффективности от температуры экструзии для разной скорости экструзии.

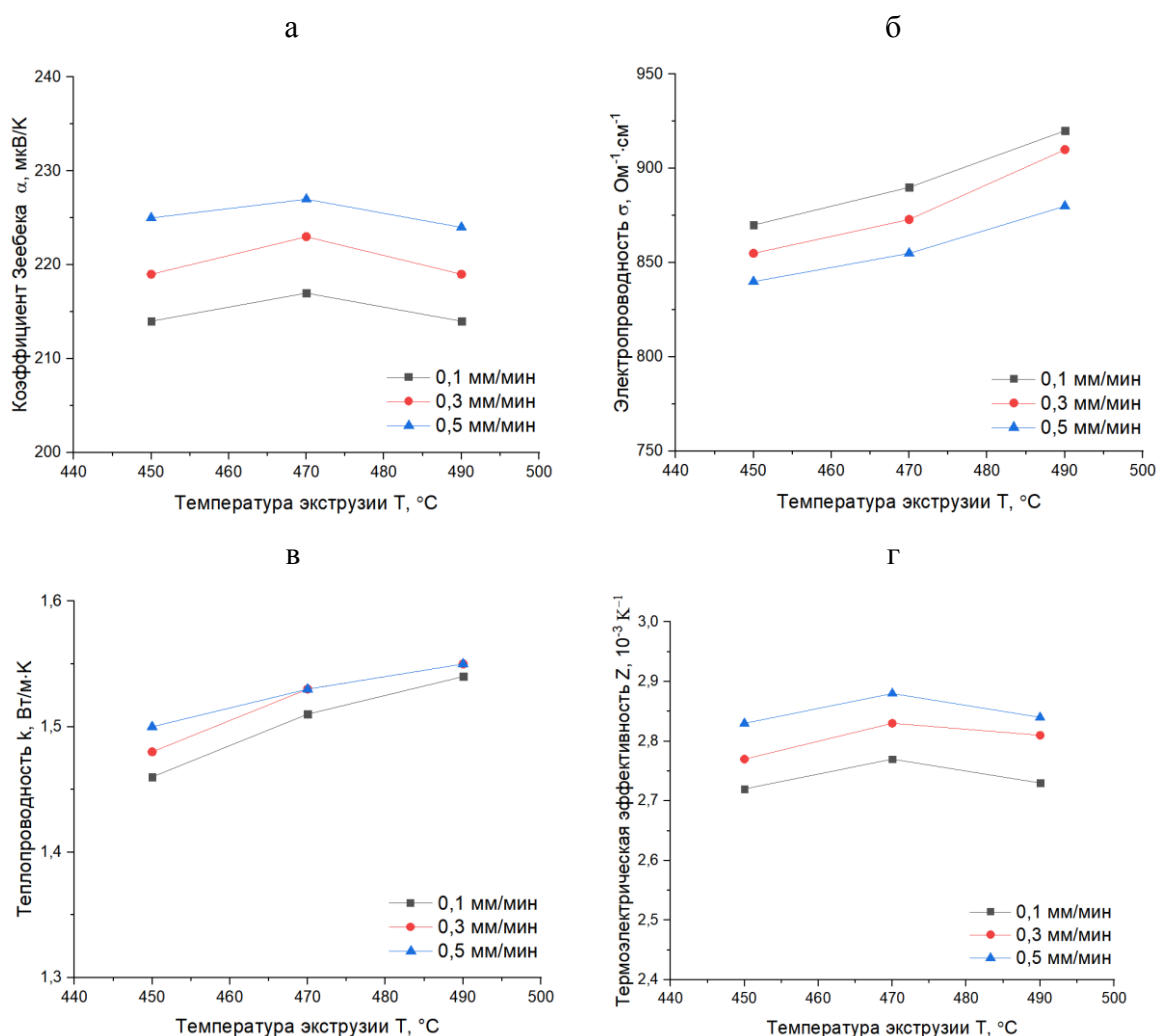


Рисунок 8 – Изменение коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической эффективности (г) $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ в зависимости от температуры экструзии ТЭМ n-типа

При сопоставимых температурах экструзии увеличение скорости экструзии приводит к уменьшению электропроводности твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ и увеличению коэффициента

Зеебека, что хорошо согласуется с уменьшением дефектности структуры и соответственно уменьшением концентрации основных носителей заряда. При увеличении скорости экструзии значения теплопроводности твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ увеличиваются.

При увеличении температуры экструзии от 450 до 470 °С значения электропроводности и коэффициента Зеебека изменяются незначительно. Одновременное увеличение электропроводности и коэффициента Зеебека при данных температурах может быть связано с увеличением подвижности носителей заряда. При температуре экструзии 490 °С заметно увеличивается электропроводность и уменьшаются значения коэффициента Зеебека при всех анализируемых скоростях экструзии. Сопоставляя данные со структурными исследованиями, можно предположить, что в материале n-типа проводимости первичная рекристаллизация наступает при температуре 490 °С. При данной температуре ухудшается текстура, образуются поры и происходит интенсивная генерация точечных дефектов, что характерно для процесса первичной рекристаллизации.

При увеличении температуры экструзии значения термоэлектрической эффективности изменяются немонотонно и имеют максимум при температуре 470 °С. Для материала n-типа проводимости максимальным значением термоэлектрической эффективности $Z=2,87 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ обладают образцы, полученные при температуре экструзии 470 °С и скорости экструзии 0,5 мм/мин.

С целью снижения теплопроводности экструдированных образцов и изучения влияния добавления мелкодисперсной фракции в исходный крупнозернистый порошок микронного размера были приготовлены две фракции порошков и разным размеров частиц. Одну фракцию порошка для пресс-заготовок получали с помощью механического измельчения в атриторе. Средний размер частиц исходного порошка данной фракции составлял ~ 200 мкм. Вторую фракцию порошка – мелкодисперсную, получали измельчением синтезированного материала в планетарно-шаровой мельнице (средний размер частиц порошка составил $10\div 20$ нм). Из полученных двух фракций порошка были приготовлены смеси в различном весовом соотношении, которые в дальнейшем были использованы для приготовления пресс-заготовок для экструзии.

Оценку размеров частиц и однородность структуры после экструзии проводили методом сканирующей электронной микроскопии. Распределение элементов структуры для образца, полученного из порошка микронного размера, имеет два максимума в области ~ 5 и 25 мкм. Размеры зерен находятся в интервале от 1 до 30 мкм. Добавление мелкодисперсной фракции при приготовлении исходных смесей, приводит к незначительному смещению максимумов бимодального распределения в сторону меньших размеров. Количество зерен размером 2–5 мкм,

соответствующих первому максимуму на распределении элементов структуры по размерам, увеличивается при увеличении количества мелкодисперсной фракции в исходном порошке.

Текстура в экструдированных материалах, полученных из смесей порошков разного гранулометрического состава, заметно не отличалась.

На рисунке 9 приведены термоэлектрические свойства для твердых растворов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ в зависимости от содержания мелкодисперсной фракции в смеси исходных порошков разного гранулометрического состава.

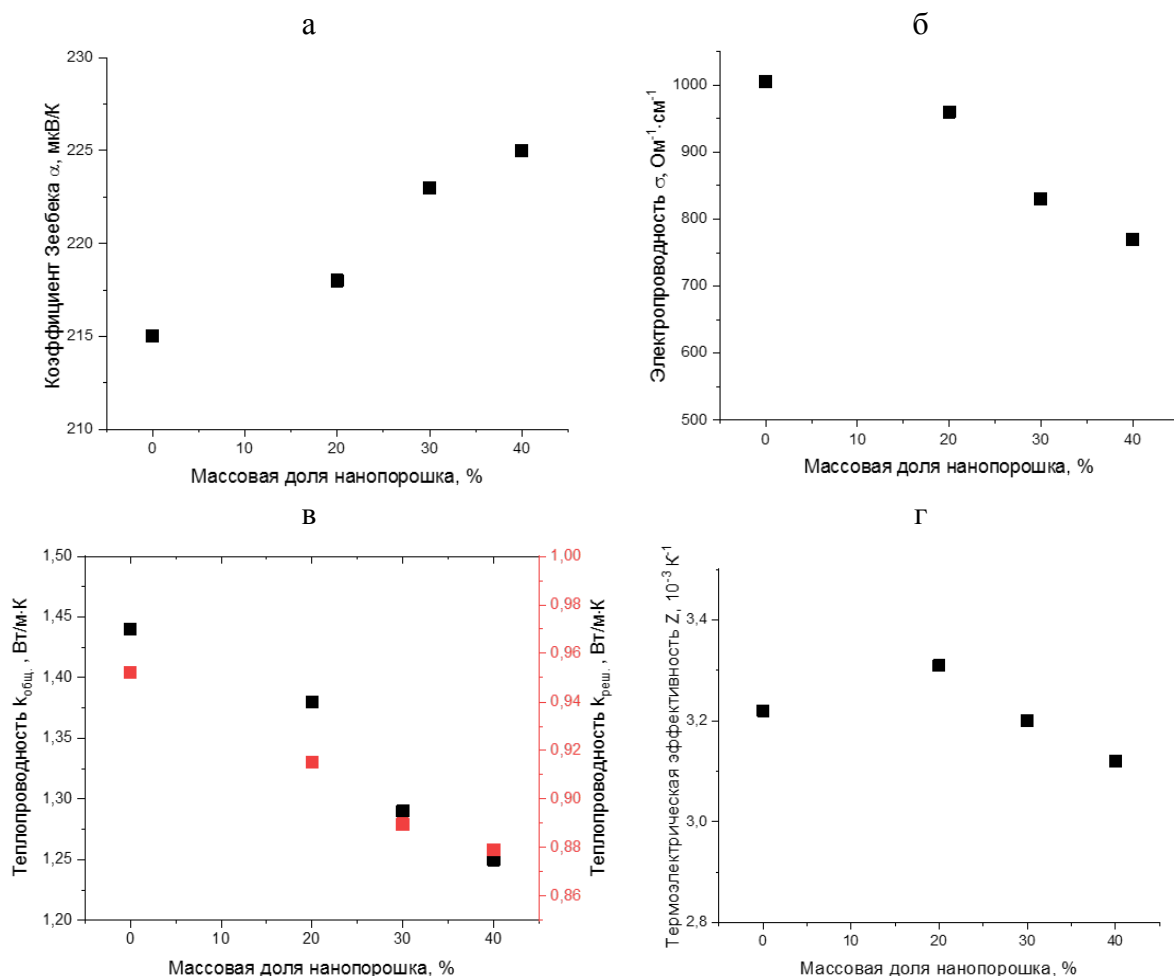


Рисунок 9 – Термоэлектрические свойства экструдированных стержней $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, полученных из смеси порошков разного гранулометрического состава: а – коэффициент Зеебека, б – электропроводность, в – теплопроводность, г – термоэлектрическая эффективность

Добавление мелкодисперсной фракции в состав исходных порошков привело к уменьшению решеточной теплопроводности твердых растворов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$. Но судя по данным об изменении электропроводности и коэффициента Зеебека введение мелкодисперсной фракции в исходные порошки приводит и к изменению концентрации основных носителей заряда. В отличие крупных порошков полученных в атриторе, мелкодисперсные порошки после помола в планетарно-шаровой мельнице обладают значительными микродеформациями. Поэтому

увеличение мелкодисперсной фракции в исходных порошках при экструзии может усиливать влияние пластической деформации на генерацию точечных дефектов донорного типа. В материалах р-типа проводимости это будет приводить к уменьшению концентрации основных носителей заряда. Уменьшение теплопроводности с одной стороны и изменение концентрации носителей заряда с другой стороны привело к тому, что значение термоэлектрической эффективности экструдированных материалов р-типа проводимости сначала увеличиваются и достигают значения $Z = 3,3 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ при содержании в исходных порошках 20 вес. % мелкодисперсной фракции, но при дальнейшем увеличении содержания мелкодисперсной фракции в составе смесей исходных порошков, значения термоэлектрической эффективности уменьшаются.

В материале n-типа проводимости увеличение мелкодисперсной фракции в исходных порошках при экструзии также усиливает влияние пластической деформации на генерацию точечных дефектов донорного типа. В твёрдых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ это приводит к увеличению электропроводности и уменьшению коэффициента Зеебека при увеличении содержания мелкодисперсной фракции в исходных порошках. На рисунке 10 приведены термоэлектрические свойства для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ в зависимости от содержания мелкодисперсной фракции в смеси исходных порошков разного гранулометрического состава.

В материалах n-типа проводимости увеличение электронной составляющей теплопроводности при увеличении содержания мелкодисперсной фракции в исходных порошках превалирует над уменьшением решеточной теплопроводности, поэтому общие значения теплопроводности также увеличиваются. Изменение гранулометрического состава исходных порошков для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ привело к уменьшению значений термоэлектрической эффективности. Максимальные значения $Z = 2,87 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ наблюдали при использовании исходного порошка <200 мкм без добавления мелкодисперсной фракции.

Прочность материалов, полученных из порошков разного гранулометрического состава, при комнатной температуре составляет 210–240 МПа для материалов n-типа проводимости и 130–180 МПа для материалов р-типа проводимости. При увеличении содержания мелкодисперсной фракции в исходном порошке прочность экструдированного материала при комнатной температуре увеличивается. Однако данные температурной зависимости предела прочности на сжатие показывают, что чем больше мелкодисперсной фракции в исходном порошке, тем быстрее снижается прочность материала при повышении температуры.

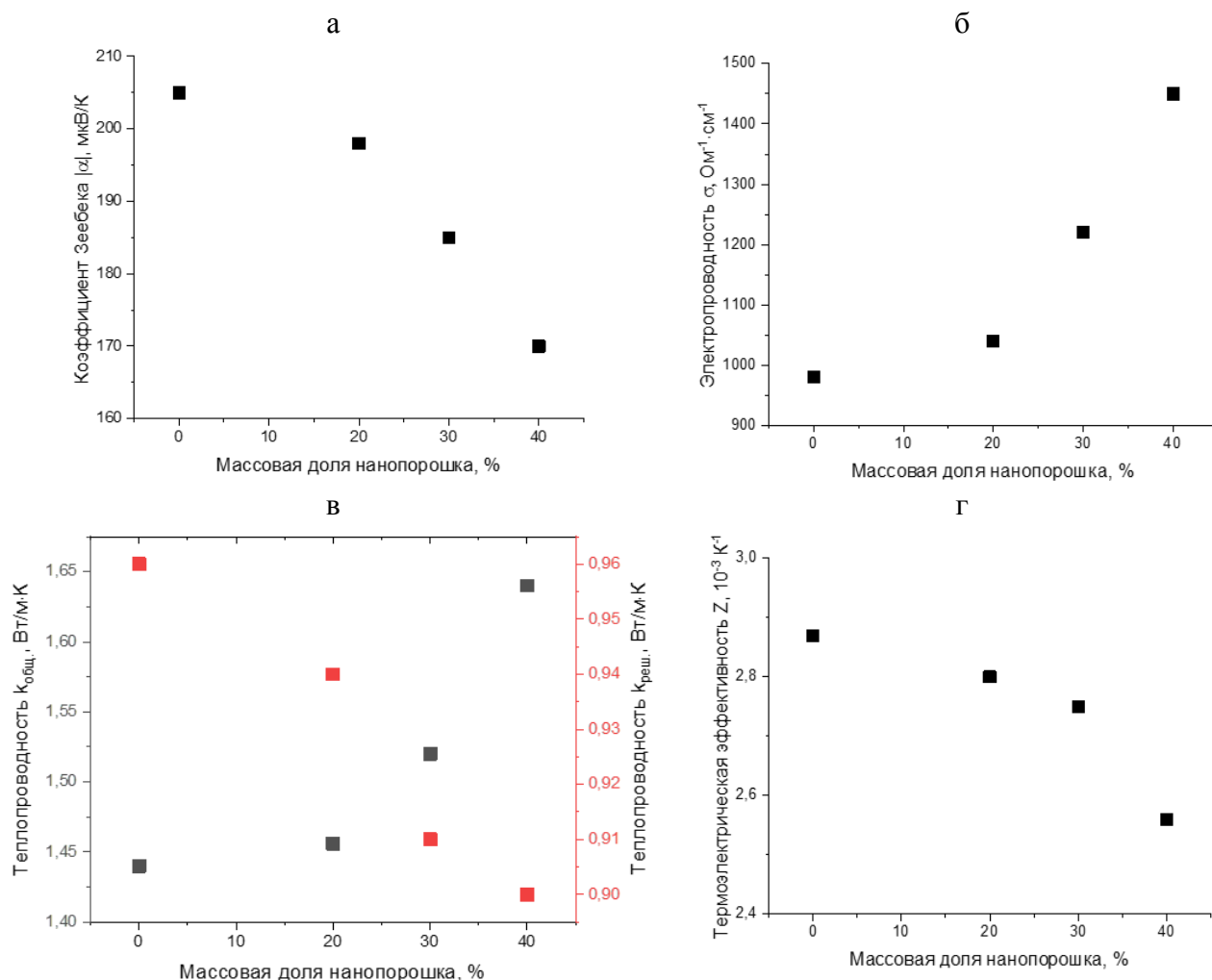


Рисунок 10 – Термоэлектрические свойства экструдированных стержней $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$, полученных из смеси порошков разного гранулометрического состава:
 а – коэффициент Зеебека, б – электропроводность,
 в – теплопроводность, г – термоэлектрическая эффективность

Четвертая глава содержит результаты исследований структурных, термоэлектрических и механических свойств твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2(\text{Te,Se})_3$, полученных методом искрового плазменного спекания (ИПС).

Для материала р- и n-типа проводимости ИПС-спекание проводили в диапазоне температур от 250 до 550 °С. Давление прессования составляло 50 МПа, а время спекания 5 мин.

Исследование фазового состава компактных образцов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$, полученных методом ИПС-спекания при различных температурах показало, что все образцы были однофазные. Преимущественной ориентировки зерен в образцах полученных ИПС-спеканием не наблюдали.

На рисунке 11 приведены изображения структуры при различных температурах спекания, характерные для твердых растворов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$. Уже при 250 °С зерна имеют размер на порядок больше исходных частиц порошка и продолжают расти по мере повышения температуры

спекания до 400 °С. По данным просвечивающей электронной микроскопии, в образцах, спеченных при 400 °С увеличивается количество межзеренных стыков, приближающихся к равновесным (рисунок 11в), и внутренняя структура зерен становится более совершенной. При температуре спекания 450 °С картина на изображениях ПЭМ резко меняется. В структуре появляется большое количество наноразмерных зерен (~10–20 нм), расположенных преимущественно внутри объема зерна (рисунок 11г). Размеры ОКР при этой температуре спекания уменьшаются. При температуре спекания 500 °С количество новых зерен существенно возрастает, а сами они увеличиваются в размерах и имеют хорошую огранку (рисунок 11д). 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 °С образцов наблюдаются поры, размер и количество которых значительно больше, чем при температуре 450 °С. При температуре спекания 550 °С выросшие мелкие зерна занимают весь объем «старых» зерен, в результате чего формируется новая структура, состоящая из сравнительно крупных зерен (рисунок 11е).

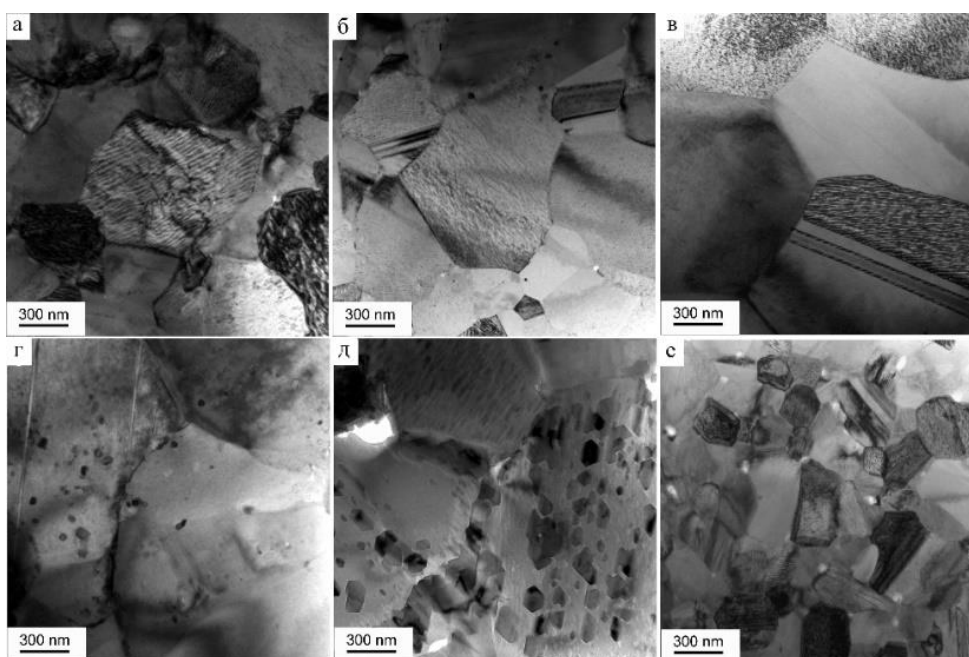


Рисунок 11 – Изображения структуры твердых растворов $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, полученных при разных температурах спекания (а) – 250 °С; (б) – 300 °С; (в) – 400 °С; (г) – 450 °С; (д) – 500 °С; (е) – 550 °С

Результаты измерений термоэлектрических параметров (Рисунок 12) показали, что с повышением температуры спекания возрастает электропроводность. С одной стороны, при низких температурах спекания (по крайней мере, до 350 °С) образцы являются недоспеченными, о чем свидетельствует низкая относительная плотность материала. С увеличением температуры спекания до 350–400 °С 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 °С теплопроводность возрастает в результате увеличения электронного вклада (рисунок 12в). Однако при температурах спекания выше 400 °С, при которых происходит образование новых мелких зерен в объеме старого зерна, наблюдается уменьшение теплопроводности.

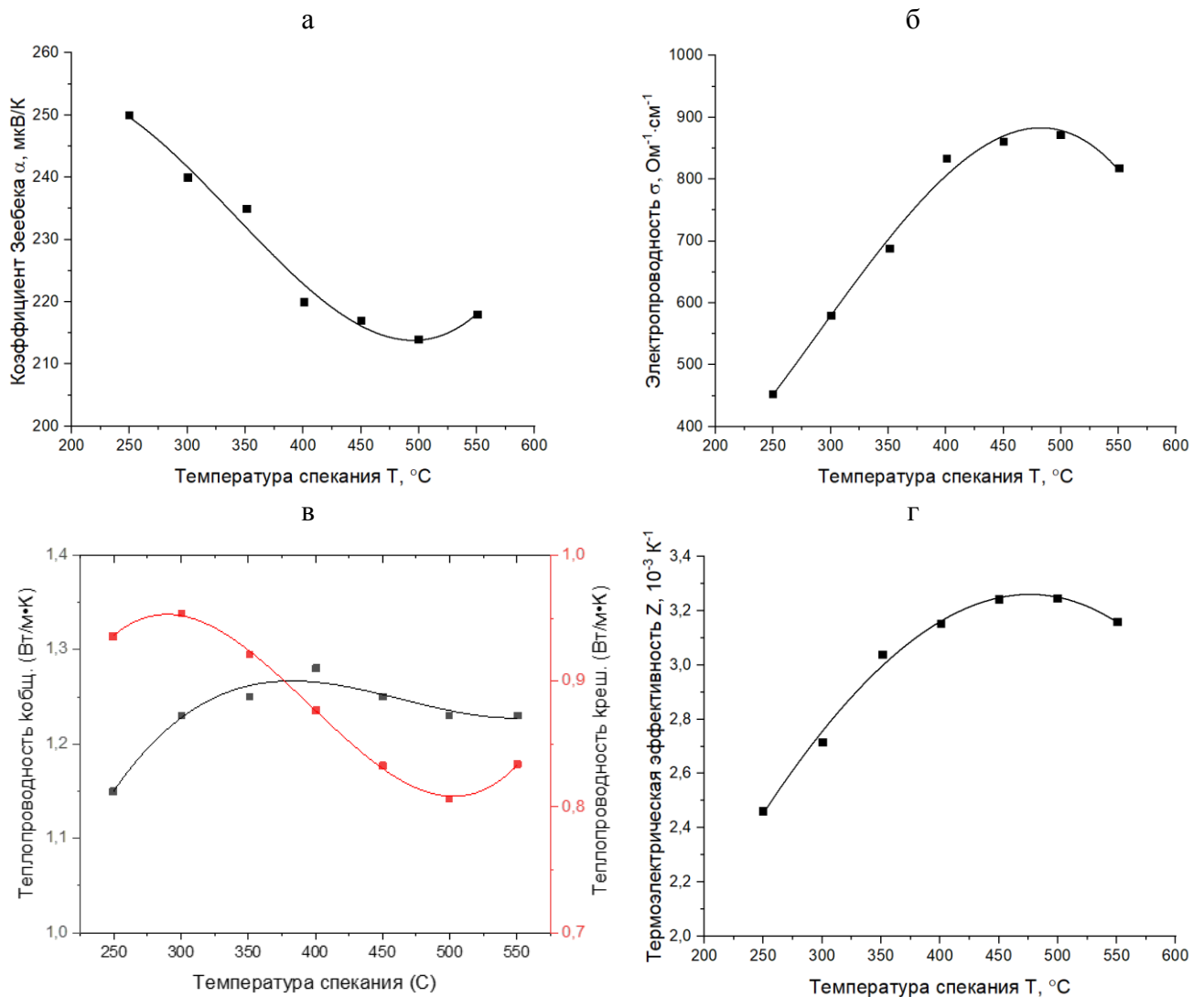


Рисунок 12 – Изменение коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической эффективности ZT (д) в зависимости от температуры искрового плазменного спекания $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$

На рисунке 13 приведены значения коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности и термоэлектрической эффективности ZT в зависимости от температуры искрового плазменного спекания для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$. При увеличении температуры ИПС-спекания ТЭМ n-типа электропроводность увеличивается, а коэффициент

Зеебека уменьшается так же, как и в материалах р-типа проводимости. При температуре 500 °С наблюдается уменьшение теплопроводности. Максимальные значения термоэлектрической эффективности $\sim 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ были получены для образцов р-типа проводимости при температурах ИПС-спекания 450÷500 °С. При этих температурах наблюдали образование мелкодисперсных зерен в структуре твердых растворов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$. Несмотря на аналогичную структуру в образцах п-типа проводимости и уменьшение теплопроводности при температуре ИПС-спекания 500 °С, в твердых растворах $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ не удалось получить значение термоэлектрической эффективности выше $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

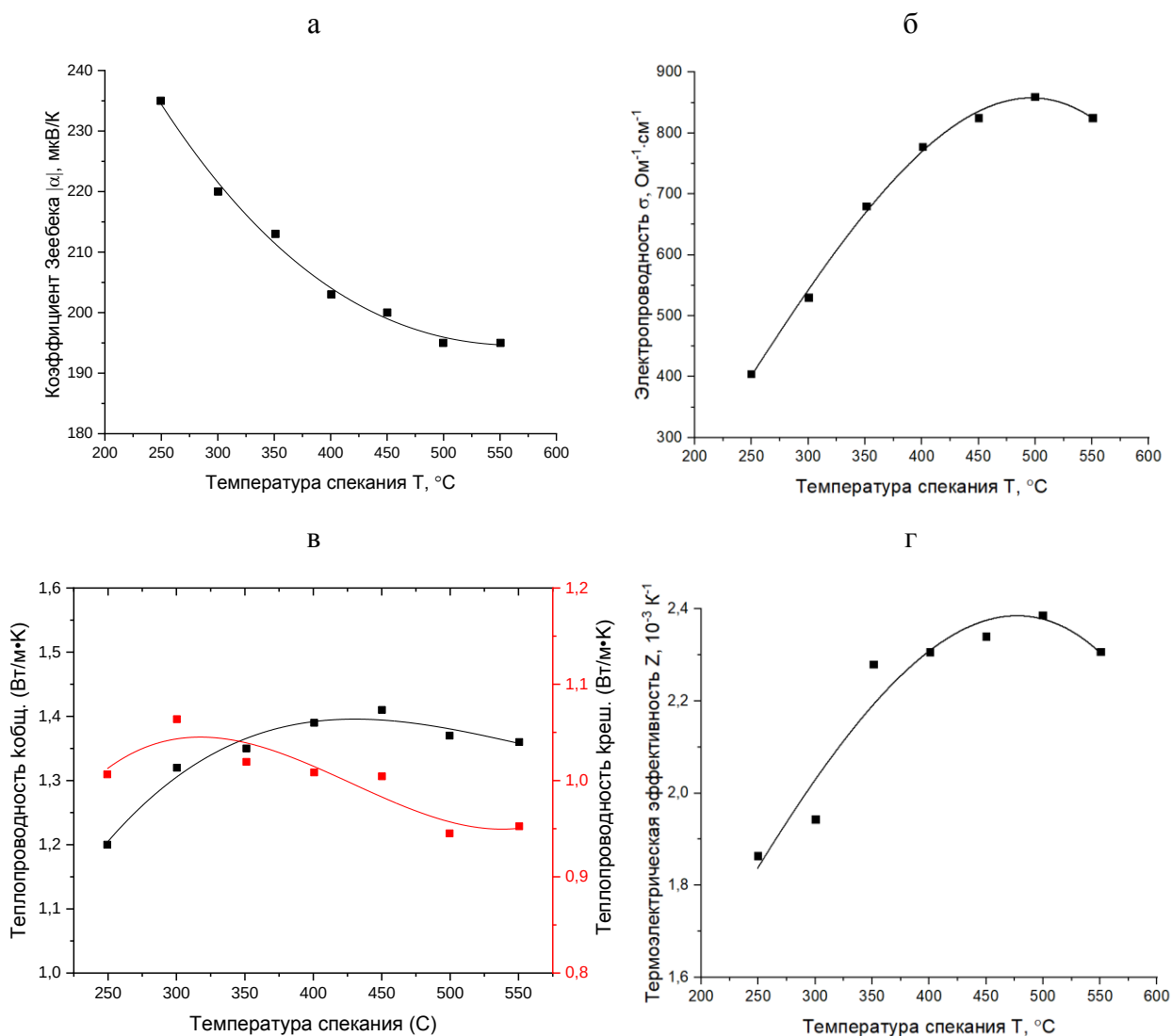


Рисунок 13 – Изменение коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической эффективности ZT (г) в зависимости от температуры искрового плазменного спекания $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$

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. На рисунке 14 приведены изображения структуры в зависимости от соотношения времени нагрева в импульсах к времени отключения тока. За каждым пакетом из 12 (рисунок 14а), 6 (рисунок 14б), 3 (рисунок 14в) импульсов следовало 2 периода отключения тока. 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.

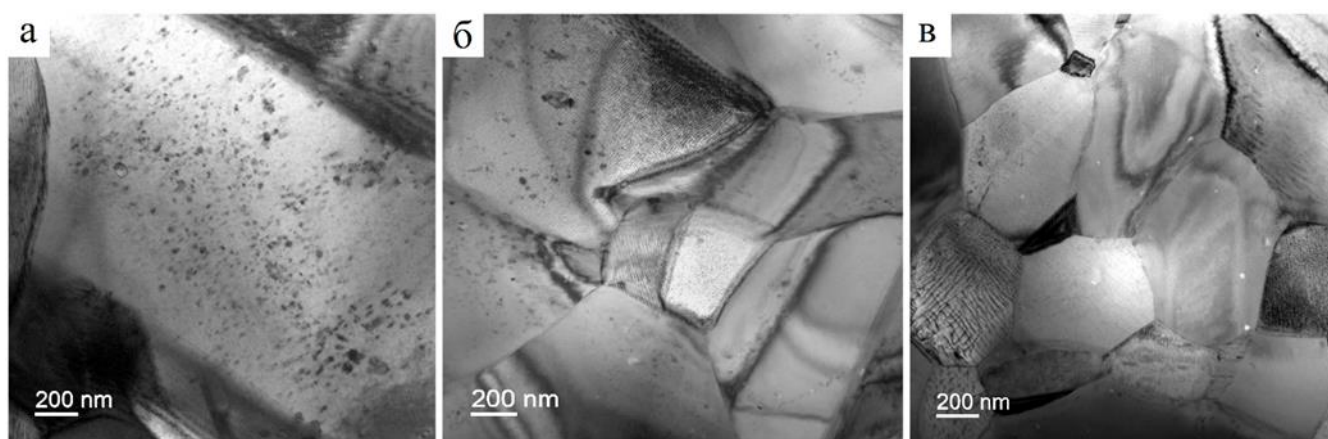


Рисунок 14 – Изображения структуры в зависимости от количества импульсов в пакете. За каждым пакетом из 12 (а), 6 (б), 3 (в) импульсов следовало 2 периода отключения тока

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 °С/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 зернограницная 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.

Прочность наноструктурных образцов, полученных методом ИПС, при комнатной температуре составляет 260 МПа для материала n-типа проводимости и 225 МПа – для ТЭМ р-типа. Низкая степень текстуры и меньший размер зерна у наноструктурных образцов, полученных методом искрового плазменного спекания, по сравнению с экструдированным материалом позволяет получать образцы с более высоким пределом прочности на одноосное сжатие.

В пятой главе впервые была изучена возможность получения низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ методом искровой плазменной экструзии (ИПЭ). Этот метод представляет собой сочетание методов искрового плазменного спекания и горячей экструзии в едином технологическом процессе. Его использование для получения термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы методом искровой плазменной экструзии позволит создать текстурованный, механически прочный материал с низкими значениями решеточной теплопроводности.

Для проведения процессов ИПЭ на основе результатов математического моделирования был изготовлен комплект оснастки из высокопрочного графита с диаметром отверстия фильеры 8 мм (Рисунок 15а). При отработке технологии искрового плазменного спекания температуру процесса изменяли в диапазоне от 430 – 470 °С и 470 – 510 °С для материалов р- и n-типа соответственно, скорость экструзии от 0,5 до 2 мм/мин и нагружение от 15 до 30 кН. Для компактирования использовали порошок микронного размера. Вид получаемых образцов представлен на рисунке 15б.



Рисунок 15 – Комплект оснастки для проведения процесса (а) и внешний вид слитка, полученный методом ИПЭ из исходного крупнозернистого порошка

Для оценки текстуры образцы вырезали из средней части слитков. Все образцы, полученные методом ИПЭ, обладали ярко выраженной аксиальной текстурой.

На рисунке 16 приведены дифрактограмма от поверхности шайбы, вырезанной перпендикулярно оси экструзии и обратная полюсная фигура (ОПФ) для образца, полученного искровой плазменной экструзией при температуре 450 °С. Наблюдается повышенная полюсная плотность для полюсов плоскостей (110) и (100). Количественная оценка степени текстуры с помощью уровней интенсивностей по ОПФ показывает, что в данном образце у ~ 70 % кристаллов плоскости спайности совпадают с внешним направлением (0001) или имеют небольшой угол наклона ($\leq 10^\circ$) к оси экструзии.

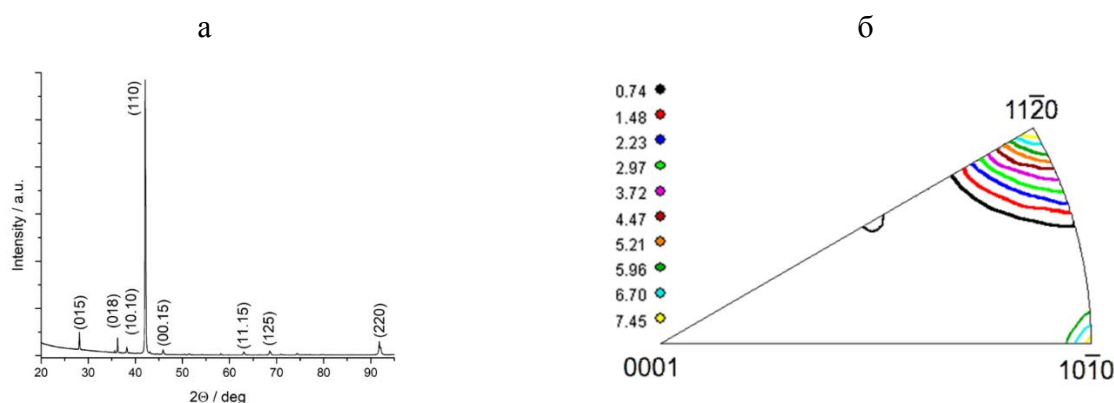


Рисунок 16 – Дифрактограмма (а) и ОПФ (б) для образца $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$, полученного методом ИПЭ

В материалах п-типа проводимости, полученных методом ИПЭ, тоже наблюдали четкую аксиальную текстуру, при которой плоскости спайности совпадают с осью экструзии. Можно предположить, что наличие более четкой ориентировки плоскостей спайности зерен вдоль оси экструзии связано с особенностями данного метода, а именно локальным перегревом по границам зерен.

На рисунке 17 приведены температурные зависимости термоэлектрических параметров для твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$.

По изменению электропроводности и коэффициента Зеебека в зависимости от температуры искровой плазменной экструзии можно предположить, что генерация электрически активных точечных дефектов во время пластической деформации и рекристаллизации преобладает над отжигом дефектов. Максимальные значения термоэлектрической эффективности во всем температурном интервале измерений имеет образец, полученный при температуре экструзии 490 °С. При комнатной температуре термоэлектрическая эффективность твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ достигает значений $2,98 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Увеличение доли зерен, плоскости спайности которых ориентированы вдоль оси экструзии используя метод искровой

плазменной экструзии, позволило получить более высокие значения фактора мощности и соответственно более высокую термоэлектрическую эффективность материалов n-типа проводимости, чем в образцах, полученных методом горячей экструзии.

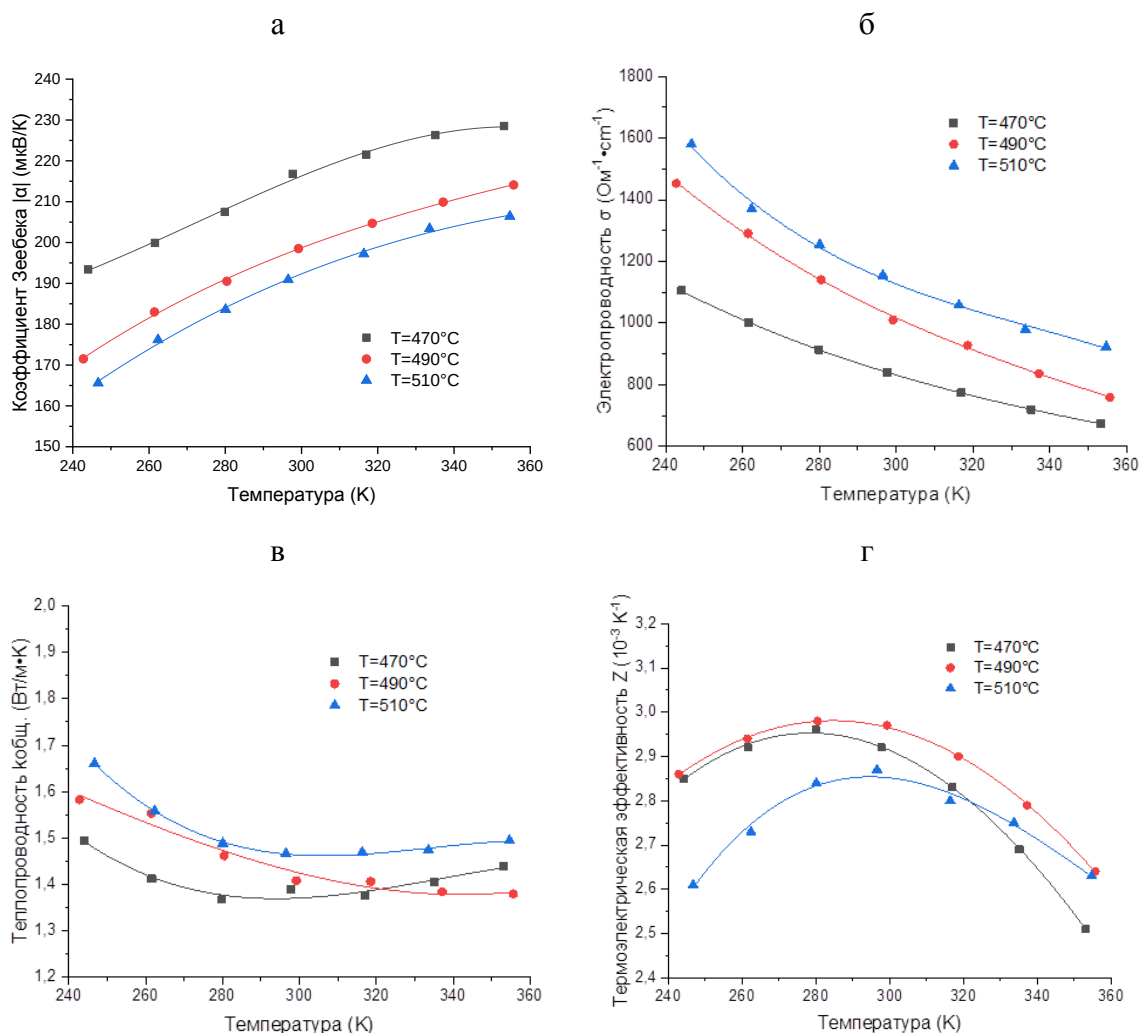


Рисунок 18 – Температурные зависимости (а) коэффициента Зеебека, (б) электропроводности, (в) теплопроводности и (г) термоэлектрической эффективности твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}$, полученных методом ИПЭ

Подобную закономерность наблюдали также и в материалах $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ p-типа проводимости. Максимальное значение термоэлектрической эффективности $3,38 \cdot 10^{-3}\text{ K}^{-1}$ было получено для образца, экструдированного при температуре 450°C .

Предел прочности образцов, полученных искровой плазменной экструзией, оказался сопоставим с результатами ИПС-спеченных образцов. Это говорит о том, что повышение текстурированности образцов не привело к снижению их механических характеристик.

Выводы

1. С помощью математического моделирования пластического течения определены условия формирования однородной структуры по объему экструдированного стержня.

2. Найдены условия экструзии, при которых генерация и отжиг дефектов, возникающих при пластической деформации и рекристаллизации, приводит к созданию структуры с оптимальными термоэлектрическими свойствами. Показано, что увеличение скорости экструзии приводит к реализации небазисных систем скольжения и возрастанию дефектности структуры.

3. Предложено использовать смеси порошков с разным гранулометрическим составом для улучшения функциональных характеристик экструдированных материалов. Показано, что увеличение мелкодисперсной фракции в смеси исходных порошков приводит практически к линейному увеличению механических свойств экструдированного материала. Найден гранулометрический состав исходных порошков, который приводит к увеличению термоэлектрической эффективности материалов р-типа проводимости.

4. Обнаружен эффект измельчения зерна в твердых растворах $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ при высоких температурах искрового плазменного спекания. Показано, что образование новых зерен при искровом плазменном спекании обусловлено неоднородным нагревом по сечению зерна. Показано, что уменьшение теплопроводности в термоэлектрических материалах n-типа проводимости без использования анизотропии не позволяет получить материал с удовлетворительными термоэлектрическими свойствами.

5. Разработаны основы технологии метода искровой плазменной экструзии применительно к твердым растворам на основе халькогенидов висмута и сурьмы.

6. Показано формирование сильно анизотропной структуры твердых растворов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ методом искровой плазменной экструзии, обусловленное локальным перегревом по границам зерен.

7. Методом искровой плазменной экструзии получены твердые растворы $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,85}\text{Se}_{0,15}$ с термоэлектрической добротностью $Z=3,38 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ и $Z=2,98 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ соответственно и высокими механическими характеристиками.

Список публикаций по теме диссертации

1. **Lavrentev M.G.**, Osvensky V.B., Mezheny M.V., Prostomolotov A.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. Experiment-calculated study on structure formation of thermoelectric material based on solid solutions of bismuth and antimony chalcogenides prepared by hot extrusion method // Journal of Thermoelectricity. – 2012. – №4. – P. 33-38.

2. Бублик В.Т., Драбкин И.А., Каратаев В.В., **Лаврентьев М.Г.**, Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Пивоваров Г.И., Сорокин А.И., Табачкова Н.Ю. Структура объемного термоэлектрического материала на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, полученного методом искрового плазменного спекания // Материалы электронной техники. – 2012. – №3. – С.10–17.

3. **Лаврентьев М.Г.**, Меженный М.В., Освенский В.Б., Простомолотов А.И. Математическое моделирование процесса экструзии термоэлектрического материала / // Материалы электронной техники. – 2012. – №3. – С.35-40.

4. Bublik V.T., Bogomolov D.I., Tabachkova N.Yu., Dashevskii Z.M., Drabkin I.A., Karataev V.V., **Lavrentev M.G.**, Osvenskii V.B., Sorokin A.I., Pivovarov G.I. Comparison of structures of $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ thermoelectric materials obtained by the hot pressing and spark plasms sintering methods // Russian Microelectronics. – 2012. – V.41. – №8. – P.516–520.

5. Меженный М.В., **Лаврентьев М.Г.**, Освенский В.Б., Воронов М.В., Простомолотов А.И. Моделирование пластического состояния термоэлектрического материала на основе теллурида висмута в процессе горячей экструзии // Вестник Тамбовского университета. – 2013. – Т.18. – № 4-2. – С.1976-1977.

6. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., **Lavrentev M.G.**, Sorokin A.I., Pshenai-Severin D.A., Blank V.D., Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. Structure and transport properties of bulk nanothermoelectrics based on $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ fabricated by sps method // Journal of Electronic Materials. – 2013. – V. 42. – № 7. – P. 2110-2113.

7. Bulat L.P., Drabkin I.A., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu. N., Sorokin A.I., Igonina A.A., **Lavrentev M.G.**, Pshenai-Severin D.A., Bublik V.T. Low-temperature transport coefficients of nanostructured $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ -based thermoelectric materials obtained by spark plasma sintering // Journal of Electronic Materials. – 2015. – V.44. – №6. – P.1846–1850

8. **Lavrentev M.G.**, Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Sorokin A.I., Pivovarov G.I., Bulat L.P., Snyder G.J., Kim H.S., Witting I.T., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. Improved mechanical properties of thermoelectric $(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$ by nanostructuring // APL Materials. – 2016. – V.4. – №10. – P.104807.

9. **Lavrentev M.G.**, Osvesnky V.B., Pivovarov G.I., Sorokin A.I., Bulat L.P., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu.. Mechanical properties of $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ solid solutions obtained by directional crystallization and spark plasma sintering // Technical Physics Letters. – 2016. – V.42. – №1. – P.105–107.

10. Prostomolotov A.I., Mezheny M.V., Verezub N.A., **Lavrentev M.G.**, Osvenskii V.B. Influence of plastic formation parameters on structural characteristics of thermoelectric material during hot extrusion // Modern Electronic Materials. – 2017. – V.3. – №4. – P.148-153.

11. Bublik V.T., **Lavrentev M.G.**, Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu. N., Tabachkova N.Yu. Structure formation by hot extrusion of thermoelectric bismuth chalcogenide solid solution rods // Modern Electronic Materials. – 2019. – V.5. – №4. – P.181-185.
12. Ivanova L.D., Granatkina Yu.V., Malchev A.G., Nikhezina I.Yu., Emelyanov M.V., Nikulin D.S., **Lavrentev M.G.** Thermoelectric and mechanical properties of $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ solid solution extruded from granules obtaining by melt crystallization // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – №1347. – P. 012116.
13. **Lavrentev M.G.**, Drabkin I.A., Ershova L.B., Volkov M.P. Improved Extruded Thermoelectric Materials // Journal of Electronic Materials. – 2019. – V.49. – №5. – P. 2937-2942.
14. **Lavrentev M.G.**, Bublik V.T., Milovich F.O., Parkhomenko Yu.N., Tabachkova N.Yu., Yarkov I.Yu., Panchenko V.P., Voronov M.V., Prostomolotov A.I., Verezub N.A. Regularities of structure formation in 30 mm rods of thermoelectric material during hot extrusion / // Materials. – 2021. – V.14. – №22. – P.7059.