

На правах рукописи



Богомоллов Денис Игоревич

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ
ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

Специальность 05.27.06

«Технология и оборудование для производства полу-
проводников, материалов и приборов электронной техники»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре «Материаловедения полупроводников и диэлектриков»
Федерального Государственного автономного образовательного учреждения высшего
профессионального образования «Национальный Исследовательский
Технологический Университет «МИСиС»»

Научный руководитель:

- Доктор физико-математических наук,

профессор

БУБЛИК Владимир Тимофеевич

Официальные оппоненты:

- Доктор химических наук, профессор

ЗЛОМАНОВ Владимир Павлович

- Кандидат технических наук, профессор

КРУТОГИН Дмитрий Григорьевич

Ведущая организация:

ООО НПО «Кристалл»

Защита диссертации состоится « 20 » « июня » 2013 г. в 14 час. 30 мин. на заседании
диссертационного совета Д.212.132.06 в ФГОУ ВПО «Национальный
Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»» по адресу: 119049,
г. Москва, Крымский вал, д.3., ауд. К-212.

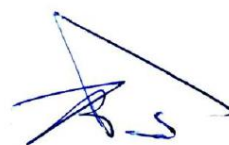
С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС»

Автореферат разослан « 17 » « мая » 2013г.

Ученый секретарь диссертационного совета:

- доктор физико-математических наук,

доцент



КОСТИШИН Владимир Григорьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Получение и преобразование энергии - одно из важнейших направлений деятельности современной цивилизации. Большое внимание обращено в этой связи на твердотельные термоэлектрические преобразователи. Они имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими охлаждающими и генераторными устройствами: простота конструкции, экологичность, бесшумность работы, высокая надежность, возможность миниатюризации без потери эффективности. Однако, для по-настоящему широких промышленных применений термоэлектрических преобразователей энергии необходимо существенное повышение их эффективности.

Термоэлектрические материалы работают в условиях переменных температурных градиентов, поэтому твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученные методом кристаллизации из расплава недостаточно механически устойчивы, так как легко разрушаются по плоскостям спайности, что сказывается на сроках службы охлаждающих модулей. Поэтому в настоящее время интерес вызывают термоэлектрические мелкозернистые материалы, которые более механически прочные, чем материалы полученные кристаллизацией из расплава, а увеличение термоэлектрической эффективности, в них можно достичь за счет уменьшения решеточной теплопроводности в результате возрастания рассеяния фононов на границах зерен и структурных дефектах внутри зерен. Одним из способов получения мелкозернистых материалов является интенсивная пластическая деформация (ИПД). Полученные после деформации заготовки обладают большими геометрическими размерами, мелкодисперсной структурой, текстурой, пониженной теплопроводностью, сравнительно высокой механической прочностью, а также устойчивостью к термическим воздействиям.

Цели и задачи диссертационной работы

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы на основе изучения закономерностей формирования структуры и механизмов влияния структуры термоэлектрических материалов на свойства, найти условия и сформулировать принципы получения материала с улучшенными механическими свойствами по сравнению с материалами полученными кристаллизацией из расплава, и высокой термоэлектрической эффективностью (Z), а также выяснить перспективность получения термоэлектрических материалов методами

интенсивной пластической деформацией кручением (ИПДК) и равноканального углового прессования (РКУП) по сравнению с традиционной экструзией.

Объектами исследования служили образцы термоэлектрических материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы n- и p-типа проводимости, изготовленные в ЗАО «Ферротек НОРД»

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Разработать основы технологии интенсивной пластической деформации, применительно к низкотемпературным термоэлектрическим материалам. Разработка потребовала проведения математического моделирования технологического процесса и совершенствования экспериментальной схемы пластической деформации.
2. Выявить влияние деформационных дефектов и текстуры на термоэлектрическую эффективность поликристаллических образцов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методами интенсивной пластической деформации.
3. Отработать температурный режим процесса интенсивной пластической деформации, а также отработать режим стабилизирующего отжига образцов после интенсивной пластической деформации.
4. Определить влияние размеров частиц исходного порошка и режимов термообработки на формирование структуры и текстуры после интенсивной пластической деформации кручением.

Положения, выносимые на защиту

1. Конструкция фильеры с тремя каналами для равноканального углового прессования. Подобраны радиусы угловых точек пересечения каналов и профили каналов. Это обеспечило отсутствие застойных зон в каналах и однородность структуры и свойств материала по длине и сечению прутка.
2. Влияние температуры интенсивной пластической деформации на формирование структуры материала - текстуры, формы и размеров зерен, тонкой структуры и пористости.
3. Влияние деформационных дефектов и текстуры на оптимальную термоэлектрическую эффективность (Z).

4. Влияние исходного гранулометрического состава на структуру и свойства материала, полученного методом интенсивной пластической деформации.

Научная новизна работы.

1. Впервые применены методы интенсивной пластической деформации для получения низкотемпературного термоэлектрического материала. Изучено формирование структуры термоэлектрического материала в процессе равноканального углового прессования с тремя каналами и интенсивной пластической деформацией кручением.
2. Установлены температурные режимы деформации и последующих стабилизирующих отжигов. Показано, что наилучшие термоэлектрические свойства (Z) получаются при пониженных дорекристаллизационных температурах прессования, при которых сохраняется текстура деформации, отсутствуют поры и трещины.
3. Установлено, что размер частиц исходного порошка влияет на плотность дислокаций и устойчивость структуры к нагреву при интенсивной пластической деформации кручением.

Практическая значимость.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем:

1. Разработана геометрия составной пресс-формы для равноканального углового прессования с тремя каналами для термоэлектрических материалов.
2. Использовано математическое моделирование для оптимизации геометрии составной пресс-формы при отработке технологии равноканального углового прессования. Улучшена форма фильеры, позволившая получать однородный по структуре и свойствам материал без пор и трещин.
3. Отработаны технологические режимы (температуры интенсивной пластической деформации и стабилизирующего отжига) для твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы.
4. Экспериментально показано, что исходный гранулометрический состав влияет на структуру и свойства термоэлектрического материала, полученного методом интенсивной пластической деформации кручением.

Личный вклад Д.И. Богомолова состоял в модернизации и проведении технологических процессов получения термоэлектрических материалов методами интенсивной

пластической деформации, контроле качества полученных прутков, проведении стабилизирующего отжига и измерении электрофизических характеристик материала. Все исследования, связанные с изучением структуры материала (подготовка образцов, дифрактометрические исследования, просвечивающая и растровая электронная микроскопия, обработка полученных результатов) проходили при непосредственном участии автора.

Апробация работы

Основные результаты данной работы докладывались на научных конференциях:

1. 14-ая Национальная конференция по росту кристаллов (НКРК). 2010, Москва.
2. 14 International forum on thermoelectricity. 2011, Moscow.
3. 1st International conference actual problems of applied physics (APAP). 2012, Sevastopol, Ukraine
4. 19th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM). 2012, Moscow.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 8 печатных работ, в т. ч. 4 печатные работы в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы из 124 наименований. Диссертация содержит 127 страниц, включая 64 рисунка и 11 таблиц.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследований, научная новизна и практическая ценность работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, представлена апробация работы.

Первая глава диссертации представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены проблемы прямого и обратного преобразования тепловой энергии в электрическую. Приводятся данные по различным технологиям получения низкотемпературных термоэлектрических материалов. Проанализированы методы повышения эффективности термоэлектрических материалов.

Во второй главе дано описание технологий получения, методов исследования и методик расчета, использующихся в работе. Термоэлектрические материалы получали методами равноканального углового прессования (РКУП) и интенсивной пластической деформацией кручением (ИПДК). Технология получения термоэлектрического материала включает в себя следующие этапы:

1. Синтез тройного твердого раствора n-типа $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ и p-типа проводимости $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$.
2. Измельчение синтезированного термоэлектрического материала.
3. Разделение порошка на фракции.
4. Приготовление холоднопрессованной заготовки.
5. Процесс интенсивной пластической деформации.
6. Завершающий стабилизирующий отжиг полученного материала.

Процесс РКУП проводили при одинаковых приведенных температурных режимах ($\sim 0,6 \div 0,75 T_{\text{пл}}$) для материалов p- и n-типа проводимости: от 360°C до 450°C, и от 420°C до 515°C соответственно. Исходным материалом для прессования служили порошки с размером частиц ~ 500 мкм. При реализации РКУП заготовка продавливалась в специальной оснастке через три, взаимно перпендикулярных, канала. Схема оснастки показана на рисунке 1.

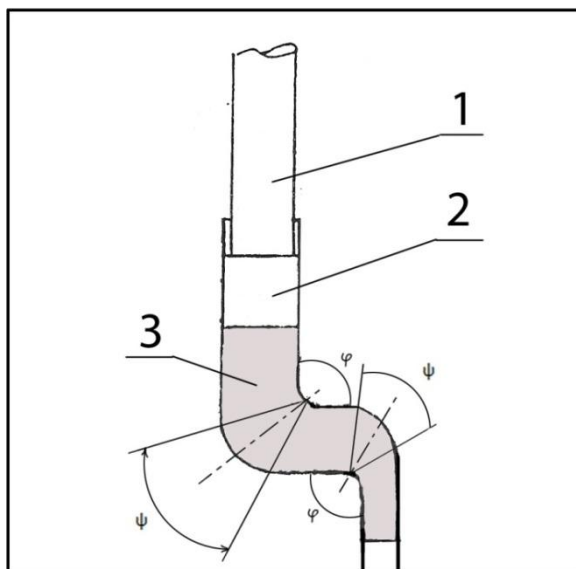


Рисунок 1 – Схема оснастки РКУП (1 – пуансон; 2 – пресс-шайба; 3 – деформированный образец в процессе РКУП; φ , ψ – внутренний и внешний угол, соответственно).

В работе, экспериментально и с помощью математического моделирования, пресс-форма модернизировалась. Подбиралась геометрия фильеры, и режим прохождения

заготовки через каналы пресс-формы. В процессе исследований были обнаружены застойные зоны течения материала. Поэтому конструкция составной пресс-формы была изменена: угол ψ был увеличен от 5° до 20° , для уменьшения застойных зон, в которых скапливался материал. Также были уменьшены ширина второго и третьего каналов для того, чтобы увеличить противодействие, что позволило избежать трещин в прутках после РКУП.

ИПДК проводили под давлением 250 МПа с помощью гидравлического пресса на 1 оборот при температуре 380°C . Полученные образцы имели форму кольца толщиной 9 мм.

Все образцы после ИПД подвергались стабилизирующему отжигу. Температуру и длительность отжига подбирали экспериментально на основе анализа структуры и свойств материала.

Структурные исследования проводили методами рентгеновской дифрактометрии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Термоэлектрические свойства измеряли методом Хармана.

Из-за анизотропии электропроводности и теплопроводности в твердых растворах на основе халькогенидов висмута и сурьмы, с симметрией $R\bar{3}m$, при получении материалов необходимо создание текстуры. Текстуру контролировали методом рентгеновской дифрактометрии с помощью построения обратных полюсных фигур (ОПФ). ОПФ строили по дифрактограммам, снятым с сечений, перпендикулярных оси экструзии. При расчете статистических весов полюсов проводили нормировку по расчетным значениям интенсивности отражений. Оценку тонкой структуры (размеры областей когерентного рассеяния и величины микродеформаций) проводили из анализа уширения дифракционных максимумов путем сравнения уширения линий первого и второго порядков (hkl и $2h2k2l$) с профилем, полученным для эталонного материала. В качестве эталона использовали отожженные порошки твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$. Размер зерна определяли путем изучения поверхности скола образцов методом растровой электронной микроскопии. Сколы готовили при комнатной температуре. Так как зерна скалываются, в соответствии со структурой халькогенидов, преимущественно по плоскостям спайности, поэтому возникает рельеф скола, отражающий зеренную структуру материала. Количественная оценка размеров структурных элементов скола проводилась методом секущих.

Третья глава посвящена исследованию применимости процесса равноканального углового прессования для получения полупроводниковых низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы.

Для аналитического исследования процесса РКУП с тремя каналами была применена математическая модель, на основе которой рассмотрены основные особенности процесса.

Спрессованная из порошка заготовка выдавливалась через фильеру при температуре $T=420^{\circ}\text{C}$ согласно схеме процесса, показанной на рисунке 1. Целью исследования являлась оптимизация формы фильеры и режимов прессования с помощью математической модели процесса горячего РКУП для низкотемпературных термоэлектрических материалов.

Для моделирования процесса РКУП был использован конечно-элементный комплекс “Crystmo/Marc”, разработанный А.И. Простомолотовым. Данная математическая модель позволила провести виртуальный процесс РКУП. В процессе расчета происходило изменение расчетной (лагранжевой) сетки и формы образца от времени на разных этапах процесса. Для того, чтобы выяснить, как влияет заданный скоростной режим движения плит пресса (5 мм/мин) на движение материала в процессе деформации и будет ли этот режим оптимальным для достижения целостности материала на выходе, были построены графики зависимости скорости течения материала от времени процесса по двум взаимно перпендикулярным осям X и Y (ось X направлена вдоль оси экструзии в первом и третьем канале, ось Y направлена вдоль оси экструзии во втором канале).

Из распределений изолиний, составляющих скорости пластического течения по осям X и Y, приведенных на рисунке 2, видно, что после выхода материала из фильеры скорость движения материала по оси X становится одинаковой как в радиальном, так и осевом направлении. При этом наблюдалось увеличение скорости по оси Y по мере удаления материала от узкого конца фильеры.

Для анализа напряженно-деформированного состояния образца использовались главные максимальные напряжения и суммарные максимальные деформации, возникающие в образце в процессе экструзии. Критичными точками для выбранной геометрии фильеры являются участки, где направление движения экструдированного материала меняется на 90° . В этих областях достигаются максимальные значения деформаций и напряжений.

Полученные данные позволили проанализировать особенности процесса и хорошо согласовались с реальными режимами прессования. По распределению максимальных деформаций (рисунок 2) отчетливо видно, что на выходе из фильеры за счет разных значений деформаций, стержень изгибается. Данные, полученные в результате

математического моделирования, были использованы для оптимизации геометрии составной пресс-формы при проведении РКУП с тремя каналами.

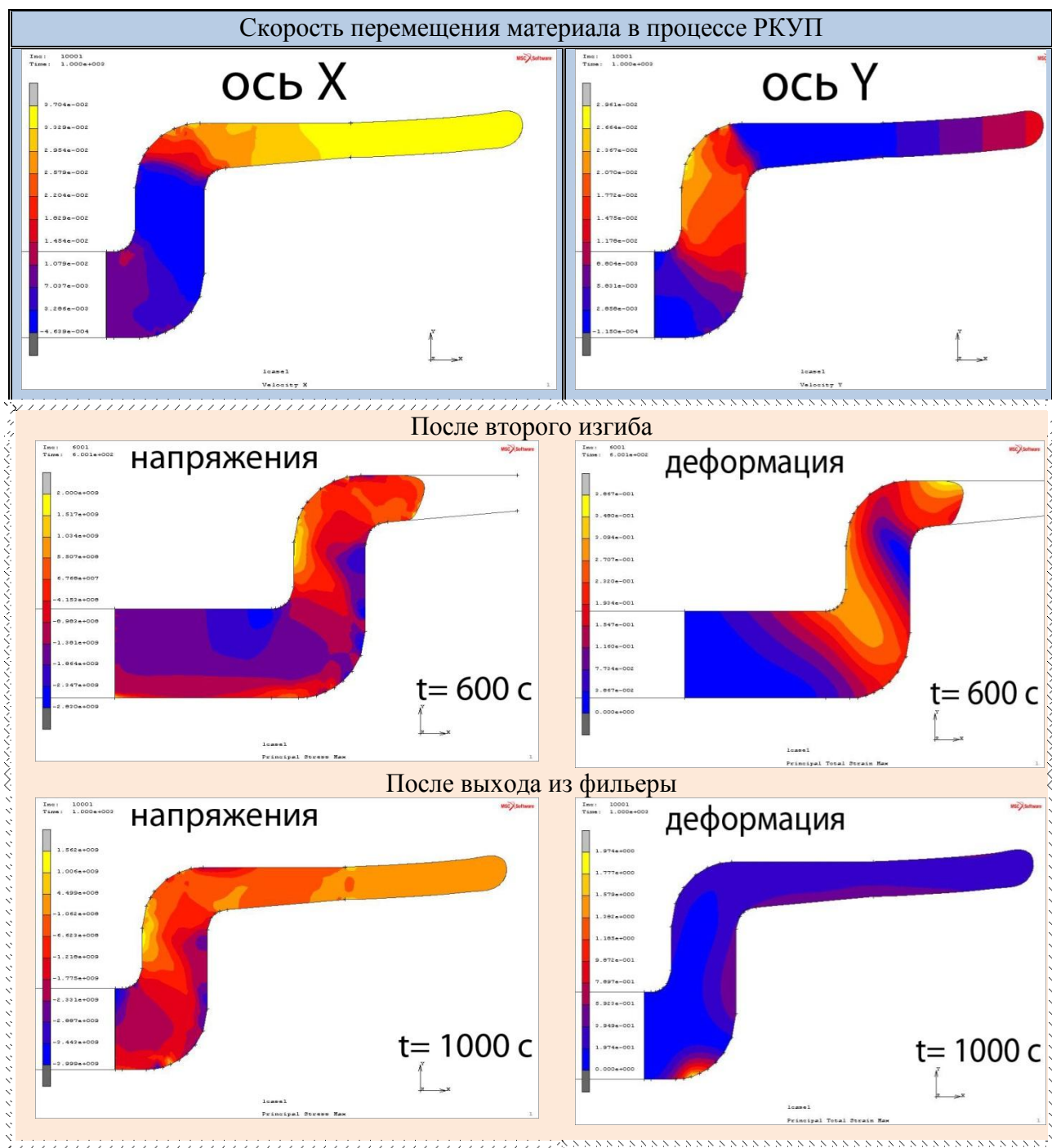


Рисунок 2 –Распределения скорости перемещения материала в процессе РКУП для различного времени вдоль оси X и вдоль оси Y, а также главных максимальных напряжений и суммарных максимальных деформаций для различных моментов времени.
(t – время процесса)

Исследование структуры термоэлектрического материала по длине экструдированного стержня. Металлографически и рентгенодифрактометрически исследовано изменение структуры материала по длине стержня после РКУП с тремя каналами.

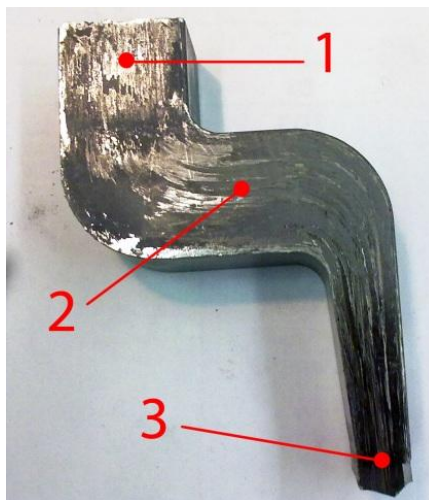


Рисунок 3 – Макроструктура образца полученного методом РКУП с тремя каналами.

Анализ макроструктуры показал, что пластическое течение начинается быстрее в середине стержня, ближе к оси деформации. По данным рентгеновской дифрактометрии (рисунок 4) в исходной пресс-заготовке (область 1 на рисунке 3) наблюдается текстура, при которой плоскости спайности (0001), перпендикулярны направлению деформации (дифрактограмма 1). В переходной области (область 2 на рисунке 3) начальная текстура разрушается и начинает формироваться, судя по изменению интенсивности дифракционных максимумов (дифрактограмма 2), текстура деформации (11.0), ось зоны которой параллельна оси деформации. В третьем канале (область 3 на рисунке 3) текстура деформации усиливается, при этом ориентация зерен преимущественно такова, что параллельно оси экструзии устанавливаются с наибольшей вероятностью плоскости спайности (0001) (дифрактограмма 3). При такой текстуре благоприятно реализуется анизотропия электрофизических свойств, характерная для твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы. Далее по длине экструдированного стержня текстура практически не меняется.

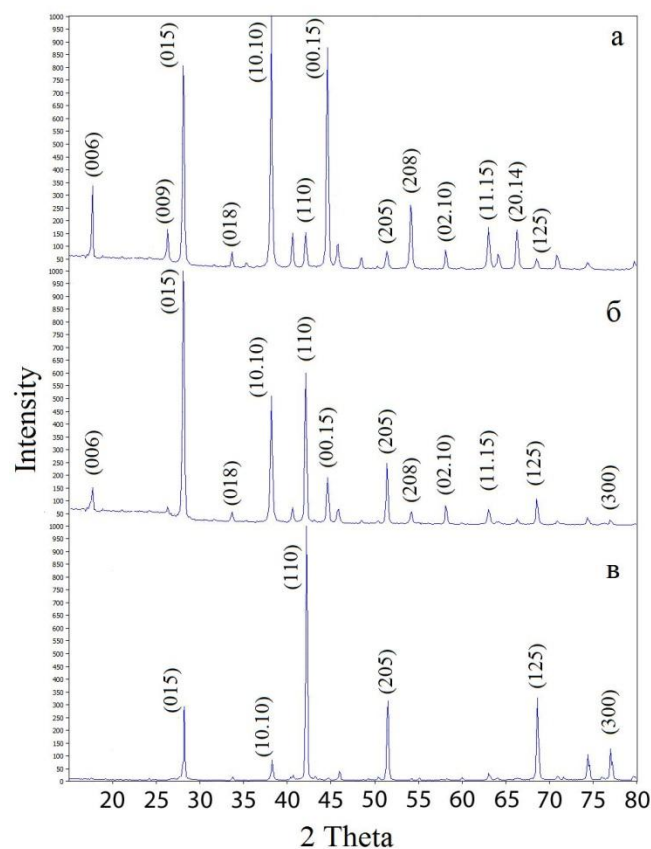


Рисунок 4 – Дифрактограммы, соответствующие разным каналам РКУП: (а) – первый канал, (б) – второй канал и (в) – третий канал.

По данным растровой электронной микроскопии во втором канале структура разнотернистая, наблюдаются крупные элементы структуры порядка ~ 30 мкм. В третьем канале структура однородная, мелкодисперсная, присутствует огранка зерен (рисунок 5).

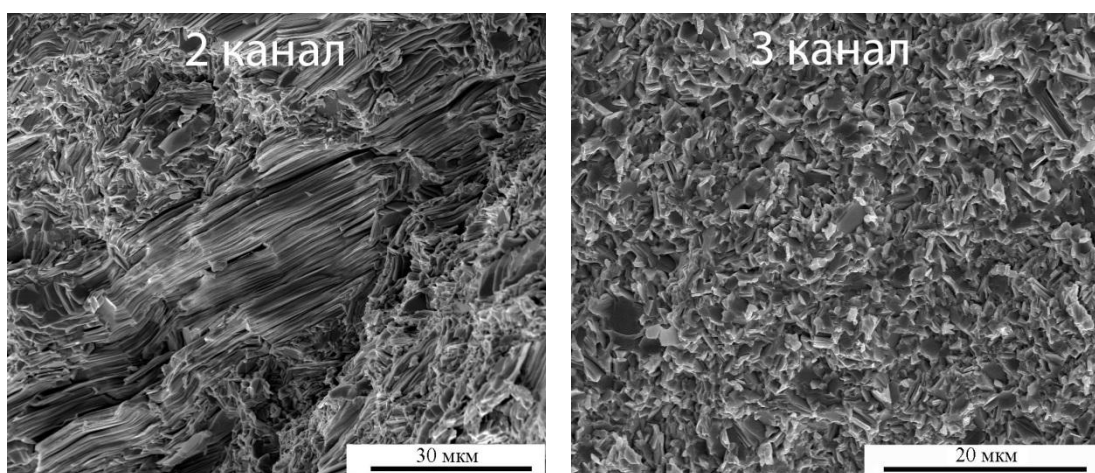


Рисунок 5 – Изображения поверхности сколов образцов из второго и третьего канала экструдированного стержня

Таким образом, при горячей деформации пластическое течение сопровождается одновременно процессом рекристаллизации, которое приводит в данном случае, при сохранении текстуры, к дроблению зерна. Чтобы оптимизировать результирующую структуру по текстуре, свойствам, размерам и дефектности зерен, далее процесс РКУП проводили при разных температурах.

Исследование структуры и свойств ТЭМ в зависимости от температуры РКУП. Для исследования структуры и свойств ТЭМ, полученного при разной температуре процесса РКУП, образцы вырезали перпендикулярно оси деформации из третьего канала. В таблице 1 приведены термоэлектрические свойства образцов $\text{Bi}_2(\text{SeTe})_3$ n-проводимости для разных температур деформации.

Рентгеноструктурные исследования текстуры показали, что при температуре деформации 420-450°C образцы обладают благоприятной, для реализации электрофизических параметров, текстурой. А при температуре 470°C, судя по изменению интенсивности дифракционных линий, текстура ухудшается тем сильнее, чем больше температура. Исследование тонкой структуры ТЭМ выявило немонотонную зависимость изменения размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) от температуры РКУП (рисунок 6).

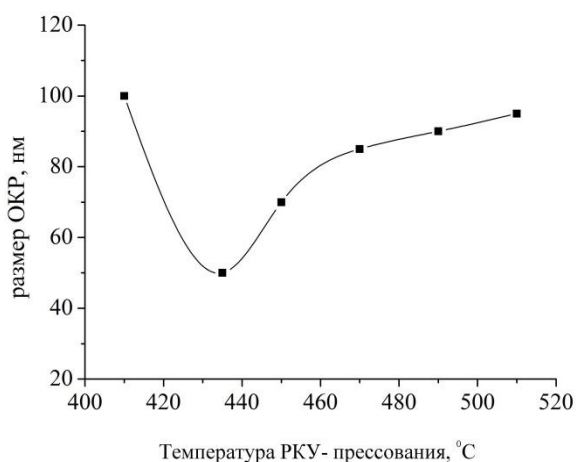


Рисунок 6 – Зависимость размеров ОКР от температуры процесса РКУП.

Сопоставление данных о свойствах и структуре материала позволяет предположить, что при температуре 470°C начинается процесс первичной рекристаллизации, который и ухудшает текстуру. Кроме того, при движении границ в процессе первичной рекристаллизации изменяется концентрация носителей заряда: с одной стороны, происходит отжиг деформированных дефектов, дающих донорные уровни, с другой стороны – генерация точечных дефектов при движении высокоугловых границ в ходе рекристаллизации. Мы полагаем, что донорные уровни связаны с

образованием дефектов в процессе пластической деформации, когда происходит пересечение дислокаций, двигающихся в разных системах скольжения. Так как основным видом дефектов, в твердых растворах на основе теллурида висмута, являются вакансии теллура и атомы катионов в антиструктурных позициях, воздействие температуры в процессе экструзии может приводить к тому, что атомы теллура замещают атомы висмута в их антиструктурных позициях, вытесняя висмут в межузельные позиции, или занимают места вакансий теллура в кристаллической решетке. Оба этих механизма приводят к образованию донорных центров.

Предположение о начале первичной рекристаллизации в материале n-типа проводимости при температуре 470°C подтверждается и данными электрофизических параметров, так как при данной температуре увеличивается значение электропроводности и уменьшается коэффициент термоЭДС (таблица 1). Такое изменение электрофизических параметров связано с увеличением концентрации носителей заряда, что возможно, так как генерация дефектов наиболее интенсивна при температуре формирования центров рекристаллизации.

Таблица 1 – Электрофизические свойства материала n-типа проводимости после РКУП

Т прессования, °C		σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	α , мкВ/К	$\sigma \cdot \alpha^2$, $\text{мкВт}\cdot\text{К}^{-2}\cdot\text{см}^{-1}$	$Z \cdot 10^{-3}$, К^{-1}
420	0.60T _{пл}	1020	185	34.9	2.70
435	0.63T _{пл}	930	180	30.1	2.75
450	0.65T _{пл}	830	160	21.2	2.70
470	0.68T _{пл}	1175	155	28.2	2.60
490	0.70T _{пл}	1255	150	28.2	2.50
515	0.74T _{пл}	1060	175	32.4	2.60

Изменение электрофизических параметров до температуры начала рекристаллизации, вероятно, связано с увеличением дефектности зерен и уменьшением подвижности основных носителей заряда. При изменении температуры РКУП прессования от температуры 420°C до 435°C одновременно уменьшаются значения электропроводности и коэффициента термоЭДС, а исследования тонкой структуры показывает уменьшение размеров ОКР при температуре 435°C, поэтому увеличение термоэлектрической эффективности может быть связано с уменьшением теплопроводности из-за рассеяния фононов на дефектах.

При температурах выше температуры начала рекристаллизации концентрация носителей заряда определяется соотношением скорости генерации и отжига дефектов.

Температура РКУП 515°C приводит к преимущественному отжигу дефектов. Преобладающим процессом является не генерация новых точечных дефектов, вызванных движением высокоугловых границ, а их отжиг.

При температурах выше 470°C наблюдаются поры (рисунок 7), объемная доля которых увеличивается с увеличением температуры РКУП. Поры наблюдаются как по границам зерен, так и внутри зерен. Образование пор при повышенных температурах может быть связано, с одной стороны с коагуляцией точечных дефектов, возникающих в процессе рекристаллизации (вакансии), с другой стороны, с изменением стехиометрии, связанной с испарением теллура.

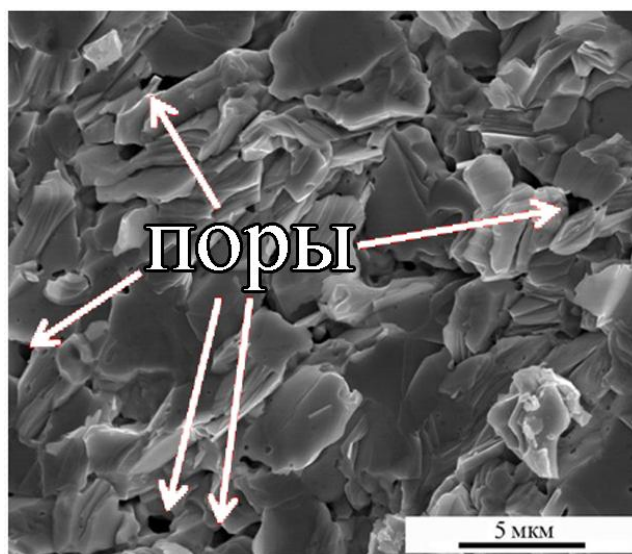


Рисунок 7 – Изображение поверхности скола образца n-типа проводимости, полученного методом РКУП при температуре 490°C.

Приведенные данные по структуре, пористости и термоэлектрическим свойствам позволяют считать, что оптимальными температурами РКУП являются температуры, не превышающие 450°C. Наилучшей текстурой, мелкодисперсной структурой, хорошими электрофизическими свойствами обладает материал, полученный при температуре 435°C. При данной температуре также отсутствуют поры.

Исследование структуры материала $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$ p-типа проводимости показало аналогичную зависимость структурных изменений от температуры РКУП. Судя по изменению текстуры температурой начала первичной рекристаллизации является 425°C. При температурах выше 425°C начинают появляться поры в материале. Основной причиной порообразования в материале p-типе, по нашему мнению, является испарение теллура.

Судя по свойствам и структуре, для материала р-типа проводимости, так же как и для материала n-типа проводимости, температура РКУП должна быть ниже температуры начала рекристаллизации. Поэтому оптимальная температура РКУП для р-типа соответствует 380°C. Данные электрофизических параметров, для материала р-типа проводимости, приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Электрофизические свойства материала р-типа проводимости после РКУП

Т прессования, °С		σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	α , мкВ/К	$\sigma\cdot\alpha^2$, $\text{мкВт}\cdot\text{К}^{-2}\cdot\text{см}^{-1}$	$Z\cdot 10^{-3}$, К^{-1}
360	0.59 $T_{\text{пл}}$	765	220	37.0	3.0
380	0.62 $T_{\text{пл}}$	940	210	41.4	3.2
400	0.65 $T_{\text{пл}}$	940	200	37.6	3.15
425	0.70 $T_{\text{пл}}$	1040	190	37.5	3.0
450	0.74 $T_{\text{пл}}$	1135	180	36.7	3.0

При деформации методом РКУП с тремя каналами структура материала получается мелкодисперсная, однородная с благоприятной текстурой. Анализ структурных и электрофизических изменений после РКУП при разных температурах позволил выбрать лучший, для выбранного интервала температур, режим экструзии. Показано, что наилучшие свойства получаются при пониженных дорекристаллизационных температурах РКУП, при которых сохраняется текстура деформации и отсутствуют поры.

Отжиг ТЭМ р-типа проводимости после интенсивной пластической деформации. Выбор режима отжига проводили с помощью высокотемпературной вакуумной камеры рентгеновского дифрактометра. Термоэлектрический материал отжигали в течении 30 часов при трех фиксированных температурах: 350°C, 385°C и 420°C. Съемка дифрактограмм происходила каждый час для всех образцов.

Основной целью высокотемпературного стабилизирующего отжига было удаление дефектов, снижающих термоэлектрические характеристики, с сохранением благоприятной текстуры материала. Анализ дифрактограмм после отжига при 350°C показал, что до 10 часов отжига сохраняется благоприятная текстура. Дальнейшее увеличение времени отжига незначительно ухудшает текстуру, но даже после 30 часов текстура сохраняется, что говорит о термической устойчивости структуры при данной температуре. При увеличении температуры до 385°C текстура сохраняется только до 10 часов отжига, после этого происходит стремительное ухудшение текстуры и к 30 часам в данном материале текстуры уже нет. При температуре 420°C уже после двух часов текстуры нет. Отношение интенсивностей дифракционных максимумов соответствует данным для бестекстурного

образца. Оценка характеристик тонкой структуры показала, что средние размеры ОКР уменьшаются с увеличением температуры отжига. Уменьшение размеров ОКР с увеличением температуры отжига связано, вероятно, с порообразованием. С повышением температуры интенсивнее идет рекристаллизация, при движении границ образуются точечные дефекты, точечные дефекты вакансионного типа могут образовывать поры и, соответственно, с повышением температуры пористость увеличивается.

Таким образом, оптимальным является изотермический отжиг при температуре 350°C в течении 10 ч, при котором сохраняется благоприятная текстура и отсутствуют поры. Термоэлектрические характеристики максимальны при данном режиме отжига.

Отработанные режимы равноканального углового прессования и выбранные условия отжига позволили получить устойчивую мелкозернистую структуру и величину термоэлектрической эффективности равной $Z=3.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для p-типа и $Z=2.7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для n-типа проводимости при высоких механических свойствах.

В четвертой главе описываются результаты исследований по получению термоэлектрического материала n-типа проводимости на основе твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ другим методом интенсивной пластической деформации, а именно интенсивной пластической деформацией кручением (ИПДК).

Характер пластического течения, текстура деформации и концентрация структурных дефектов могут зависеть от размеров исходных зерен в заготовке, поэтому были исследованы образцы твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ с разным гранулометрическим составом исходного порошка. В качестве исходной загрузки использовали спрессованные, при 25 °С, брикеты с размером частиц порошка трех фракций: меньше 150 мкм, меньше 500 мкм и больше 500 мкм.

Цель данного эксперимента - с помощью изучения формирования структуры объемных образцов n-типа проводимости, методом интенсивной пластической деформации кручением получить материал с однородной мелкодисперсной структурой и более четкой текстурой, чем при равноканальном угловом прессовании.

Структура образца после ИПДК однородная и мелкодисперсная. Размеры зерен составляют единицы микрон. Поры и трещины отсутствовали во всех образцах, не зависимо от исходного гранулометрического состава. Изображения поверхности сколов, полученные в растровом электронном микроскопе, приведены на рисунке 8.

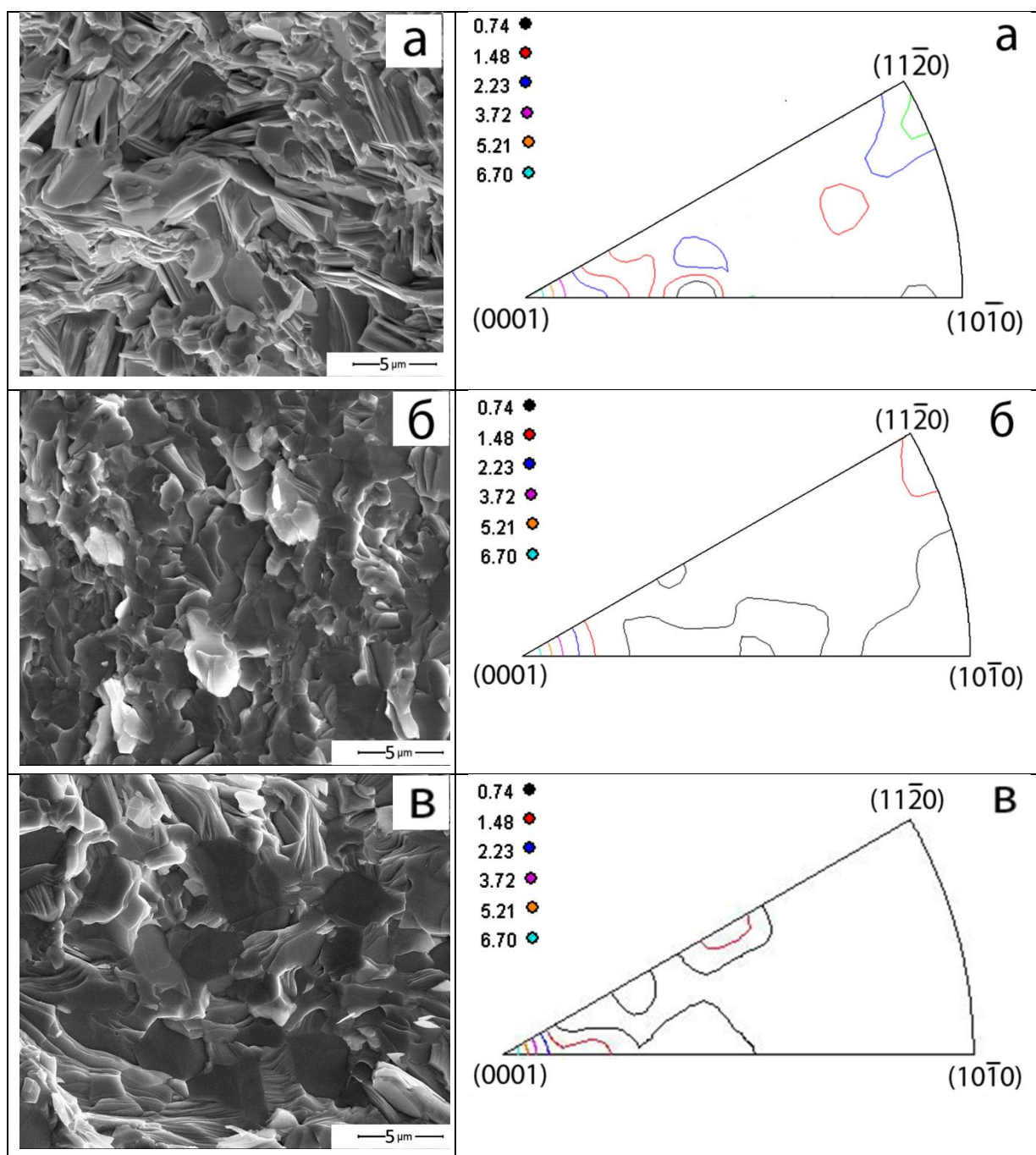


Рисунок 8 – Изображения поверхности сколов и ОПФ для образцов, полученных методом ИПДК с разным размером частиц исходного порошка
(а – меньше 150мкм, б – меньше 500 мкм, в – больше 500 мкм)

Фрагменты излома, в основном, имеют форму пластин, что характерно для слоистой структуры исследуемых твердых растворов. Несмотря на разный исходный гранулометрический состав, размеры ограненных частиц на изображениях сколов для всех образцов после ИПДК составляют единицы микрон, что много меньше размеров исходных частиц.

Судя по дифрактограммам, снятым с поверхности кольца после удаления верхнего слоя ~ 1 мм, при данной схеме деформации получается четко выраженная текстура, при которой плоскости спайности зерен параллельны поверхности образца. По ОПФ хорошо видно, что полюсная плотность максимальна вблизи направления $[0001]$, перпендикулярного поверхности. Практически отсутствуют ориентации для плоскостей, составляющие большие углы с плоскостью (0001) , например, совсем отсутствуют зерна, у которых плоскости спайности перпендикулярны поверхности. Таким образом, при резке кольца перпендикулярно его поверхности можно использовать анизотропию, благоприятную для улучшения электрофизических характеристик.

Исследование текстуры образцов с разным гранулометрическим составом частиц исходного порошка показало, что наибольшее количество зерен с благоприятной текстурой наблюдается для образцов с размером частиц исходного порошка больше 500 мкм.

Оценка тонкой структуры (определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) и величины микродеформаций ϵ) материала показала, что дефектность зерен увеличивается с уменьшением размера частиц исходного порошка. Сопоставление данных о тонкой структуре материала и электрофизических свойств показывает, что с уменьшением размеров частиц исходного порошка увеличивается дефектность зерен и одновременно увеличивается величина электропроводности, что, очевидно, связано с увеличением концентрации носителей заряда. Данные электрофизических параметров и характеристики тонкой структуры приведены в таблице 3.

Рентгеноструктурные исследования показали, что средний размер областей когерентного рассеяния практически не зависел от исходной фракции. По сопоставлению данных о размерах фрагментов поверхности на изломах и зернах, выявленных металлографически с данными о величине ОКР, можно сказать, что ОКР много меньше размера зерен и являются частью внутренней структуры зерна.

Таблица 3 - Электрофизические свойства и характеристика тонкой структуры для образцов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ после ИПДК.

Размер частиц исходного порошка	σ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	α , мкВ/К	$\sigma \cdot \alpha^2$, $\text{мкВт} \cdot \text{К}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$	Размер ОКР, нм	ϵ , %
Меньше 150 мкм	1935	105	21.3	42 ± 4	0.7
Меньше 500 мкм	1735	140	34.0	45 ± 4	0.5
Больше 500 мкм	1645	155	39.5	45 ± 4	0.3

Исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии показали, что внутри зерен имеется достаточно высокая плотность хаотически расположенных дислокаций (рисунок 9). Зерна фрагментированы. Фрагменты зерен разделены дислокационными сетками. Средний размер фрагментов, разделенных дислокационными сетками того же порядка, что и размеры ОКР, определенные рентгеновским методом. При увеличении размеров частиц исходного порошка уменьшается плотность дислокаций в объеме материала. Чем крупнее гранулометрический состав исходного порошка, тем меньше дислокаций в объеме, а не по границам ОКР.

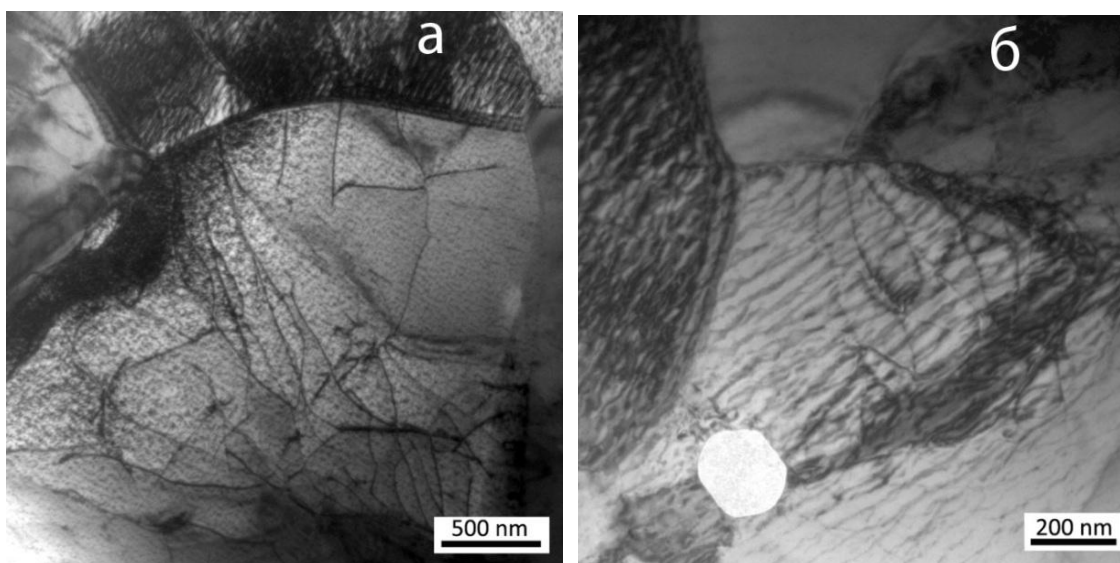


Рисунок 9 – Электронно-микроскопические изображения внутренней структуры зерен.

Отжиг термоэлектрического материала после ИПДК. Для уменьшения дефектности структуры зерен и уменьшения концентрации носителей заряда был проведен отжиг термоэлектрического материала, полученного методом ИПДК. Отжиг проводился в атмосфере аргона в вакууме $5 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст., при температуре 350°C в течение 10 часов.

Сравнивая ОПФ для образцов до и после отжига, можно сказать, что после отжига во всех образцах текстура практически не меняется. Наилучшей текстурой для реализации электрофизических параметров по-прежнему обладают образцы с размером частиц исходного порошка больше 500 мкм. Очевидно, что там, где пластическая деформация была меньше, рекристаллизация идет медленнее.

Исследование структуры образцов, полученных методом ИПДК, показало, что при данной схеме деформации получается материал без пор, с четко выраженной текстурой и

мелкодисперсной структурой с размерами зерен порядка единиц микрон. Зерна фрагментированы, и размеры фрагментов (областей когерентного рассеяния) порядка 45 нанометров не зависимо от исходного гранулометрического состава. В свою очередь, микродеформации растут с уменьшением размера частиц исходного порошка. Одновременно с этим растет дефектность структуры, влияющая на плотность хаотически распределенных дислокаций и концентрацию носителей заряда. Все образцы обладали ярко выраженной текстурой, при которой плоскости спайности зерен ориентированы параллельно поверхности кольца. Острота текстуры менялась в зависимости от разного размера частиц исходного порошка. Наибольшее количество зерен с благоприятной текстурой наблюдается для образцов с размером частиц исходного порошка больше 500 мкм. Практически полностью отсутствуют ориентации для плоскостей, составляющие большие углы с плоскостью (0001), например, совсем отсутствуют зерна, у которых плоскости спайности перпендикулярны поверхности. Чем больше размер частиц исходного порошка, тем более четко выражена благоприятная текстура.

Данная структура обладает достаточно высокой термической устойчивостью. После отжига не меняется текстура, размер зерен не вырастает и сохраняется фрагментация этих зерен.

Основные результаты и выводы:

1. Сконструирована составная пресс-форма для процесса РКУП, которая была использована для получения термоэлектрических материалов. Совершенствование пресс-формы провели на основе математического моделирования пластического течения и экспериментального контроля структуры и свойств. В результате удалось получить однородный, мелкодисперсный материал, с текстурой, при которой плоскости спайности зерен ориентируются вдоль оси экструзии.
2. Проведение процесса при разных температурах позволило выявить закономерности формирования структуры и выбрать оптимальный, для выбранного интервала температур, режим экструзии. Показано, что наилучшие свойства термоэлектрических материалов получаются при пониженных дорекристаллизационных температурах равноканального углового прессования, при которых сохраняется текстура деформации и отсутствуют поры.
3. Выбрана температура изотермического отжига, равная $0,55T_{\text{плавления}}$ в течении 10 часов. При этом режиме сохраняется стабильная тонкая структура материала и текстура деформации.
4. Получена величина термоэлектрической эффективности $Z = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для р-типа и $Z = 2.7 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для n -типа проводимости при отработанных режимах равноканального углового прессования и выбранных условиях отжига.
5. Сопоставление данных о структуре и свойствах экструдированных материалов р- и n-типа проводимости позволило выяснить роль деформационных дефектов и текстуры в формировании термоэлектрических свойств.
6. Методом ИПДК получены термоэлектрические материалы n-типа проводимости, обладающие четко выраженной текстурой, и структурой с размерами зерен порядка единиц микрон, независимо от исходного гранулометрического состава. Зерна, после ИПДК, фрагментированы, размеры фрагментов (областей когерентного рассеяния) порядка 40 нанометров, сохраняющиеся даже после стабилизирующего отжига.
7. Показано, что пластическая деформация идет интенсивнее при уменьшении размеров частиц исходного порошка, что приводит к увеличению концентрации носителей заряда и уменьшению термоэлектрической эффективности. Наоборот, в образцах, полученных из порошков наиболее крупной фракции термоэлектрическая эффективность выше. В этом случае рекристаллизация при отжиге идет медленнее, так как запасенная энергия (плотность дислокаций), минимальна и отжиг дефектов преобладает над их генерацией.

Список публикаций по теме диссертации

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Богомолов Д.И., Бублик В.Т., Лаврентьев М.Г., Освенский В.Б., Сорокин А.И., Табачкова Н.Ю. «Изменение структуры термоэлектрических материалов, полученных компактированием нанопорошков по разным технологиям, в зависимости от температуры нагрева» Тезисы доклада «14 Национальной конференции по росту кристаллов (НКРК)». 2010 г. с. 23.
2. Соколов О.Б., Богомолов Д.И., Бублик В.Т., Табачкова Н.Ю. «Структура твердого раствора $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ после интенсивной пластической деформации кручением». Журнал Термоэлектричество. 2011, №4, с. 59-65.
3. Д.И. Богомолов, В.Т. Бублик, З.М. Дашевский, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, М.Г. Лаврентьев, Г.И. Пивоваров, В.Б. Освенский, А.И. Сорокин, Табачкова Н.Ю. «Сопоставление структуры термоэлектрического материала $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ полученного методами горячего прессования и искрового плазменного спекания». Материалы электронной техники, 2011, №2, с. 34-41.
4. Bogomolov D.I., Bublik V.T., Sokolov O.B., Tabachkova N.Yu. «Structure of $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ solid solution exposed to intensive plastic torsional strain». Proc. Of «14 International forum on thermoelectricity» 2011, Moscow. p. 77.
5. Соколов О.Б., Богомолов Д.И., Бублик В.Т., Табачкова Н.Ю. «Структура материалов на основе халькогенидов висмута, полученных интенсивной пластической деформацией кручением». Металловедение и Термическая обработка металлов. 2012, № 8 (686), с. 8-12.
6. Богомолов Д.И., Бублик В.Т., Скипидаров С.Я., Табачкова Н.Ю. «Исследование материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом равноканального углового прессования». Тезисы доклада «International conference actual problems of applied physics (APAP)», 2012 г. с. 125.
7. Bogomolov D.I., Bublik V.T., Skipidarov S.Ya., Tabachkova N.Yu. «Research of structure and properties of thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 after equal channel angular extrusion», Proc. of ISMANAM 2012, Moscow. p. 132.
8. Бублик В.Т., Богомолов Д.И., Табачкова Н.Ю., Скипидаров С.Я. «Структура и свойства термоэлектрических материалов на основе твердых растворов $\text{Bi}_2(\text{SeTe})_3$ и $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$, полученных методом равноканального углового прессования». Неорганические материалы. 2013 г, №8(49). с. 814-819.