

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«МИСиС» (НИТУ «МИСиС»))

*На правах рукописи*

МЕЛЬНИКОВ АНДРЕЙ АНДРЕЕВИЧ

«ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ НА СТРУКТУРУ И  
СВОЙСТВА СПИННИНГОВАННОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО  
МАТЕРИАЛА  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ »

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства  
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Диссертация  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
д. физ.-мат.наук., профессор  
Костишин В.Г.

Москва 2017

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1  СОВРЕМЕННЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР).....	12
1.1  Применение термоэлектричества.....	12
1.2  Классификация термоэлектрических материалов.....	15
1.3  Свойства халькогенидов висмута и сурьмы.....	17
1.3.1  Структура, химическая связь и свойства $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .....	18
1.3.2  Термодинамические свойства $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .....	21
1.3.3  Твердые растворы $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .....	24
1.4  Перспективные технологии получения термоэлектриков методами порошковой металлургии.....	27
1.4.1  Механическое сплавление и механоактивация.....	28
1.4.2  Экструзия.....	30
1.4.3  Спиннингование.....	31
1.4.4  Искровое плазменное спекание.....	37
1.5  Спиннингование и искровое плазменное спекание халькогенидов висмута и сурьмы.....	39
1.6  Выводы к Главе 1.....	41
ГЛАВА 2  МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛА....	43
2.1  Синтез и спиннингование материала.....	43
2.2  Искровое плазменное спекание.....	46
2.3  Горячее вакуумное прессование.....	49
2.4  Обработка материала.....	51
2.5  Исследования фазового и элементного состава.....	51

2.6	Исследования структуры материала .....	56
2.7	Исследования физических и термоэлектрических свойств.....	60
ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СПИННИНГОВАННОГО		
	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .....	62
3.1	Внешний вид, морфология спиннингованных частиц .....	62
3.2	Фазовый и элементный состав.....	67
3.3	Структура спиннингованных частиц .....	72
3.4	Выводы к Главе 3 .....	82
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ		
СВОЙСТВ СПИННИНГОВАННОГО $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ. 84		
4.1	Изменение фазового состава.....	84
4.2	Изменение структуры .....	85
4.3	Термоэлектрические свойства .....	103
4.4	Выводы к Главе 4 .....	105
ГЛАВА 5 МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА С		
УЧЕТОМ ТЕПЛОВЫХ СОПРОТИВЛЕНИЙ .....		
5.1	Описание используемой модели.....	109
5.2	Валидация модели.....	115
5.3	Результаты моделирования.....	118
5.4	Выводы к Главе 5 .....	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....		124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		126
БЛАГОДАРНОСТИ .....		134
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....		135

## ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектрические материалы, напрямую преобразующие тепловую энергию в электрическую и наоборот, стали объектами повышенного внимания на волне распространения идей и интенсификации развития альтернативной энергетики [1-5]. Вследствие постоянно увеличивающегося мирового энергопотребления и ограниченных запасов ископаемого топлива становятся актуальными технологии энергосбережения, энергоэффективности и возобновляемых источников энергии. В частности, термоэлектрические генераторы представляют интерес как экологичные преобразователи бросового низкотемпературного тепла в электричество [1,6]. Газовые термоэлектрические генераторы используются как источники энергии в труднодоступных и экстремальных средах, известным применением термоэлектриков являются радиоизотопные термоэлектрические генераторы, используемые в космических аппаратах, предназначенных для дальних космических полетов, на удаленных метеорологических станциях и т.п. Вследствие обратимости термоэлектрических эффектов, термоэлектрики также широко используются как тепловые насосы, охлаждающие или нагревающие объект при потреблении электрической энергии. Такие термоэлектрические устройства используются для охлаждения электронного и телекоммуникационного оборудования, лазерных диодов, медицинских проб и т.д.

Эффективность как генераторных, так и охлаждающих термоэлектрических устройств напрямую зависит от безразмерной термоэлектрической эффективности материала  $ZT$  [7]:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{k} T, \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент Зеебека, В/К;

$\sigma$  – электропроводность материала, Ом<sup>-1</sup> м<sup>-1</sup>;

$k$  – теплопроводность материала, Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>;

$T$  – температура материала, К.

Термоэлектрическая эффективность материала также может быть представлена как параметр  $Z$ ,  $K^{-1}$ . Повышение параметра  $ZT$  термоэлектрических материалов в эксплуатационном диапазоне температур является одной из самых важных задач, решаемых научным сообществом на протяжении уже нескольких десятилетий. В настоящее время параметр  $ZT$  коммерческих используемых материалов находится в районе единицы, однако, принципиальных теоретических ограничений величины  $ZT$  не существует [7-9]. Кроме того, ранее предсказывалось существенное повышение параметра  $ZT$  материалов в будущем до 2–4 [8,10]. Увеличение параметра  $ZT$  до 3 при сохранении низкой стоимости материалов значительно расширило бы область применения термоэлектриков [11].

В середине 20-ого века советским ученым А.Ф. Иоффе был описан метод поиска эффективных материалов в твердых растворах различных компонентов [7], позволивший повысить  $ZT$  использовавшихся низкотемпературных материалов путем оптимизации величины  $\mu/k_{\text{реш}}$ , где  $\mu$  – подвижность носителей заряда,  $k_{\text{реш}}$  – решеточная теплопроводность материала. Следующий скачок в увеличении параметра  $ZT$  произошел в 2000-х, что связано с повышением внимания и исследованием свойств наноструктурных материалов. Динамика изменения публикуемых параметров  $ZT$  с описанием состава материалов по данным [12-20], собранных в работе [21], представлена на рисунке 1. На рисунке представлены данные как для объемных, так и для пленочных материалов. Стоит отметить, что большинство термоэлектрических устройств используют в своем составе объемные термоэлементы с размерами около миллиметров, поэтому именно технологии получения объемных материалов используются в массовом производстве. Исходя из анализа литературных данных можно сделать вывод, что наиболее перспективными технологиями получения объемных термоэлектрических материалов на сегодняшний день являются методы порошковой металлургии. Материалы, приготовленные порошковыми методами

обладают более низкой теплопроводностью, за счет чего величина  $ZT$  может достигать 2 [17].

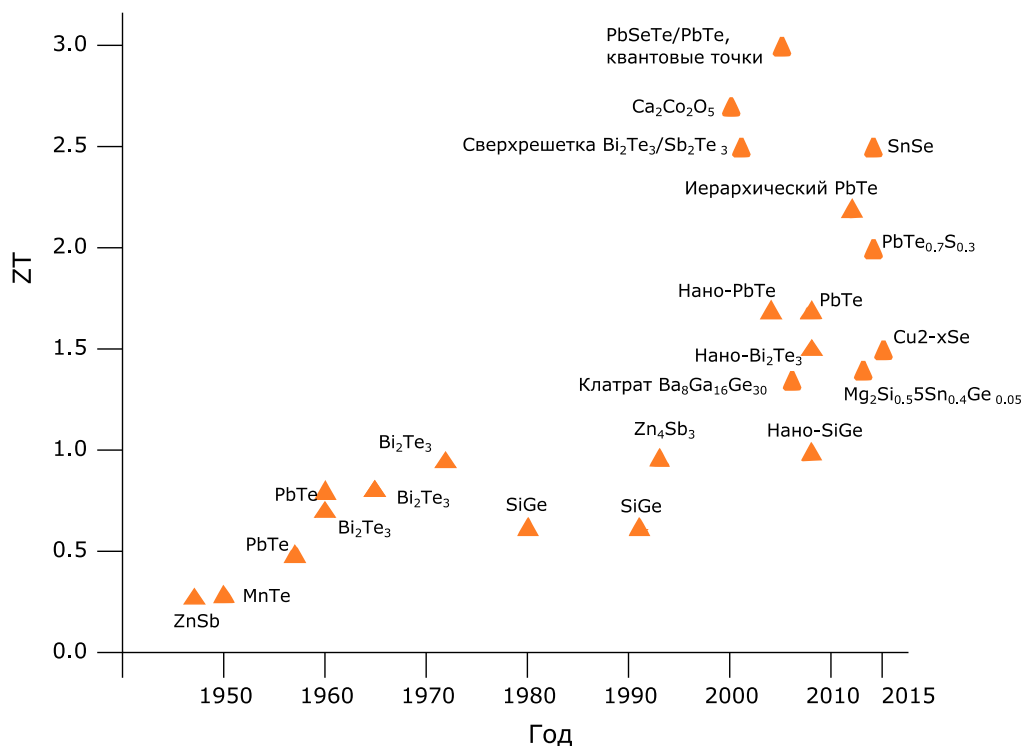


Рисунок 1 – Динамика изменения наиболее высоких значений параметра  $ZT$ , публикуемых в научных источниках

Наиболее быстро развивающейся технологией получения термоэлектриков порошковыми методами является искровое плазменное спекание (ИПС, Spark Plasma Sintering, SPS). Зачастую ИПС используется в паре с ультрабыстрым методом кристаллизации материалов – спиннингованием (Melt Spinning, MS), т.к. такое сочетание позволяет реализовать преимущества обеих технологий. В ряде работ [22-33] было показано, что метод спиннингования благодаря сверхвысокой скорости кристаллизации позволяет добиться наноструктурированности термоэлектрических материалов, а процесс ИПС за счет быстрого времени спекания не дает структуре рекристаллизоваться, таким образом положительно влияя на термоэлектрические свойства. Количество работ, посвященных указанным методам получения материалов, индексируемых реферативными

научными базами с каждым годом возрастает (рисунок 2), что подтверждает интенсивное развитие этих технологий в настоящее время.

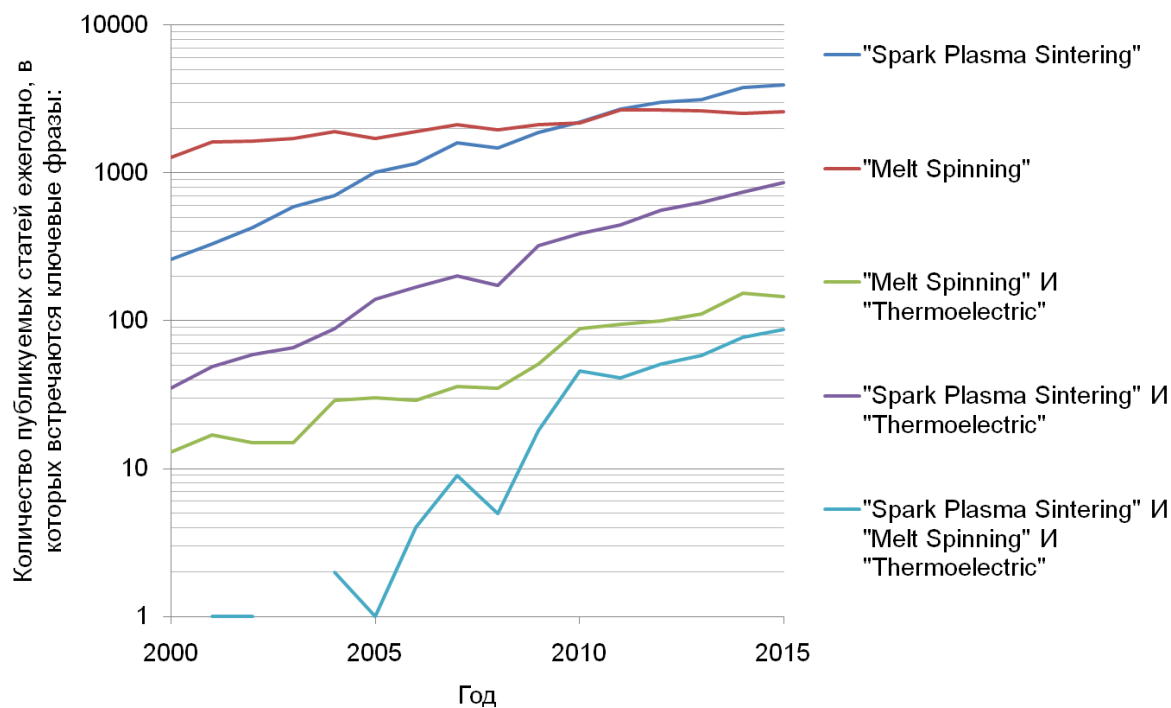


Рисунок 2 – Количество научных статей, индексируемых Google Scholar ежегодно, с указанными ключевыми фразами

По данным, представленным на рисунке 2, можно судить, что комбинирование технологий спиннингования и искрового плазменного спекания (С-ИПС, MS-SPS) термоэлектриков начало активно развиваться только с середины 2000-х (голубая линия на рисунке), поэтому в технологической схеме получения и материаловедении до сих пор имеется ряд нерешенных или спорных вопросов. Один из них – это вопрос наличия аморфной фазы в исходных спиннингованных частицах. Одна из популярных концепций снижения теплопроводности, и как следствие повышения  $ZT$  – увеличение рассеяния акустических фононов на дефектах кристаллической структуры и границах зерен. Предполагается, что в сочетании с хорошими электрофизическими свойствами, за счет присутствия аморфной фазы возможно добиться существенного повышения

ZT даже материалов с традиционными составами на основе теллурида висмута и сурьмы. Другой не менее важный вопрос – ориентация структуры кристаллитов спиннингованных частиц. Хорошо известно, что лучшими электрофизическими свойствами ( $\alpha$ ,  $\sigma$ ) обладают монокристаллы, ориентированные вдоль кристаллографического направления (1 1 0), а разориентация кристаллической структуры сказывается на них негативно [36]. Кроме того, не в полной мере ясно влияние параметров технологических процессов ИПС и горячего вакуумного прессования, таких как температура и время спекания, на структуру и свойства спиннингованного материала. Исходя из этого была поставлена цель настоящей работы.

**Целью представленной работы является:**

Изучение влияния температурных режимов спекания на структуру и свойства спиннингованного термоэлектрического материала  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .

**Объектом исследования является:**

Низкотемпературный термоэлектрический материал р-типа проводимости, твердый раствор состава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученный методом спиннингования.

**Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:**

1. Изучение фазового и элементного состава спиннингованных частиц  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и его изменения в процессе искрового плазменного спекания и горячего вакуумного прессования.
2. Определение параметров структуры и преимущественной кристаллографической ориентаций кристаллитов в спиннингованных частицах  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$
3. Исследование влияния температурных режимов спекания на структуру спиннингованных частиц  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и их термоэлектрические свойства. Определение оптимальных технологических режимов.



4. Разработка математической модели термоэлектрического охлаждающего устройства для дополнительного увеличения производительности устройств с использованием полученного спиннингованного скомпактированного материала  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .

### **Научная новизна работы**

1. Впервые установлены направления преимущественной кристаллографической ориентации кристаллитов в спиннингованных частицах  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ .

2. Впервые использована методика на основе дифференциальной сканирующей калориметрии для количественного фазового анализа спиннингованного материала  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ . Разработанная методика позволила достоверно обнаружить наличие вторичной теллуровой фазы и отслеживать ее изменение при спекании. Чувствительность методики при этом превысила чувствительность использовавшейся рентгеновской порошковой дифрактометрии.

3. Впервые отслежена динамика изменения структуры спиннингованного  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  в процессе спекания. Установлены направления преимущественной кристаллографической ориентации и факторы, влияющие на переориентацию структуры.

4. Аналитические формулы для расчета выходных параметров термоэлектрического устройства в рамках разработанной математической модели впервые включают в себя тепловые сопротивления на холодной и горячей стороне устройства, что повышает точность расчетов, а также позволяет определить оптимальные конструктивные исполнения устройства.

### **Практическая значимость работы**

1. Определены оптимальные температурные режимы спекания спиннингованного  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  методами горячего вакуумного прессования и искрового плазменного спекания.

2. Результаты исследования структуры спиннингованных частиц и ее изменения в процессе спекания, в частности, преимущественной кристаллографической ориентации кристаллитов, открывают возможность повышения свойств объемных термоэлектриков путем управления текстурой при укладке частиц, спекании и рекристаллизации.

3. Получен спиннингованный термоэлектрический материал  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , скомпактированный ИПС, с максимумом параметра  $ZT = 1.15$  при  $65^\circ\text{C}$ .

4. Разработанная методика количественного фазового анализа на основе дифференциальной сканирующей калориметрии может применяться для выявления и количественной оценки скрытых фаз со слабыми или схожими с основной фазой рентгеновскими отражениями, но различной температурой плавления. Методика может использоваться как при исследовании твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, так и материалов других составов.

5. Разработанная математическая модель термоэлектрического устройства, учитывающая тепловые сопротивления на холодной и горячей стороне, позволила минимизировать тепловые сопротивления и тем самым увеличить производительность нескольких разработанных термоэлектрических устройств. В частности, была подана заявка на полезную модель термоэлектрического модуля Пельтье с уменьшенными контактными сопротивлениями.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты исследования структуры спиннингованных частиц  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , а именно: морфология, размерные свойства, фазовый состав и направления преимущественной кристаллографической ориентации кристаллитов.

2. Методика количественного фазового анализа  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  на основе дифференциальной сканирующей калориметрии.

3. Результаты исследования изменения фазового состава, кристаллографической ориентации кристаллитов, морфологии спиннингованного

$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  в процессе горячего вакуумного прессования и искрового плазменного спекания.

4. Математическая модель термоэлектрического устройства, учитывающая тепловые сопротивления на холодной и горячей стороне.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность представленных данных обеспечивается использованием современного аттестованного и сертифицированного оборудования и методик. Достоверность полученных результатов исследований подтверждается их успешной публикацией в ряде известных рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях.

Основные положения и результаты работы докладывались автором на следующих конференциях:

1. XI Международная конференция «Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов», 13-14 мая 2014г., Курск, Россия.
2. 33rd International Conference on Thermoelectrics, 6-10 июля 2014г., Нэшвилл, США.
3. Межгосударственная Конференция “Термоэлектрики и их применения - 2014”, 18-19 ноября 2014г., Санкт-Петербург, Россия.
4. 35th International Conference on Thermoelectrics, 29 мая-2 июня 2016г., Ухань, Китай.
5. Межгосударственная Конференция “Термоэлектрики и их применения - 2016”, 15-16 ноября 2016г., Санкт-Петербург, Россия.

# ГЛАВА 1 СОВРЕМЕННЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ (Литературный обзор)

## 1.1 Применение термоэлектричества

Применение термоэлектрических материалов заключается в использовании двух взаимобратных термоэлектрических эффектов: эффекта Пельтье и эффекта Зеебека (рисунок 3). Эффект Пельтье заключается в возникновении направленного теплового потока от одной поверхности материала к противоположной при протекании электрического постоянного тока через материал. Эффект в основном используется для охлаждения. Эффект Зеебека заключается в генерировании электрической энергии при наличии перепада температур в материале. При этом на горячей стороне материала тепло поглощается, на холодной стороне – сбрасывается в окружающую среду. Эффект Зеебека используется в термоэлектрических генераторах. В обоих случаях в термоэлектрических устройствах используется электрическая цепь из полупроводниковых термоэлементов n- и p-типа проводимости.

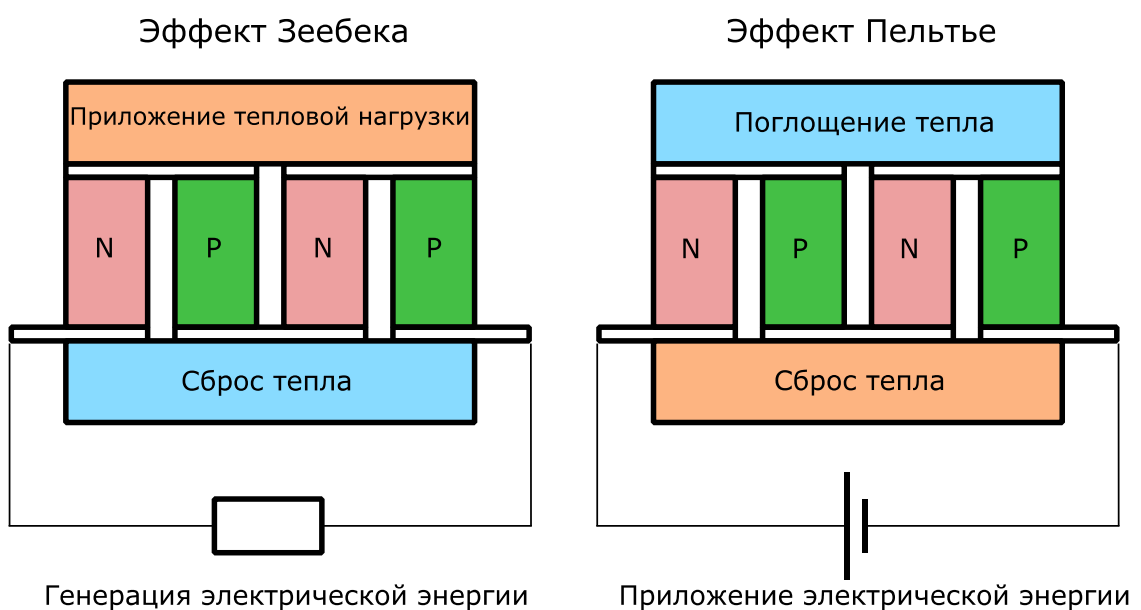


Рисунок 3 – Два термоэлектрических эффекта

Условно сферы применения термоэлектрического охлаждения можно разделить на следующие группы.

- Охлаждение телекоммуникационного и электронного оборудования. Является распространенным применением термоэлектриков. В этом случае термоэлектрические устройства реализуются в виде агрегатов, подключаемых к источникам питания постоянного тока и имеющих радиаторы и вентиляторы, количество которых зависит от типа агрегата. Тип агрегата определяется охлаждаемой и нагреваемой средой, например: «воздух – воздух», «поверхность – жидкость» и т.п. Агрегаты монтируются в шкафы или кейсы с оборудованием либо непосредственно на платы.
- Охлаждение ИК-датчиков, инфракрасных и лазерных диодов. Некоторые параметры указанных устройств чувствительны к температуре, в частности в ИК-датчиках термоэлектрическое охлаждение применяют для снижения уровня собственных шумов и повышения чувствительности [37]. В этой сфере термоэлектрические устройства применяются ввиду своей компактности.
- Бытовое охлаждение. Термоэлектрический принцип охлаждения применяется в различных портативных холодильниках, настольные чиллерах и охладителях жидкостей с размерами, при которых компрессионные установки становятся дорогими и неэффективными.
- Охлаждение в транспорте. Среди примеров: охлаждаемые сиденья в автомобилях люкс-класса, охлаждение кабин машинистов железнодорожного транспорта. Распространенное и активно развивающееся направление.
- Охлаждение в медицине: охлаждаемые термостатированные кюветы для клинических экспресс-исследований; охлаждаемые мобильные контейнеры для хранения биологических тканей и жидкостей; приборы с

температурным циклированием (для экспресс-анализа ДНК), холодильники для перевозки крови.

- Охлаждение специального лабораторного оборудования. Зачастую термоэлектрическое охлаждение применяется как часть более сложной интегрированной системы научно-исследовательского оборудования, в частности рентгеноспектрометров, микрофотокалориметров, приборов с ПЗС-камерами.

В зависимости от сферы применения термоэлектрические генераторы также можно разделить на следующие группы:

- Газовые термоэлектрические генераторы. Применяются в удаленных от цивилизации зонах, где осложнено техобслуживание в случае поломки. Распространены в США на Аляске и Канаде. Используются для создания локальных электрических сетей до 5 КВт, питания оборудования, передающего телеметрию, обеспечивающую связь, катодную защиту.
- Генераторы, преобразующие бросовое тепло. Их назначение заключается в использовании низкотемпературного тепла, обычно сбрасываемого в окружающую среду, для электропитания или повышения эффективности традиционных генераторов. К примерам можно отнести термоэлектрические источники питания маломощных сенсоров [38], а также автомобильные термоэлектрические генераторы, преобразующие тепло выхлопных газов в электрическую энергию, частично подпитывающую электрическую систему автомобиля, и снижающую при этом расход топлива. На сегодняшний день технология достаточно популярна и развита, имеется множество прототипов таких генераторов [39-42], однако, в отличие от охлаждения сидений, в массовое производство еще не запущена.
- Различные виды туристических генераторов, предназначенных для зарядки электронных устройств во время похода от тепла костра или кипящей воды. Сейчас такие устройства имеются в продаже и могут быть найдены на

просторах интернета. К ним также можно отнести генератор ТГК-3, разработанный в СССР в пятидесятые годы, использовавший разность температур между стенками керосиновой лампы и окружающей средой для питания радиоприемной аппаратуры [43].

- Радиоизотопные термоэлектрические генераторы (РИТЭГи). РИТЭГи используются в основном для генерации электроэнергии космических аппаратов, исследующих космические объекты, удаленные от солнца. При значительном удалении от солнца использование солнечных батарей неэффективно ввиду малой интенсивности солнечного излучения, в РИТЭГах же электрическая энергия генерируется за счет преобразования тепла распада радиоактивного изотопа, чаще всего Плутония-238, размещенного внутри корпуса. Кроме того, РИТЭГи имеют высокую надежность и очень высокую продолжительность работы, ограниченную фактически только периодом полураспада используемого изотопа. РИТЭГи использовались в миссиях NASA Pioneer, Voyager, Galileo, Ulysses, Cassini, в программе высадке на луну Apollo [44,45]. В настоящее время РИТЭГи используются в миссиях New Horizons (исследования Плутона и объектов пояса Койпера) и Curiosity (исследование Марса) [46,47]. РИТЭГи советского производства также применялись в космосе, в частности в составе спутников «Космос» [44]. Однако, более широкое применение они получили на земле, где применялись для энергообеспечения различных автономных систем, в частности в качестве источников электропитания средств навигации – морских светящих визуальных маяков и радиомаяков. В настоящее время проходят процесс их демонтажа и утилизации [48].

## 1.2 Классификация термоэлектрических материалов

От области применения термоэлектрических материалов зависят их качественные и эксплуатационные характеристики, в частности диапазон рабочих

температур, требования к механическим характеристикам, надежности и стабильности свойств. В научном обществе принята следующая классификация термоэлектрических материалов по температурам эксплуатации:

- низкотемпературные – от отрицательных до 200 °С;
- среднетемпературные – от 200 °С до 600 °С;
- высокотемпературные – от 600 °С до 1000 °С и выше.

Для достижения максимальной эффективности материалов необходимо максимизировать параметр  $ZT$  в соответствующей области эксплуатационных температур (рисунок 4). Традиционными низкотемпературными материалами  $n$ - и  $p$ -типа проводимости являются твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ ). В качестве среднетемпературных распространены материалы на основе теллурида свинца, скуттерудиты, сплавы Гейслера, сплавы  $\text{Te/Sb/Ge/Ag}$  (TAGS), сплавы на основе силицидов магния, среди высокотемпературных – различные сплавы  $\text{SiGe}$ ,  $\text{SnSe}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . Особенным типом материалов являются клатраты, материалы со сложной решеткой, в котором атомы одного материала заключены в решетку другого. Клатраты реализуют принцип «фононное стекло – электронный кристалл», направленный на увеличение термоэлектрической эффективности [10].

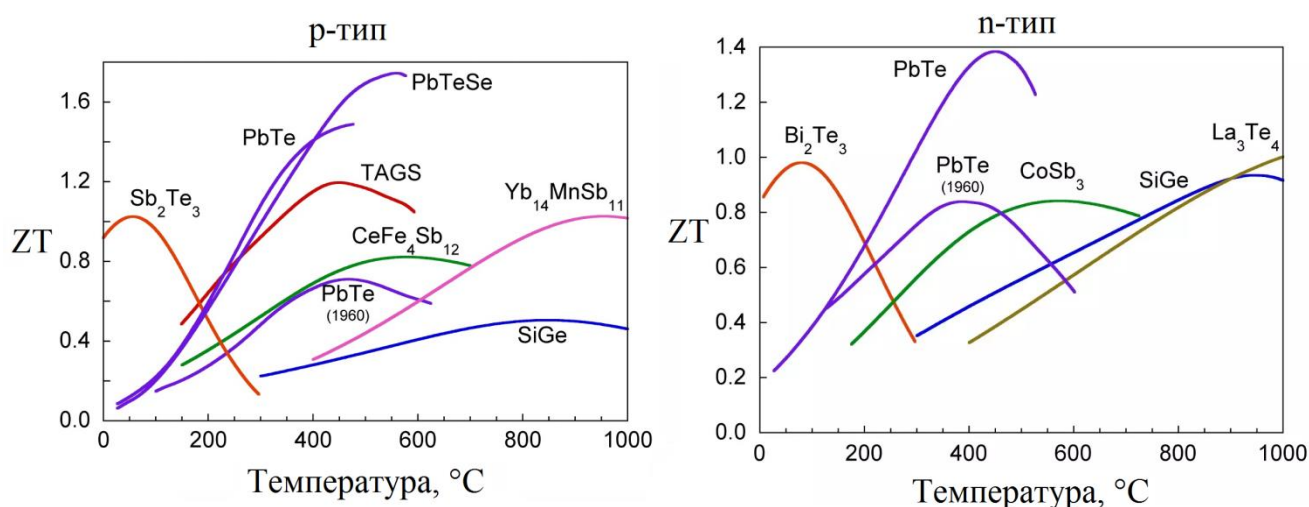


Рисунок 4 – Температурные зависимости параметра  $ZT$  различных материалов [49]



Помимо температурной классификации термоэлектрические материалы могут быть разделены на две больших группы в соответствии со сферой их применения: холодильные и генераторные материалы. Холодильные материалы обычно оперируют при температурах близких к комнатным, соответственно, по составу в подавляющем большинстве случаев используются низкотемпературные материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы. В качестве генераторных материалов в основном используются высоко- или среднетемпературные материалы в зависимости от температур горячего теплоносителя. Существуют также многокаскадные генераторы и генераторы с составными ветвями, в которых сочетаются низко-, средне- и высокотемпературные материалы, функционирующие в своем наиболее благоприятном диапазоне температур [50-53].

По данным на 2009 год объем рынка охлаждающих термоэлектрических устройств составлял не менее 91 % всего рынка термоэлектрических устройств [54]. Хотя генераторное направление в последнее время активно развивается [55], о чем также свидетельствует все увеличивающееся количество докладов на международных конференциях, наиболее коммерчески востребованными на сегодняшний день остаются холодильные низкотемпературные материалы, среди которых наилучшими по параметру  $ZT$  и стоимости являются твердые растворы халькогенидов висмута и сурьмы  $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ . Эти материалы также могут применяться в термоэлектрических генераторах, работающих при температурах ниже 300 °C.

### **1.3 Свойства халькогенидов висмута и сурьмы**

Среди халькогенидов висмута и сурьмы, являющихся компонентами твердых растворов сурьмы  $\text{Bi}_{2-y}\text{Sb}_y\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ , наиболее подробно изучен теллурид висмута. Это объясняется рядом причин. Во-первых, теллурид висмута сам по

себе имеет достаточно высокие термоэлектрические параметры и в ранних моделях термоэлектрических приборов широко применялся в качестве рабочего материала. Во-вторых, путем легирования, возможно добиться электрической проводимости как n-, так и p-типа. И, наконец, технологически теллурид висмута достаточно просто получить в виде поликристаллического материала с хорошей ориентированностью поликристаллической структуры. Стоит отметить, что большинство качественных свойств  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , таких как тип структуры, характер химических связей и т.д. характерен и для его твердых растворов с сурьмой и селеном.

### 1.3.1 Структура, химическая связь и свойства $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Структура  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  – тригональной сингонии с пространственной группой  $D_{3d}^5 (R \bar{3} m)$  и параметрами решетки при 300 К:  $a = 1,0477$  нм и  $\alpha_R = 24^\circ 9' 32''$  (по рентгенографическим исследованиям Франкомбе [56]). На рисунке 5 представлена ромбоэдрическая элементарная ячейка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

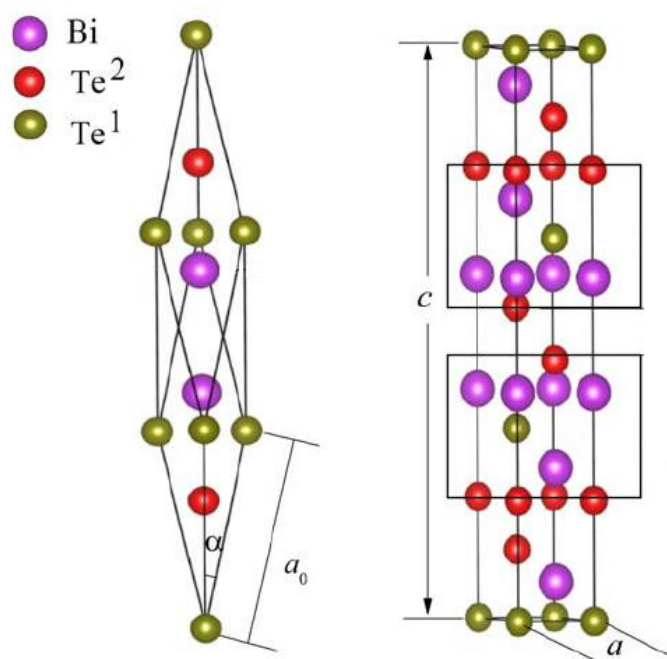
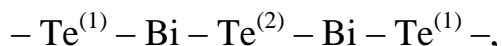


Рисунок 5 – Элементарная ячейка  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Структуру  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  можно представить в виде набора сложных слоево-квинтетов, перпендикулярных оси симметрии третьего порядка. Атомы отдельного слоя одинаковы, слои чередуются в последовательности:



при этом атомы каждого последующего слоя располагаются над центрами треугольников, образованных атомами предыдущего слоя (плотная гексагональная упаковка). Из-за наличия слоистой структуры  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  легко скалывается по плоскостям (0 0 1). Длины связей и углы между ними приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Длина связи и углы между ними в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Связь	Длина связи, нм	Углы между связями
$\text{Bi} - \text{Te}^{(2)}$	0,322	$85^\circ 30'$
$\text{Bi} - \text{Te}^{(1)}$	0,312	$89^\circ 20'$
$\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$	0,357	$75^\circ 42'$

Картина химической связи в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  широко обсуждалась в литературе, но несмотря на это, до сих пор ее характер нельзя считать окончательно установленным. В теллуриде висмута следует различать связи между квинтетами и между слоями внутри квинтетов. Некоторые предположения о виде связи можно сделать исходя из сравнения расстояний между  $\text{Bi} - \text{Te}^{(1)}$ ,  $\text{Bi} - \text{Te}^{(2)}$  и  $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$  (таблица 1) с суммой ионных, ковалентных и ван-дер-ваальсовских радиусов Bi и Te. Расстояние между квинтетами сравнительно велико, следовательно, можно заключить, что связь  $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$  очень слабая. Этим и объясняется легкое расщепление кристалла по плоскостям (0 0 1). Драббл и Гудман предположили, что она осуществляется силами, схожими с ван-дер-ваальсовскими [57]. Связи  $\text{Bi} - \text{Te}^{(2)}$  и  $\text{Bi} - \text{Te}^{(1)}$  имеют в основном ковалентный характер с небольшой долей ионной связи. Некоторое различие в длинах этих связей можно формально приписать наличию большей ионной составляющей в связи  $\text{Bi} - \text{Te}^{(1)}$ .

Опыты Ханемана [58] подтверждают гипотезу Драббл–Гудмана. Ханеман обнаружил, что адсорбция газов (кислород, азот, окись углерода) на свежесколотых поверхностях  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  ничтожно мала. Это указывает на то, что на поверхностях, ограниченных атомами  $\text{Te}^{(1)}$ , нет «свободных» связей, что они полностью насыщены и направлены внутрь квинтета.

Ширина запрещенной зоны  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  – 0,125 эВ, теллурид висмута относится к классу узкозонных полупроводников или полуметаллов. В отличие от классических полупроводников электропроводность в полуметаллах убывает с ростом температуры (рисунок 6). Оценки показывают [36], что в теллуриде висмута из-за большой диэлектрической проницаемости и узкой ширины запрещенной зоны условие сильного легирования выполняется уже при  $C \sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Из-за этого не наблюдается тенденции к вымораживанию свободных носителей заряда даже при температуре жидкого гелия, что свидетельствует об отсутствии локальных примесных уровней в кристаллах. Иными словами, концентрация носителей заряда, обусловленных атомами примеси, постоянна, поэтому, изменение электропроводности с температурой в области примесной проводимости можно отнести только за счет изменения подвижности с температурой.

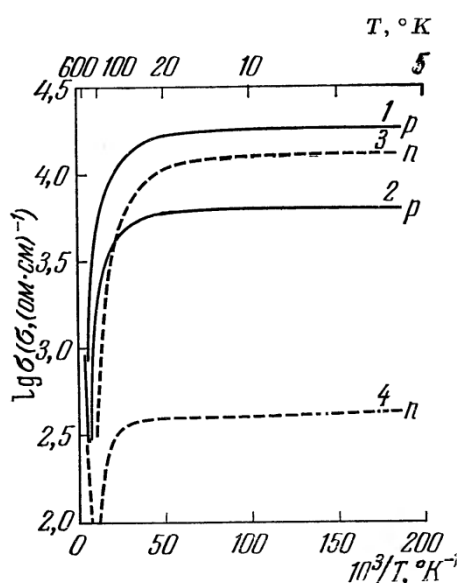


Рисунок 6 – Электропроводность  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  p- и n-типа

Характерная зависимость подвижности для образцов теллурида висмута n- и p-типа от температуры близка к  $T^{-1,7}$  и  $T^{-2,0}$  соответственно. Отличие наблюдаемой температурной зависимости от  $T^{-1,5}$ , предсказываемой теорией для чисто акустического рассеяния и классической статистики, объясняется влиянием рассеяния на оптических фононах [36].

### 1.3.2 Термодинамические свойства $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Диаграмма Bi – Te (рисунок 7) имеет две особенности, имеющие важные значения для технологии. Одна из них состоит в том, что в химическом соединении могут растворяться исходные компоненты. Область существования этих твердых растворов (область гомогенности) показана на рисунке 7б штриховкой. Атомы растворенного компонента образуют либо твердые растворы замещения (располагаясь в местах атомов другого компонента и создавая антиструктурные дефекты), либо твердые растворы вычитания (занимая места одноименных атомов и образуя вакансии в местах атомов другого компонента), либо твердые растворы внедрения (располагаясь в междоузлиях). Во всех случаях, как правило, концентрация носителей тока изменяется.

Предельная концентрация компонентов, растворенных в химическом соединении, зависит от температуры. Если предельная концентрация уменьшается при понижении температуры (ретроградная растворимость), то медленное охлаждение выращенного из расплава соединения сопровождается распадом твердого раствора. Избыточный компонент, выделяясь в виде второй фазы, образует микроскопические включения в кристаллических зернах или диффундирует к границам зерен и структурным дефектам. При быстром охлаждении (закалка) образуется пересыщенный твердый раствор. Поэтому концентрацию избытка компонента и, следовательно, концентрацию носителей тока в случае ретроградной растворимости можно обратимо изменять отжигом материала при различных температурах с последующей закалкой [36].

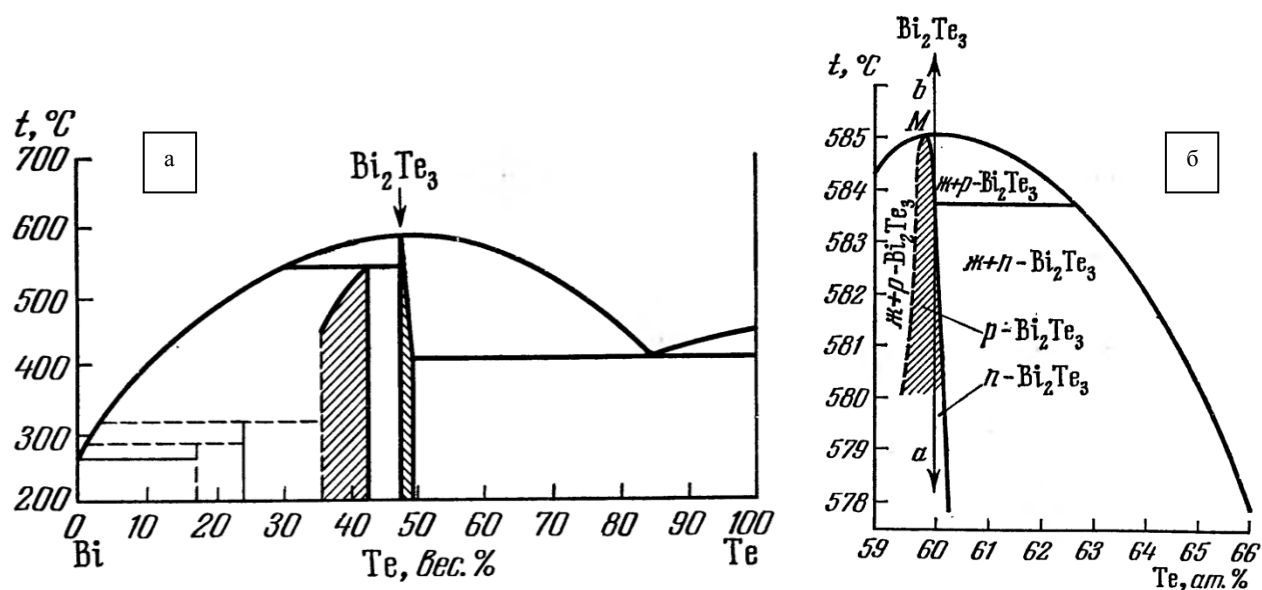


Рисунок 7 – Диаграммы состояния Bi – Te (а) и Bi – Te в окрестности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (б) Электропроводность  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  p- и n-типа

Другой особенностью диаграммы является смещение максимума линии ликвидуса относительно вертикали  $ab$  (рисунок 7б), соответствующей стехиометрическому составу. Эту особенность условно можно назвать смещением стехиометрии. По данным работы Саттервайта и Юра [59] максимум на кривой ликвидуса соответствует составу 40,065 % ат. Bi + 59,935 % ат. Te.

На практике это означает, что кристаллы теллурида висмута, полученные кристаллизацией из расплава стехиометрического состава, имеют проводимость p-типа (избыток Bi в растворе). Теллурид висмута стехиометрического состава кристаллизуется из расплава, содержащего примерно 63 % ат. Te, то есть с 3%-ным избытком теллура. Если теллура будет слишком много, то он будет выступать в качестве донора, что приведет к смене проводимости (рисунок 8).

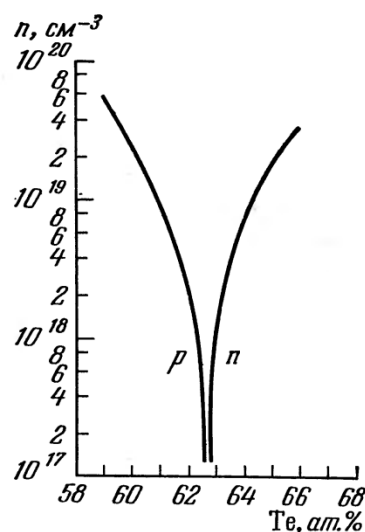


Рисунок 8 – Зависимость концентрации носителей заряда от содержания Те в расплаве

Температура плавления  $T_{пл}$ , теплота плавления  $\Delta H_{пл}$  и плотность  $\rho$   $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и соединений, с которыми он образует основные твердые растворы [36;60;61], приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Некоторые термодинамические свойства и плотность халькогенидов висмута и сурьмы

Соединение	$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{пл}, \text{кДж/моль}$	$\rho, \text{г/см}^3$
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	585	108,3 [60]	7,8588
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	617,7 [61]	19,67 [61]	6,57
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	706	—	7,398

Изобарный термодинамический потенциал  $\Delta G_{298\text{K}}^0$  и теплота образования  $\Delta H_{298\text{K}}^0$  по данным из источника [36] представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Термодинамический потенциал и теплота образования

Соединение	$\Delta G^0_{298K}$ , кДж/моль	$\Delta H^0_{298K}$ , кДж/моль
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$	82,9	84,57
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$	62,38	58,62
$\text{Bi}_2\text{Se}_3$	152	154,1

Коэффициенты распределения примесей при достаточно низкой скорости кристаллизации 2,5 мм/час [36] представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Коэффициенты распределения примесей в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 

Cu	Ag	Au	Cd	Hg	Ga	Ge	Sn	Pb	Sb	Se	Cl	Br	I
0,24	0,32	0,15	0,20	0,30	0,56	0,51	0,82	0,81	1,1	1,25	1,2	1,0	0,86

### 1.3.3 Твердые растворы $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

В качестве материала p-типа обычно используется состав с общей формулой  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ , наиболее часто встречаемые составы:  $\text{Bi}_{1,6}\text{Sb}_{0,4}\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_{1,5}\text{Sb}_{0,5}\text{Te}_3$ .

Диаграмма состояния по экспериментальным данным [62] интересующей квазибинарной системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  –  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  представлена на рисунке 9. Система образует ряд непрерывных твердых растворов. Однако, исходя из того, что в системе присутствует теллур, необходимо также рассматривать особенности тройной диаграммы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  –  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  – Te [63] (рисунок 10). Важной особенностью является наличие эвтектической линии в области близкой к чистому теллуру, следовательно, возможно возникновение теллуровой фазы при переохлаждении расплава при кристаллизации.



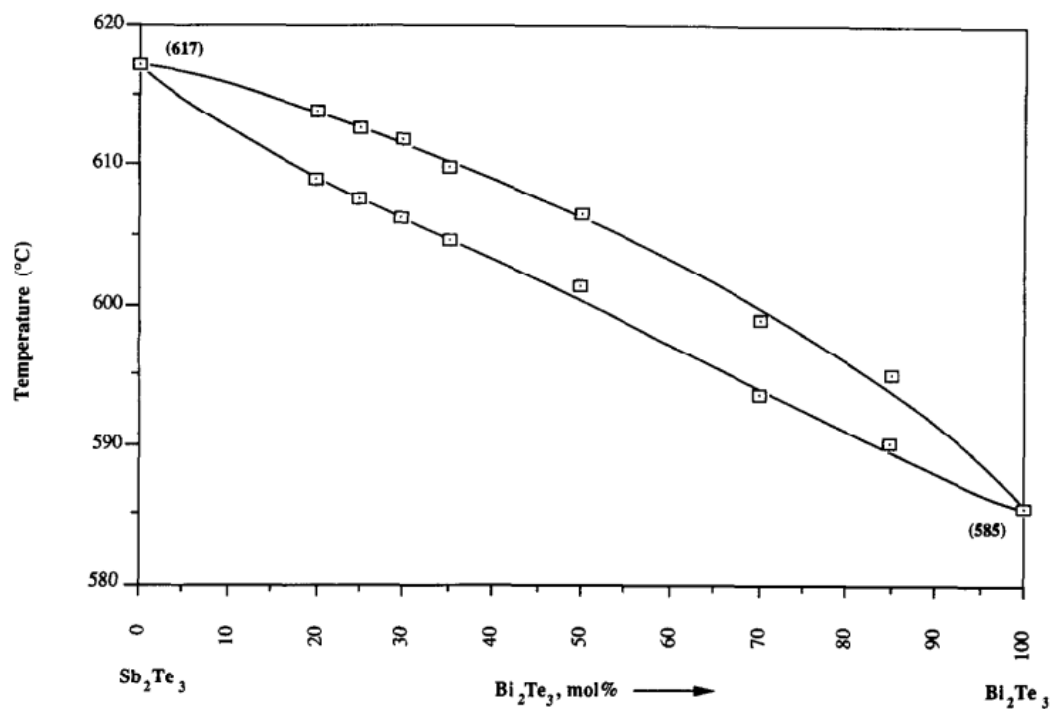


Рисунок 9 – Диаграмма состояния  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  –  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$

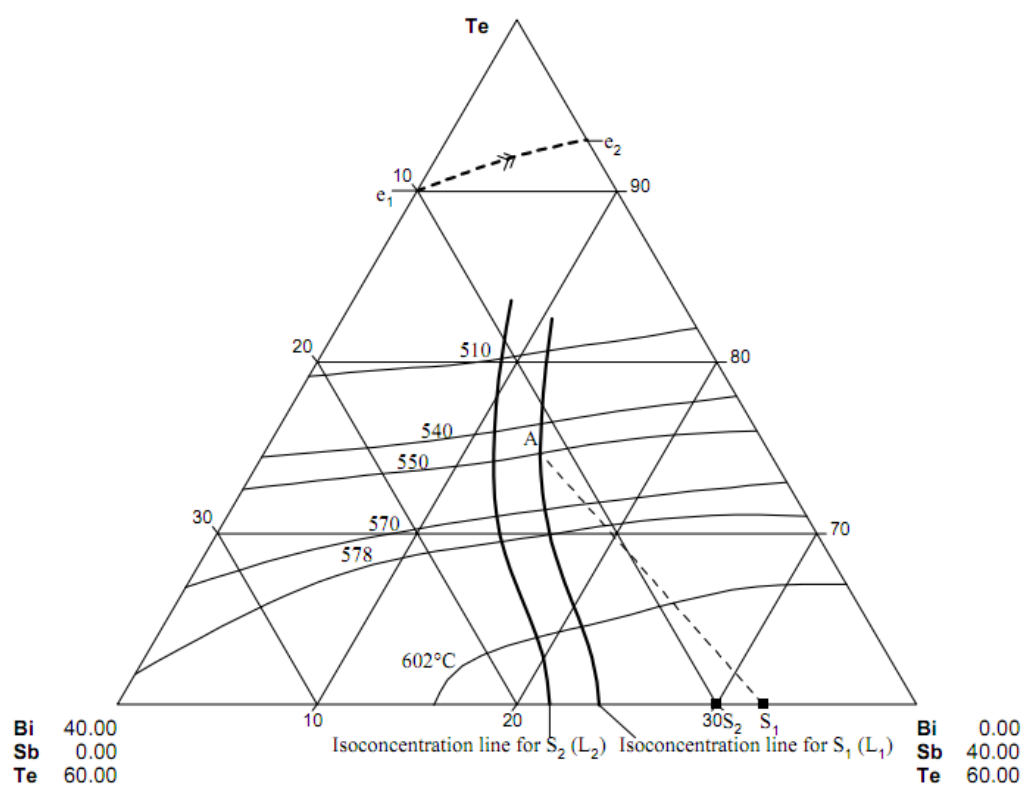


Рисунок 10 – Поверхность ликвидуса на тройной диаграммы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  –  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  –  $\text{Te}$

Оптимальная концентрация носителей заряда при температуре 300 К составляет  $(1,8 - 2,2) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , при температуре 500 К –  $(7-9) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , решеточная теплопроводность –  $0,95 \text{ Вт/(см} \cdot \text{К)}$ , значения  $\alpha^2 \sigma$  (коэффициент мощности) составляет  $(45 - 50) \cdot 10^{-6} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  [36].

Добротность состава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  при температуре 300 К достигает величины более  $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ . Состав и величина максимума добротности зависит от температуры. Состав, содержащий 75 % мол.  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , имеет небольшой недостаток – малую ширину запрещенной зоны (0,13–0,14) эВ, что приводит к падению добротности с увеличением температуры. Для повышения добротности при высоких температурах используют составы с повышенным содержанием  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  с большей шириной запрещенной зоны. Применение глубокого легирования для подавления биполярной диффузии позволяет получать в перепаде температур от 300 К до 550 К высокие значения добротности (около  $2,1 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ ) [65].

Необходимость повышения эффективности привело к созданию и изучению более сложных сплавов.

В работе [66] рассматриваются твердые растворы p-типа с составом  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$  при небольших отклонениях  $x$  от 1,5 и  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$ , в которых кроме замещения атомов висмута на атомы сурьмы небольшая часть атомов теллура замещается атомами селена при  $y=0,06$  и  $0,09$ . На температурных зависимостях  $\alpha(T)$  в рассматриваемых интервалах температур (300–450) К и (300–550) К и концентраций носителей заряда наблюдается характерный максимум, положение которого сдвигается в сторону высоких температур с увеличением количества замещенных атомов и концентрации носителей в твердых растворах.

В составах при  $x=1,6$  наблюдаются оптимальные соотношения между величинами эффективной массы плотности состояний  $m/m_0$ , подвижности носителей заряда  $\mu_0$  и решеточной теплопроводности  $\kappa L$ , которые обеспечивают повышение термоэлектрической эффективности  $ZT$  при оптимальных концентрациях носителей заряда для области высоких температур (до 550 К) [66].

#### **1.4 Перспективные технологии получения термоэлектриков методами порошковой металлургии**

Отсутствие реальной альтернативы материалам на основе халькогенидов висмута и сурьмы в низкотемпературной области по параметру  $ZT$  и стоимости вынуждает ученых искать пути увеличения  $ZT$  за счет модификаций структур халькогенидов висмута и сурьмы с помощью различных технологий получения и обработки материалов, среди которых для получения объемных материалов (размеры более миллиметров) наиболее перспективными являются методы порошковой металлургии. В основном работы направлены на создание и сохранение наноструктурированности в материалах в той или иной форме ее проявления. Используются различные экспериментальные добавки, сверхтонкое измельчение исходных порошков, оптимизация рекристаллизационных процессов и др.

В настоящее время методы порошковой металлургии широко используются для получения практически всех видов термоэлектрических материалов, от низкотемпературных материалов на основе теллурида висмута до высокотемпературных сплавов (работающих при температурах выше 600 °C) на основе селенидов меди. Исторически, на ранних этапах развития термоэлектричества для получения материалов использовались кристаллизационные методы. Такие методы, как метод Чохральского, Бриджмена, зонная плавка до сих пор широко распространены и находят свое применение для массового производства термоэлектрических материалов [68]. Материалы, приготовленные кристаллизационными методами зачастую обладают хорошей кристаллической структурой, ориентированной по направлению роста, и как следствие хорошей термоэлектрической эффективностью [36]. Однако, у кристаллизованных материалов имеются и недостатки. Один из них заключается в необходимости перегревать материал значительно выше температуры плавления для обеспечения большего градиента температур. Чем выше градиент температур,

тем лучше структура, и как следствие, выше термоэлектрические свойства кристаллических образцов, но при этом повышаются расходы на нагрев, и увеличивается себестоимость материала. Вторым недостатком является следствием хорошей структуры материала. Как было сказано выше, материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы имеют слоистую структуру, легко расслаивающуюся по плоскостям спайности между слоями атомов теллура –  $\text{Te}^{(1)} - \text{Te}^{(1)}$  –, связанных слабыми ван-дер-ваальсовскими силами. Поэтому кристаллизованные материалы, обладающие хорошей ориентированностью структуры, зачастую имеют относительно низкую механическую прочность, типичные значения которой составляют 15-50 МПа [32,69,70]. При этом в термоэлектрических устройствах рабочим телом являются так называемые «ветви» – параллелепипеды материала с размерами порядка миллиметров, которые могут быть подвержены различным сдвиговым или растягивающим механическим напряжениям в процессе эксплуатации устройства. Поэтому задача увеличения механической прочности материалов была актуальной, и для ее решения были использованы методы порошковой металлургии, в частности различные методы спекания. Позже было установлено, что спекание порошковых или предварительно раздробленных материалов позволяет уменьшить важный для термоэлектричества параметр материала – теплопроводность, и в 2000-х распространение порошковых технологий существенно усилилось.

#### **1.4.1 Механическое сплавление и механоактивация**

Традиционно, для приготовления термоэлектриков порошковыми методами использовались два технологических этапа: первый – синтез и кристаллизация материала, затем дробление и спекание размолотых частиц с помощью горячего вакуумного прессования, являющегося самым простым и экономически выгодным методом порошковой металлургии. С изобретением высокомошных шаровых мельниц применяются методы механического сплавления и

механоактивации, позволяющие избавиться от предварительного процесса кристаллизации.

В работе [71] были получены материалы  $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  n-типа проводимости с различным значением  $x$  механическим сплавлением исходных элементов Bi, Se, Te и последующим горячим спеканием, было изучено влияние состава, легирования и отжига на термоэлектрические свойства. Было установлено, что лучшими термоэлектрическими свойствами обладают составы с  $x \leq 0.05$ , при этом легирование  $\text{SbI}_3$  не оказывало значительного влияния на свойства, однако продолжительный отжиг способствовал увеличению параметра ZT. Теми же авторами в работе [72] исследовались низкотемпературные материалы p-типа  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ , полученные механическим сплавлением и горячим спеканием. Область оптимальных составов была установлена как  $x \leq 0.25$  с параметром ZT около 0,9. Получение поликристаллов  $\text{CoSb}_{3-x}\text{Te}_x$  со средним размером 160 нм с помощью механического сплавления было осуществлено в работе [73]. Отмечается, что параметр  $ZT=0.93$  при  $547^\circ\text{C}$  состава  $\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}\text{CoSb}_{2.85}\text{Te}_{0.15}$  получен за счет снижения теплопроводности. Комбинирование методов механического сплавления, искрового плазменного спекания  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и внедрения наночастиц SiC было осуществлено в работе [74]. Внедрение наночастиц способствовало увеличению коэффициента Зеебека, уменьшению электро- и теплопроводности в измеренном температурном диапазоне 323–523 К. Наибольший параметр ZT достигал значений 1.04 при 523 К для материала с объемной концентрацией 0.1% SiC наночастиц, что является высоким значением для материала n-типа. Также внедрение наночастиц способствовало улучшению механических свойств.

Несмотря на указанные преимущества технологии механического сплавления и механоактивации, существуют и недостатки, связанные с тем, что достижение полного механического сплавления фаз исходных компонентов во время процесса не всегда достижимо на практике вследствие сложности

структуры термоэлектрических материалов и ограничениям температурных условий [75].

### 1.4.2 Экструзия

Экструзия материалов также является одной из перспективных технологий. Образцы, приготовленные этим методом, обладают высокой плотностью и прочностью. Значения механической прочности достигают 120 МПа [69,70]. Эффективность материалов ZT р-типа проводимости высока и сравнима с ZT кристаллизованных материалов.

В 2000-м году в работе [76] полученный параметр  $Z$  материала  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  составил  $2,7 \text{ K}^{-1}$ , в то время как  $Z$  кристаллизованного материала того же состава составил  $2,9 \text{ K}^{-1}$ . Оптимальная температура процесса была определена как  $460^\circ\text{C}$ . В то же время было показано, что переупорядочивание структуры в материале n-типа с образованием кольцевой текстуры способствует уменьшению параметра  $Z$  материала до  $2,25 \text{ K}^{-1}$ , в то время как  $Z$  кристаллизованного материала составлял  $2,56 \text{ K}^{-1}$  [77] при оптимальной температуре процесса  $420^\circ\text{C}$ . В обоих случаях материал имел мелкие зерна, образующиеся в процессе динамической рекристаллизации и повышенную механическую прочность. Вопрос формирования и ориентации текстуры материалов как n-, так и р-типа остается актуальным.

В настоящее время для повышения качества структуры и параметра ZT используют различные модификации технологии экструзии, таких как сдвиговая экструзия [78] и равноканальная угловая экструзия [79-81].

В работе [78] механическое сплавление и сдвиговая экструзия использовались для получения сплава Bi–Te–Sb р-типа. Сдвиговая экструзия позволила увеличить фактор ориентированности структуры  $F$  до 0.63 и 0.49 для материалов с составом  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  соответственно.  $F=1$  соответствует ориентированности структуры монокристалла.

Электропроводность экструдированного материала  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  оказалась выше прессованного в два раза. Максимальный  $\kappa$ -нт мощности достигал значений  $4.33 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/мК}^2$ , а механическая прочность на изгиб – 120 МПа, в шесть раз больше чем для кристаллизованного материала.

Материалы  $p$ -типа  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  с мелкой микроструктурой, полученные механическим сплавлением и равноканальной угловой экструзией представлены в работе [79]. Материалы обладали преимущественной ориентацией плоскостей (1 1 0) перпендикулярно направлению экструзии и ориентацией базовых (0 0  $l$ ) плоскостей вдоль направления экструзии. Параметр ориентации  $F$  базовых плоскостей составил 0.36. Было установлено, что свойства материала находятся в строгой зависимости от преимущественной ориентации структуры. Максимальный параметр  $ZT$  составил 0.979 при 70 °С для  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  с 4 мас.% избыточного  $\text{Te}$ .

В работах [80,81] методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии исследовались закономерности формирования дефектной структуры твердых растворов  $\text{Bi}_2(\text{SeTe})_3$  и  $(\text{BiSb})_2\text{Te}_3$  на разных этапах пластического течения в процессе равноканального углового прессования. Показано, что структура материала мелкодисперсная, однородная с благоприятной текстурой, при которой плоскости спайности зерен ориентируются вдоль оси экструзии. В результате исследований структуры и свойств выбрана оптимальная температура равноканального углового прессования для термоэлектрических материалов, которая соответствует пониженным дорекристаллизационным температурам.

### 1.4.3 Спиннингование

В металлургии спиннингование – процесс получения лент и порошков твердого материала, основанный на сверхбыстрой кристаллизации расплава на поверхности охлаждаемого вращаемого барабана или диска. С 1960-х годов метод

используется для получения различных аморфных металлических сплавов [82], в частности железных, никелевых, алюминиевых и магниевых сплавов [83-86]. В 1980-х метод был адаптирован для получения термоэлектрических Bi-Te и Bi-Sb сплавов [87-89]. Принципиальная схема процесса показана на рисунке 11. Процесс обычно проводится в инертной атмосфере аргона. Исходные материалы загружаются в кварцевую ампулу с выпускным отверстием и нагреваются до температур, немного превышающих температуру плавления, с помощью индукционного нагрева. Силы поверхностного натяжения не дают расплаву свободно выливаться. При приложении избыточного давления аргона струя жидкого материала падает на барабан, охлаждается и затвердевает в форме ленты или частиц порошка. Вследствие высокого градиента температур и скорости кристаллизации, достигающей  $10^4 - 10^7$  К/с [90], атомы материала не успевают занимать свои позиции в кристаллической решетке, образуя аморфные структуры в материалах, нашедшие применение в различных областях промышленности. Форма и структура спиннингованных частиц очень разнообразна (рисунок 12) и зависит от температурных условий процесса, геометрии и состава материалов.

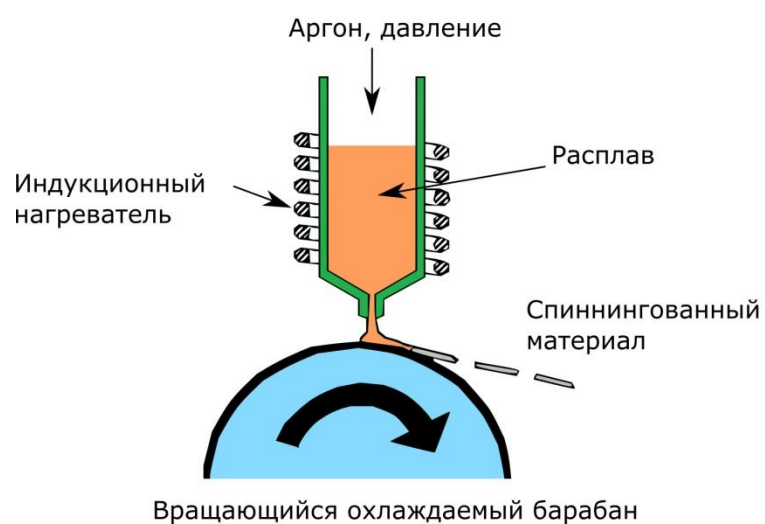


Рисунок 11 – Принципиальная схема процесса спиннингования



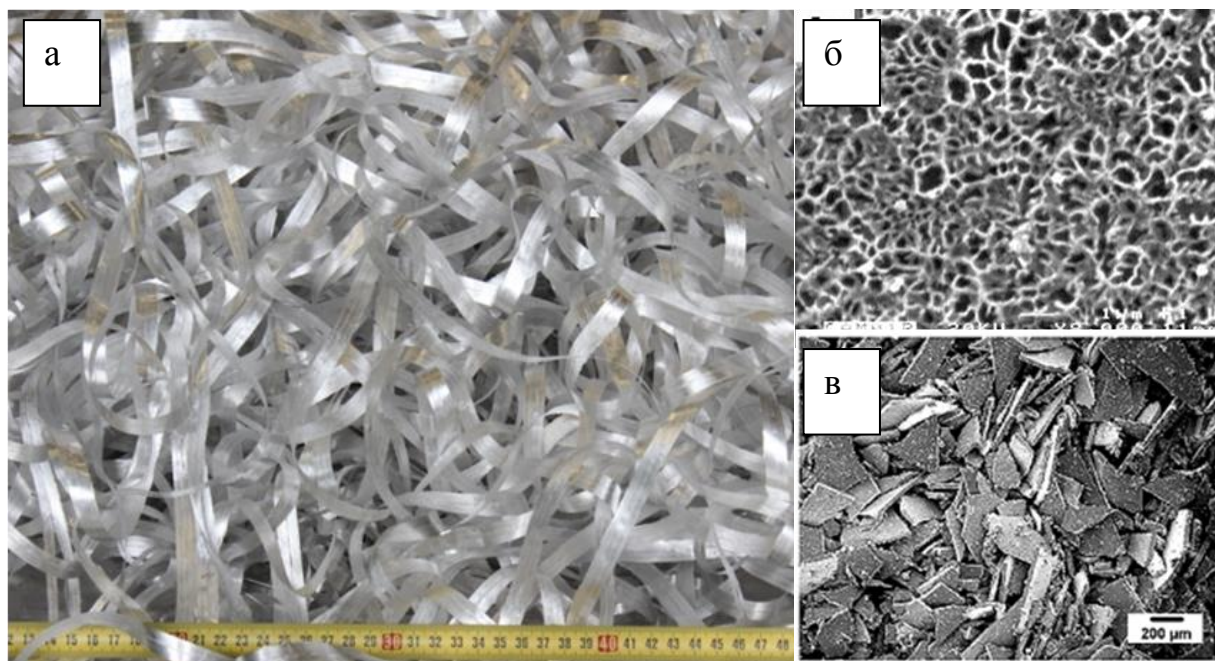


Рисунок 12 – Внешний вид спиннингованных частиц: а) магниевый сплав Franhoufer IFAM, б) алюминиевая лента AzoMaterials, в) порошки Molycorp Magnequench

Материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы после спиннингования имеют форму порошка. К настоящему времени не удается получить материал в виде сплошных лент, аналогичных представленным на рисунке 12а. Следует отметить, что форма материала в виде порошковых частиц затрудняет изучение их свойств и структуры, т.к. большинство методов исследования требуют объемную форму материалов. Исследования в основном ограничиваются изучением дисперсности размеров частиц, параметров решетки, размеров кристаллитов. Наиболее полные данные по структуре исходных спиннингованных материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы представлены в работах [91,92].

В работе [91] изучались  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  спиннингованные материалы, полученные при давлении 0.12 МПа и скоростях вращения барабана 20, 30, и 40 м/с. Рентгеновские дифрактограммы полученных спиннингованных материалов и

спрессованных искровым плазменным спеканием представлены на рисунке 13. Утверждается, что спиннингование не вносит ни изменений в кристаллическую структуру, ни вторичных фаз. По представленным дифрактограммам, к сожалению, не удастся отследить особенности структуры спиннингованных материалов и ее изменение в процессе искрового плазменного спекания. ПЭМ-изображение спиннингованной частицы материала представлено на рисунке 14. Изображение четко демонстрирует слоистую структуру, с размерами кристаллитов около 25 нм в ширину. По сравнению расстояния между двумя соседними слоями атомов с известными межплоскостными расстояниями было предположено, что слоистые нанокристаллы растут вдоль плоскости (0 0 1). Морфология поверхности образца, приготовленного при скорости вращения барабана 40 м/с, спеченного искровым плазменным спеканием (ИПС), и поверхность типичного кристаллизованного материала представлена на рисунке 15. Размер каждого слоя составляет 10-40 нм в ширину, поэтому утверждается, что ИПС позволяет сохранить исходную наноструктуру спиннингованных материалов, что положительно сказывается на термоэлектрических свойствах.

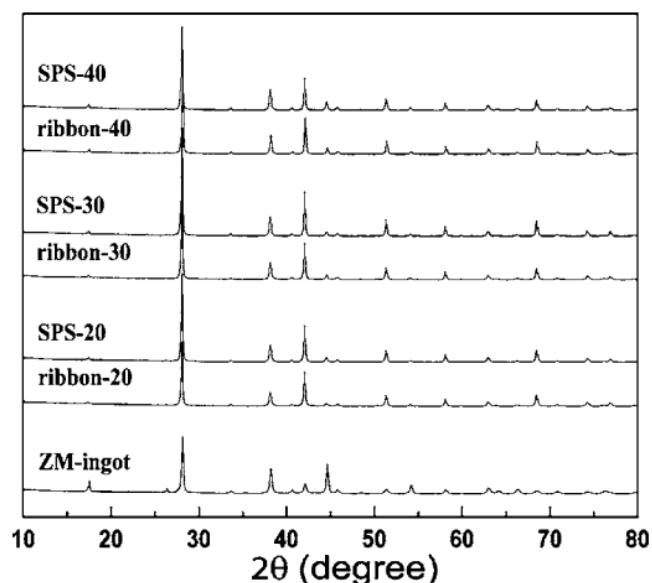


Рисунок 13 – Рентгеновские дифрактограммы спиннингованных и скомпактированных ИПС образцов

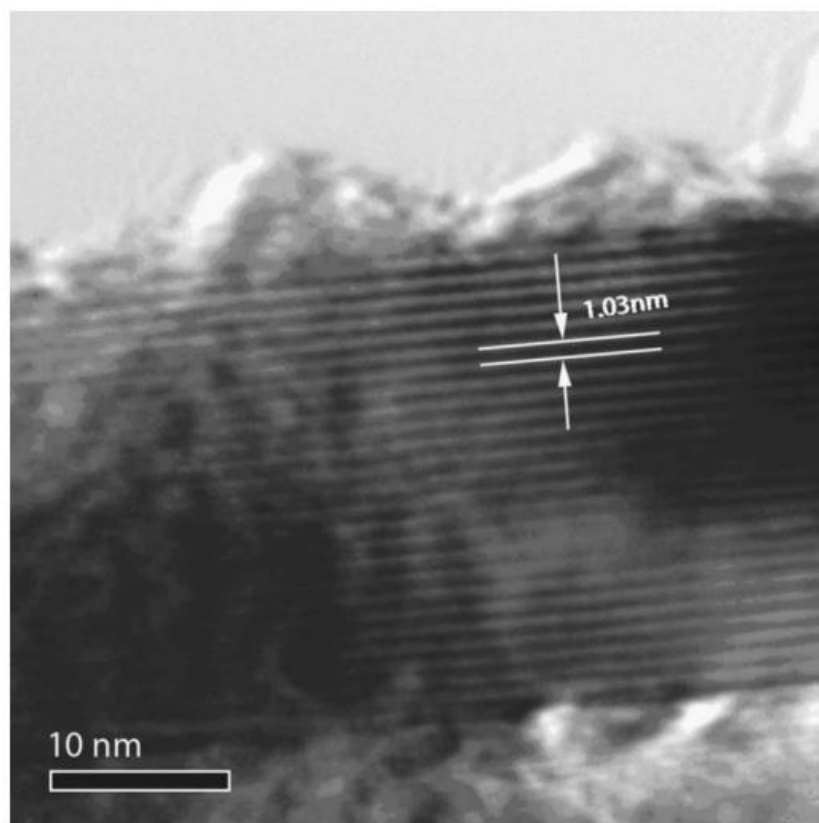


Рисунок 14 – ПЭМ изображение спиннингованной частицы

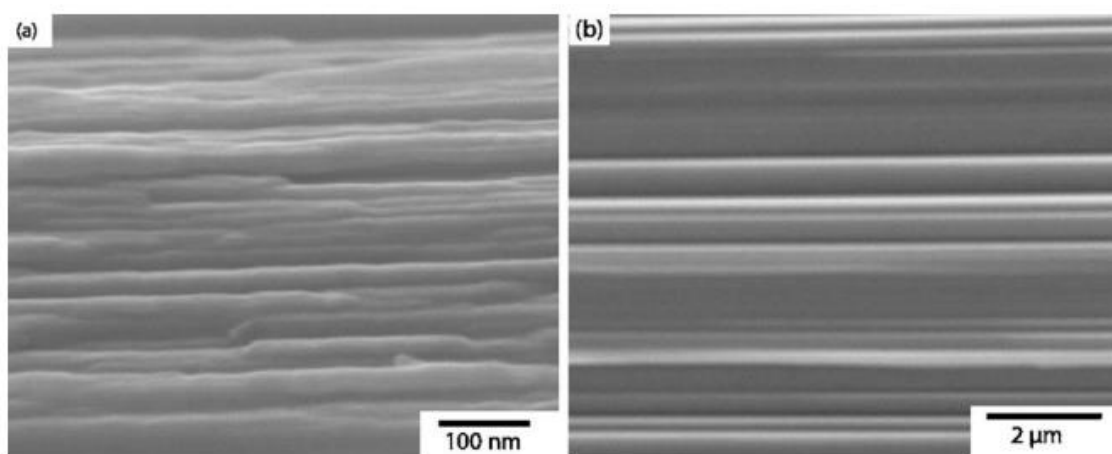


Рисунок 15 – СЭМ изображение поверхности спиннигованного спеченного ИПС материала (a) и кристаллизованного материала (b)

В работе [92] изучался спиннингованный материал р-типа  $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ . Кристаллизованный материал размещался в кварцевой ампуле с отверстием с 0.5 мм в диаметре, и под давлением аргона 0.12 МПа выливался на медный барабан, вращаемый со скоростью 40 м/с. Получаемые кусочки лент имели 2-3 мм в длину и 15-40 мкм в ширину. Утверждается, что получаемый материал содержит аморфную фазу, однако только на основании изображений ПЭМ. Установлено, что поверхность частиц, находившаяся в контакте с поверхностью барабана (contact surface) и противоположная ей свободная поверхность (free surface) имеют существенно отличающуюся микроструктуру (рисунок 16), что объясняется отличием в скоростях и направлениях роста. На рисунке 17 показаны ПЭМ-изображения различных поверхностей спиннингованных материалов. Общее описание микроструктуры следующее: Спиннингованные частицы в области ближней к контактной поверхности состоят из нанокристаллов, окруженных аморфным материалом; при удалении от контактной поверхности к свободной, кристаллы приобретают макро-размеры, а количество аморфного материала уменьшается. Предполагается, что часть аморфной структуры материала сохраняется и после ИПС. По рисунку 17е можно установить, что структура материала претерпевает значительные изменения во время ИПС.

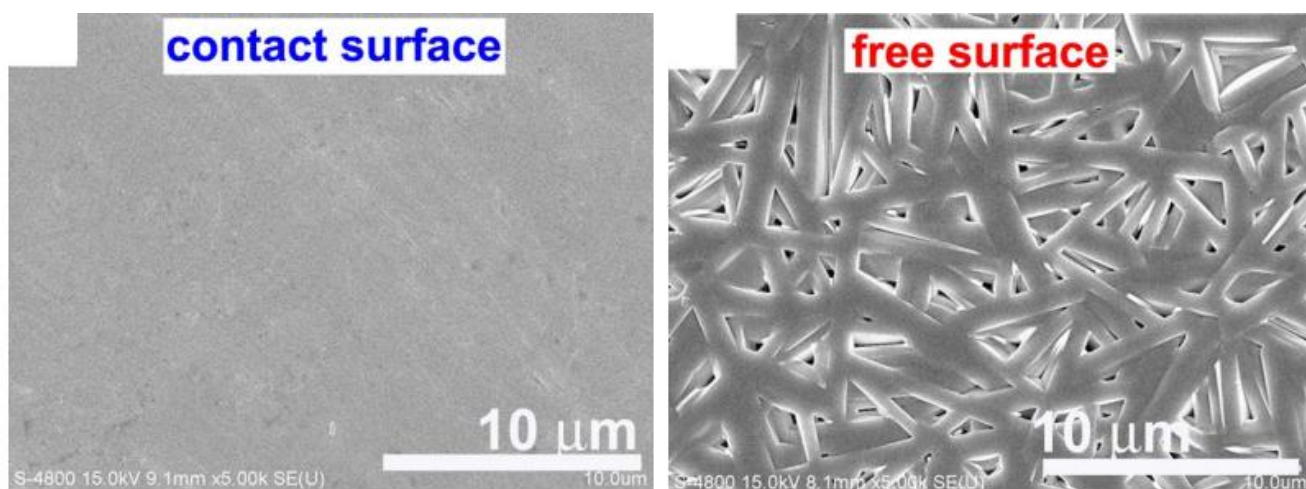


Рисунок 16 – Микроструктура контактной и свободной поверхности спиннингованных частиц



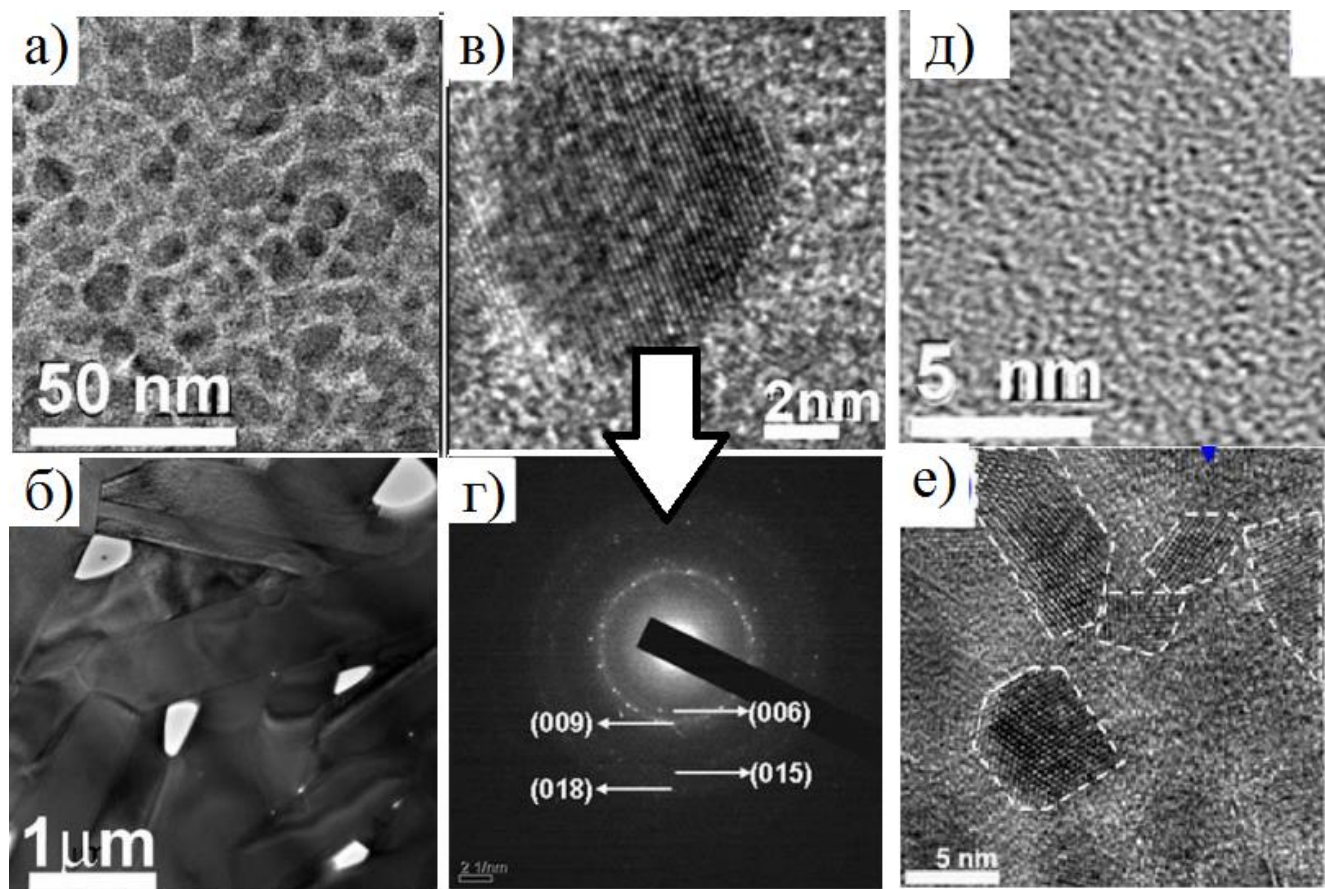


Рисунок 17 – ПЭМ изображения различных поверхностей спиннингованных материалов, а – контактная поверхность б – свободная поверхность, в – нанокристалл, окруженный аморфным материалом, г – электронная дифрактограмма области с нанокристаллами, д – область аморфного материала в поперечном сечении частицы, е – поверхность материала, спеченного ИПС

#### 1.4.4 Искровое плазменное спекание

Искровое плазменное спекание (ИПС) – относительно недавно разработанный процесс спекания материалов, тем не менее имеющий свое происхождение с 1930-х годов, когда был впервые разработан метод спекания под действием протекающего тока через материал [93]. Спустя 30 лет был применен

импульсный ток [94], однако широкое распространение метод получил только в 2000-х с появлением мощных высокоамперных генераторов импульсного тока.

ИПС представляет собой модифицированное одноосное горячее вакуумное прессование. Давление прикладывается к материалу с помощью верхнего и нижнего пуансона в пресс-форме, нагрев осуществляется за счет непосредственного протекания высокоамплитудного тока через материал, пуансоны и пресс-форму. Схема процесса представлена на рисунке 18. Импульсный ток производит электрический разряд в пространстве между частицами спекаемого материала, что приводит к возникновению искры и моментальному локальному образованию плазмы с температурами до тысяч Кельвина [93]. Такие температуры приводят к оплавлению и испарению материала с поверхностей частиц и способствуют массопереносу и спеканию материала. Указанные особенности ИПС позволяют добиваться сверхвысоких скоростей нагрева до 300 К/мин [95], и следственно очень короткого времени спекания (единицы – десятки минут для халькогенидов висмута и сурьмы), что является наибольшим преимуществом ИПС по сравнению с остальными методами получения материала. Процесс проводится в вакуумной камере в инертной атмосфере. Пуансоны служат также электродами, подведенными к материалу, и обычно принудительно охлаждаются.

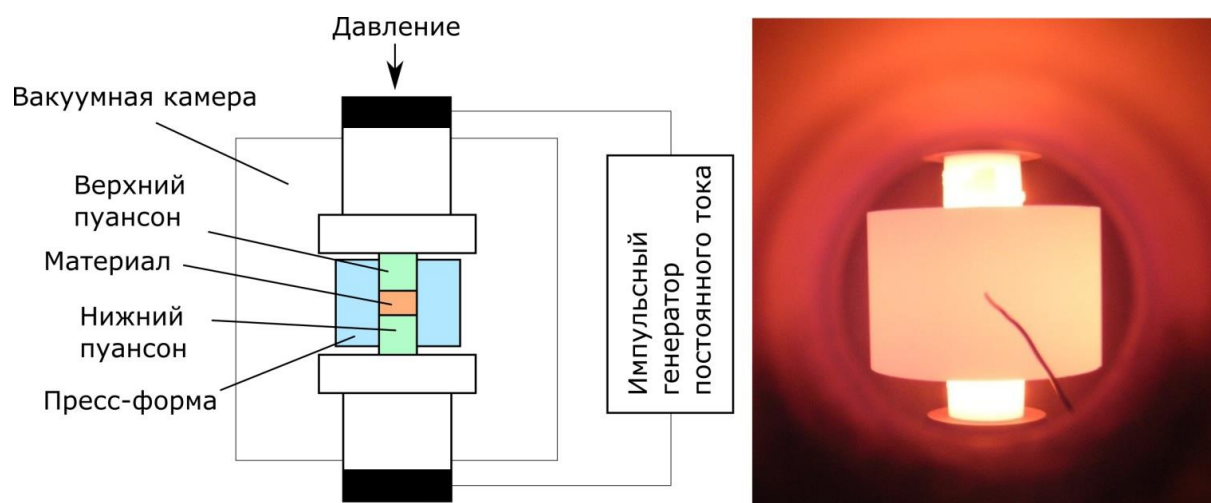


Рисунок 18 – Схема процесса искрового плазменного спекания

Основным ограничением использования ИПС для массового производства являются относительно небольшие размеры получаемых образцов (обычно около 15 мм в диаметре и до 10 мм в высоту). Увеличение размеров образцов требует более мощных генераторов и более прочных материалов пресс-форм. Кроме того, возникает проблема получения однородности свойств материала. Однако, на сегодняшний день имеются данные об увеличении размеров спекаемых ИПС образцов до 200 мм в диаметре и 21 мм в высоту [96].

### **1.5 Спиннингование и искровое плазменное спекание халькогенидов висмута и сурьмы**

ИПС может использоваться для спекания дробленых кристаллических, механо-активированных и спиннингованных термоэлектрических материалов. Комбинация методов спиннингования материала и последующего искрового плазменного спекания (С-ИПС) используется для получения материалов различных составов [24-35], среди которых наибольшее количество работ посвящено получению низкотемпературных материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы [29-35]. Спиннингование, комбинированное с ИПС применяется для создания наноструктурированности в материалах, и как следствие увеличения термоэлектрической эффективности материалов.

В работе [29] описывается процесс С-ИПС для получения объемных материалов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  с уникальной микроструктурой. Микроструктура представляет собой домены нанокристаллов размерами 5-15 нм, встроенные в матрицу аморфного материала. Существенное снижение теплопроводности способствовало увеличению параметра  $ZT$  на 50% по сравнению с кристаллизованным материалом.

В работе [30] представляется изучение малоуглового нейтронного рассеяния микроструктуры материала  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ , полученного С-ИПС. Показано,

что резкие границы структуры, получаемой во время спиннингования, ответственны за снижение теплопроводности и электропроводности. Исследования также установили, что ИПС формирует наноструктурированную сеть в виде «ламелей» с 10-нанометровой толщиной и плавными границами между ними. Такая микроструктура с плавными границами увеличивает электропроводность, не увеличивая при этом теплопроводность, что важно для повышения параметра  $ZT$ . Также было установлено, что при увеличении скорости вращения барабана при спиннинговании с 1000 до 5000 об/мин несущественно сказывается на форме и размерности структуры.

В работе [31] обобщены имеющиеся данные на 2013 год по получению материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  n- и p-типа методами С-ИПС. Указывается, что когерентные границы зерен, образующиеся в процессе С-ИПС, ответственные за рассеяние фононов и повышение свойств материала p-типа, оказываются малоэффективными для материала n-типа, ввиду понижения  $\kappa$ -нта Зеебека вследствие высокой анизотропии электронно-транспортных свойств материала. Механические свойства С-ИПС материалов как n-, так и p-типа были выше, чем свойства кристаллизованных.

После проведения ИПС спиннингованных материалов, полученных в уже упоминавшихся работах [91,92], изучались их термоэлектрические свойства. Материалы p- $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  спекались при 510 °C в течение 10 мин. Наибольшей электропроводностью обладали спиннингованные материалы с наибольшей скоростью вращения барабана при получении – 40 м/с. Эти же материалы обладали и наименьшей решеточной теплопроводностью, в два раза меньшей, чем у кристаллизованного материала. В результате параметр  $ZT$  материала достиг 1.35. Авторы измеряли теплопроводность методом лазерной вспышки. Материалы на основе сплавов  $\text{BiSbTe}$  спекались при 500 °C, давлении 30 МПа в течение 5 мин. Полученные материалы также обладали в 2 раза более низкой решеточной теплопроводностью по сравнению с кристаллизованным материалом и продемонстрировали еще более высокий  $ZT=1.56$ . Повышение  $ZT$  авторы



связывают с особенной микроструктурой С-ИПС образцов и влиянием наноструктурированности. Теплопроводность материалов также измерялась методом лазерной вспышки.

В работах [97,98] изучались свойства С-ИПС  $p\text{-(Bi,Sb)}_2\text{Te}_3$  материалов, легированных  $\text{PbTe}$ , в зависимости от параметров процессов спиннингования, таких как скорость вращения барабана, избыточное давление и тип газа, температура расплава, расстояния между выпускным отверстием и барабаном, а также  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  материалов. В отличие от материала  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ , исследованного в работе [91], серьезного влияния параметров спиннингования на свойства материалов не было обнаружено. На дифрактограммах наблюдалось увеличение пиков (0 0 1) плоскостей, вне зависимости от скорости вращения барабана от 12 м/с до 32 м/с, что связывалось с преимущественной ориентацией кристаллитов в частицах. Отжиг материалов как  $n$ -, так и  $p$ -типа увеличивал свойства материала, за счет увеличения  $k$ -нта Зеебека и электропроводности. Легирование материала  $p$ -типа  $\text{PbTe}$  способствовало увеличению  $ZT$  за счет снижения теплопроводности. Исследование просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ) выявило, что материал является наноструктурированным с характерным размером около 10 нм.

## 1.6 Выводы к Главе 1

В ходе литературного анализа получены следующие результаты:

Проанализированы различные технологии получения и свойства получаемых термоэлектрических материалов, проведена систематизация технологий. Установлено, что параметры  $ZT$  объемных материалов, получаемых новыми технологиями, в среднем выше на единицы – десятки процентов, что является недостаточным для совершения рывка в области термоэлектричества. Наиболее применимыми технологиями в промышленном производстве являются порошковые методы компактирования и кристаллизации из расплава.

Наиболее эффективными и коммерческими востребованными низкотемпературными материалами остаются халькогениды висмута и сурьмы. Они могут быть использованы как для охлаждения, так и для преобразования низкопотенциального «бросового» тепла.

Установлено, что наиболее перспективной технологией изготовления низкотемпературных термоэлектриков является искровое плазменное спекание. Оно также успешно используется для спекания спиннингованных материалов, обладающих уникальной структурой.

Установлено, что в настоящее время в литературе недостаточно данных о наличии аморфной фазы в спиннингованных порошках, ориентации структуры спиннингованных частиц, направлении роста. Также недостаточно внимания уделяется влиянию режимов спекания на кристаллографическую ориентацию, анизотропию свойств материала, в связи с чем поставленная цель и задачи настоящей работы являются актуальными.

## ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛА

В работе был получен материал  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  p-типа проводимости методом спиннингования с последующим искровым плазменным спеканием (ИПС) и горячим вакуумным прессованием (ГВП). Технологическая схема получения материала для исследований состоит из следующих технологических процессов:

- синтез материала
- спиннигование материала
- спекание материала
- резка материала
- обработка материала

### 2.1 Синтез и спиннингование материала

Синтез материала осуществлялся прямым сплавлением чистых компонентов при температуре 750 °С в течение 4 часов в атмосфере аргона ~90 кПа. Атмосфера аргона способствует подавлению обеднения составов материалов летучими компонентами, в частности теллура. В качестве исходных материалов использовались: висмут марки Ви-00 ГОСТ 10928-75; сурьма Су-0 ГОСТ 1089-82; теллур Т-А1 ГОСТ 18428-81.

Полученный синтезированный материал механически измельчался и загружался в кварцевую ампулу установки спиннингования С-1. Установка спиннингования (рисунок 19) состоит из герметичной камеры, выполненной из нержавеющей стали, нагревателя, вращаемого медного барабана, блока питания и контроля установки, вакуумной системы и системы напуска аргона.



Рисунок 19 – Установка спиннингования С-1

Для получения спиннингованного материала с хорошей микроструктурой и свойствами необходимо выполнение ряда условий:

1. Объёмная скорость течения расплава, определяющаяся по формуле (2), должна быть постоянной в течение всего времени процесса.

$$\delta T = \pi r^2 V, \quad (2)$$

где  $r$  – радиус струи, м;

$V$  – скорость струи через выпускное отверстие на поверхность вращающегося барабана, м/с.

2. Течение струи расплава должно быть стабильным и защищено от воздействия внешних факторов.

3. Контактная поверхность барабана должна быть тщательно отполирована и иметь хороший контакт со струёй расплава.

Кроме этих условий необходимо оптимизировать следующие технологические параметры: диаметр выпускного отверстия, угол инъекции струи, избыточное давление, необходимое для выталкивания расплавленного материала из отверстия, скорость вращения поверхности барабана, расстояние между отверстием и контактной поверхностью барабана. Также, существенное влияние на качество получаемого материала оказывают перегрев расплава, форма

кривизны и шероховатость выпускного отверстия, материал охлаждающего барабана, эффективный температурный градиент. В настоящей работе использовались параметры, найденные оптимальными для материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы в источниках [91,92,29-33].

Для проведения спиннингования механически измельченный синтезированный материал загружался в кварцевую ампулу диаметром 20 мм (рисунок 20). После откачки воздуха до давлений  $10^{-3}$  Па, напускался аргон до давления 0,09 МПа. Нагрев материала осуществляется с помощью индукционного нагревателя мощностью 6 кВт при частоте 80 кГц до температуры 650 °С. После расплавления материала и приложения избыточного давления аргона 0,12 МПа, струя расплавленного материала через отверстие диаметром 0,3 мм подавалась на барабан, вращающийся с частотой 1200 об/мин, что соответствовало линейной скорости  $\sim 12,5$  м/с. Расстояние между выпускным отверстием и контактной поверхностью барабана составляло 0,15 мм. Полученный таким образом материал состоит из мелкодисперсных частиц в форме пластин с диаметром от единиц до сотен микрон и толщиной от единиц до десятков микрон (рисунок 21). Полученный материал просеивался через набор сит с размерами ячеек 40, 94, 315, изучался рентгенографическими методами и подвергался спеканию.



Рисунок 20 – Кварцевая ампула для спиннингования



Рисунок 21 – Внешний вид спиннингованных частиц  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

## 2.2 Искровое плазменное спекание

Процесс искрового плазменного спекания термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом спиннингования, (С-ИПС), освещен в литературе, известны основные технологические параметры и режимы получения эффективных материалов [29-35;91;92;97;98]. Известны диапазоны температур и времени спекания, находящиеся в пределах от 350 – 520 °C и 1 – 20 мин, соответственно, а также наиболее эффективный состав твердого раствора р-типа  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  с  $x=0.5\pm0.02$ .

В представленной работе использовалось получение материала методом ИПС выполнялось на установке Sinter Land Labox-650 (рисунок 22). Установка позволяет спекать материалы при давлении, соответствующей силе до 6 тон, и температурах до 2500 °C, при этом силы тока могут достигать 5000 А.



Рисунок 22 – Установка ИПС Sinter Land Labox-650

Для уменьшения времени процесса и сохранения чистоты экспериментов использовался режим спекания без предварительного холодного прессования материала. При спекании использовались спиннингованные порошки с размером частиц 40-315 мкм. Скорость нагрева составляла 100 К/мин. Давление к образцу в 50 МПа прикладывалось пропорционально увеличению температуры и снималось при выключении нагрева. Температуры спекания составляли 410 – 490 °С, время спекания, представляющее собой время выдержки при температуре спекания варьировалось в диапазоне от 1 до 10 мин. Температуры процесса контролировались по термопаре, установленной в середину пресс-формы. Типичные режимы спекания представлены на рисунке 23.



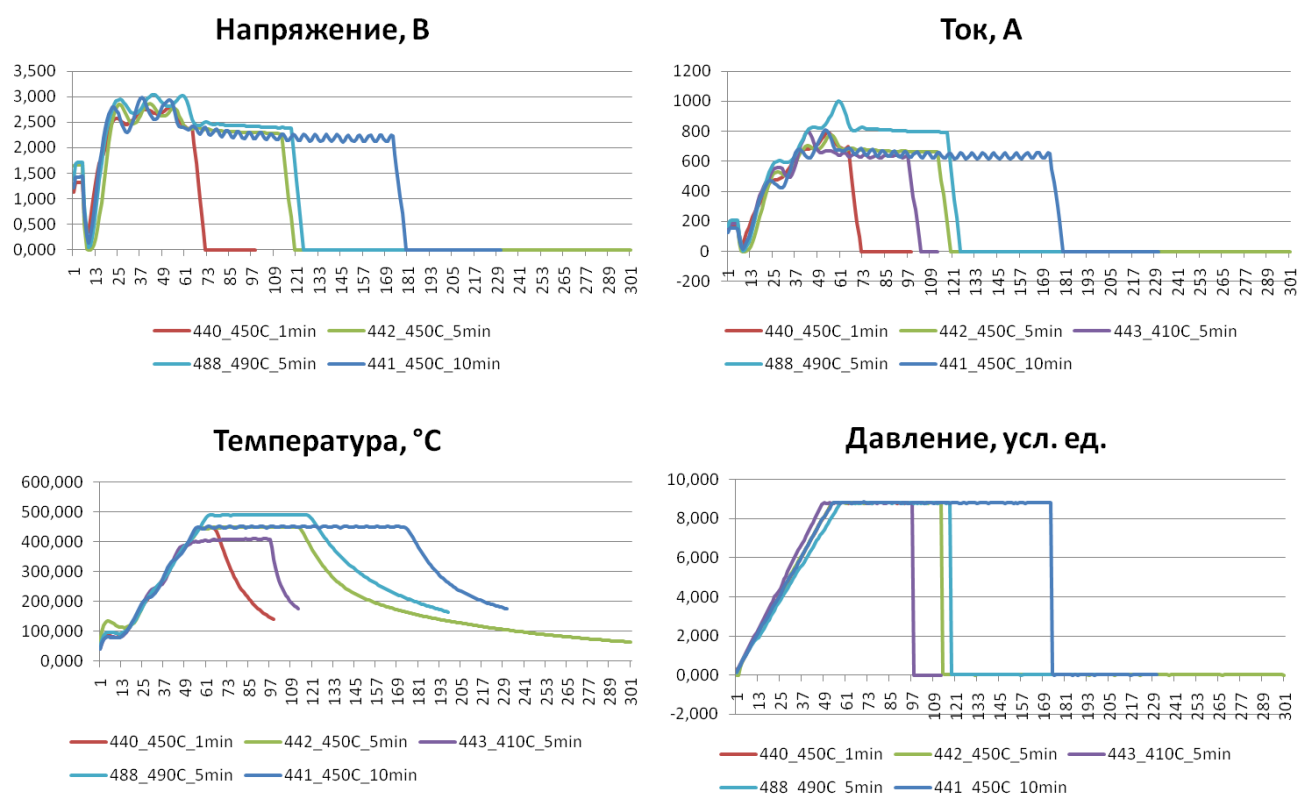


Рисунок 23 – Режимы ИПС спиннинговых материалов

Образцы спекались в пресс-форме с внутренним диаметром 15 мм. Отличительной особенностью режимов ИПС, используемых в этой работе, является получение спеченных образцов с большой высотой  $h > 7$  мм, что обеспечило измерение их свойств объемными методами, в частности четырехзондовым методом измерения электропроводности и стационарным методом измерения теплопроводности. Внешний вид спеченных образцов представлен на рисунке 24.





Рисунок 24 – Внешний вид объемных образцов, приготовленных методом С-ИПС

### **2.3 Горячее вакуумное прессование**

Для сравнения структурных параметров материалов, полученных методом ИПС, применялось также горячее вакуумное прессование (ГВП) спиннингованных порошков. Прессование проводилось на установке ВП-1, внешний вид и блок-схема которой представлена на рисунке 25.

Прессование спиннингованных порошков с размерами частиц 40-315 мкм проводилось при давлении 50 МПа также без осуществления предварительного холодного спекания. Температуры спекания устанавливались в диапазоне 410 – 490 °С, диапазон исследуемого времени спекания отличался от времени ИПС ввиду меньшей интенсивности спекания при ГВП и составил 5 – 20 мин. Нагрев осуществлялся со скоростью 10 К/мин. Типичный температурный режим процесса представлен на рисунке 26.

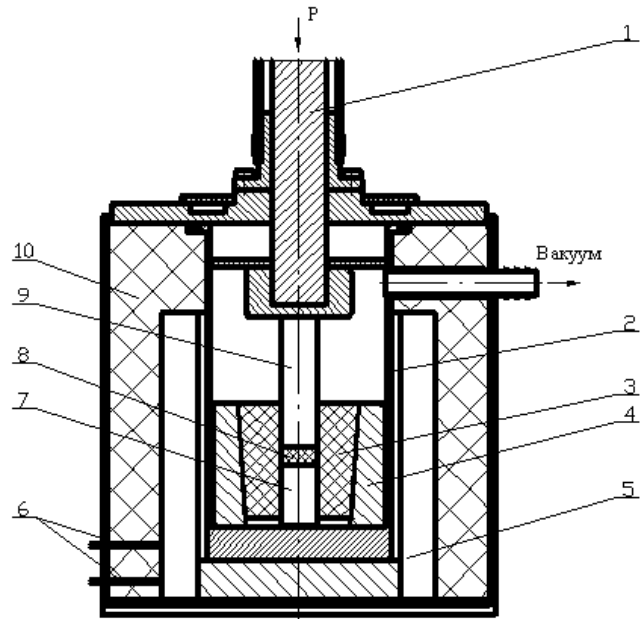


Рисунок 25 – Установка горячего вакуумного прессования ВП-1; 1 – шток; 2 – вакуумная камера; 3 – матрица; 4 – обойма; 5 – цилиндрический нагреватель; 6 – электрические выводы; 7 – нижний пуансон; 8 – порошок исходного материала; 9 – верхний пуансон; 10 – теплоизоляция

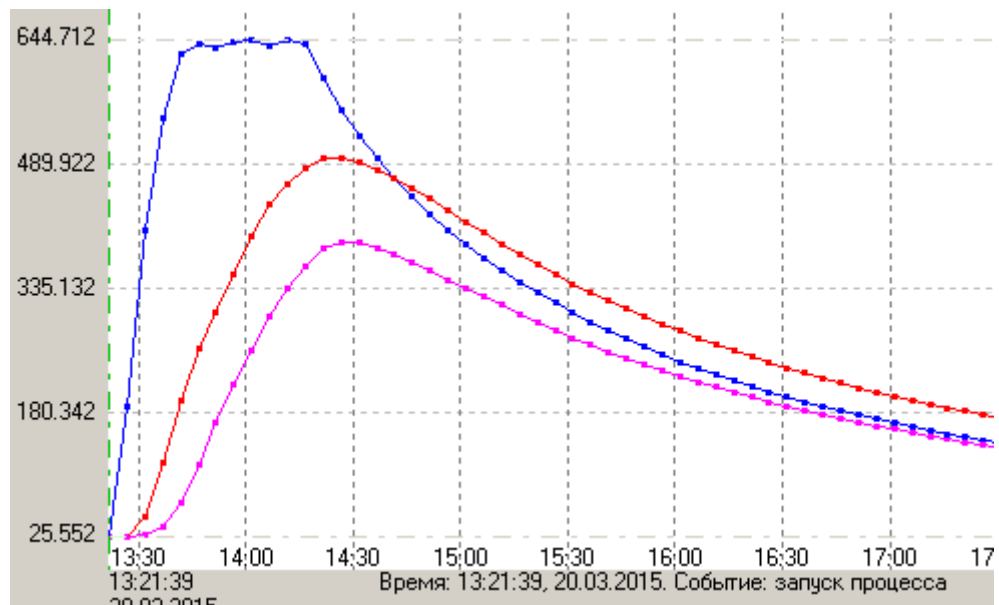


Рисунок 26 – Температуры нагревателя (синий), пресс-формы (красный) и охлаждаемого штока (сиреневый) во время одного из режимов ГВП

## 2.4 Обработка материала

Для проведения ряда исследований были необходимы различные виды обработки материалов, среди которых отжиг, резка, нанесение покрытий, шлифовка и полировка материала.

Отжиг материала проводился в вакууме при  $T = 320^{\circ}\text{C}$  в течение 12 ч.

Резка материала осуществлялась электроэрозионным методом в ванне с деионизованной водой. Станок высокоточной электроэрозионной резки с использованием молибденовой проволоки толщиной 60 мкм обеспечивал точность геометрических размеров не хуже  $\pm 0,01$  мм.

Полировка образцов для рентгенографических исследований проходила два этапа: механическая шлифовка и полирующее травление. Механическая шлифовка проводилась с использованием алмазных абразивов с последовательно уменьшающимся размером зерна. Полирующее травление проводилось в растворе  $\text{HBr}:\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  с массовой пропорцией чистых компонентов 2 к 1, соответственно, в течение 1 ч при комнатной температуре.

## 2.5 Исследования фазового и элементного состава

Исследования фазового состава проводились с помощью рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Рентгенофазовый анализ проводился по порошковым дифрактограммам спиннингованного и спеченного материала, снятых с использованием дифрактометра Bruker D8 diffractometer,  $\text{CuK}\alpha 1$ -излучения. Рентгенофазовый анализ материалов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  осложнен тем, что наиболее часто встречаемая вторая фаза, образующаяся в указанном твердом растворе – гексагональная фаза теллура. Тригональная фаза растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  ввиду низкой симметрии имеет множество отражений на рентгеновской дифрактограмме. Большинство отражений фазы теллура близки по значению угла  $2\theta$  с фазой раствора (рисунок

27), поэтому зачастую, если количество теллуровой фазы незначительно, ее идентификация затруднена или вовсе невозможна. В частности, в представленной работе методами рентгенофазового анализа не удалось уверенно выявить теллуровую фазу, так как все отражения на дифрактограммах соответствовали отражениям эталона основной фазы раствора.

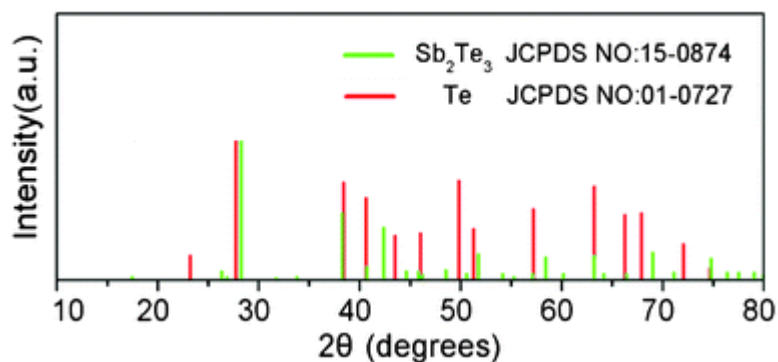


Рисунок 27 – Близкие по значению угла отражения  $2\theta$  эталонные дифрактограммы Te (красный) и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (зеленый)

Однако, оказалось возможным выявить фазу теллура и дать ее количественную оценку с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по следующей методике. ДСК проводилась на калориметре DSC Labsys evo Setaram, показанном на рисунке 28. Прибор состоит из нагревательного устройства, измерительной ячейки с системой термодатчиков и управляющего устройства.



Рисунок 28 – Калориметр DSC Labsys evo

Вывод показаний калориметра осуществлялся в виде кривых ДСК с использованием специального программного обеспечения, входящего в комплект оборудования. Образцы с массой 80-200 мг, определенной на аналитических весах с точностью до десятитысячных долей грамма, нагревали в закрытых графитовых тиглях в потоке аргона (99,999 %, очищенного от  $O_2$ ) со скоростью 5 К/мин. Максимальная температура нагрева составляла 700 °С. Использованные эталоны – Sn, Al, Ag. Полученные данные калибровались, и с использованием программного обеспечения к оборудованию определялись площади полученных эндотерм, как показано на рисунке 29.

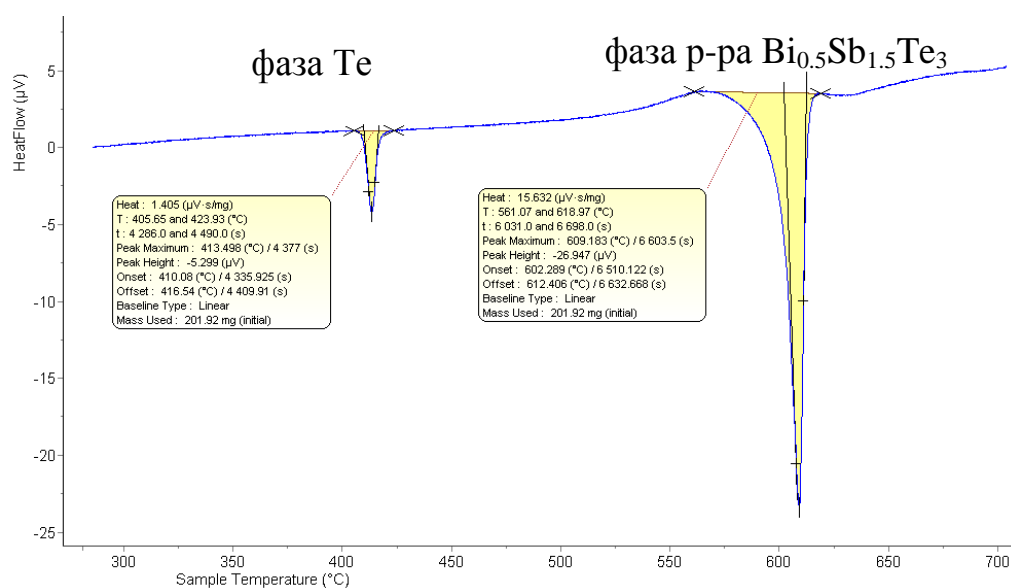


Рисунок 29 – Определение теплоты плавления фаз по площади эндотерм

Значения площадей в мкВ·с/мг пересчитывались в Дж с использованием калибровочных коэффициентов в соответствии со спецификацией к оборудованию и массой образцов. Полученные значения теплоты плавления фаз в Джоулях сравнивались с данными удельных энтальпий плавления, полученных из литературных источников. Значение удельной энтальпии плавления теллура была принята равной 17.376 кДж/моль [99]. Значения удельной энтальпии плавления  $Bi_2Te_3$  и  $Sb_2Te_3$  были взяты из источников [60], [61] и составили 108.3 и 19.674

кДж/моль соответственно. Так как  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  образуют между собой ряд непрерывных твердых растворов, удельная энтальпия плавления состава  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  была определена расчетным путем в линейном приближении как:  $\Delta H_{0\text{BiSbTe}} = 0.25 \cdot \Delta H_{0\text{Bi}_2\text{Te}_3} + 0.75 \cdot \Delta H_{0\text{Sb}_2\text{Te}_3}$ , что составило 41.83 кДж/моль. Далее мольное количество каждой фазы в образце рассчитывалось как  $v_i = \Delta H_i / \Delta H_{0i}$ , где  $\Delta H_i$  – теплота плавления  $i$ -ой фазы в образце, определенная по данным ДСК, Дж;  $\Delta H_{0i}$  – удельная энтальпия плавления  $i$ -ой фазы. По представленной методике определялись значения мольного и атомного количества теллуровой фазы и отслеживалось его изменение в процессе спекания. Оценка погрешности, полученная по различию массы образцов и массы, рассчитанной по мольному количеству фаз, не превышала 5%.

Исследования элементного состава проводили с помощью рентгеноспектрального анализа на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA LMN с катодом LaB6 и системой рентгеновского энергодисперсионного анализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy (рисунок 30). Объектами исследования являлись спиннингованные материалы до и после спекания, приготовленные в виде шлифов. Использовался режим отраженных электронов, траектория которых имеет прямолинейный характер. Число отраженных электронов зависит от атомного номера элементов вещества объекта. Чем больше атомный номер зондируемого вещества, тем больше электронов содержат атомы, тем интенсивнее обратное рассеяние быстрых электронов и тем светлее выглядят эти участки. Таким образом, при этом режиме работы микроскопа достигался максимальный фазовый контраст. Исследования состава проводились на образцах спиннингованных частиц до и после проведения ДСК.



Рисунок 30 – Электронный сканирующий микроскоп TESCAN VEGA LMH с катодом LaB6 и системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy

Приставка для проведения анализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy (включая INCA Energy 350) X-max 50 — система рентгеновского энергодисперсионного микроанализа с безазотным детектором X-max 50 Standard (кремний-дрейфовый детектирующий элемент активной площадью  $50 \text{ мм}^2$ ; разрешение на линии Mn K $\alpha$  — 127 эВ). Метод микрорентгеноспектрального анализа использует возбуждение характеристического рентгеновского излучения пучком электронов – «электронный зонд». Этот зонд может быть сфокусирован с помощью электронных линз, что позволяет анализировать состав микроучастков или элементов микроструктуры сплава. Глубина проникновения электронов в поверхность образца при напряжении 20 кВ составляет около (0,2-0,4) мкм. Качественный элементный состав микрообъемов определяется сравнением наблюдаемых и заложенных в анализатор длин волн характеристического излучения. Количественный анализ проводили на основе разностей интенсивности излучения наиболее сильной линии K– или L–серии характеристического излучения определяемого элемента.

## 2.6 Исследования структуры материала

Анализ размеров спиннингованных частиц и построение гистограмм выполнялось на лазерном гранулометре Microtrac S3500 с использованием программного обеспечения Microtrac FLEX 10.5.4.

Для анализа структуры исходных спиннингованных частиц использовалось микрорентгеновская дифрактометрия (МРД, micro-XRD), отличающаяся от обычных рентгеновских методов уменьшенным на порядок размером пятна, что позволяет изучать более мелкие структуры. В представленной работе использовался дифрактометр Rigaku D/MAX RAPID-S [100] с коллиматором с внутренним диаметром 50 мкм, что позволило в результате добиться размеров рентгеновского пятна диаметром ~300 мкм. Отдельные спиннингованные частицы с размерами 40-94 и 94-315 мкм наносились на поверхность двусторонней карбоновой липкой ленты таким образом, чтобы плоская поверхность частиц была параллельна плоскости съемки (рисунок 31). Геометрия съемки по Брэггу-Брентано,  $\text{Cu-K}\alpha 1$  излучение. Время экспозиции для спиннингованных частиц разных размеров варьировалось в пределах 5-10 мин.

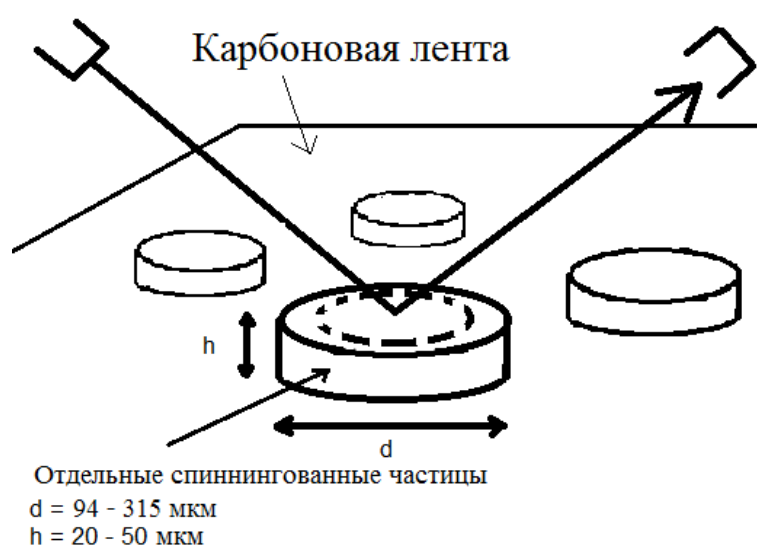


Рисунок 31 – Схема съемки микрорентгеновских дифрактограмм спиннингованных частиц



Порошковая рентгеновская дифрактометрия, а также дифрактометрия спеченных образцов проводилась с помощью дифрактометра Bruker D8 diffractometer,  $\text{CuK}\alpha 1$ -излучение, в двух плоскостях – перпендикулярной и параллельной оси прессования (плоскость съемки – торец и сечение образца соответственно). Такая съемка позволила оценить ориентацию структуры образцов и ее изменение в зависимости от технологических режимов спекания.

Ориентацию кристаллической структуры спиннингованных и спеченных образцов оценивали с помощью двух методов: вычислением фактора Лотгеринга (Lotgering factor) [101] и относительных полюсных плотностей.

Вычисление фактора Лотгеринга LF для произвольного кристаллографического направления  $(0\ 0\ l)$  проводилось по сумме интенсивностей кратных отражений  $(0\ 0\ l)$  и сумме интенсивностей всех отражений  $(h\ k\ l)$  на дифрактограмме по формулам:

$$LF = \frac{P - P_0}{1 - P_0}; \quad (3)$$

$$P = \frac{\sum I(0\ 0\ l)}{\sum I(h\ k\ l)}. \quad (4)$$

$$P_0 = \frac{\sum I_0(0\ 0\ l)}{\sum I_0(h\ k\ l)}; \quad (5)$$

Интенсивности без индекса соответствуют дифрактограммам исследуемых образцов, интенсивности с нулевым индексом – эталонной дифрактограмме разориентированного образца. В качестве эталона используется порошковая дифрактограмма материала  $\text{p-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  PDF 00-049-1713. Расчеты проводились по 14 пикам с максимальными интенсивностями.  $LF=1$  соответствует максимальному упорядочению структуры вдоль исследуемого направления, когда не наблюдается никаких других отражений на дифрактограмме,  $LF=0$  соответствует случайной ориентации структуры,  $LF<0$  соответствует уменьшению количества зерен, ориентированных вдоль исследуемого направления относительно случайной ориентации структуры.

Расчет полюсных плотностей проводился по следующей формуле [102]:

$$\Phi(h\ k\ l) = \frac{\frac{I(h\ k\ l)}{I_0(h\ k\ l)} \cdot n}{\sum_n \frac{I(h\ k\ l)}{I_0(h\ k\ l)}} \quad (6)$$

где  $\Phi(h\ k\ l)$  – относительная полюсная плотность произвольной плоскости  $(h\ k\ l)$ ,

$n$  – количество пиков, по которым ведется расчет,

$I(h\ k\ l)$ ,  $I_0(h\ k\ l)$  – интенсивность отражения плоскости  $(h\ k\ l)$  на исследуемой и эталонной дифрактограмме соответственно.

Полюсная плотность характеризует объемную долю зерен, ориентированных плоскостями  $(h\ k\ l)$  перпендикулярно исследуемому направлению относительно зерен с такой же ориентацией в разориентированном образце.  $\Phi(h\ k\ l)=1$  соответствует случайной ориентации зерен,  $\Phi(h\ k\ l)=0$  соответствует полному отсутствию зерен с плоскостями  $(h\ k\ l)$ , ориентированных перпендикулярно исследуемому направлению,  $\Phi(h\ k\ l)=2$  означает что зерен, ориентированных плоскостями  $(h\ k\ l)$  перпендикулярно исследованному направлению в два раза больше, чем при случайной ориентации.

К-нты ориентации кристаллографических плоскостей  $K_{or}$  рассчитывались как

$$K_{or} = \frac{\Phi_{per}(h\ k\ l)}{\Phi_{par}(h\ k\ l)} \quad (7)$$

где  $\Phi(h\ k\ l)_{per}$  – полюсные плотности отражений плоскостей перпендикулярных оси прессования (с торца образцов)

$\Phi(h\ k\ l)_{par}$  – полюсные плотности отражений плоскостей параллельных оси прессования (с сечения образцов).

Области когерентного рассеяния (ОКР) определялись следующим образом. Известно соотношение ОКР и полуширины пика, согласно формуле Шерера [103]:

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta}, \quad (8)$$

где  $D$  – средний размер ОКР кристаллитов, нм

$\lambda$  – длина волны использованного излучения,  $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 0,154051$  нм

$B$  – ширина пика на половине высоты, рад

$\theta$  – дифракционный угол, рад

$K$  – константа Шерера, зависящая от формы кристаллитов и иных факторов, принимается равной 1.

В свою очередь вклад в ширину пиков на дифрактограммах оказывают также микроструктурные искажения и механические напряжения. Известно, что вклад в ширину пиков, обуславливаемый размерами ОКР пропорционален  $1/\cos\theta$ , а вклад, обуславливаемый напряжениями решетки пропорционален  $\tan\theta$  [104]. Так как вклады имеют различную зависимость от угла отражения, их можно разделить методом Вильямсона-Холла [105]. Для исследуемых дифрактограмм строились зависимости  $B\cos(\theta)$  от  $4\sin(\theta)$  и осуществлялась их линейная аппроксимация. Наклон прямой в этих координатах обуславливается механическими напряжениями, а вклад размеров ОКР постоянен с изменением  $4\sin(\theta)$  (рисунок 32). По пересечению аппроксимирующей прямой с осью  $Y$  устанавливалась величина  $B$ , и затем определялся размер ОКР по формуле (8).

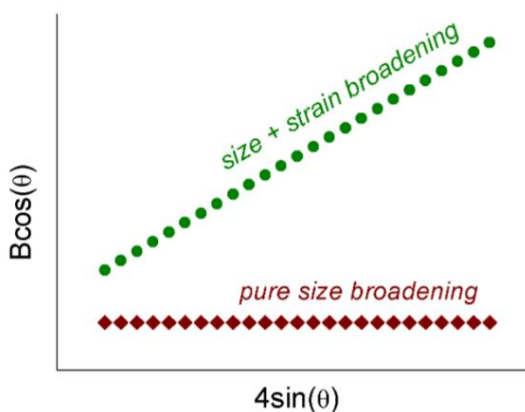


Рисунок 32 – Разделение вкладов в уширение пиков по методу Вильямсона-Холла

ОКР спиннингованного материала были определены для частиц с размерами 40-94 мкм и 94-315 мкм по их микрорентгеновским дифрактограммам.

Параметры решетки и координаты атомов в элементарной ячейке определялись методом Ритвельда [106], представляющим собой полнопрофильный анализ, выполняемый автоматически с помощью компьютерного обеспечения. В представленной работе использовалась программа Match!2 (Crystal Impact) [107].

Оценку морфологии поверхности и форму спиннингованных частиц проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) FEI Phenom и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6480LV. Оценку морфологии поверхности, формы и размеров зерен спеченных образцов проводили на СЭМ JEOL JSM-6480LV. Т.к. материал легко скалывается по плоскостям спайности, топография четко отражает структуру зерен в материале. Размеры зерен определялись с помощью программного обеспечения Gwyddion [108].

## **2.7 Исследования физических и термоэлектрических свойств**

Плотности образцов измерялись гидростатическим взвешиванием. Относительная погрешность измерения при этом не превышала 0,2%.

Термоэлектрические свойства материалов определялись отдельным измерением  $\kappa$ -нта Зеебека, электропроводности и теплопроводности. Для этого вырезались образцы с размерами 5x5x7 мм таким образом, чтобы направление наиболее длинной стороны соответствовало исследуемому направлению термоэлектрических свойств. На полученных образцах определялись коэффициент Зеебека ( $\alpha$ ) по термо-ЭДС и перепаду температур, электропроводность ( $\sigma$ ) четырехзондовым методом и теплопроводность ( $\kappa$ )

сравнительным методом в стационарном тепловом режиме. Решеточную составляющую теплопроводности определяли как:

$$k_p = k - k_{эл}, \quad (9)$$

$$k_{эл} = A\sigma T. \quad (10)$$

где  $A$  – число Лоренца, связывающее электронную составляющую теплопроводности и электропроводность,

$T$  – температура материала.

Параметр термоэлектрической эффективности материалов  $ZT$  рассчитывали по формуле (1). Указанные параметры материала измеряли в диапазоне температур 100 – 700 К.

## ГЛАВА 3 ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СПИННИНГОВАННОГО $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

### 3.1 Внешний вид, морфология спиннингованных частиц

После проведения процесса получения  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  методом спиннингования полученные частицы просеивались набором сит с ячейками 40, 94, 315 мкм. С помощью лазерного гранулометра определялись средние размеры зерен. Гистограмма распределения частиц, просеянных ситом с наиболее мелкой ячейкой 40 мкм, представлена на рисунке 33. Результаты измерений размеров представлены в таблице 5. По результатам измерений видно, что сегрегация частиц по размерам проведена успешно, средние размеры достаточно достоверно отображают диапазон просева частиц.

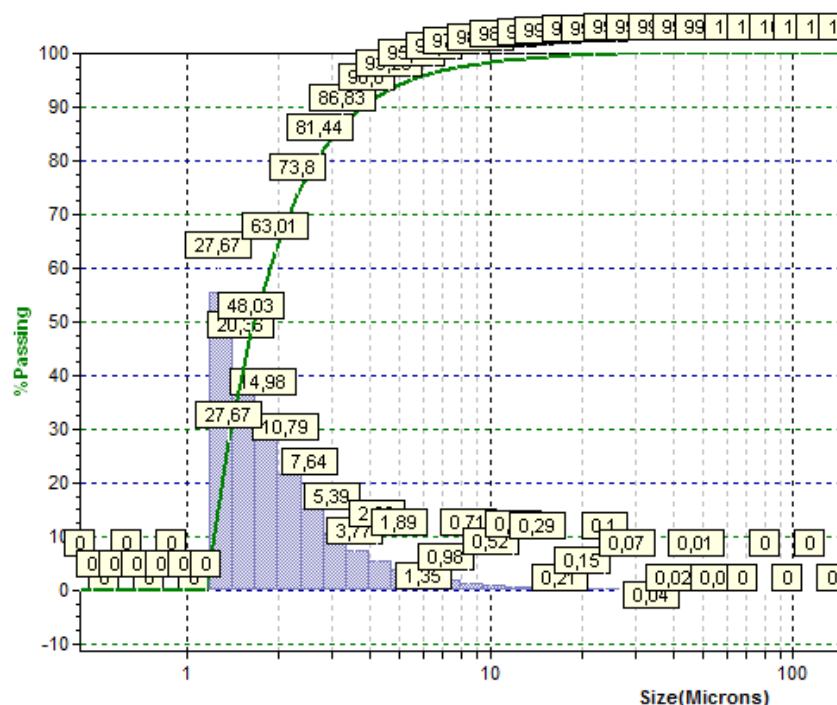


Рисунок 33 – Распределение частиц по размерам для частиц, просеянных ситом меньше 40 мкм

Таблица 5 – Средние размеры спиннингованных частиц  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 

Размеры ячеек сита, мкм	Средний размер частиц		
	По объему, MV; мкм	По поверхности, MA; мкм	По количеству, MN
40	31,44	14,54	2,343
94	76,46	58,74	49,13
315	213,32	148,9	114,3

Изображения частиц, полученные РЭМ и СЭМ, представлены на рисунке 34, 35 соответственно. Установлено, что большинство частиц имеет толщину от единиц до десятков микрометров. Плоские стороны частиц параллельны охлаждаемой плоскости барабана, их поверхности могут быть полностью заполнены материалом (рисунок 34г, 35в) или иметь промежутки между кристаллитами (рисунок 34в, 35г). Такое различие в виде поверхностей одних и тех же частиц объясняется особенностью кристаллизации материалов в процессе спиннингования. При попадании на охлаждаемый барабан расплав кристаллизуется в каждой точке поверхности соприкосновения, образуя сплошную, полностью заполненную материалом поверхность. Далее за счет высоких скоростей кристаллизации и свойственной халькогенидам висмута и сурьмы анизотропии роста материал кристаллизуется по преимущественным кристаллографическим направлениям, в результате чего на поверхности наблюдаются субмикронные кристаллиты в виде пластин или многоугольников с промежутками между ними. Эти два типа поверхности называются далее как контактная поверхность и свободная поверхность соответственно.

Изображения, снятые в направлении сечения частиц (рисунок 34г-е, 35б) свидетельствуют о том, что частицы состоят из кристаллитов в форме пластин или многогранников, толщина которых составляет от десятков нанометров до единиц микрометров. Частицы имеют слоистую структуру, подобную столбчатой, с плоскостями спайности, перпендикулярными плоской стороне частиц. Это

отличает спиннингованные частицы от кристаллизованного материала, в котором плоскости спайности расположены параллельно плоским сторонам кристаллов и направлению роста  $(1\ 1\ 0)$ . Таким образом, можно предположить, что материал, полученный методом спиннингования имеет частичную ориентацию вдоль направления  $(1\ 1\ 0)$  перпендикулярно плоской стороне частиц, что потенциально может быть причиной улучшения электрофизических параметров спеченных материалов вдоль оси прессования.



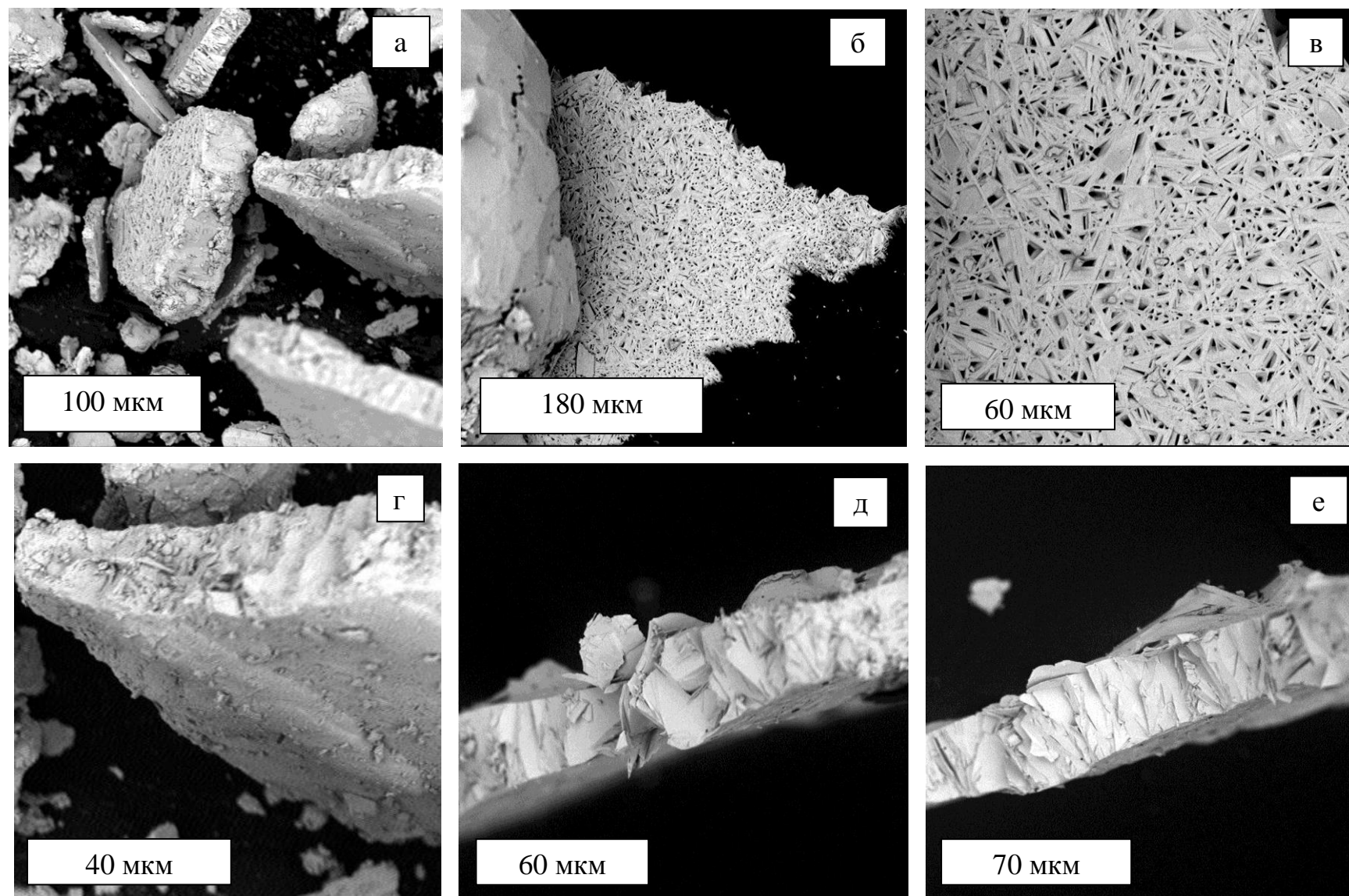


Рисунок 34 – РЭМ-изображения спиннингованных частиц  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

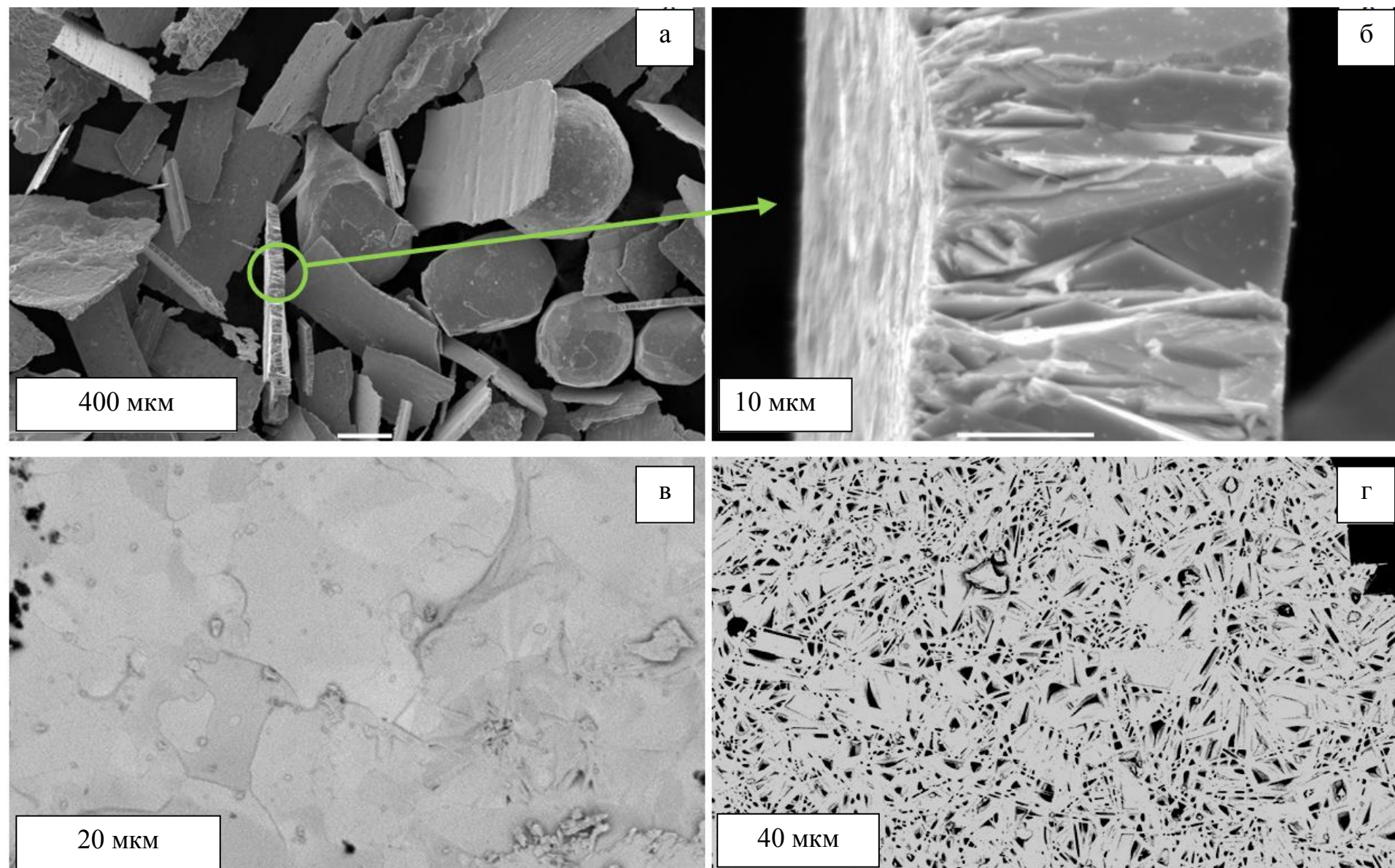


Рисунок 35 – СЭМ-изображения спинингованных частиц  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

### 3.2 Фазовый и элементный состав

Термограммы спиннингованного материала  $p\text{-Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  с размерами частиц 40-94 мкм и 94-315 мкм, полученные в результате ДСК, представлены на рисунке 36. Также на рисунке показана термограмма эталонного кристаллизованного материала того же состава. По результатам ДСК установлено, что в исследованном спиннингованном материале присутствует неравновесная фаза теллура (пик при  $\sim 415^\circ\text{C}$ ). Ее появление связывается со сверхбольшим перепадом температур, обусловленным условиями спиннингования, и переохлаждением расплава. О неравновесности теллуровой фазы свидетельствуют следующие факты. Во-первых, ее количество довольно значительно, такое количество теллура в равновесных условиях могло бы образоваться только при существенном отклонении состава в сторону увеличения содержания теллура ( $x_{\text{Te}}=61,7\%$  ат.). Однако такого отклонения состава не было найдено ни в одной из областей частиц, подвергавшейся энергодисперсионному анализу (рисунок 37), как не было найдено и отдельно локализованной чистой фазы теллура. По результатам энергодисперсионного анализа средний элементный состав спиннингованных частиц составил  $x_{\text{Bi}}=9,75\%$  ат.,  $x_{\text{Sb}}=30,01\%$  ат.,  $x_{\text{Te}}=60,24\%$  ат., что соответствует составу  $\text{Bi}_{0,49}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{3,01}$ , близкому к заданному. В литературе также есть данные о том, что неравновесная линия солидуса в фазовой диаграмме  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  может отличаться от равновесной и зависеть от условий кристаллизации, в результате чего может наблюдаться выделение теллура [109]. Во-вторых, как будет показано в главе 4, температурное воздействие на материал при спекании успешно устраняет теллуровую фазу благодаря активно проходящим процессам рекристаллизации и диффузии.

О присутствии именно теллуровой фазы в спиннингованных частицах, а не какой-либо другой, свидетельствуют данные энергодисперсионного анализа образцов спиннингованного материала после проведения ДСК. Во время ДСК

материал расплавляется, затем кристаллизуется повторно, но уже при значительно меньшем перепаде температур (5 К/мин), при котором теллуровая фаза локализуется в микромасштабах вследствие влияния к-нта распределения меньшего единицы. Теллуровую фазу можно наблюдать на изображениях СЭМ и дать оценку ее состава. На изображениях, показанных на рисунке 38, теллуровая фаза выявляется в виде более темных областей по сравнению с основным раствором. Она состоит практически из чистого теллура с небольшим включением висмута и сурьмы, содержание которых может варьироваться, чем также объясняется незначительное отклонение температуры ее плавления по сравнению с расчетной температурой эвтектики для раствора  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ , равной 420 °С. Стоит отметить, что при выделении теллуровой фазы состав основной фазы раствора обедняется теллуром ( $x_{\text{Te}} < 60\%$  ат.), что может отразиться на электрофизических свойствах материала. Средний состав материала после проведения ДСК приблизительно равен составу до проведения ДСК.

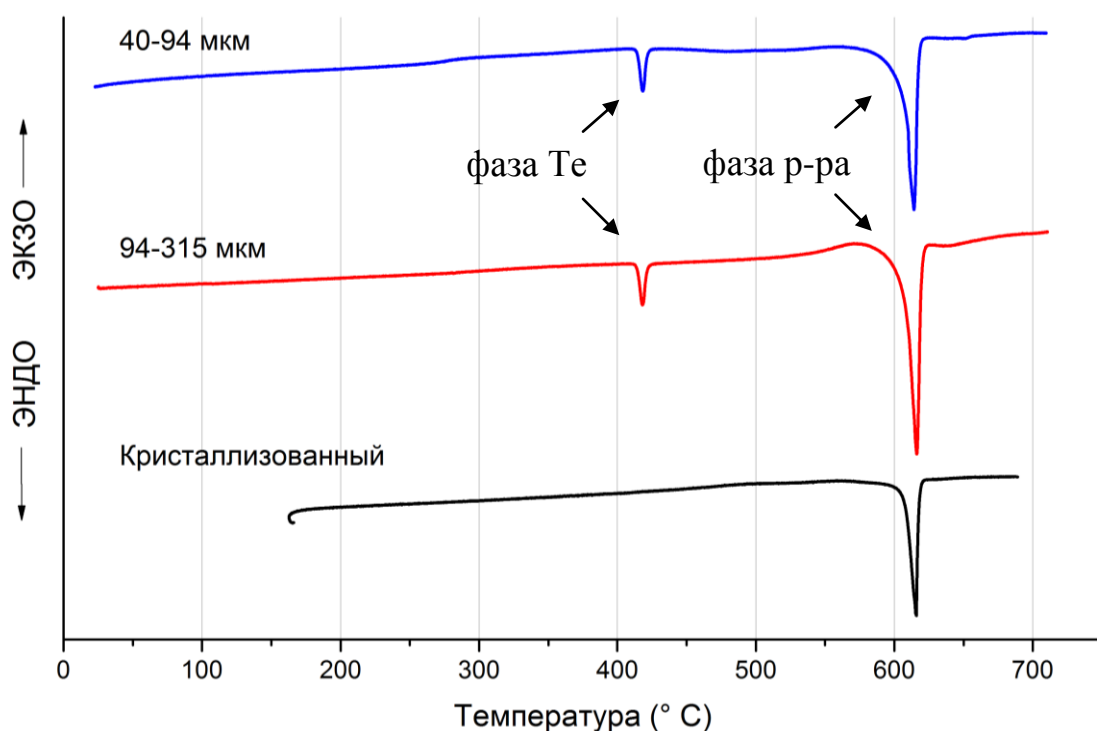


Рисунок 36 – Кривые ДСК спиннингованных частиц  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  различных размеров и кристаллизованного материала того же состава



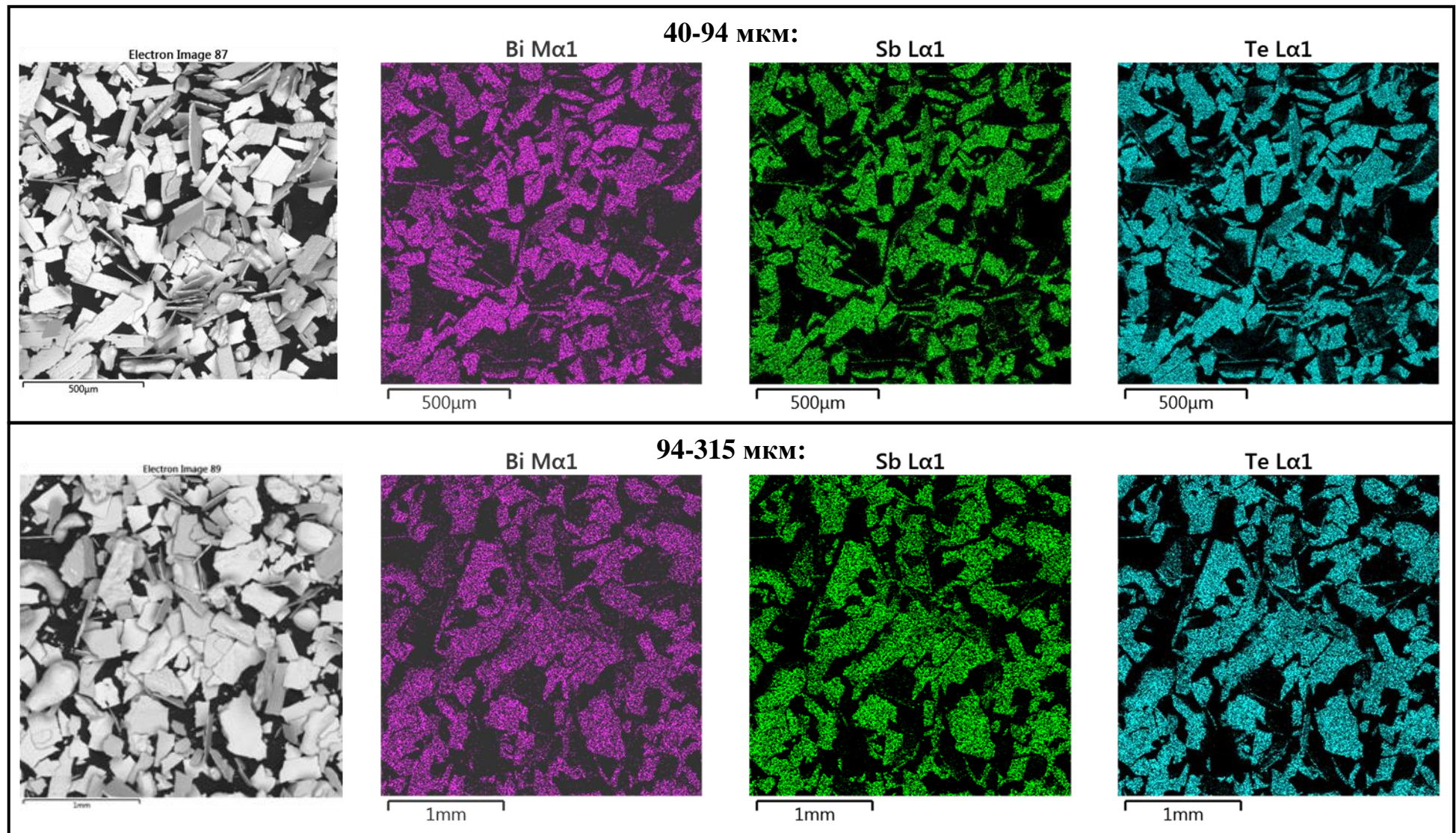


Рисунок 37 – СЭМ-изображения и энергодисперсионный анализ спиннингованных частиц различных размеров



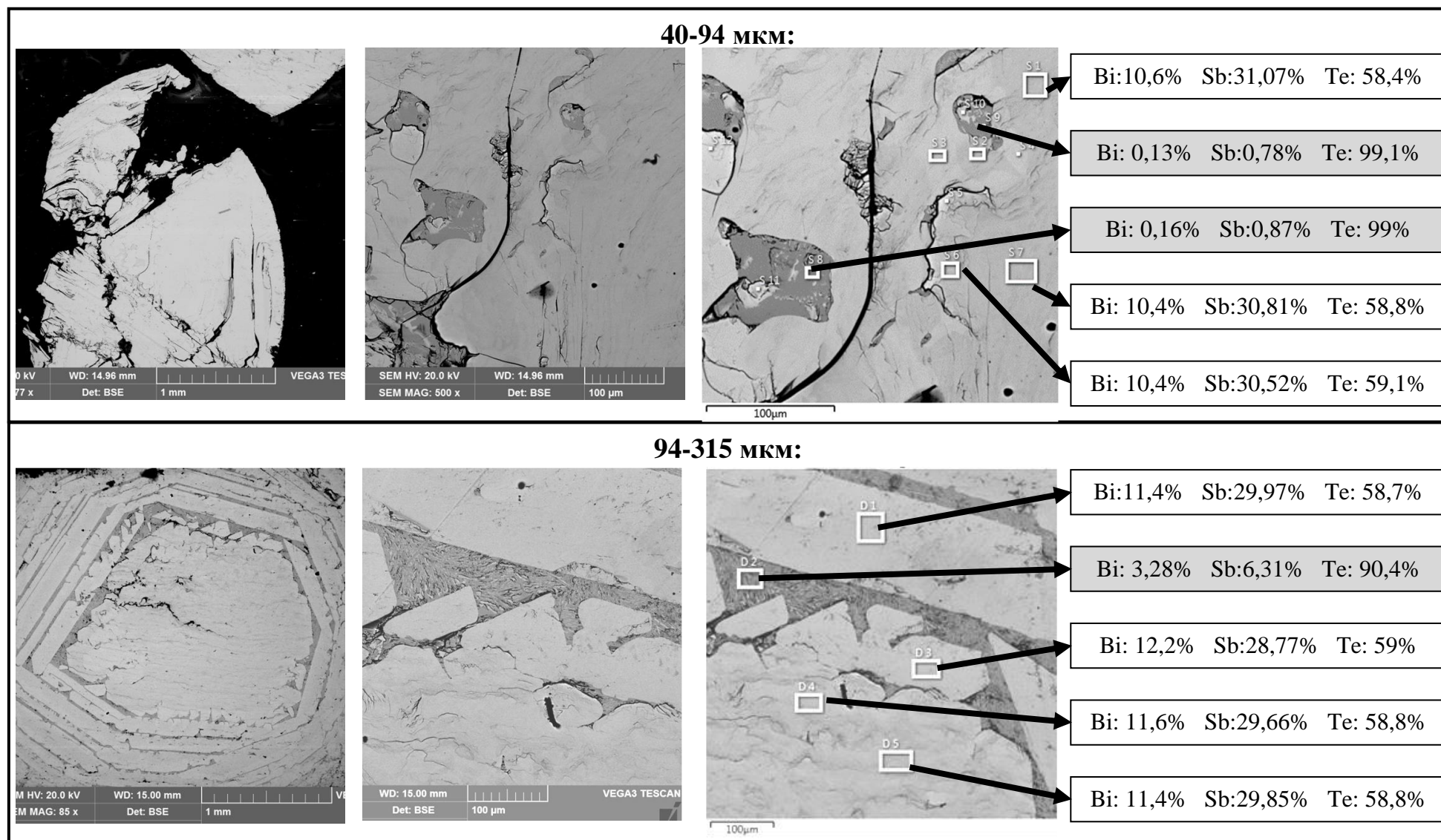


Рисунок 38 – СЭМ-изображения и анализ фаз спиннингованных частиц различных размеров после проведения ДСК

Известно, что при нагреве аморфных материалов во время ДСК/ДТА выявляется температура стеклования  $T_g$ , при которой материал размягчается и приобретает состояние переохлажденной вязкой жидкости [110, 111]. При этом, начиная с температуры стеклования  $T_g$  (точка А на рисунке 39а) постепенно изменяется теплоемкость при постоянном давлении  $c_p$  материала до достижения значения теплоемкости переохлажденной жидкости (точка С на рисунке 39а). Изменение в теплоемкости материала отражается на тепловом потоке, проходящем через материал, фиксируемом во время ДСК (рисунок 39б). Температура стеклования  $T_g$  является четким индикатором наличия аморфной фазы в материале. Во время многократных исследований спиннингованных частиц методами ДСК не было установлено повторяющегося поведения кривых ДСК, характерному для  $T_g$ , таким образом следует предположить, что если аморфный материал присутствует, то его содержание достаточно мало. Верхний предел содержания аморфного материала приблизительно оценивается как 5% по результатам оценки чувствительности датчиков ДСК.

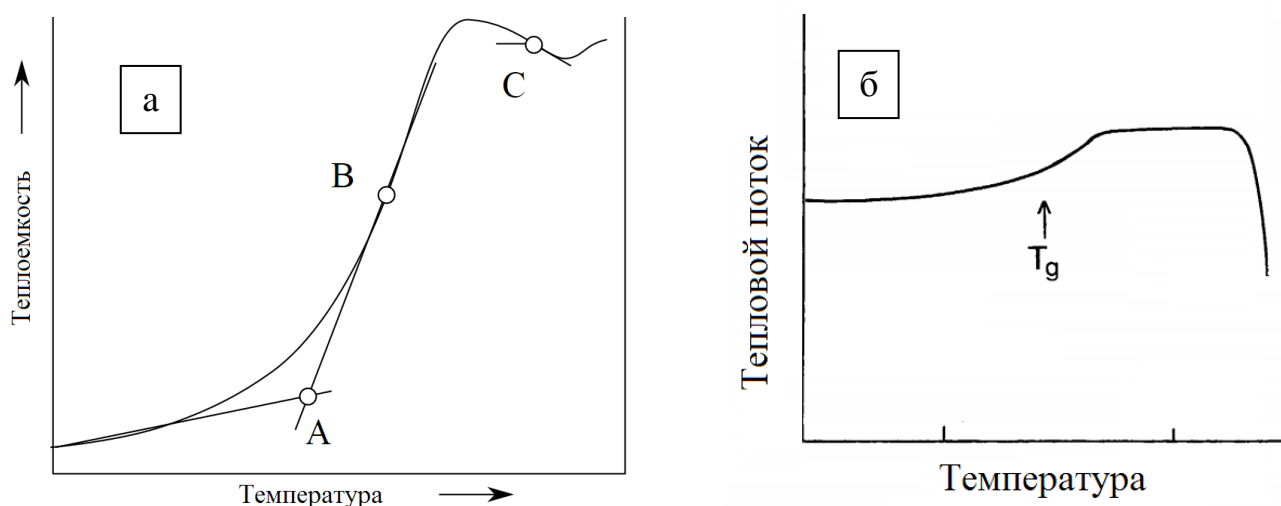


Рисунок 39 – Изменение теплоемкости (а) и теплового потока (б) аморфного материала при температуре стеклования  $T_g$

Результаты оценки содержания теллуровой фазы в спиннингованных частицах по площадям эндотерм на кривых ДСК (рисунок 36) представлены в таблице 6. Значения для частиц разных размеров отличаются несущественно. В среднем содержание второй фазы оценивается как не более 9 атомов фазы теллура на 200 атомов раствора.

Таблица 6 – Содержание теллуровой фазы в спиннингованных частицах

Размеры частиц	Мольная доля, $v_{Te}$	Атомная доля, $\omega_{Te}$
40-94 мкм	0,1897	0,0447
94-315 мкм	0,1786	0,0417
Среднее значение	0,1841	0,0432

Таким образом, установлено, что при спиннинговании материала состава  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$  вследствие большого перепада температур образуется неравновесная теллуровая фаза в количестве до 4,5 % ат. Так как отдельно локализованной фазы теллура в спиннингованных частицах в ходе энергодисперсионного анализа не было выявлено, предполагается, что теллур кристаллизуется в виде субмикронных кристаллитов в форме пластин аналогично фазе раствора (рисунок 34в, 35г), при этом большое количество мелких кристаллитов теллура и раствора сосуществуют в частице в непосредственной близости, затрудняя их выявление раздельно друг от друга. Фаза раствора обеднена теллуrom, при этом средний элементарный состав частиц не отклоняется в значительной степени от заданного  $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ .

### 3.3 Структура спиннингованных частиц

Рентгеновские порошковые дифрактограммы спиннингованного материала с разными размерами частиц представлены на рисунке 40. Набор основных отражений по углу  $2\theta$  соответствует отражениям эталонного кристаллизованного



материала  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , что свидетельствует об идентичности фазы и кристаллической структуры. Небольшое несоответствие пиков по интенсивностям с эталонным  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , особенно в порошках с более крупной фракцией, связано с частичной текстуризацией порошков при укладке, вследствие их плоской формы. В частности повышены пики в районе  $42^\circ$ , соответствующие отражению (1 1 0), что также косвенно дает основания полагать о частичной ориентации спиннингованных частиц вдоль направления (1 1 0). Для количественной оценки ориентации структуры, необходимо было снять рентгеновские дифрактограммы с отдельных частиц.

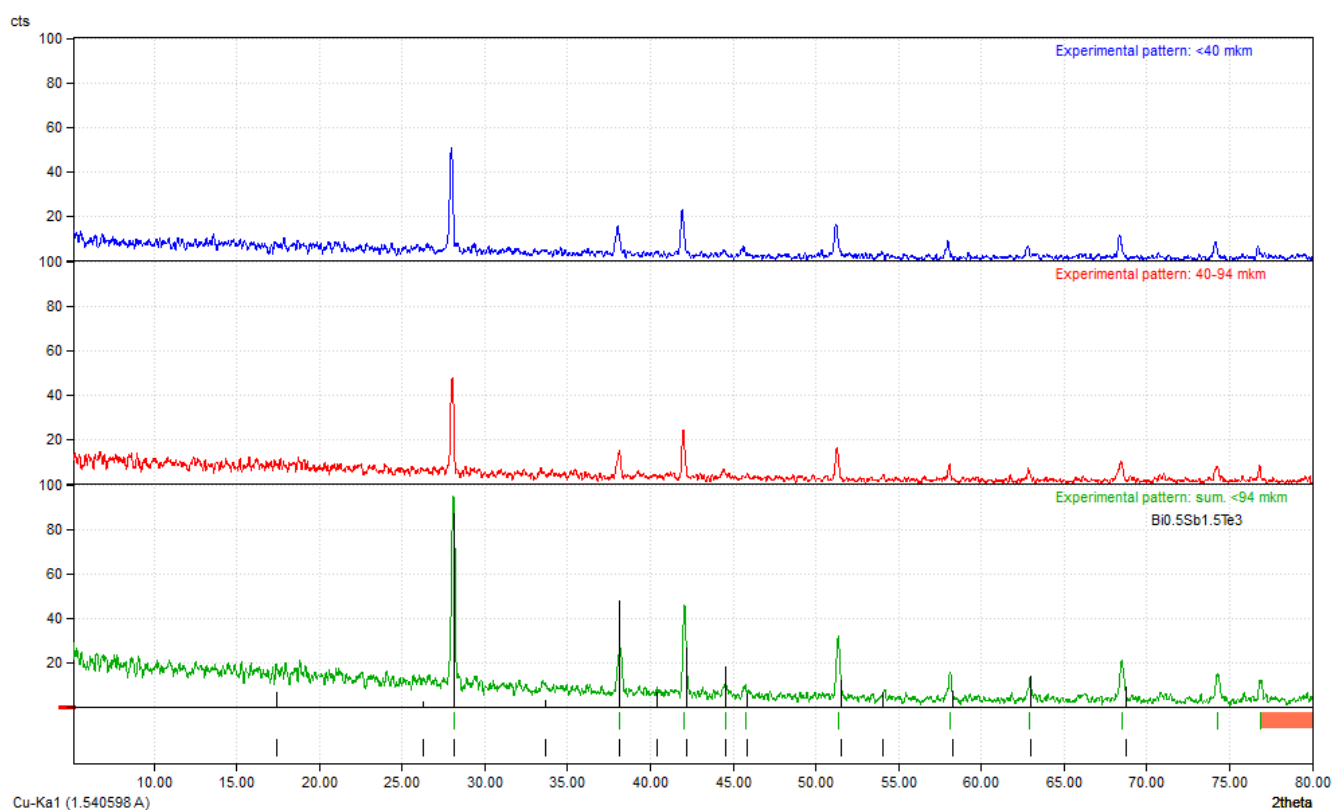


Рисунок 40 — Рентгеновские порошковые дифрактограммы спиннингованного  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  разных размеров

Идентичность кристаллической структуры означает, что пластины-кристаллиты, из которых состоит спиннингованная частица, представляют собой набор чередующихся монослоев атомов —  $\text{Te}^{(1)} - \text{Bi,Sb} - \text{Te}^{(2)} - \text{Bi,Sb} - \text{Te}^{(1)} -$  ,

аналогично кристаллизованному материалу [36], расслоения по плоскостям спайности также преимущественно происходят между соседними слоями атомов  $\text{Te}^{(1)}$  ввиду наименьшей энергии связи. Таким образом, можно сделать вывод, что структура спиннингованных частиц отличается от структуры кристаллизованного материала ориентацией кристаллографических плоскостей, морфологией поверхности и размерностью и формой кристаллитов.

Параметры ячейки спиннингованных частиц  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  были определены методом Ритвельда и составили:  $a = 0,4284$  нм,  $c = 3,052$  нм, что согласуется с литературными данными.

Микрорентгеновская дифрактометрия (МРД) проводилась на отдельных частицах с размерами 40-94 и 94-315 мкм. Типичные микрорентгеновские дифрактограммы частиц с размерами 40-94 мкм представлены на рисунке 41. На рисунке в левой части представлены дифрактограммы с контактной поверхности частиц, в правой – со свободной поверхности. На врезках показаны оптические изображения (шкала не в масштабе), полученные при съемке соответствующих дифрактограмм. На рисунке 42 представлена усредненная дифрактограмма по всем исследованным частицам с размерами 40-94 мкм.

В результате исследования было установлено, что все спиннингованные частицы, независимо от размеров и типа поверхности (контактная и свободная, рисунок 35в,г соответственно) имеют поликристаллическую структуру. Кристаллографическая ориентация частиц близка к случайной, однако четко выявляются повышенные интенсивности следующих отражений:  $(1\ 1\ 0)$ ,  $(2\ 0\ 5)$ ,  $(1\ 2\ 5)$  и полное отсутствие кратных отражений  $(0\ 0\ 1)$ . Аморфное гало, в различной степени выраженное на дифрактограммах в области углов  $2\theta < 25^\circ$ , связано с аморфной карбоновой лентой, используемой во время эксперимента, т.к. достигнутый минимальный диаметр рентгеновского пятна был все же больше диаметра частиц.

Типичные микрорентгеновские дифрактограммы частиц с размерами 94-315 мкм представлены на рисунке 43. На рисунке в левой части представлены

дифрактограммы с контактной поверхности частиц, в правой – со свободной поверхности. На врезках показаны оптические изображения (шкала не в масштабе), полученные при съемке соответствующих дифрактограмм. На рисунке 44 представлена усредненная дифрактограмма по всем исследованным частицам с размерами 94-315 мкм.

В отличие от частиц с размерами 40-94 мкм, в частицах с размерами 94-315 мкм присутствуют отражения (0 0 15), что свидетельствует о том, что в больших спиннингованных частицах направление движения фронта кристаллизации может поворачиваться на угол до 90 градусов относительно нормали к контактной поверхности охлаждаемого барабана. Также у частиц с размерами 40-94 мкм интенсивность пика (1 1 0) выше, что свидетельствует о более благоприятной кристаллографической ориентации структуры. На дифрактограммах частиц с большими размерами наблюдается существенно более низкий уровень аморфного гало, т.к. рентгеновский пучок практически полностью отражается от исследуемого материала и не попадает на карбоновую ленту.

По результатам исследований не было выявлено существенной разницы в направлениях преимущественной кристаллографической ориентации кристаллитов в частицах с разным типом поверхности (контактной или свободной). Это может объясняться двумя причинами. Первая состоит в том, что при попадании расплава на поверхность барабана, материал начинает кристаллизоваться во всех точках поверхности, но кристаллизуется не по случайным направлениям, а по нескольким преимущественным ориентациям. Направления преимущественной ориентации не меняются с течением процесса кристаллизации и по толщине частицы, однако меняется объем кристаллизуемого материала. Вторая причина связана с тем, что рентгеновский пучок имеет глубину проникновения, которая для различных материалов в зависимости от угла падения может варьироваться в диапазоне от единиц нанометров до десятков микрометров [112-114], что влечет за собой усреднение распределения ориентаций кристаллографической структуры зерен.

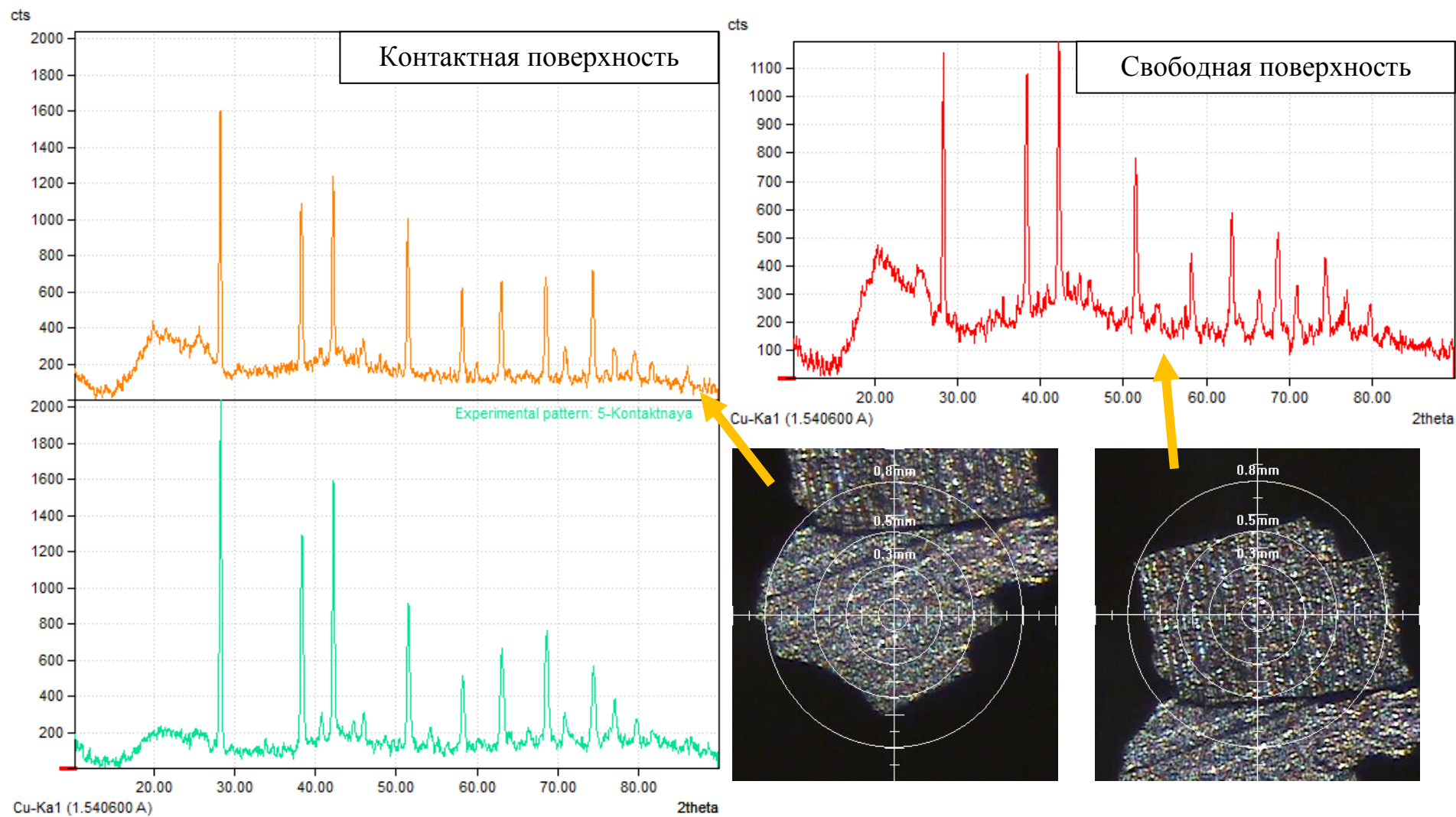


Рисунок 41 – Микрорентгеновские дифрактограммы отдельных частиц с размерами 40-94 мкм

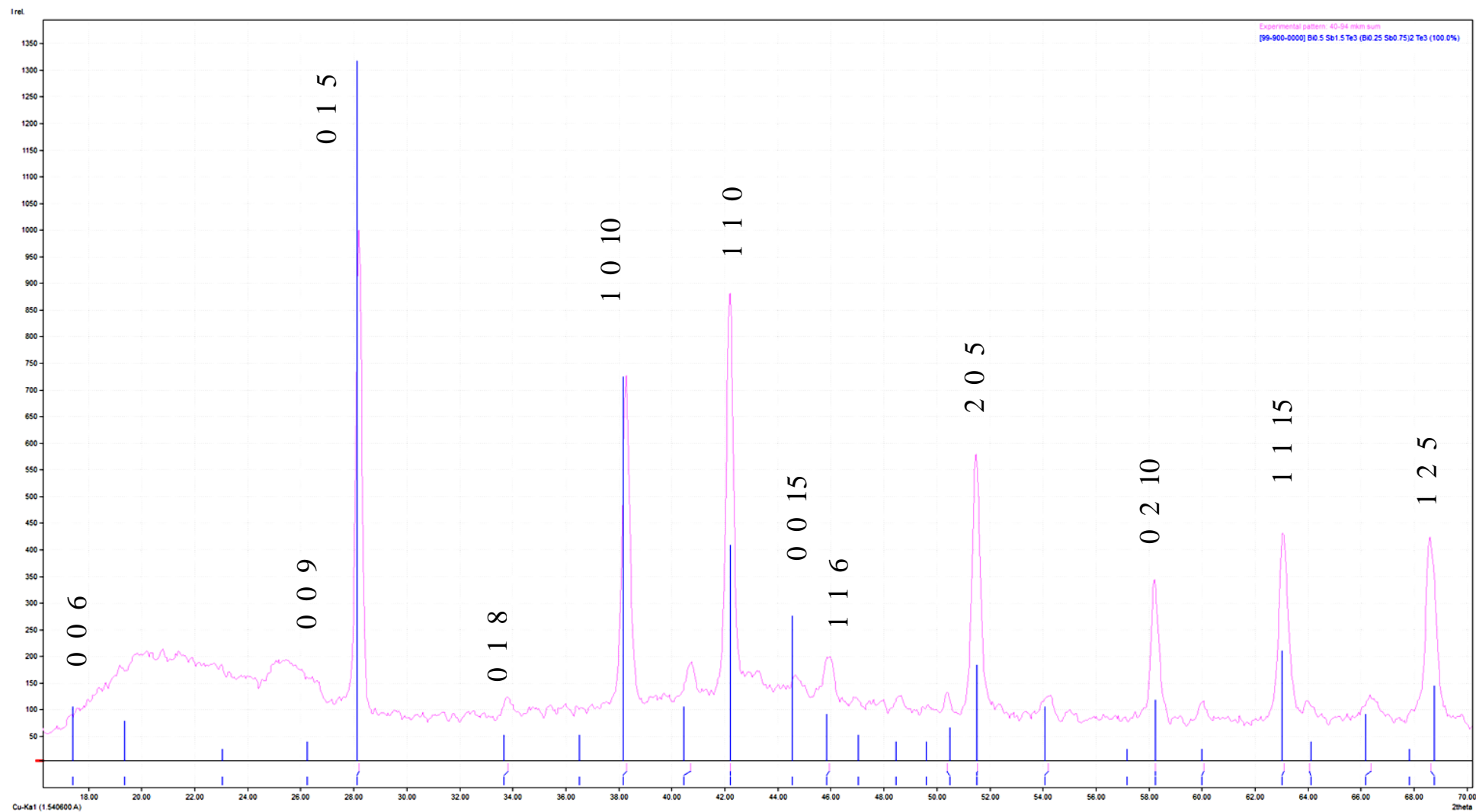


Рисунок 42 – Усредненная микрорентгеновская дифрактограмма частиц с размерами 40-94 мкм

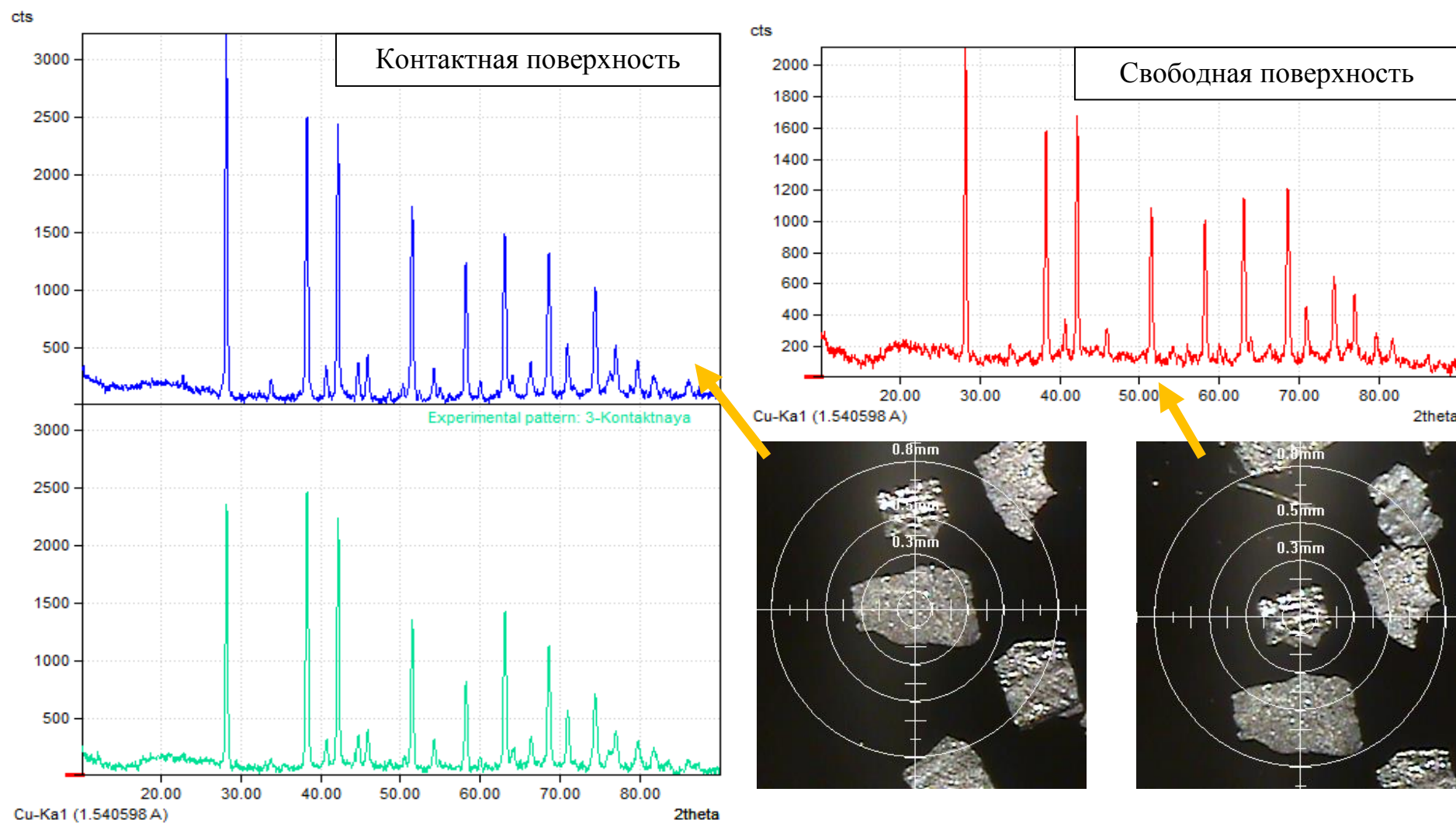


Рисунок 43 – Микрорентгеновские дифрактограммы отдельных частиц с размерами 94-315 мкм

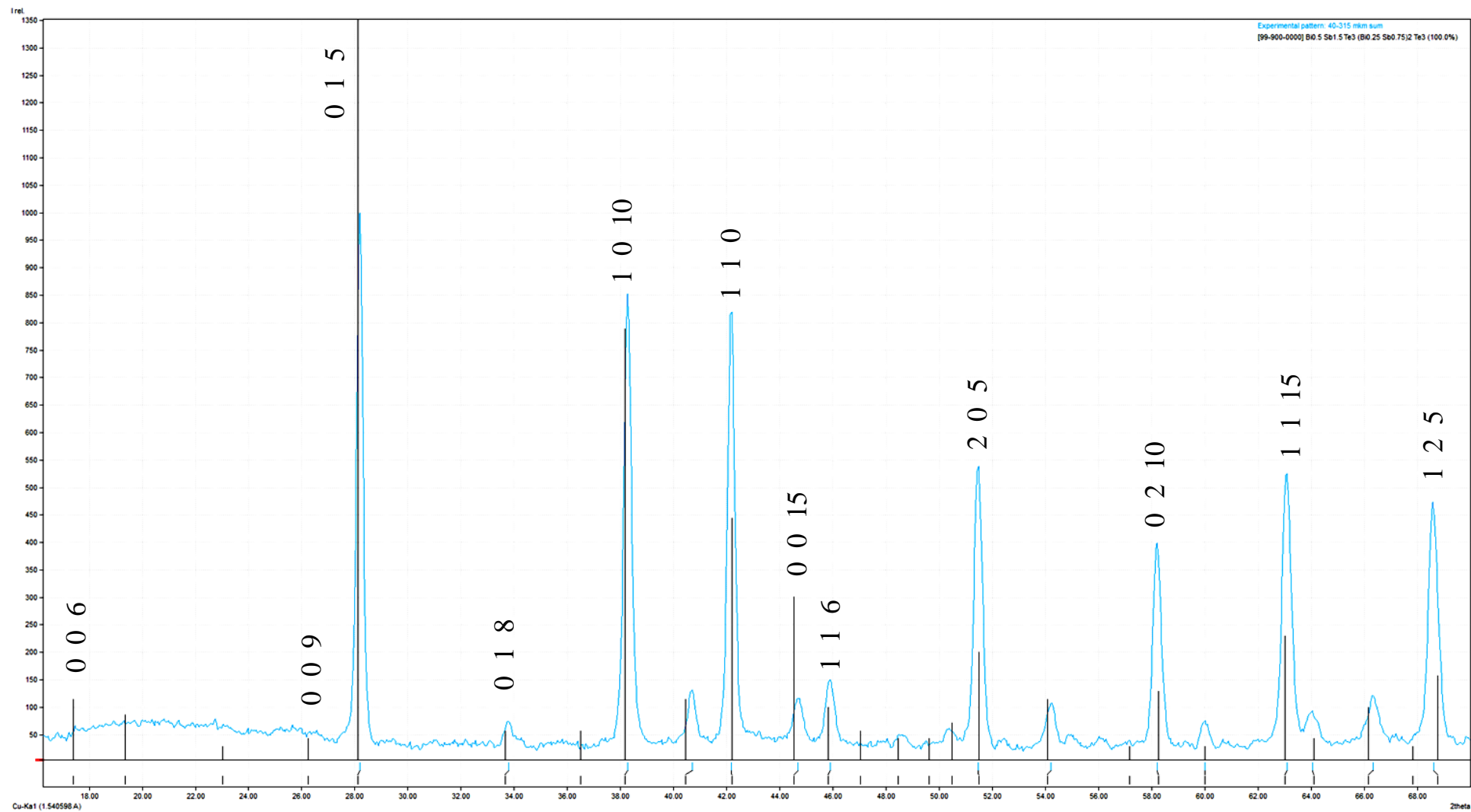


Рисунок 44 – Усредненная микрорентгеновская дифрактограмма частиц с размерами 94-315 мкм

Размеры ОКР спиннингованных частиц  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  определялись по микрорентгеновским дифрактограммам с учетом разделения влияний размеров ОКР и микронапряжений на уширение пиков. На рисунке 45 представлена линейная аппроксимация набора отражений дифрактограмм в координатах Вильямсона-Холла [105] для частиц с размерами 40-94 и 94-315 мкм. Характерно, что зависимости имеют выраженный наклон, что означает, что структура частиц подвержена существенным микронапряжениям. Размеры ОКР составили 89,6 и 58,8 нм для спиннингованных частиц с размерами 40-94 и 94-315 мкм соответственно, что позволяет судить о нанофрагментированности их структуры. Вероятнее всего, границы областей когерентного рассеяния располагаются на границах субмикронных пластинчатых кристаллитов, показанных на рисунках 34в, 35г.

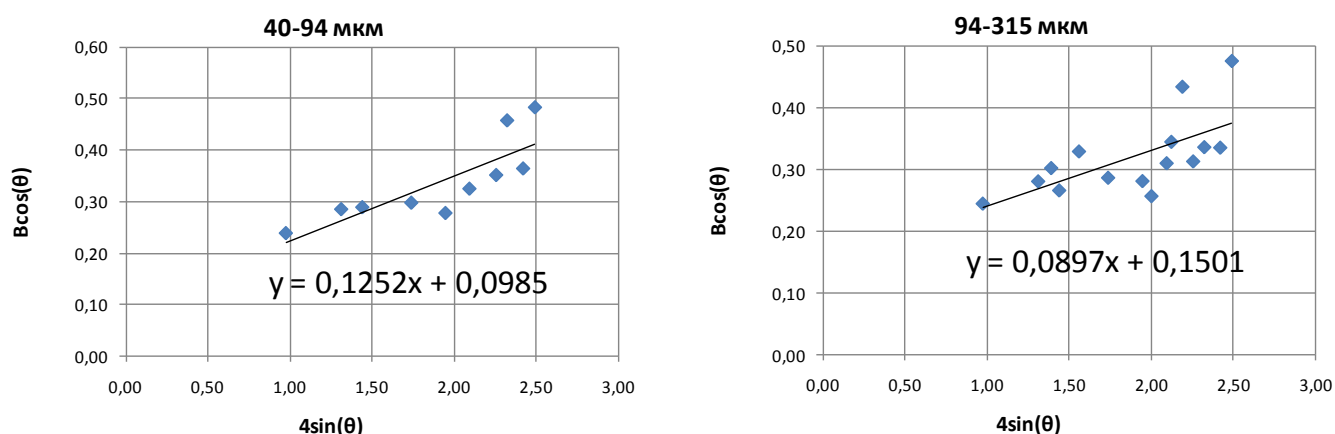


Рисунок 45 – Разделение вкладов в уширение пиков микрорентгеновских дифрактограмм частиц с размерами 40-94 и 94-315 мкм

Для оценки кристаллографической ориентации структуры спиннингованных частиц рассчитывались факторы Лотгеринга LF и относительные полюсные плотности  $\Phi$  для различных кристаллографических направлений ( $h k l$ ) относительно нормали к плоской стороне частиц по 14 максимальным пикам дифрактограмм, представленных на рисунке 42 и 44. Результаты представлены в таблице 7.



Таблица 7 – Факторы ориентации структуры спиннингованных частиц  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  разных размеров

$(h\ k\ l)$	40-94 мкм		94-315 мкм	
	Фактор Лотгеринга, LF	Полюсная плотность, $\Phi$	Фактор Лотгеринга, LF	Полюсная плотность, $\Phi$
0 0 1	-0,12	0,00	-0,10	0,13
0 1 5	-0,10	0,77	-0,14	0,64
0 1 8	-0,01	0,00	0,00	0,58
1 0 10	-0,03	0,81	-0,02	0,77
0 1 11	-0,01	0,57	-0,01	0,62
1 1 0	0,10	1,76	0,07	1,33
1 1 6	0,00	0,82	0,00	0,87
2 0 5	0,08	2,42	0,06	1,90
1 0 16	-0,03	0,00	-0,01	0,50
1 1 15	0,04	1,57	0,05	1,61
1 2 5	0,06	2,28	0,06	2,05

Несмотря на то, что частицы имеют достаточно сильно разориентированную поликристаллическую структуру, можно выделить несколько направлений преимущественной ориентации, в которых  $\text{LF} > 0.06$  и  $\Phi > 1.33$  (в таблице выделены цветом). Установлено, что структура действительно частично ориентируется в направлении (1 1 0), перпендикулярном плоской стороне частиц. Это направление является направлением роста кристаллов в равновесных условиях, объемная доля зерен с указанной ориентацией в среднем в 1,5 раза выше, чем при случайной ориентации структуры. Однако, в отличие от равновесных условий кристаллизации, при спиннинговании также наблюдается преимущественная ориентация относительно направлений (2 0 5) и (1 2 5). Эти

направления являются диагональными в элементарной ячейке, поэтому можно предположить, что эти направления ответственны за формирование дендритоподобной структуры в материале, образующейся в результате высоких скоростей кристаллизации, о которой указывалось в источниках [29-31].

Дополнительно стоит отметить практически полное отсутствие зерен с ориентацией плоскостей (0 0 1) параллельно плоской стороне частицы (объемная доля зерен более чем в 7.5 раз меньше чем при случайной ориентации). Это означает, что материал при спиннинговании, как и при равновесных условиях, не кристаллизуется вдоль направления (0 0 1). Также, по результатам исследований установлено, что факторы ориентированности структуры  $LF$ ,  $\Phi$  для частиц с размерами 40-94 мкм больше, чем для частиц 94-315 мкм, что, возможно, связано с бóльшим временем кристаллизации частиц с бóльшими размерами.

### 3.4 Выводы к Главе 3

В ходе проведенных исследований приготовленного спиннингованного материала  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  получены следующие результаты:

Установлено, что спиннингованные частицы состоят из субмикронных кристаллитов в форме пластин или многогранников, толщина которых составляет от десятков нанометров до единиц микрометров. Частицы имеют слоистую структуру, подобную столбчатой, с плоскостями спайности, перпендикулярными плоской стороне частиц. Частицы имеют два типа поверхности своих плоских сторон: полностью заполненная материалом (контактная поверхность с охлаждаемым барабаном) и с промежутками между кристаллитами (свободная поверхность, противоположная контактной). Ориентация кристаллической структуры материала в областях у обоих типов поверхностей идентична.

Кристаллическая структура спиннингованных частиц идентична структуре кристаллизованного материала с пространственной группой  $D_{3d}^5$  ( $R\bar{3}m$ ), параметрами решетки:  $a = 0,4284$  нм,  $c = 3,052$  нм. Структура частиц

поликристаллическая, с частичной ориентацией кристаллитов по направлениям  $(1\ 1\ 0)$ ,  $(2\ 0\ 5)$  и  $(1\ 2\ 5)$  параллельным нормали к плоской стороне частиц с факторами Лотгеринга  $LF = 0.06 - 0.10$  и относительными полюсными плотностями  $\Phi = 1.33 - 2.42$ . Размеры областей когерентного рассеяния в спиннингованных частицах составили  $58,8 - 89,6$  нм, что позволяет судить о нанофрагментированности структуры. Структура частиц подвержена микронапряжениям.

Установлено, что в указанном твердом растворе при спиннинговании образуется неравновесная теллуровая фаза, количество которой оценивается до 4,5 % ат. Теллур не выделяется в виде отдельных частиц или их областей, а существует в виде субмикронных кристаллитов наряду с кристаллитами основного раствора. Фаза раствора при этом обеднена теллуrom.

Методами рентгеновской дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии не было установлено существенного наличия аморфной фазы в материале. Если аморфная фаза все же присутствует, верхний предел ее относительного атомного количества оценивается как не более 5%.

## ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СОСТАВА И СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ СПИННИНГОВАННОГО $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ

Для изучения изменения состава, структуры и свойств спиннингованного  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  в процессе спекания были получены объемные образцы материала ( $d=15\text{мм}$ ,  $h>7\text{мм}$ ) методами горячего вакуумного прессования (ГВП) и искрового плазменного спекания (ИПС). Для метода ИПС исследовалось влияние температур спекания  $T$ : 410, 450, 490 °С при времени спекания 5 мин и времени спекания  $t$ : 1, 5, 10 мин при температуре спекания 450 °С. Для процесса ГВП исследовалось влияние температур спекания  $T$ : 410, 450, 490 °С при времени спекания 10 мин и времени спекания  $t$ : 5, 10, 20 мин при температуре спекания 450 °С.

### 4.1 Изменение фазового состава

Для исследования фазового состава образцы, полученные методами ГВП и ИПС, подвергались дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Типичные кривые ДСК спеченных образцов представлены на рисунке 46. В результате ДСК было установлено, что теллуровая фаза, наблюдающаяся в исходных спиннингованных частицах, успешно растворяется при спекании как методом ГВП, так и ИПС при температурах  $T \geq 450$  °С. При температуре спекания 410 °С теллуровая фаза сохраняется в практически неизменном количестве относительно исходных спиннингованных порошков, что составляет около 4,3 – 4,4 ат. %. Таким образом, можно заключить, что температура 410 °С недостаточна для проведения спекания спиннингованного  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ . Количество теллуровой фазы для образцов, спеченных при  $T = 450, 490$  °С, не превышает 0,6 ат. %, при этом при изменении времени спекания изменяется не существенно.

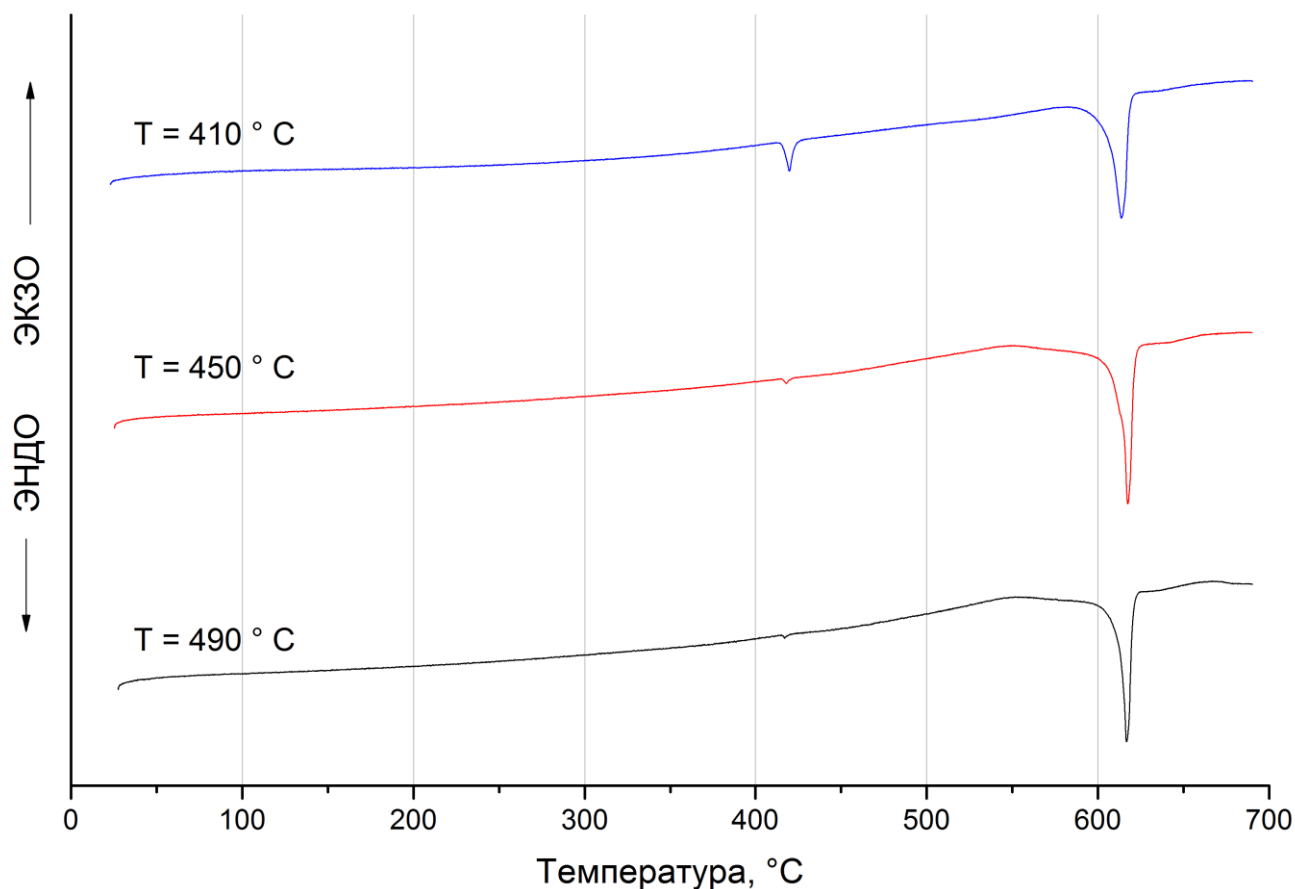


Рисунок 46 – Кривые ДСК образцов спеченных ГВП при  $t = 10$  мин и различных температурах

## 4.2 Изменение структуры

Для оценки изменения структуры спиннингованных частиц в процессе спекания с образцов снимались рентгеновские дифрактограммы с двух взаимно перпендикулярных плоскостей: с перпендикулярной (с торцов) и параллельной оси прессования (с сечения образцов). Рентгеновские дифрактограммы представлены на рисунках 47-54. На вставках показаны плоскости, в которых велась съемка.

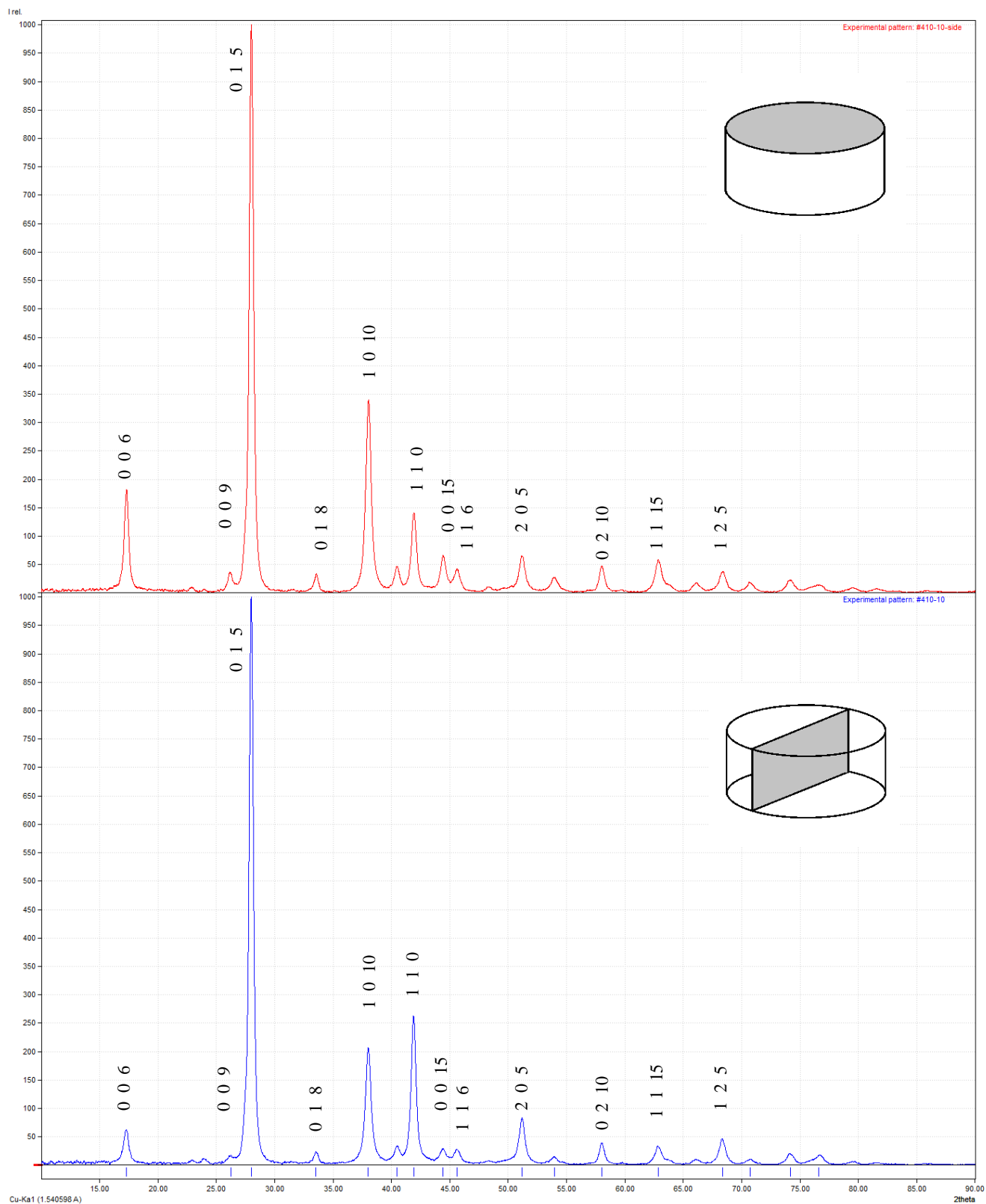


Рисунок 47 – Рентгеновские дифрактограммы образца, приготовленного  
ГВП при  $T=410\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t=10\text{ мин}$

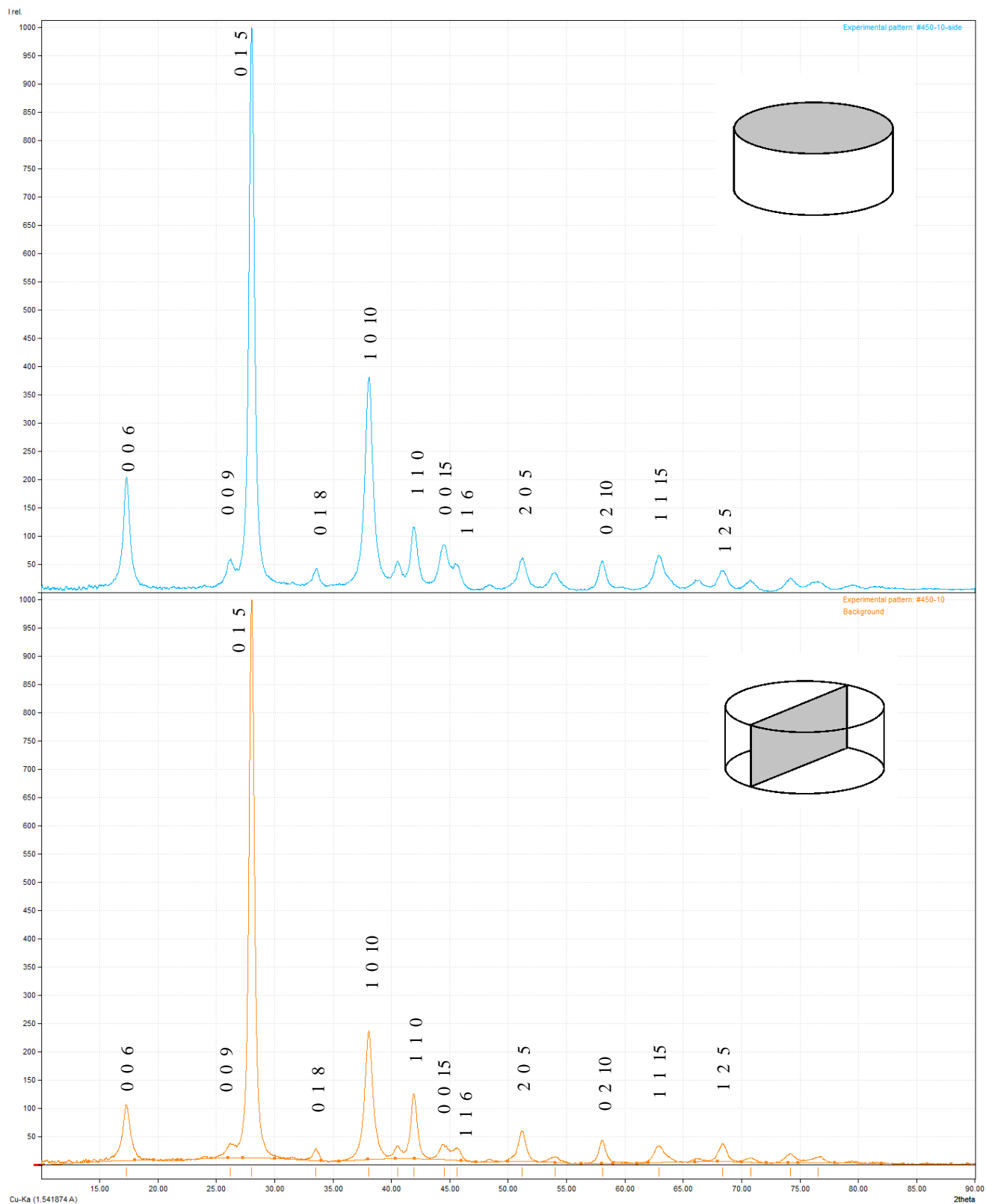


Рисунок 48 – Рентгеновские дифрактограммы образца, приготовленного  
ГВП при  $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t=10\text{ min}$

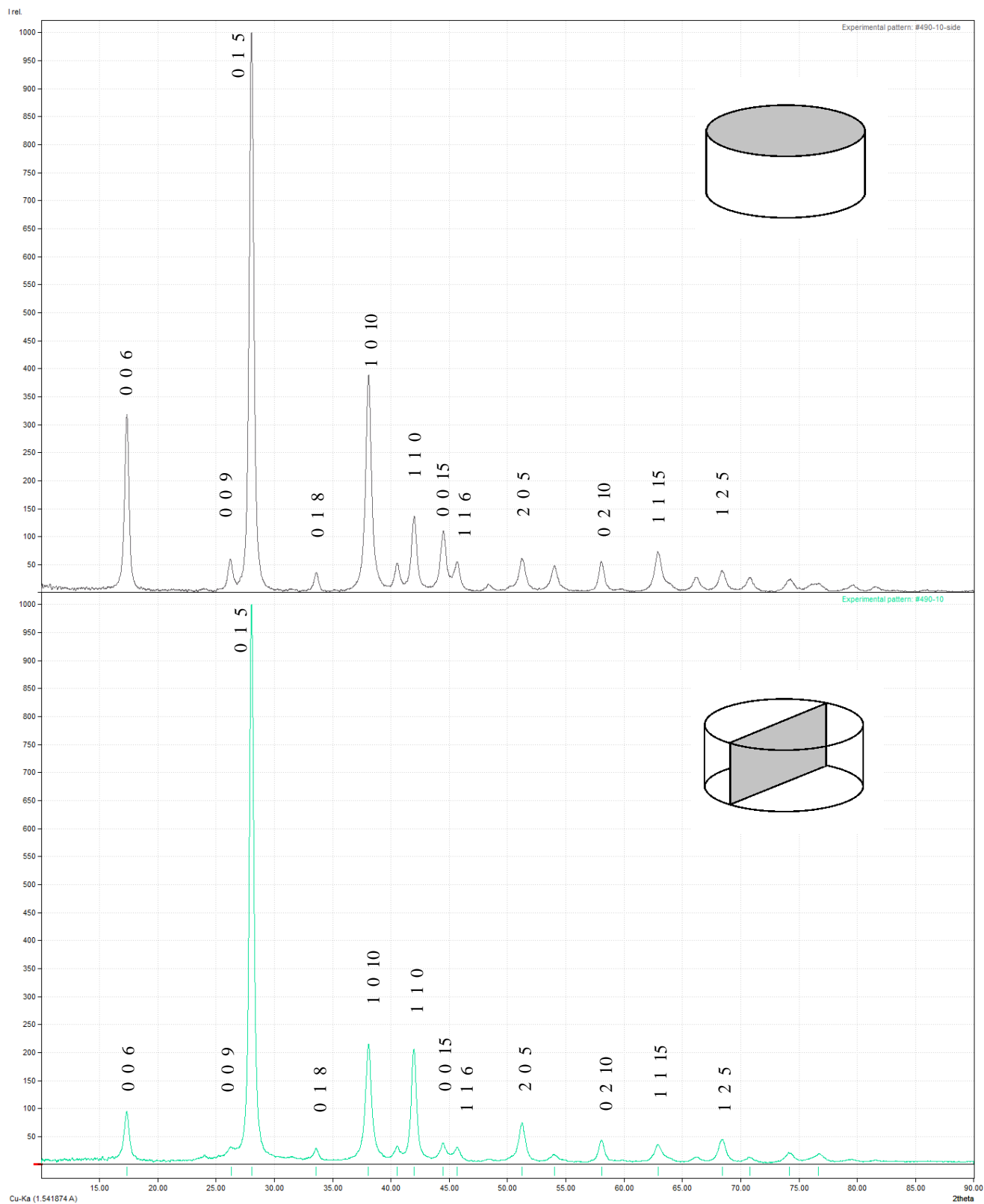


Рисунок 49 – Рентгеновские дифрактограммы образца, приготовленного  
ГВП при  $T=490\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t=10\text{ мин}$



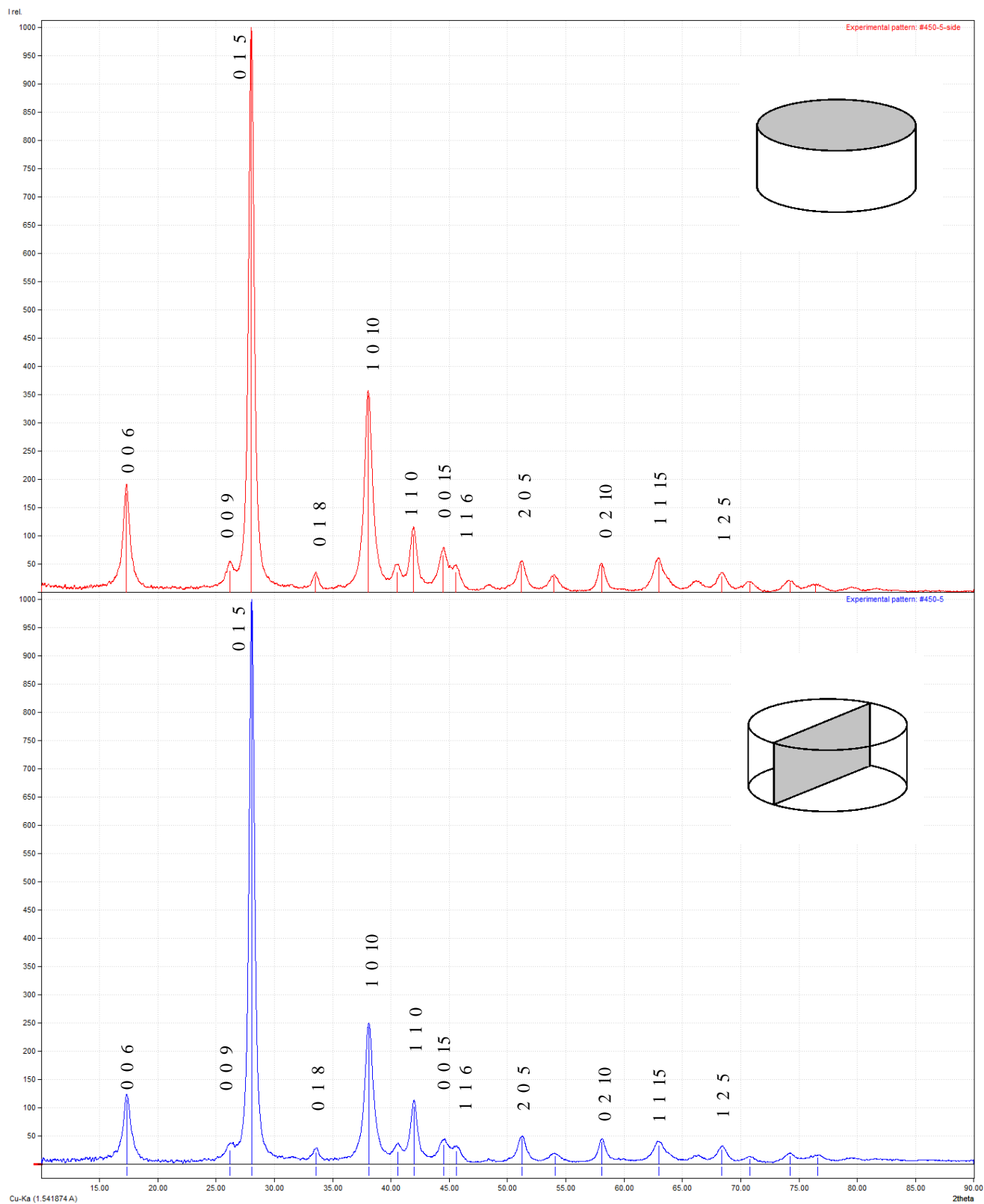


Рисунок 50 – Рентгеновские дифрактограммы образца, приготовленного ГВП при  $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t=5\text{ мин}$

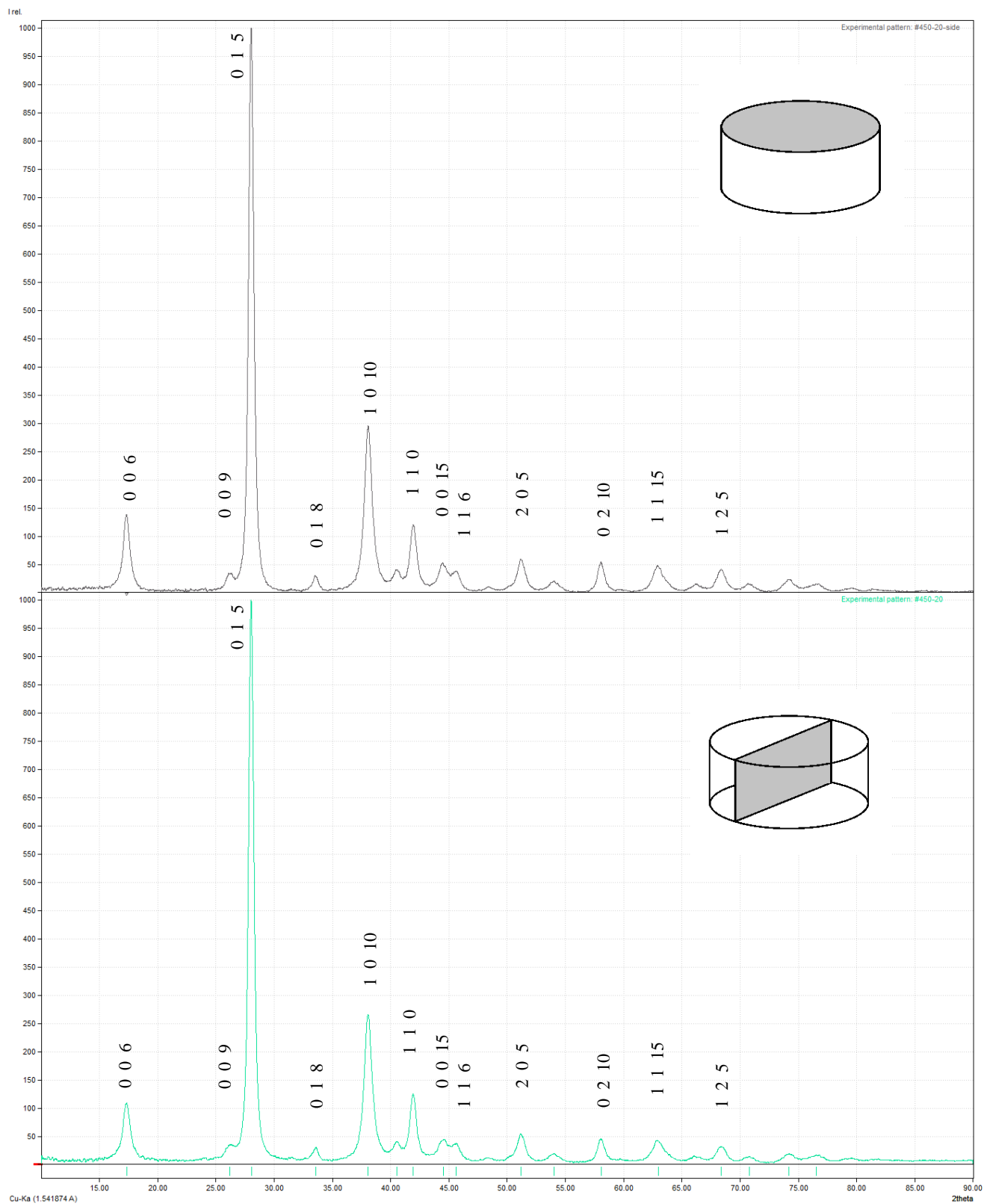


Рисунок 51 – Рентгеновские дифрактограммы образца, приготовленного  
ГВП при  $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t=20\text{ мин}$

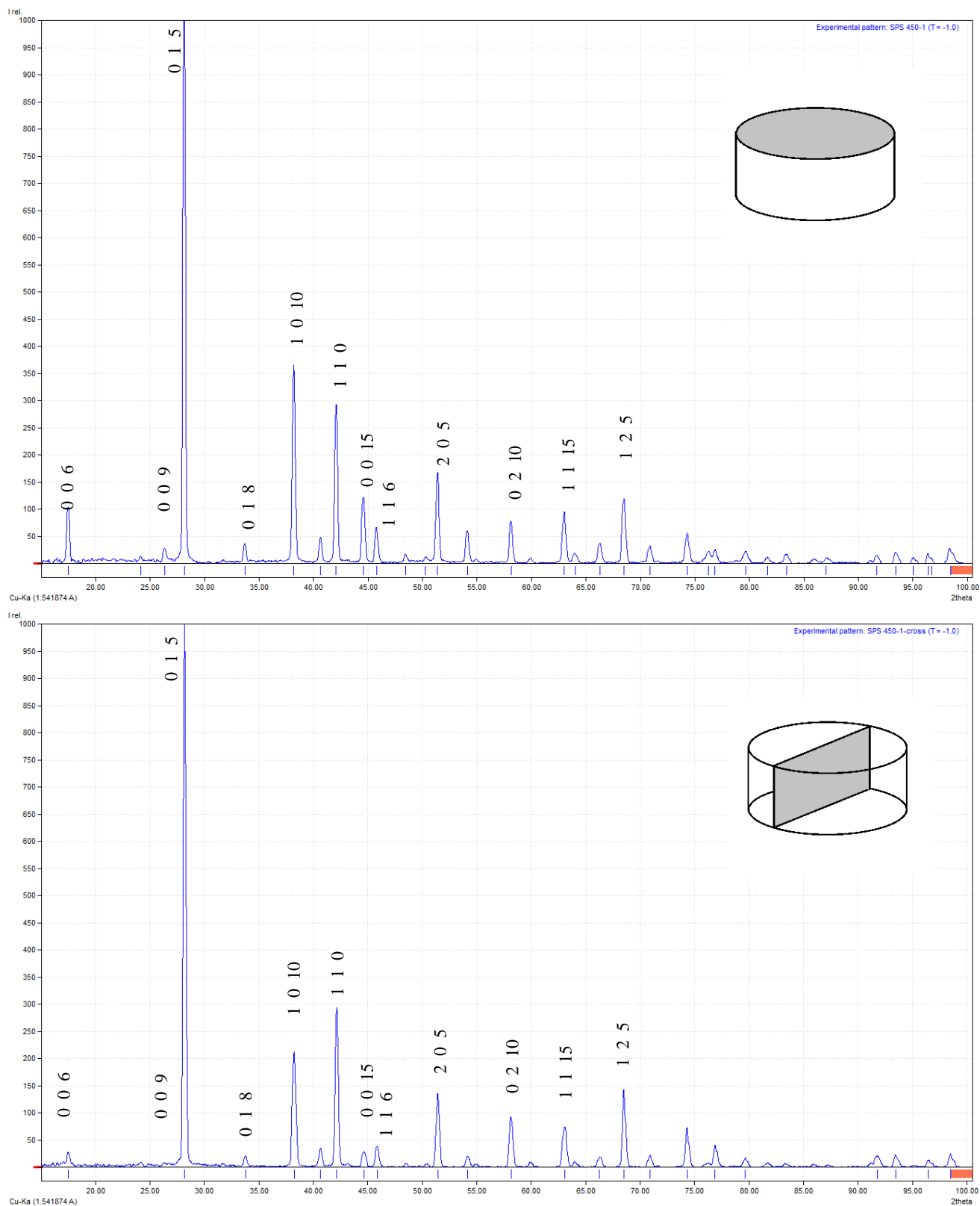


Рисунок 52 – Рентгеновские дифрактограммы образца, приготовленного ИПС при  $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t=1\text{ мин}$

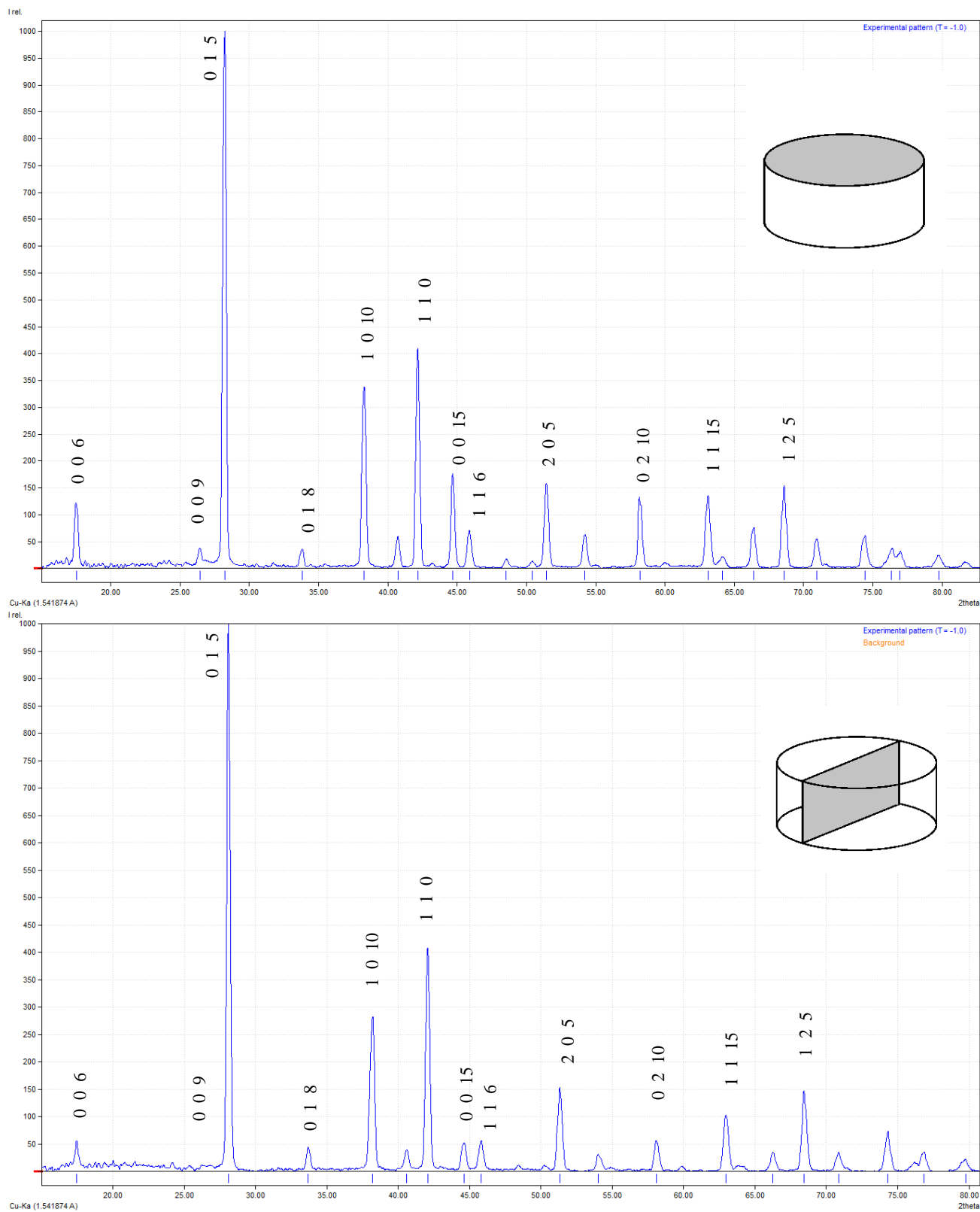


Рисунок 53 – Рентгеновские дифрактограммы образца, приготовленного ИПС при  $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t=5\text{ мин}$

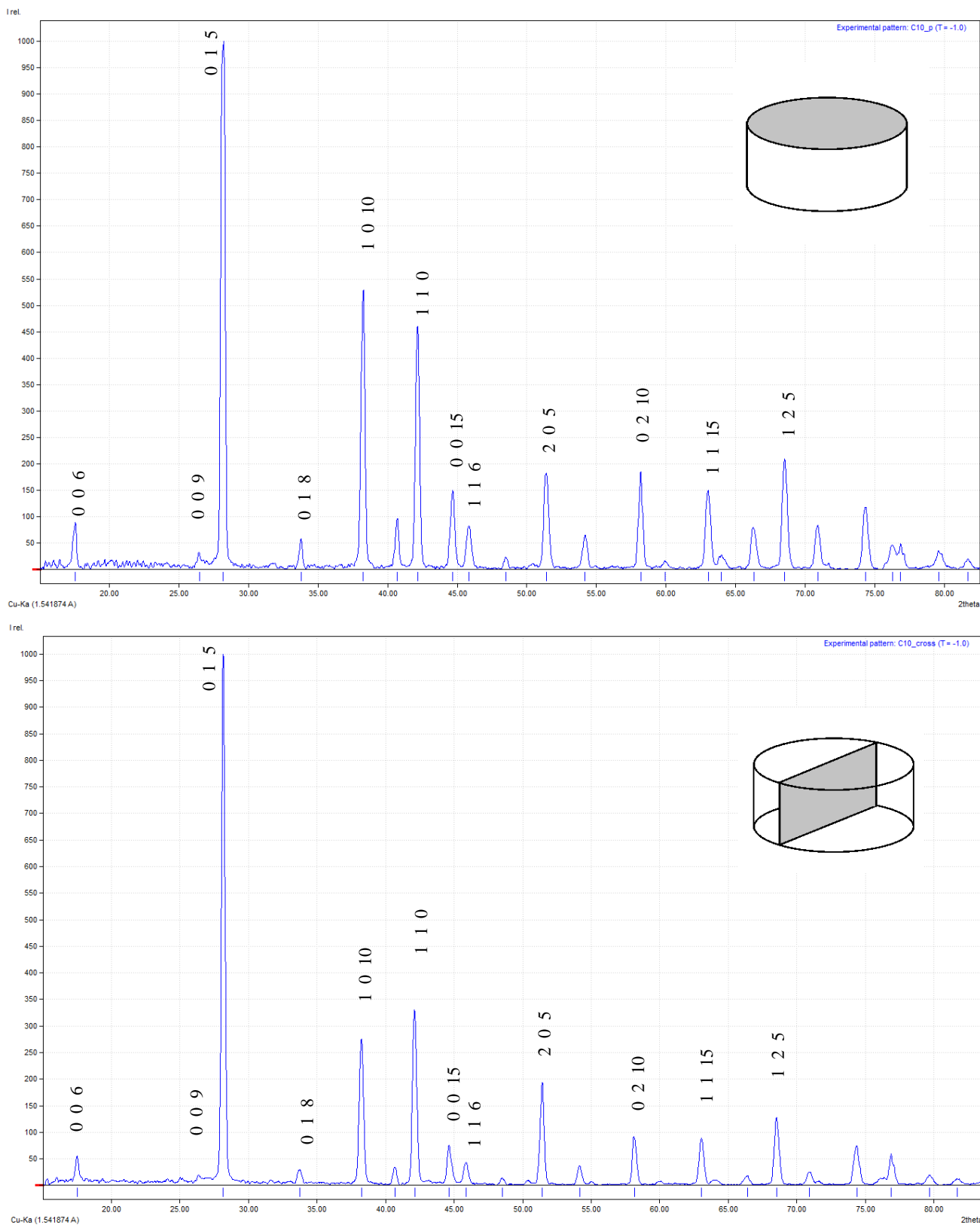


Рисунок 54 – Рентгеновские дифрактограммы образца, приготовленного ИПС при  $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t=10\text{ мин}$

По полученным результатам установлено увеличение интенсивностей кратных отражений плоскостей  $(0\ 0\ 1)$  на дифрактограммах, снятых с плоскостей, перпендикулярных оси прессования (с торцов), независимо от метода и режимов спекания. В связи с этим можно заключить, что методы спекания, включающие в себя одноосное приложение давления, способствуют переориентации структуры спиннингованных материалов таким образом, что кристаллографические плоскости  $(0\ 0\ 1)$  становятся параллельными торцам образца. Такая переориентация подавляет исходную благоприятную ориентацию спиннингованных частиц вдоль направления  $(1\ 0\ 0)$  параллельному плоской стороне частиц, что должно негативно сказаться на термоэлектрических свойствах материала вдоль оси приложения давления. Однако, происходящая переориентация также может способствовать увеличению термоэлектрических свойств в направлении перпендикулярном оси приложения давления. Для количественной оценки ориентации структуры были измерены факторы Лотгеринга  $LF$  и полюсные плотности  $\Phi$  наиболее интенсивных отражений кристаллографических плоскостей образцов, приготовленных ГВП и ИПС. Результаты представлены в Таблицах 8, 9. Жирным шрифтом выделены кристаллографические направления с наиболее выраженной ориентацией.

Таблица 8 – Рассчитанные факторы ориентации структуры спиннингованного  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , скомпактированного ГВП при различных температурных режимах

	(h k l)	T=450°C; t=5 мин		T=450°C; t=10 мин		T=450°C; t=20 мин		T=410°C; t=10 мин		T=490°C; t=10 мин	
		Фактор Лотгеринг a, LF	Полюсная плотность, Φ	Фактор Лотгеринг a, LF	Полюсная плотность, Φ	Фактор Лотгеринг a, LF	Полюсная плотность, Φ	Фактор Лотгеринг a, LF	Полюсная плотность, Φ	Фактор Лотгеринг a, LF	Полюсная плотность, Φ
Торец	<b>0 0 1</b>	<b>0,03</b>	<b>1,68</b>	<b>0,04</b>	<b>1,76</b>	0,00	<b>1,35</b>	0,02	<b>1,52</b>	<b>0,10</b>	<b>2,22</b>
	<b>0 1 5</b>	<b>0,23</b>	<b>1,85</b>	<b>0,20</b>	<b>1,76</b>	<b>0,31</b>	<b>2,13</b>	<b>0,22</b>	<b>1,78</b>	<b>0,13</b>	<b>1,47</b>
	<b>1 0 10</b>	-0,02	<b>1,21</b>	-0,01	<b>1,23</b>	-0,04	1,13	-0,03	1,12	-0,03	1,04
	1 1 0	-0,06	0,64	-0,06	0,61	-0,05	0,78	-0,04	0,81	-0,06	0,63
	2 0 5	-0,02	0,69	-0,02	0,71	-0,02	0,85	-0,02	0,80	-0,03	0,60
	1 1 15	-0,03	0,65	-0,03	0,66	-0,03	0,59	-0,03	0,62	-0,03	0,63
	1 2 5	-0,02	0,49	-0,02	0,53	-0,02	0,72	-0,02	0,57	-0,02	0,47
Сечение	0 0 1	-0,01	1,39	-0,03	1,16	-0,02	1,20	-0,06	0,67	-0,04	0,97
	<b>0 1 5</b>	<b>0,36</b>	<b>2,43</b>	<b>0,38</b>	<b>2,48</b>	<b>0,36</b>	<b>2,40</b>	<b>0,32</b>	<b>2,19</b>	<b>0,34</b>	<b>2,31</b>
	1 0 10	-0,06	1,12	-0,07	1,07	-0,05	1,16	-0,09	0,83	-0,09	0,89
	<b>1 1 0</b>	-0,05	0,84	-0,04	0,97	-0,05	0,92	<b>0,04</b>	<b>1,90</b>	<b>0,01</b>	<b>1,55</b>
	<b>2 0 5</b>	-0,02	0,82	-0,02	1,01	-0,02	0,84	0,00	<b>1,27</b>	-0,01	<b>1,15</b>
	1 1 15	-0,04	0,53	-0,04	0,48	-0,04	0,55	-0,04	0,43	-0,04	0,43
	1 2 5	-0,02	0,58	-0,02	0,74	-0,02	0,59	-0,01	0,89	-0,02	0,87

Таблица 9 – Рассчитанные факторы ориентации структуры спиннингованного  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , скомпактированного ИПС при различных температурных режимах

	(h k l)	T=450°C; t=1 мин		T=450°C; t=5 мин		T=450°C; t=10 мин	
		Фактор Лотгеринга , LF	Полюсная плотность, Φ	Фактор Лотгеринга , LF	Полюсная плотность, Φ	Фактор Лотгеринга , LF	Полюсная плотность, Φ
Торец	0 0 1	-0,01	0,92	0,01	1,07	-0,03	0,71
	0 1 5	0,07	1,14	0,03	1,05	-0,01	0,91
	1 0 10	-0,06	0,77	-0,09	0,62	-0,03	0,80
	<b>1 1 0</b>	0,01	1,09	<b>0,04</b>	<b>1,33</b>	<b>0,04</b>	<b>1,23</b>
	<b>2 0 5</b>	<b>0,02</b>	<b>1,38</b>	0,01	1,14	0,01	1,09
	1 1 15	-0,02	0,69	-0,01	0,86	-0,01	0,78
	<b>1 2 5</b>	<b>0,01</b>	<b>1,26</b>	<b>0,02</b>	<b>1,41</b>	<b>0,03</b>	<b>1,59</b>
Сечение	0 0 1	-0,09	0,27	-0,07	0,42	-0,06	0,53
	<b>0 1 5</b>	<b>0,23</b>	<b>1,56</b>	<b>0,10</b>	<b>1,17</b>	<b>0,15</b>	<b>1,36</b>
	1 0 10	-0,11	0,60	-0,09	0,62	-0,09	0,68
	<b>1 1 0</b>	<b>0,04</b>	<b>1,49</b>	<b>0,07</b>	<b>1,60</b>	<b>0,04</b>	<b>1,44</b>
	<b>2 0 5</b>	<b>0,02</b>	<b>1,52</b>	<b>0,02</b>	<b>1,33</b>	<b>0,04</b>	<b>1,87</b>
	1 1 15	-0,02	0,73	-0,01	0,79	-0,02	0,74
	<b>1 2 5</b>	<b>0,03</b>	<b>2,04</b>	<b>0,02</b>	<b>1,63</b>	<b>0,02</b>	<b>1,57</b>

Для образцов, приготовленных ГВП, выявляется наибольшая ориентация зерен с кристаллографическими плоскостями (0 0 1), (0 1 5), (1 0 10) параллельно торцу образцов, причем эта ориентация более ярко выражена по сравнению с ИПС. Нормали к этим плоскостям имеют наименьший угол с осью  $c$  в кристаллической ячейке, поэтому можно заключить, что в ходе спекания ГВП зерна выстраиваются таким образом, что ось  $c$  структуры становится параллельной оси прессования с некоторым углом разориентации. По относительной полюсной плотности  $\Phi$  можно оценить, что в среднем объемная



доля зерен, ориентированных указанными плоскостями параллельно торцу и перпендикулярно оси прессования, в 1,5 раза выше чем при случайной ориентации. В то же время упорядочивание является слабо выраженным с фактором Лотгеринга  $F$  в диапазоне 0,03 – 0,31 ( $F = 1$  соответствует идеальному упорядочиванию всех зерен относительно выбранного направления). Также, в сечении образца зерна выстраиваются плоскостями (0 1 5) параллельно плоскости съемки. Это можно объяснить большим количеством кристаллитов входящих в состав спиннингованных частиц, разъединенных по указанной плоскости в результате деформационного воздействия давления. Разъединенные кристаллиты хаотически распределяются по объему образца, из-за чего возникает увеличение интенсивности и в плоскости сечения образца. Стоит отметить, что факторы ориентации структуры вдоль направлений (1 1 0), (2 0 5), (1 2 5), соответствующим относительно благоприятной ориентации спиннингованных частиц, оказываются ниже, чем при случайной ориентации. Поэтому можно сделать вывод, что при ГВП спиннингованного материала увеличение свойств за счет благоприятной ориентации структуры является маловероятным.

Особенность образцов, приготовленных ИПС, заключается в большей полюсной плотности и фактора Лотгеринга кристаллографических плоскостей (1 1 0), (2 0 5), (1 2 5), а это именно те плоскости, интенсивности отражений которых увеличены в спиннингованных частицах. Есть также небольшое увеличение отражений с плоскостей (0 1 5) параллельных сечению образца, однако их факторы Лотгеринга и полюсные плотности существенно ниже, чем для ГВП. Таким образом можно заключить, что вследствие меньшего времени проведения процесса в большей степени сохраняется ориентация структуры исходных спиннингованных частиц. Из этого следует, что определяющим воздействием на материал является температурное воздействие.

По данным таблиц 8, 9 были рассчитаны  $k$ -нты ориентации  $K_{ог}$ , представляющие собой объемное отношение зерен, ориентированных выбранным

кристаллографическим направлением параллельно оси прессования, к ориентированным перпендикулярно ей.

Зависимость к-нтов ориентации от времени спекания ГВП при температуре 450 °С и от температуры спекания при времени 10 мин представлена на рисунке 55. Для ГВП с изменением времени спекания наблюдается частичное упорядочивание структуры осью  $c$  параллельно оси прессования при коротком времени спекания ( $K_{\text{or}(0\ 0\ 1)}=1,52$ ,  $K_{\text{or}(1\ 0\ 10)}=1,15$  для  $t=5$  мин), которое исчезает с его увеличением ( $K_{\text{or}} \rightarrow 1$ ).

Зависимость к-нтов ориентации от температуры (рисунок 56б) не такая явная, наиболее выраженной ориентацией обладают образцы, приготовленные при 410 °С и 490 °С, что объясняется следующими причинами. При температуре 410 °С процессы спекания, роста зерен и рекристаллизации выражены слабо, поэтому преобладающим воздействием является деформационное воздействие давления, способствующее переориентации структуры по плоскостям  $(0\ 0\ 1)$ . С увеличением температуры до 450 °С процессы спекания и роста зерен активируются, способствуя возникновению более изотропной структуры. При дальнейшем увеличении температуры рост зерен становится настолько активным, что зерна приобретают плоскую вытянутую форму и вследствие этого сильнее подвергаются деформационному воздействию давления, в результате вновь выстраиваясь по плоскостям  $(0\ 0\ 1)$  параллельным торцу образца. Активные процессы роста зерен подтверждаются также уменьшением плотности образцов при увеличении температуры спекания до 490 °С (рисунок 56), что связано с образованием пор в материале.

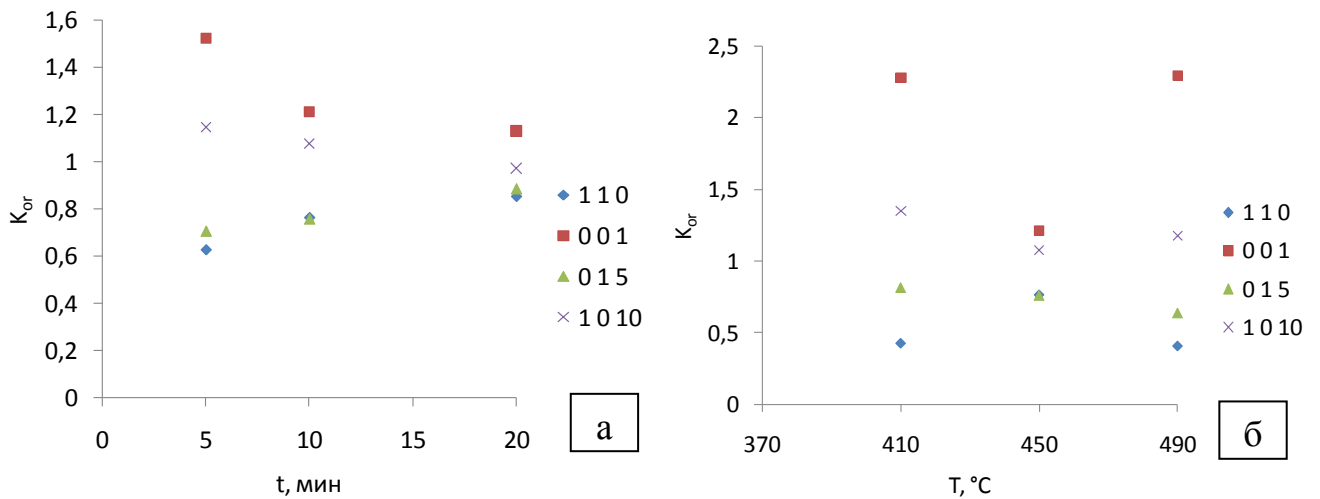


Рисунок 55 – К-нты ориентации кристаллографических плоскостей материала, приготовленного ГВП в зависимости от времени (а) и температуры (б) спекания

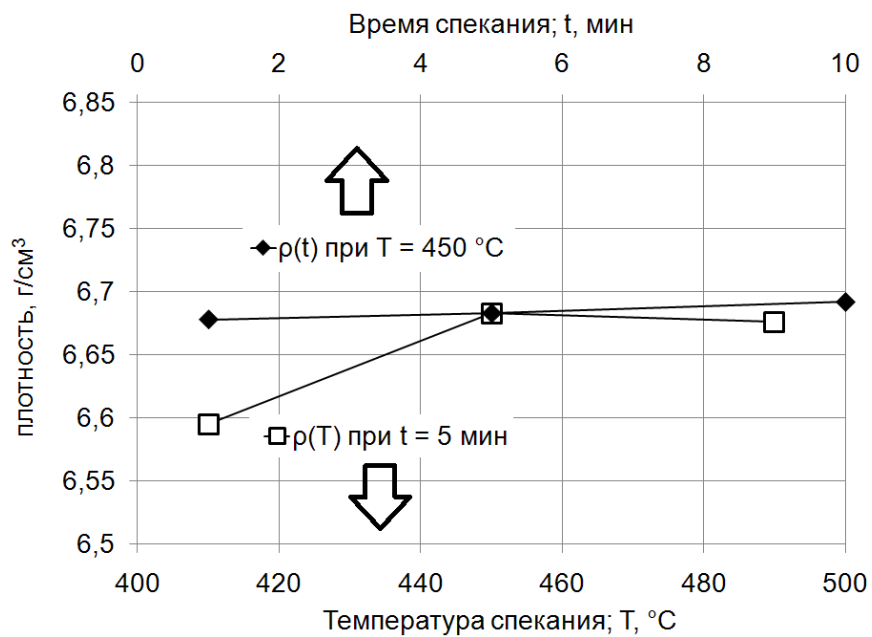


Рисунок 56 – Плотность материала в зависимости от температуры и времени спекания

На рисунке 57 представлена зависимость к-нтов ориентации от времени ИПС при температуре спекания 450 °C. При небольшом времени спекания  $t=1$

мин заметна преимущественная ориентация структуры направлением  $(0\ 0\ 1)$  вдоль оси прессования ( $K_{\text{ор}(0\ 0\ 1)}=3,38$ ), вызванная воздействием давления. С увеличением времени спекания ориентация структуры стремится к изотропной ( $K_{\text{ор}} \rightarrow 1$ ). К-нт ориентации плоскостей спиннингованных частиц  $(1\ 1\ 0)$ ,  $(2\ 0\ 5)$ ,  $(1\ 2\ 5)$  варьируется в районе единицы, наиболее благоприятное направление  $(1\ 1\ 0)$  ориентируется перпендикулярно оси прессования ( $K_{\text{ор}(1\ 1\ 0)}=0.73$ ) при минимальном времени проведения процесса. Таким образом можно предположить, что в образцах, приготовленных ИПС, наилучшие свойства будут наблюдаться в направлении перпендикулярном оси прессования при минимальном времени спекания.

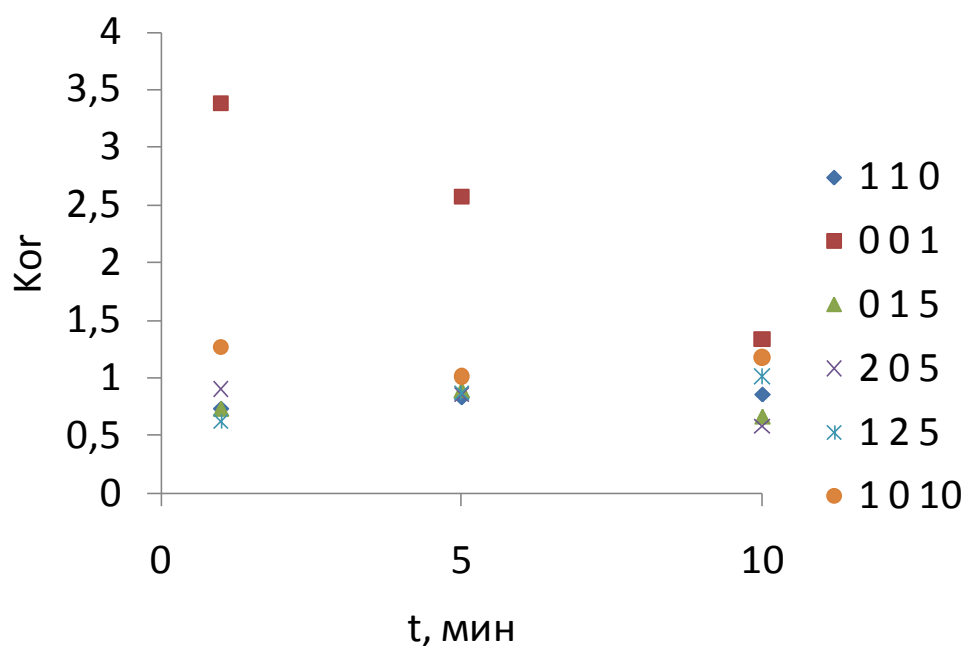


Рисунок 57 – К-нты ориентации кристаллографических плоскостей материала, приготовленного ИПС при  $T=450^\circ\text{C}$  и различном времени спекания

Изображения плоскостей скола образцов, полученные с помощью СЭМ представлены на рисунке 58. Морфология структуры спиннингованных частиц подвергается существенным изменениям в процессе ИПС, во всех образцах наблюдается сплошная структура, состоящая из множества зерен,

консолидированных друг с другом. Судя по всему при приложении давления спиннингованные частицы разрушаются на множество кристаллитов, которые затем подвергаются рекристаллизационным процессам различной интенсивности в зависимости от температурных условий. Температура процесса оказывает существенное влияние на размер зерен, время выдержки влияет на него в меньшей степени (таблица 10). После спекания при 410 °С в материале сохраняются мелкие частицы (~3-5 мкм), которые, по всей видимости, поглощаются более крупными (~10-20 мкм) при увеличении температуры спекания. При  $T \geq 450$  °С и  $t \geq 5$  мин наблюдается появление и увеличение концентрации пор с диаметром ~1 мкм, что связано с активным ростом зерен в процессе интенсивного нагрева материала.

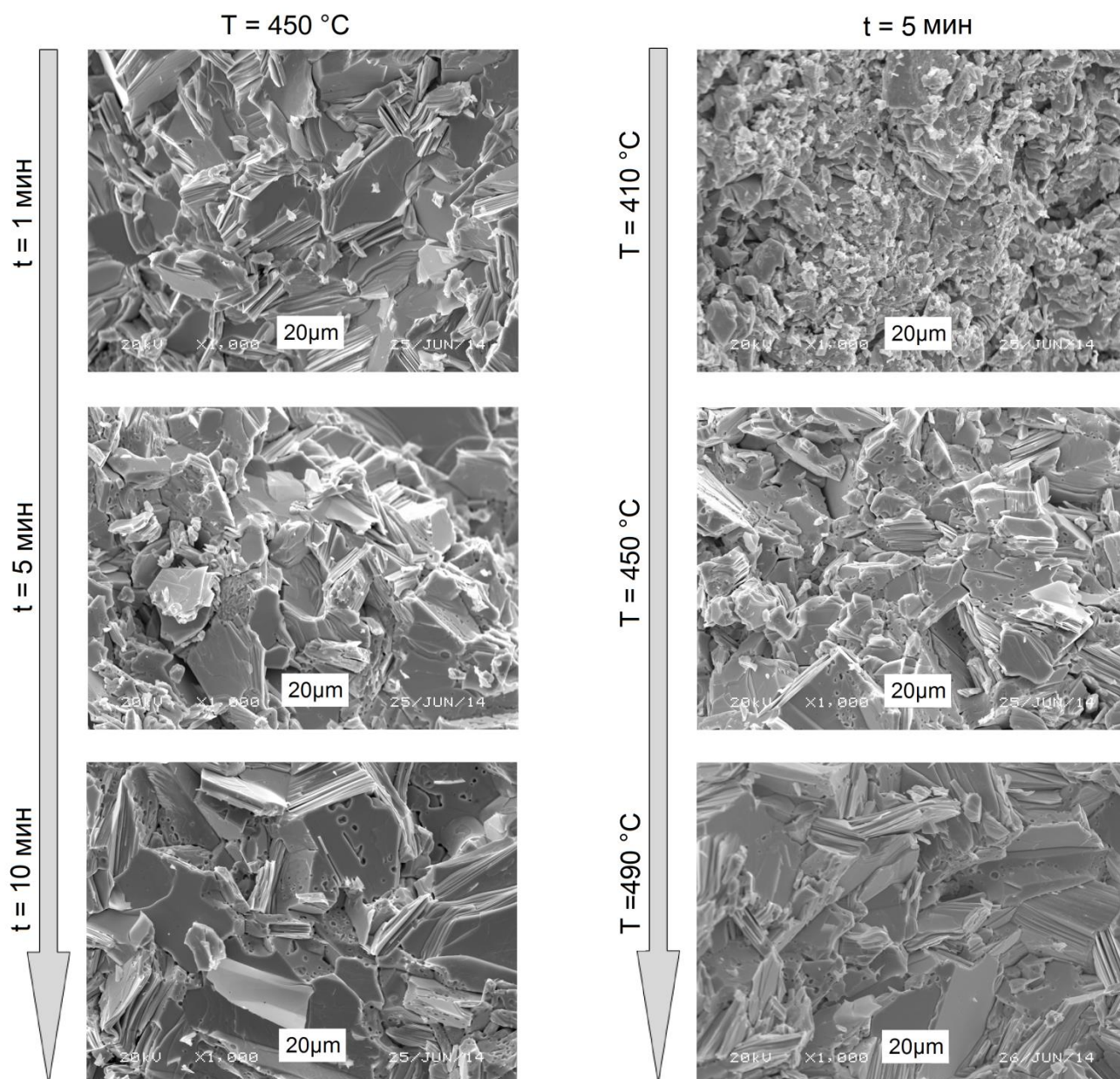


Рисунок 58 – СЭМ-изображения поверхностей сколов спиннингованного  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , скомпактированного ИПС при различных температурных условиях

Таблица 10 – Средний размер зерен спиннингованного  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  после ИПС

	t = 1 мин	t = 5 мин	t = 10 мин
T = 490 °C	–	29,9	–
T = 450 °C	20,8	17	27,3
T = 410 °C		~7-12	

### 4.3 Термоэлектрические свойства

Термоэлектрические характеристики образцов при комнатной температуре, полученных ИПС, представлены в Таблице 11. Все образцы показали большие значения электропроводности ( $\sigma$ ) в направлении тока, перпендикулярном направлению приложения давления ( $I \perp P$ ), при этом коэффициент Зеебека  $\alpha$  немного выше в параллельном направлении ( $I \parallel P$ ). Наблюдаемые значения теплопроводностей на 10 – 30 % ниже средних значений для кристаллизованных материалов, что объясняется рассеянием тепловых фононов на границах зерен. Анизотропия  $\alpha$  не превышает 3%, в то время как анизотропия  $\sigma$  варьируется в пределах 17-28%, анизотропия теплопроводности  $k$  – 12-20%, что меньше анизотропии свойств кристаллизованных материалов, в которых  $\sigma$  в направлении, параллельном росту кристалла, может быть в 2,5-3 раза больше, чем в перпендикулярном направлении [115]. С увеличением времени или температуры спекания увеличивается электропроводность и уменьшается к-нт Зеебека, причем с изменением температуры зависимость более выраженная, что согласуется с данными по изменению размеров зерен, влияющих на электро- и теплопроводность. Разница в значениях электро- и теплопроводности в перпендикулярном и параллельном направлении уменьшается с увеличением времени спекания, что связывается с исчезновением частичной ориентации структуры (рисунок 57). Максимальным значением параметра  $Z$  (выделено шрифтом) обладает материал, спеченный при 450 °С и времени спекания  $t = 1$  мин. Это объясняется удачным сочетанием ряда условий: во-первых, успешным растворением неравновесной теллуровой фазы, образующейся в процессе спиннингования, негативно влияющей на термоэлектрические свойства, во-вторых, сохранением частичной ориентации структуры спиннингованных частиц направлением (1 1 0) перпендикулярно оси прессования, в-третьих, минимальным температурным воздействием на материал в процессе спекания, не вызывающим активных рекристаллизационных процессов и существенного роста зерен.

Таблица 11 – Термоэлектрические характеристики спиннингованного р- $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , скомпактированного ИПС при различных температурных условиях

	I⊥P				I  P			
	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$k$ , $\text{Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$	$Z \cdot 10^{-3}$ , $\text{К}^{-1}$	$\alpha$ , мкВ/К	$\sigma$ , $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	$k$ , $\text{Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$	$Z \cdot 10^{-3}$ , $\text{К}^{-1}$
T=450°C t=1мин	<b>198</b>	<b>1101</b>	<b>1,28</b>	<b>3,37</b>	201	911	1,14	3,23
T=450°C t=5мин	194	1132	1,31	3,25	195	968	1,17	3,15
T=450°C t=10мин	191	1161	1,35	3,14	193	989	1,21	3,04
T=410°C t=5мин	200	919	1,21	3,04	204	682	1,01	2,81
T=490°C t=5мин	176	1255	1,29	3,01	181	982	1,12	2,87

Температурные зависимости характеристик образцов материалов, полученных ИПС и ГВП при  $T = 450^\circ\text{C}$  и наименьшем времени спекания, в направлении перпендикулярном направлению приложения давления показаны на рисунке 59. Поведение кривых с изменением температуры соответствует типичному для материалов этих составов. Максимум параметра  $ZT$  для материала, спеченного ГВП, находится в районе  $75^\circ\text{C}$  и составляет 1,05. Максимум параметра  $ZT$  для материала, спеченного ИПС, составляет 1,15 при  $65^\circ\text{C}$ . Таким образом, спиннингованный материал, спеченный ИПС, дает прибавку в 15% в параметре  $ZT$  относительно кристаллизованных материалов.



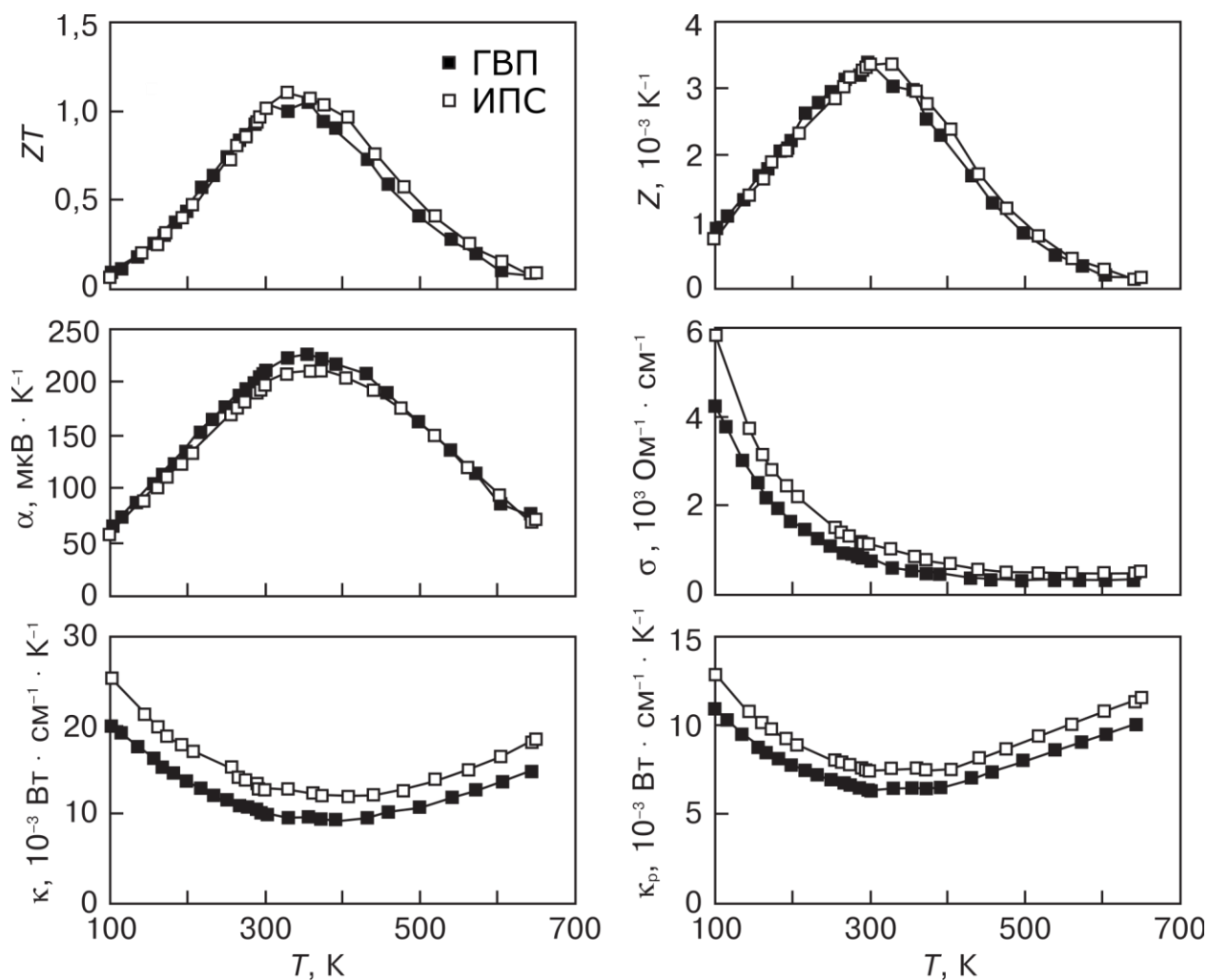


Рисунок 59 – Температурные зависимости термоэлектрических характеристик спиннингованного  $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , скомпактированного ГВП и ИПС

#### 4.4 Выводы к Главе 4

В ходе проведенных исследований изменения структуры спиннингованных материалов  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  в процессе спекания получены следующие результаты:

Установлено, что неравновесная теллуровая фаза, выделяющаяся в процессе спиннингования, растворяется при температурах спекания  $T \geq 450^\circ\text{C}$  при компактировании материалов как методами ГВП, так и ИПС.

Установлено, что в отличие от ГВП метод ИПС частично сохраняет преимущественную ориентацию спиннингованных частиц по кристаллографическим направлениям (1 1 0), (2 0 5) и (1 2 5). Во время спекания

образуется частичное упорядочение структуры вдоль направления (0 0 1), параллельному оси прессования, которое пропадает с увеличением времени спекания.

Установлено, что при температурах ИПС  $T \geq 450$  °С наблюдаются активные рекристаллизационные процессы, выявляющиеся в увеличении размеров зерен спеченного материала и образовании пор.

Лучшими термоэлектрическими свойствами обладает спиннингованный материал, спеченный методом ИПС при  $T = 450$  °С и  $t = 1$  мин, в направлении перпендикулярном оси давления вследствие сохранения частичного упорядочения структуры и наименьшего влияния рекристаллизационных процессов. Его параметр  $ZT$  достигает 1,01 при комнатной температуре и 1,15 при 60 °С.

## ГЛАВА 5 МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО УСТРОЙСТВА С УЧЕТОМ ТЕПЛОВЫХ СОПРОТИВЛЕНИЙ

Известно, что эффективность и производительность термоэлектрических устройств зависят не только от термоэлектрического параметра добротности  $ZT$  используемых материалов, но и от того, насколько эффективно реализован теплообмен между термоэлектрическим материалом и охлаждаемым объектом или окружающей средой. Чем качественнее реализован теплообмен, тем выше производительность устройства. Качество теплообмена зависит в свою очередь от конструктивных особенностей устройства, таких как геометрические размеры радиаторов, степень их ребрения, скорость прогона теплоносителя и т.п. Перечисленные выше параметры в совокупности можно описать тепловыми сопротивлениями  $R_c$ ,  $R_h$ , К/Вт, тепловому потоку на холодных или горячих спаях термоэлектрического материала соответственно. Классическая термоэлектрическая теория, широко используемая на сегодняшний день, описанная А.Ф. Иоффе в середине 20 века [7], не включает такие тепловые сопротивления и может применяться для расчета устройств только при условиях теплообмена, близких к изотермическим ( $R_{c,h} \rightarrow 0$ ), трудно реализуемых на практике. В реальных же условиях функционирования термоэлектрических устройств всегда присутствуют ненулевые тепловые сопротивления  $R_c$ ,  $R_h$  между термоэлектрическим материалом и тепловыми средами (рисунок 60), температуры  $T_{cm}$ ,  $T_{hm}$  которых в конечном итоге и интересны потребителю (например, температура охлаждаемого объекта и окружающей среды; охлаждаемого жидкостного контура и контура теплосброса). Наличие указанных тепловых сопротивлений приводит к тому, что в нормальном режиме работы устройства температуры на холодных и горячих спаях материала  $T_c$ ,  $T_h$  отличаются от температур теплоотдающей и теплопринимающей среды  $T_{cm}$ ,  $T_{hm}$ , возникает дополнительный перепад температур на элементах конструкции устройства, вследствие чего падает холодопроизводительность устройства и сила

потребляемого тока при постоянном напряжении питания (рисунок 61). Таким образом, для проведения полноценного моделирования термоэлектрического охлаждающего устройства, более точного расчета параметров и оптимизации его конструкции необходимо брать в расчет тепловые сопротивления конструктивных элементов на холодной и горячей стороне устройства.

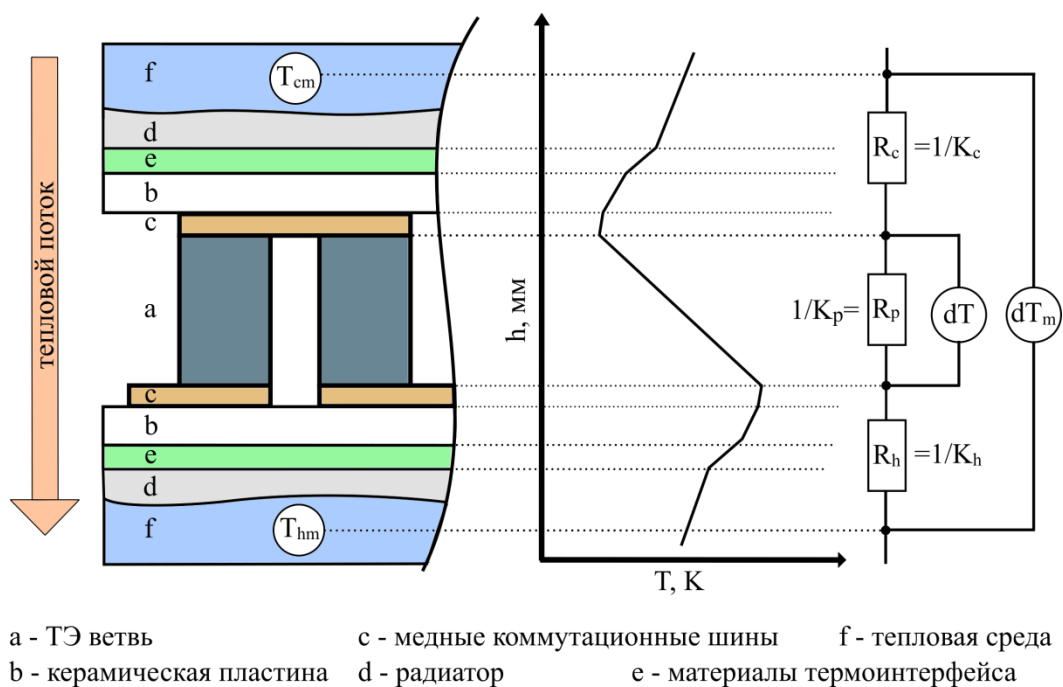


Рисунок 60 – Схематичное изображение, температурный профиль и схема эквивалентных тепловых сопротивлений  $R_c$ ,  $R_h$  т/э охлаждающего устройства

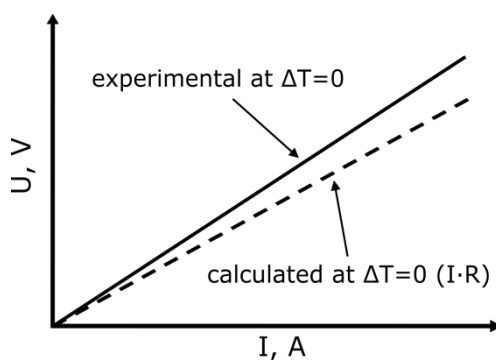


Рисунок 61 – Отличие экспериментального потребляемого тока относительно рассчитанного по классической теории при  $dT=0$

Наиболее важной характеристикой термоэлектрического охлаждающего устройства является максимальная холодопроизводительность  $Q_{\max}$ , характеризующая величину теплового потока, отводимого от охлаждаемого объекта при нулевом перепаде температур между охлаждаемым объектом и окружающей средой ( $T_{\text{cm}}=T_{\text{hm}}$ ,  $dT_{\text{m}}=0$ ). Вопросы зависимости производительности термоэлектрических устройств от тепловых сопротивлений элементов конструкции и контактных тепловых сопротивлений освещены в литературе [116-123]. Нахождение оптимальных параметров устройств для реализации режима  $Q_{\max}$  предлагается выполнять численными методами с помощью компьютерных программ или эмпирически с некоторыми допущениями, т.к. с учетом тепловых сопротивлений зависимости выходных параметров устройств становятся громоздкими. Однако, при сведении множества тепловых сопротивлений конструкционных элементов к эффективным сопротивлениям на холодной и горячей стороне устройства и соответствующей замене переменных становится возможным существенно упростить итоговые выражения для холодо- и теплопроизводительности и проводить моделирование, не привязываясь к конкретным величинам параметров материалов и устройств.

### 5.1 Описание используемой модели

Практические расчеты термоэлектрических охлаждающих устройств можно свести к решению классических уравнений теплового баланса на единицу площади термоэлектрической ветви [7,116]:

$$\begin{aligned}
 q_c &= \alpha_c j T_c - \frac{j^2 \rho L}{2} - (T_h - T_c) \frac{k}{L} \\
 q_h &= \alpha_h j T_h + \frac{j^2 \rho L}{2} - (T_h - T_c) \frac{k}{L} \\
 w &= q_h - q_c = j^2 \rho L + j(\alpha_h T_h - \alpha_c T_c)
 \end{aligned}
 \tag{11}$$

где  $q_c, q_h$  – удельная холодо- и теплопроизводительность, Вт м<sup>-2</sup>;  
 $w$  – удельная потребляемая мощность, Вт м<sup>-2</sup>;  
 $T_c, T_h$  – температуры на холодной и горячей стороне т/э материала, К;  
 $\alpha_c, \alpha_h$  – к-нт Зеебка на холодной и горячей стороне материала соответственно, В/К;  
 $k$  – теплопроводность т/э материала, Вт м<sup>-1</sup> К<sup>-1</sup>;  
 $\rho$  – удельное сопротивление т/э материала; Ом м  
 $j$  – плотность тока, А/м<sup>2</sup>;  
 $L$  – высота т/э ветви, м.

М.-J. Huang [124] и W.-H. Chen [125] показали, что эффект Томсона может увеличить холодопроизводительность, если к-нт Томсона положителен. Так или иначе, в настоящее время в типичных коммерчески используемых материалах эффект Томсона является незначительным по сравнению с полной холодопроизводительностью устройства [126]. Кроме того, полное аналитическое решение уравнений (11) с учетом эффекта Томсона, данное в [124] является слишком громоздким для практического использования и математических преобразований, поэтому эффект Томсона не учитывается в настоящем моделировании, хотя температурные зависимости к-нта Зеебека могут быть включены в расчет в рамках данной модели. Как исходит из уравнений (11), падение силы тока обуславливается разницей  $\alpha_h T_h - \alpha_c T_c$ , которая может быть нивелирована, если материал будет иметь линейную регрессию к-нта Зеебека с ростом температуры ( $\alpha_h/\alpha_c = T_c/T_h$ ).

Режим максимальной холодопроизводительности в рамках классической теории описывается уравнением, выраженным из уравнений (11) при  $T_h = T_c = T$ ,  $\alpha_h = \alpha_c = \alpha$  и  $j_{max0} = \alpha T / (\rho / L)$  [7,116]:

$$q_{max0} = \frac{j_{max0}^2 \rho L}{2} = \frac{\alpha^2 T^2}{2 \rho L} \quad (12)$$

Для того чтобы дополнить уравнения условием наличия тепловых сопротивлений на холодной и горячей стороне, рассматривается случай, при котором температура теплоотдающей среды равняется температуре теплопринимающей среды,  $T_{cm}=T_{hm}=T$ ,  $dT_m=0$ , при этом перепад температур на материале определяется как  $dT=T_h-T_c$ . Вводится понятие эквивалентного теплового сопротивления – суммы тепловых сопротивлений всех элементов конструкции т/э устройства между материалом и теплоотдающей средой  $R_c$ , К/Вт, и между материалом и теплопринимающей средой  $R_h$ , К/Вт, как показано на рисунке 60. Эквивалентные тепловые кондактансы  $K_c, K_h$ , Вт/К, определяются как  $K_{c,h}=1/R_{c,h}$ . Эффективные коэффициенты теплоотдачи на холодном и горячем спае материалов  $A_c, A_h$ , Вт м<sup>-2</sup> К<sup>-1</sup>, определяются как  $A_{c,h}=1/(n S R_{c,h}) = K_{c,h}/(n S)$ , где  $n$  – количество ветвей в т/э устройстве, соединенных электрически последовательно и термически параллельно,  $S$  – площадь сечения ветви, м<sup>2</sup>. С учетом этого, уравнения для  $q_c, q_h$  (11) могут быть дополнены одним из перечисленных способов:

$$\begin{aligned} q_c &= \frac{(T - T_c)}{R_c n S} = \frac{K_c (T - T_c)}{n S} = A_c (T - T_c) \\ q_h &= \frac{(T_h - T)}{R_h n S} = \frac{K_h (T_h - T)}{n S} = A_h (T_h - T) \end{aligned} \quad (13)$$

Наиболее удобным является дополнение с использованием эффективных коэффициентов теплоотдачи  $A_c, A_h$ . С учетом влияния температурных зависимостей материалов и условия наличия тепловых сопротивлений на холодной и горячей стороне уравнения (11) могут быть представлены как:

$$\begin{aligned} q_c &= A_c (T - T_c) = \alpha(T_c) j T_c - \frac{j^2 \rho(T_c, T_h) L}{2} - \frac{(T_h - T_c) k}{L} \\ q_h &= A_h (T_h - T) = \alpha(T_h) j T_h + \frac{j^2 \rho(T_c, T_h) L}{2} - \frac{(T_h - T_c) k}{L} \end{aligned} \quad (14)$$

$$w = A_h (T_h - T) - A_c (T - T_c) = j^2 \rho(T_c, T_h) L + j(\alpha(T_h) T_h - \alpha(T_c) T_c)$$

Температурная зависимость теплопроводности  $k(T)$  приводит к нелинейности температурного градиента в материале, что значительно осложняет

определение остальных характеристик, поэтому зависимость  $k(T)$  не учитывается в рамках представленной модели.

Для того чтобы решить систему уравнений (14) относительно  $T_c$  и  $T_h$  можно представить температурные зависимости к-нгов Зеебека и удельного сопротивления материалов  $\alpha(T_c)$ ,  $\alpha(T_h)$ ,  $\rho(T_c, T_h)$  в виде полиномов или линейных зависимостей. С их учетом результирующие выражения для холодо- и теплопроизводительности становятся слишком громоздкими для аналитического решения, однако вполне могут быть использованы для определения параметров численными методами с помощью специализированных программ. В представленной работе вычисление параметров указанным численным методом проводилось с помощью программы РТС Mathcad 15.0. Численное моделирование также было проведено с учетом температурных зависимостей только к-нгов Зеебека  $\alpha(T_c)$ ,  $\alpha(T_h)$ , для того чтобы разделить вклад зависимостей удельного сопротивления и к-нта Зеебека на выходные параметры устройства.

В случае аналитического решения уравнений для сохранения его простоты температурные зависимости параметров материала не рассматриваются. При этом уравнения (14) принимают вид:

$$\begin{aligned} q_c &= A_c(T - T_c) = \alpha j T_c - \frac{j^2 \rho L}{2} - \frac{(T_h - T_c)k}{L} \\ q_h &= A_h(T_h - T) = \alpha j T_h + \frac{j^2 \rho L}{2} - \frac{(T_h - T_c)k}{L} \\ w &= A_h(T_h - T) - A_c(T - T_c) = j^2 \rho L + \alpha j (T_h - T_c) \end{aligned} \quad (15)$$

На этой стадии возможно решить систему из любых двух уравнений (15) относительно температур  $T_c$ ,  $T_h$ , получив в результате уравнения нескольких переменных  $T_c(A_c, A_h, T, \alpha, \rho, k, L)$ ,  $T_h(A_c, A_h, T, \alpha, \rho, k, L)$ . Подставив полученные выражения для температур в уравнения (13) можно рассчитать  $q_c$ ,  $q_h$ , а затем и остальные параметры. Однако, используя описываемое ниже безразмерное моделирование, возможно снизить количество переменных и упростить итоговые используемые формулы.



Использование безразмерного моделирования удобно еще и тем, что позволяет не привязываться к конструкционным параметрам конкретного устройства, при этом сохраняя возможность оценить влияние определяющих факторов на его производительность. Для перехода к безразмерному моделированию за основу берется величина максимальной удельной холодопроизводительности материала  $q_{max0}$  при токе  $j_{max0}$ , относительно них рассчитываются остальные параметры. Используются следующие замены переменных:

$T'_c = T_c/T$ ;  $T'_h = T_h/T$  – безразмерная температура на холодной и горячей стороне материала соответственно;

$j' = j/j_{max0} = j\rho L/(\alpha T)$  – безразмерный ток;

$K' = (K_c + K_h)/K_p = R_p(R_c + R_h)/(R_c R_h) = (A_c + A_h)L/k$  – безразмерный параметр, характеризующий теплоперенос на спаях. Чем выше параметр, тем лучше осуществляется теплоперенос между материалом и тепловыми средами.  $R_p$  – суммарное тепловое сопротивление т/э ветвей,  $R_p = L/(nSk)$ , К/Вт;  $K_p$  – суммарный тепловой кондактанс т/э ветвей,  $K_p = 1/R_p$ , Вт/К.

$y = A_c/(A_c + A_h)$ ;  $1 - y = A_h/(A_c + A_h)$  – отношения эффективных коэффициентов теплоотдачи на холодной и горячей стороне к сумме коэффициентов.  $y > 0.5$  соответствует лучшим условиям теплопереноса на холодной стороне по сравнению с горячей (например, больший размер радиатора на холодной стороне при постоянной суммарной массе радиаторов);

$ZT = \alpha^2 T/(\rho k)$  – параметр  $ZT$  материала при температуре  $T$ ;

$q'_c = q_c/q_{max0}$ ;  $q'_h = q_h/q_{max0}$ ;  $w' = w/q_{max0}$  – безразмерные холодопроизводительность, теплопроизводительность и потребляемая мощность, представляющие собой отношение соответствующего удельного теплового потока к максимальной удельной холодопроизводительности материала, рассчитываемой по уравнению (12). При  $K' \rightarrow \infty$  и  $j' \rightarrow 1$ ,  $q'_c$ ,  $q'_h$ ,  $w'$  достигают значений 1, 3, 2 соответственно.

После проведения указанных замен переменных и математических преобразований уравнения (15) преобразуются в:

$$\begin{aligned} q'_c &= \frac{2(1 - T'_c)yK'}{ZT} = 2j'T'_c - j'^2 - \frac{2(T'_h - T'_c)}{ZT} \\ q'_h &= \frac{2(T'_h - 1)(1 - y)K'}{ZT} = 2j'T'_h + j'^2 - \frac{2(T'_h - T'_c)}{ZT} \\ w' &= \frac{2K'}{ZT} (T'_h - 1 - y(T'_h - T'_c)) = 2j'(T'_h - T'_c) + 2j'^2 \end{aligned} \quad (16)$$

Решение системы двух уравнений (16)  $T'_c(y, K', j', ZT)$ ,  $T'_h(y, K', j', ZT)$  имеет вид уравнений только от четырех переменных, что, очевидно, значительно упрощает дальнейшие преобразования. Подставив решение  $T'_c(y, K', j', ZT)$ ,  $T'_h(y, K', j', ZT)$  еще раз в уравнения (16), можно получить выражения для холодо- и теплопроизводительности:

$$q'_c = \frac{y \left( 2 - j' - \frac{2j'}{K' - yK' - j'ZT} \right)}{\frac{y}{j'} + \frac{ZT}{K'} + \frac{1}{j'(K' - yK' - j'ZT)}}; \quad q'_h = \frac{(y - 1) \left( 2 + j' - \frac{K'(2 + j') + 2j'}{K' - yK' - j'ZT} \right)}{\frac{y}{j'} + \frac{ZT}{K'} + \frac{1}{j'(K' - yK' - j'ZT)}} \quad (17)$$

После этого также могут быть рассчитаны безразмерная потребляемая мощность  $w' = q'_h - q'_c$ , безразмерное падение напряжения  $u' = w'/j'$  и холодильный коэффициент  $COP = q'_c/w'$ . Метод определения параметров по уравнениям (17) и следующим из них называется далее аналитическим методом. Аналитический метод более прост по сравнению с численным и может быть реализован без использования специализированного программного обеспечения. Однако, аналитический метод является и менее точным. Разумным компромиссом является комбинированный метод, сочетающий в себе расчет аналитическим методом на первой итерации и численным – на втором. Для этого сначала определяются температуры  $T'_c(y, K', j', ZT)$ ,  $T'_h(y, K', j', ZT)$  по решению уравнений (16), далее определяются температурные зависимости  $\alpha(T_c)$ ,  $\alpha(T_h)$ ,  $\rho(T_c, T_h)$  по полученным температурам, и затем определяются  $q_c$ ,  $q_h$  по уравнениям (14). Как будет показано ниже

комбинированный метод оказался практически таким же точным как численный, при этом требует значительно меньших вычислительных мощностей.

При идеализированных условиях теплопереноса ( $K' \rightarrow \infty$ ) уравнения (17) преобразуются в классические уравнения для материала при  $dT=0$ . В описываемой безразмерной модели классические уравнения принимают вид:

$$q'_{c0} = 2j' - j'^2; \quad q'_{h0} = 2j' + j'^2; \quad w'_0 = 2j'^2; \quad u'_0 = 2j'; \quad COP_0 = \frac{1}{j'} - \frac{1}{2} \quad (18)$$

Метод определения параметров по уравнениям (18) называется далее методом классической теории.

Для расчетов характеристик конкретных устройств безразмерные  $q'_c$ ,  $q'_h$  и другие параметры могут быть преобразованы в действительные размерные параметры, в частности:

$$Q_c = q'_c \frac{n\alpha^2 T^2 S}{2\rho L}; \quad Q_h = q'_h \frac{n\alpha^2 T^2 S}{2\rho L}; \quad U = u' \frac{n\alpha T}{2} \quad (19)$$

Таким образом представленную модель можно использовать и для расчетов реальных т/э устройств.

## 5.2 Валидация модели

Для проверки модели тестировались коммерчески доступные термоэлектрические модули Пельтье в установке измерения холодопроизводительности компенсационным методом. В этом методе модуль размещается между нагревателем и жидкостным теплообменником, к нему подводится питание от источника питания постоянного тока, и в зависимости от тепловой нагрузки нагревателя и питания модуля снимаются показания температур на холодной и горячей стороне модуля, после чего строятся нагрузочные характеристики, представляющие собой зависимость холодопроизводительности от тока питания модуля. Более подробное описание

метода может быть найдено в источнике [127]. Дополнительно между модулем и нагревателем и между модулем и жидкостным теплообменником устанавливались медные блоки, как показано на рисунке 62. Затем тепловые сопротивления на холодной и горячей стороне  $R_c$ ,  $R_h$  определялись по методике, описанной в [128]. По такой схеме тестировались два типа модулей, один – с самой распространенной геометрией ветвей (тип А), второй – с большим собственным электрическим и тепловым сопротивлением (тип Б). Исходные данные для моделирования характеристик модулей представлены в таблице 12. Зависимости безразмерных параметров  $q's(j')$ ,  $u'(j')$  были смоделированы и конвертированы в действительные параметры  $Q_c(I)$  и  $U(I)$  с использованием аналитического и комбинированного методов, и затем сравнены с экспериментальными данными.

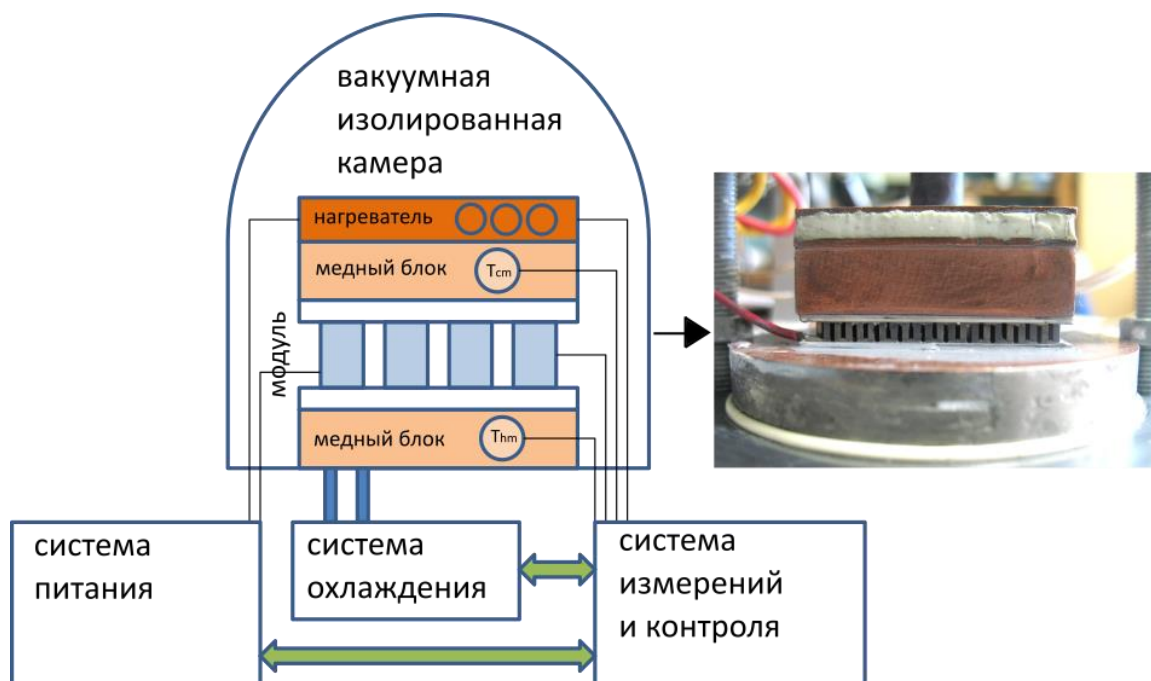


Рисунок 62 – Схема измерений компенсационным методом с медными блоками

Таблица 12 – Исходные данные для моделирования

	Действительные параметры	
	Тип А	Тип Б
Количество ветвей, $n$	254	482
Площадь сечения ветви, $S$ ; $\text{mm}^2$	1.96	1.0
Высота ветви, $L$ ; $\text{mm}$	1.6	2.5
Суммарное электрическое сопротивление ветей при 300 К, $R$ ; Ом	2.33	14.2
Суммарное тепловое сопротивление ветвей, $R_p$ ; $\text{K Вт}^{-1}$	1.945	2.777
К-нт Зеебека при 300 К, $\alpha$ ; $\text{мкВ К}^{-1}$	226.0	239.7
	Безразмерные параметры	
$ZT$ параметр	0.825	0.783
Параметр теплопереноса $K'$	64.08	35.54

Результаты сравнения смоделированных характеристик и экспериментальных данных представлены на рисунке 63. Экспериментальные  $U(I)$  и  $Q_c(I)$  зависимости для модуля типа Б находятся в хорошем соответствии с численным (не показанным на рисунке) и комбинированным методом моделирования. Аналитический метод также дает удовлетворительное схождение с экспериментальными данными. Такое соответствие также было получено для других модулей с большим количеством ветвей. Для модулей с меньшим количеством ветвей и тепловым сопротивлением  $R_p$  экспериментальные зависимости  $U(I)$  сдвинуты в область более высоких значений  $U$ , аналогично показанному на рисунке 63 для модуля типа А. Этот эффект может быть связан с большей погрешностью в определении  $\alpha$ ,  $K'$  вследствие малого значения электрического и/или теплового сопротивления и влиянием не учитываемого нелинейного температурного градиента в ветвях. В целом экспериментальные данные подтверждают валидность представленной модели. Применимость аналитического метода моделирования оценивается в диапазоне параметров  $K' > 5$ ;  $y = 0.2 \dots 0.65$ . Вне этого диапазона становится преобладающим влияние

температурных зависимостей материала, не учитываемых в описываемом аналитическом методе.

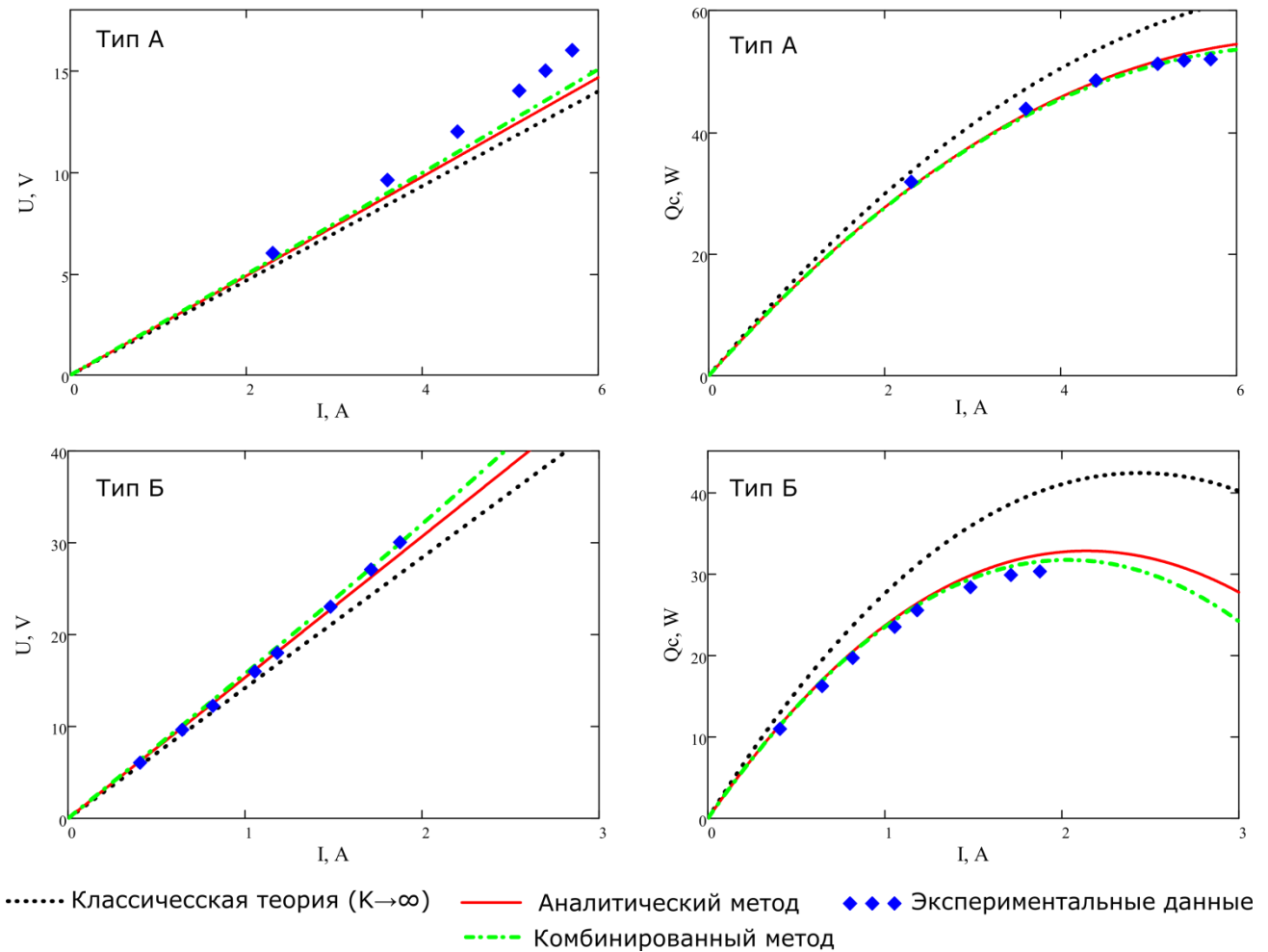


Рисунок 63 – Рассчитанные и экспериментальные зависимости напряжения питания  $U$  и холодопроизводительности  $Q_c$  модулей от тока питания  $I$

### 5.3 Результаты моделирования

Отличия аналитического метода представленной математической модели от классической теории ( $K' \rightarrow \infty$ ) представлены на рисунке 64. При высоких значениях параметра теплопереноса  $K'$  зависимости  $q'_c(j')$ ,  $u'(j')$  близки к зависимостям классической теории, хотя даже при высоком параметре теплопереноса  $K'=100$

холодопроизводительность  $q'_c$ , рассчитанная по представленной модели, примерно на 10% ниже рассчитанной по классической теории. При уменьшении значения параметра  $K'$  (увеличении тепловых сопротивлений между материалом и тепловой средой и/или уменьшении теплового сопротивления ветвей) точка максимума  $q'_c$  сдвигается в область меньших токов, при этом уменьшается и сам максимум холодопроизводительности. С уменьшением  $K'$  также увеличивается падение напряжения, обусловленное увеличением перепада температур на материале  $dT$ .

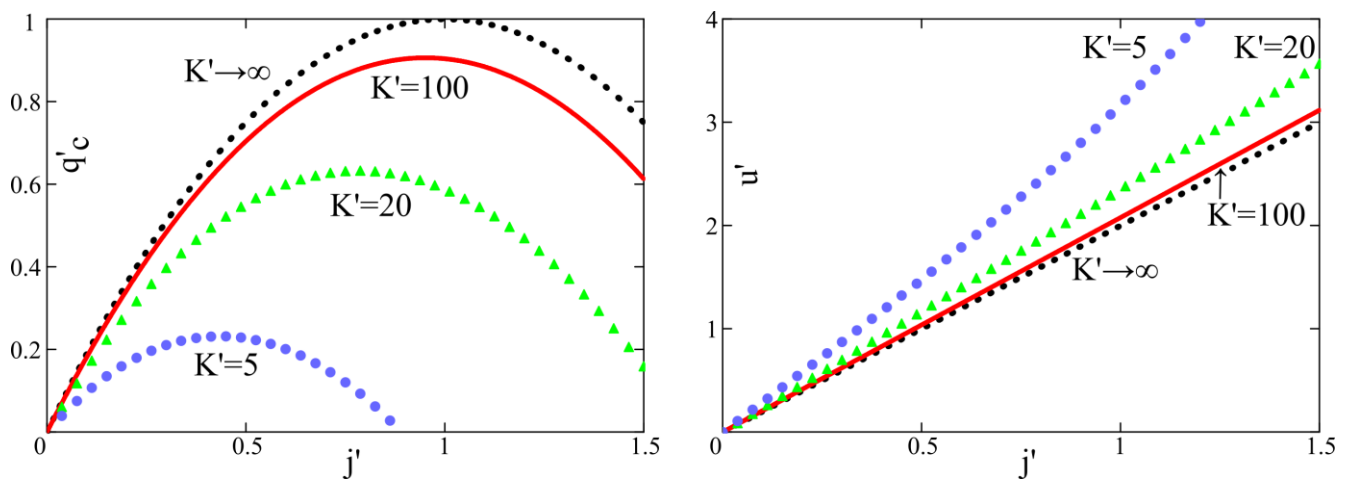


Рисунок 64 – Зависимости безразмерной холодопроизводительности  $q'_c$  и напряжения  $u'$  от безразмерного тока  $j'$  при  $ZT=1$ ,  $y=0.5$  и различных параметрах теплопереноса  $K'$ .

Результаты моделирования, проведенного аналитическим, численным и комбинированным методом, представлены на рисунке 65. Моделирование проведено для параметров теплопереноса  $K'=5, 25, 100$  и  $y=0.5$  (симметричное конструктивное исполнение устройства относительно горячей и холодной стороны). При  $K'=100$  зависимости, рассчитанные различными методами практически сливаются, при меньших значениях заметны расхождения.  $q'_c$ , рассчитанная аналитическим методом демонстрирует хорошее соответствие с численным методом в области токов, меньших чем  $j'_{max}$ . Комбинированный метод

демонстрирует хорошее соответствие с численным методом во всем диапазоне токов. Основываясь на результатах численного моделирования, можно заключить, что температурные зависимости к-нта Зеебека  $\alpha(T)$  и удельного сопротивления  $\rho(T)$  оказывают примерно одинаковое воздействие на напряжение  $u'(j')$ , сдвигая его в область более высоких значений  $u'$  относительно рассчитанной по классической теории (имеет место падение силы тока). На холодопроизводительность  $q'_c(j')$  больший эффект оказывает зависимость  $\rho(T)$ , особенно в области больших значений тока.

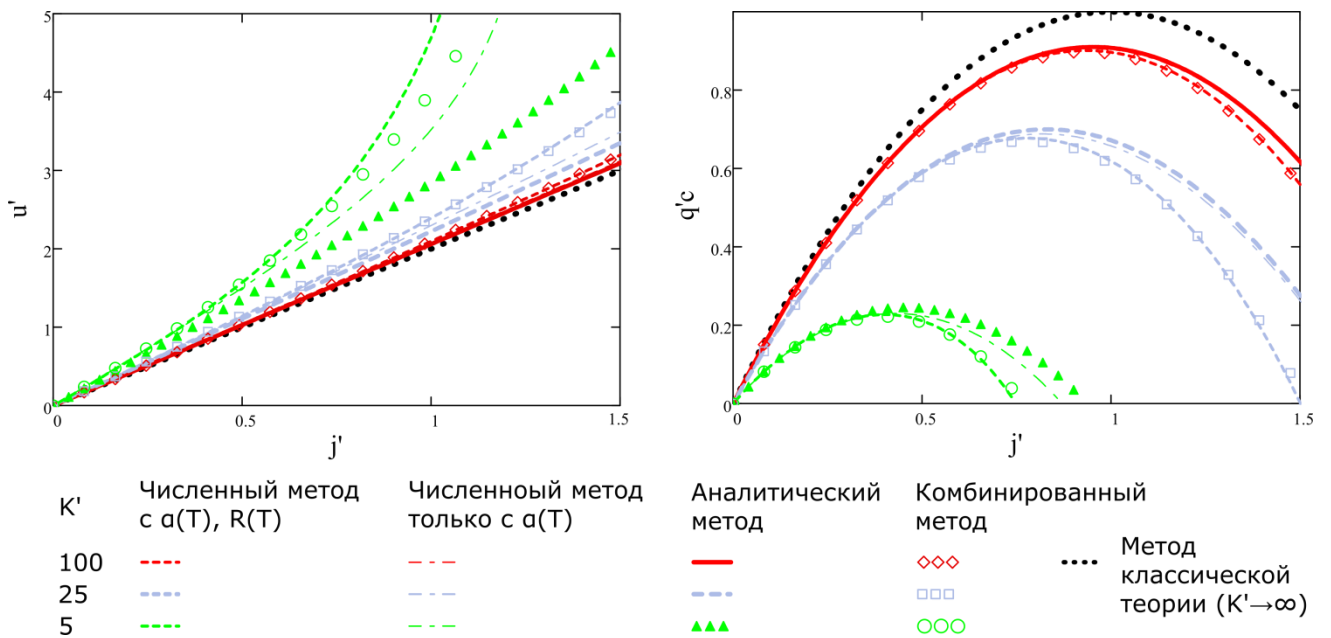


Рисунок 65 – Зависимости безразмерной холодопроизводительности  $q'_c$  и напряжения  $u'$ , от тока  $j'$ , моделированные различными методами

Для реализации режима максимальной холодопроизводительности оптимальные значения тока  $j'_{qmax}$  и отношение эффективных коэффициентов теплоотдачи  $u_{qmax}$  могут быть найдены по экстремуму функции  $q'_c(y, j')$  в уравнении (17) при фиксированных  $K'$  и  $ZT$ , как показано на рисунке 66. На рисунке также представлена зависимость холодильного к-нта  $COP(y, j')$ . Оптимальные параметры  $j'_{qmax}$ ,  $u_{qmax}$  и соответствующие им значения безразмерной холодопроизводительности  $q'_{max}$  и холодильного к-нта  $COP$ , определенные для



широкого диапазона значений  $K'$ , сведены в таблице 13 и представлены на рисунке 67. Стоит отметить, что для всех параметров теплопереноса  $K'$  оптимальные значения  $y$  находятся в области  $y < 0.5$ , что означает, что для реализации режима  $Q_{max}$  предпочтительны более высокие параметры теплоотдачи на горячей стороне устройства по сравнению с холодной (например, больший радиатор, большая скорость прогона теплоносителя и т.п.).

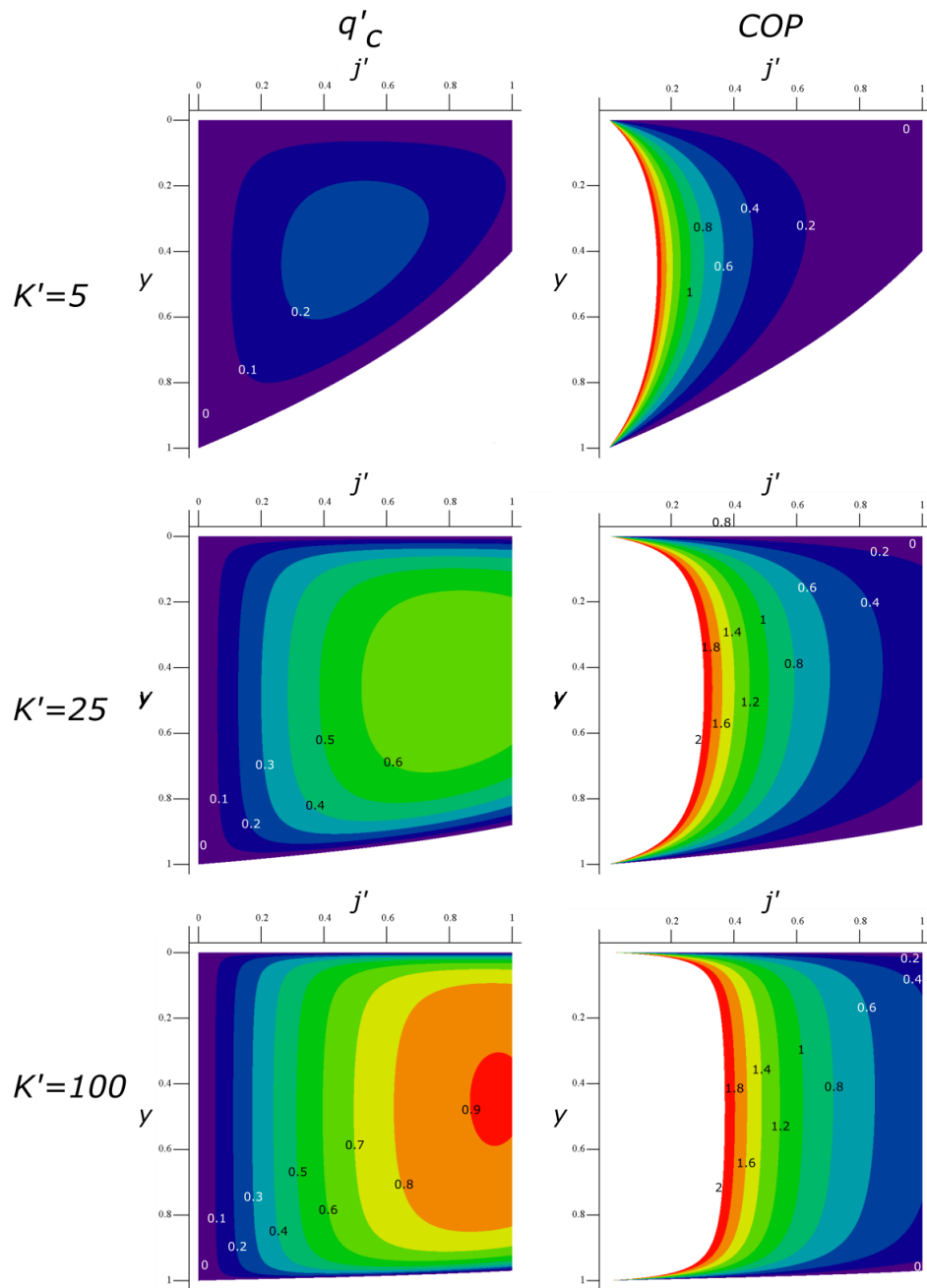


Рисунок 66 – Зависимости  $q'_c(y, j')$ ,  $COP(y, j')$  при  $ZT=1$  и различных параметрах теплопереноса  $K'$

Таблица 13 – Рассчитанные оптимальные параметры для максимальной холодопроизводительности при  $ZT=1$  и различных  $K'$

Параметр теплопереноса, $K'$	Отношение эфф-ных к-тов теплоотдачи, $y$	Безразмерный ток, $j'$	Безразмерная максимальная холодопроизводительность, $q'_{max}$	Холодильный к-нт, $COP$
1	0.34	0.15	0.026	0.324
2	0.36	0.26	0.078	0.348
5	0.38	0.48	0.245	0.370
25	0.42	0.84	0.694	0.434
100	0.44	0.95	0.908	0.485
1000	0.45	1.00	0.990	0.493

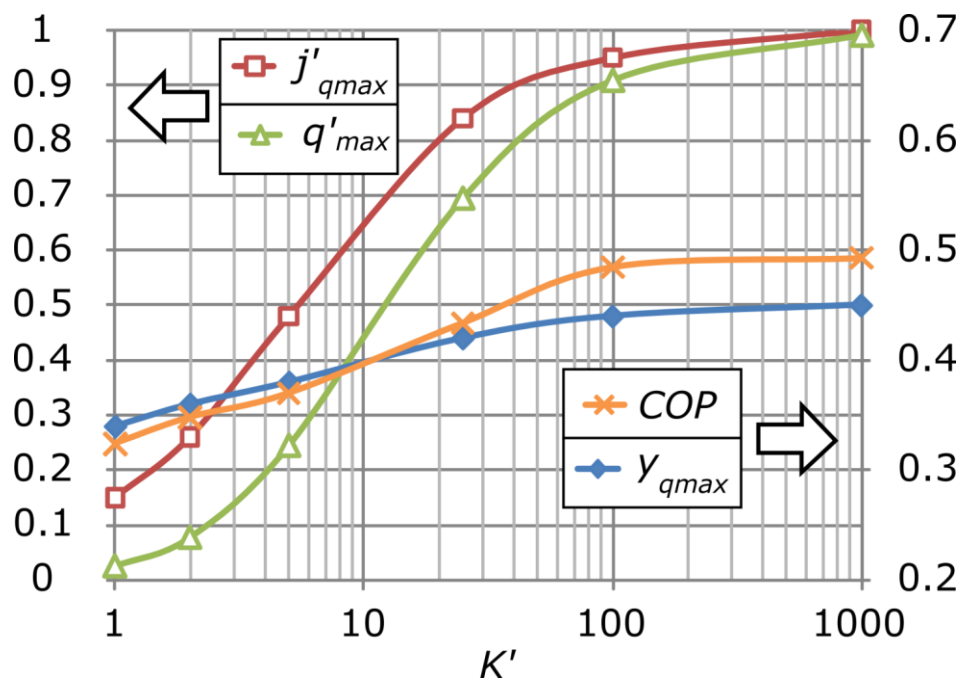


Рисунок 67 – Оптимальный ток  $j'_{qmax}$ , отношение к-нтов теплоотдачи  $y_{qmax}$  и соответствующие им  $q'_{max}$  и  $COP$  в зависимости от  $K'$  при  $ZT=1$

## 5.4 Выводы к Главе 5

Представлена безразмерная математическая модель термоэлектрического охлаждающего устройства, учитывающая тепловые сопротивления на холодной и

горячей стороне, продемонстрирована ее применимость. В рамках аналитического метода моделирования для расчетов предлагаются простые уравнения четырех переменных, существенно упрощающие расчеты выходных характеристик устройства. В рамках численного и комбинированного метода рассмотрено влияние температурных зависимостей параметров материала на выходные характеристики устройства.

Представленная модель может быть использована для расчета конструктивного исполнения термоэлектрического устройства с целью достижения его максимальной холодопроизводительности при условии определения параметров теплосброса на горячей и холодной стороне

Определены оптимальные параметры конструктивного исполнения для реализации режима максимальной холодопроизводительности широкого ряда термоэлектрических устройств (с параметрами теплопереноса  $K'=1...1000$ ), а именно отношение эффективных к-нтов теплоотдачи  $y_{qmax}$ , и оптимальный ток  $j'_{qmax}$ .

Показано, что даже небольшие тепловые сопротивления на горячей и холодной стороне термоэлектрического устройства существенно снижают его холодопроизводительность. В частности, тепловые сопротивления на горячей и холодной стороне устройства порядка сотой доли от сопротивления ветвей ( $K'=100$ ) снижают холодопроизводительность на  $\sim 10\%$ .

Установлено, что тепловое сопротивление на горячей стороне устройства более значительно влияет на его характеристики по сравнению с сопротивлением на холодной стороне.

Результаты моделирования позволили оценить вклад тепловых сопротивлений на производительность термоэлектрических устройств и были использованы при разработке полезной модели термоэлектрического модуля с уменьшенными тепловыми сопротивлениями. Уведомление о поступлении и регистрации заявки на патент представлена в приложении А

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Получен спиннингованный термоэлектрический материал  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , скомпактированный ИПС, с максимумом параметра  $ZT = 1.15$  при  $65^\circ\text{C}$ , что на 15 % выше величины коммерчески используемых кристаллизованных материалов.

2. Подробно изучена структура спиннингованных частиц  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ . Установлена пространственная группа, параметры решетки, оценены размеры кристаллитов по области когерентного рассеяния. С помощью микрорентгеновской дифрактометрии отдельно взятых частиц установлена их поликристаллическая структура с частичной ориентацией кристаллитов по направлениям (1 1 0), (2 0 5) и (1 2 5) параллельным нормали к плоской стороне частиц, что свидетельствует о преимущественных направлениях роста. Показаны два типа морфологии поверхностей спиннингованных частиц, обсуждены причины их возникновения.

3. С помощью разработанного метода количественного фазового анализа по данным дифференциальной сканирующей калориметрии установлено содержание неравновесной теллуровой фазы, образующейся при спиннинговании  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , дана ее количественная оценка. Показано, что указанная вторичная фаза успешно растворяется при спекании материалов искровым плазменным спеканием (ИПС) и горячем вакуумном прессовании (ГВП), обсуждены соответствующие режимы спекания.

4. Исследовано изменение структуры спиннингованных частиц и ее преимущественной кристаллографической ориентации при спекании ГВП и ИПС. Во время спекания образуется частичное упорядочение структуры вдоль направления (0 0 1), параллельному оси прессования, которое пропадает с увеличением времени спекания. Установлено, что при температурах ИПС  $T \geq 450^\circ\text{C}$  наблюдаются активные рекристаллизационные процессы, выявляющиеся в увеличении размеров зерен в спеченном материале и образовании пор.

5. Показано, что в спеченном спиннингованном материале термоэлектрические свойства выше в направлении тока перпендикулярном оси приложения давления вследствие возникающей переориентации структуры по плоскостям (0 0 1) параллельным торцу образцов. Подобраны оптимальные режимы спекания спиннингованного  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  для получения максимальных термоэлектрических свойств; при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t = 1$  мин для ИПС и при  $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $t = 5$  мин для ГВП.

6. Представлена безразмерная математическая модель термоэлектрического охлаждающего устройства, учитывающая тепловые сопротивления на горячей и холодной стороне, продемонстрирована ее применимость. Математическая модель позволяет рассчитывать конструктивные параметры устройства с целью достижения максимальной холодопроизводительности. С помощью представленной модели определены оптимальные параметры конструктивного исполнения термоэлектрических устройств для различных условий теплопереноса.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rowe D. M. Thermoelectric waste heat recovery as a renewable energy source //International Journal of Innovations in Energy Systems and Power. – 2006. – Т. 1. – №. 1. – С. 13-23.
2. Tritt T. M., Subramanian M. A. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view //MRS bulletin. – 2006. – Т. 31. – №. 03. – С. 188-198.
3. Rowe D. M. Thermoelectrics, an environmentally-friendly source of electrical power //Renewable energy. – 1999. – Т. 16. – №. 1. – С. 1251-1256.
4. Ismail B. I., Ahmed W. H. Thermoelectric power generation using waste-heat energy as an alternative green technology //Recent Patents on Electrical & Electronic Engineering (Formerly Recent Patents on Electrical Engineering). – 2009. – Т. 2. – №. 1. – С. 27-39.
5. Dresselhaus M. S., Thomas I. L. Alternative energy technologies //Nature. – 2001. – Т. 414. – №. 6861. – С. 332-337.
6. Bell L. E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems //Science. – 2008. – Т. 321. – №. 5895. – С. 1457-1461.
7. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – АН СССР, 1960.
8. Goldsmid H. J. Electronic Refrigeration (Pion, London, 1986) //Chap. – Т. 3. – С. 57-87.
9. Wood C. Materials for thermoelectric energy conversion //Reports on progress in physics. – 1988. – Т. 51. – №. 4. – С. 459.
10. Slack, G.A New materials and performance limits for thermoelectric cooling //Thermoelectrics handbook, CRC Press, USA. – 1995. – С. 407–440.
11. Sales B. C., Mandrus D., Williams R. K. Filled skutterudite antimonides: a new class of thermoelectric materials //Science. – 1996. – Т. 272. – №. 5266. – С. 1325.
12. Heremans J. P. et al. When thermoelectrics reached the nanoscale //Nature nanotechnology. – 2013. – Т. 8. – №. 7. – С. 471-473.
13. Harman T. C. et al. Nanostructured thermoelectric materials //Journal of electronic materials. – 2005. – Т. 34. – №. 5. – С. L19-L22.
14. Funahashi R. et al. An oxide single crystal with high thermoelectric performance in air //Japanese Journal of Applied Physics. – 2000. – Т. 39. – №. 11B. – С. L1127.
15. Zhao L. D. et al. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals //Nature. – 2014. – Т. 508. – №. 7496. – С. 373-377.
16. Khan A. U., Vlachos N., Kyratsi T. High thermoelectric figure of merit of Mg<sub>2</sub>Si<sub>0.55</sub>Sn<sub>0.4</sub>Ge<sub>0.05</sub> materials doped with Bi and Sb //Scripta Materialia. – 2013. – Т. 69. – №. 8. – С. 606-609.
17. Wu H. J. et al. Broad temperature plateau for thermoelectric figure of merit ZT> 2 in phase-separated PbTe<sub>0.7</sub>Sn<sub>0.3</sub> //Nature communications. – 2014. – Т. 5.
18. Venkatasubramanian R. et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit //Nature. – 2001. – Т. 413. – №. 6856. – С. 597-602.

19. Saramat A. et al. Large thermoelectric figure of merit at high temperature in Czochralski-grown clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  //Journal of Applied Physics. – 2006. – T. 99. – №. 2. – C. 023708.
20. Zhao L. et al. Superior intrinsic thermoelectric performance with  $zT$  of 1.8 in single-crystal and melt-quenched highly dense  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  bulks //Scientific reports. – 2015. – T. 5.
21. Melnikov A. Powder metallurgy for thermoelectrics //Metal Powder Report. – 2016 – T.71. – №. 4. – C. 279.
22. Li H. et al. High performance  $\text{In}_x\text{Ce}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  thermoelectric materials with in situ forming nanostructured  $\text{InSb}$  phase //Applied Physics Letters. – 2009. – T. 94. – №. 10. – C. 102114.
23. Salvador J. R. et al. Thermoelectric and mechanical properties of melt spun and spark plasma sintered n-type Yb-and Ba-filled skutterudites //Materials Science and Engineering: B. – 2013. – T. 178. – №. 17. – C. 1087-1096.
24. Luo W. et al. Rapid synthesis of high thermoelectric performance higher manganese silicide with in-situ formed nano-phase of  $\text{MnSi}$  //Intermetallics. – 2011. – T. 19. – №. 3. – C. 404-408.
25. Du B. et al. Enhanced figure-of-merit in Se-doped p-type  $\text{AgSbTe}_2$  thermoelectric compound //Chemistry of Materials. – 2010. – T. 22. – №. 19. – C. 5521-5527.
26. Qi D. et al. Improved Thermoelectric Performance and Mechanical Properties of Nanostructured Melt-Spun  $\beta\text{-Zn}_4\text{Sb}_3$  //Journal of electronic materials. – 2010. – T. 39. – №. 8. – C. 1159-1165.
27. Han L. et al. Preparation and thermoelectric properties of high-performance Sb additional  $\text{Yb}_2\text{Co}_4\text{Sb}_{12+y}$  bulk materials with nanostructure //Applied Physics Letters. – 2008. – T. 92. – №. 20.
28. Zhang X. et al. Enhanced thermoelectric performance of  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$  solid solutions by in nanostructures and minute Bi-doping //Applied Physics Letters. – 2013. – T. 103. – №. 6. – C. 063901.
29. Xie W. et al. Unique nanostructures and enhanced thermoelectric performance of melt-spun  $\text{BiSbTe}$  alloys //Applied Physics Letters. – 2009. – T. 94. – №. 10. – C. 102111.
30. Xie W. et al. The microstructure network and thermoelectric properties of bulk  $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$  //Applied Physics Letters. – 2012. – T. 101. – №. 11. – C. 113902.
31. Xie W. et al. High performance  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanocomposites prepared by single-element-melt-spinning spark-plasma sintering //Journal of Materials Science. – 2013. – T. 48. – №. 7. – C. 2745-2760.
32. Zheng Y. et al. Mechanically robust  $\text{BiSbTe}$  alloys with superior thermoelectric performance: A case study of stable hierarchical nanostructured thermoelectric materials //Advanced Energy Materials. – 2015. – T. 5. – №. 5.
33. Ivanova L. D. et al. Thermoelectric and mechanical properties of the  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  solid solution prepared by melt spinning //Inorganic Materials. – 2013. – T. 49. – №. 2. – C. 120-126.

34. Ivanova L. D. et al. Melt-spun materials based on an n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  solid solution //Inorganic Materials. – 2015. – Т. 51. – №. 7. – С. 741-745.
35. Melnikov A. A. et al. Influence of Temperature During Spark Plasma Sintering Compaction of Melt-Spun p-Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> //Journal of Electronic Materials. – 2015. – Т. 44. – №. 6. – С. 1517-1523.
36. Гольцман Б. М. и др. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . – 1972.
37. Шостаковский П. Современные решения термоэлектрического охлаждения для радиоэлектронной, медицинской, промышленной и бытовой техники. Окончание.//Компоненты и технологии. – 2010. – №. 102.
38. Шостаковский П. Термоэлектрические источники альтернативного электропитания //Компоненты и технологии. – 2010. – Т. 12. – №. 113.
39. Thacher E. F. et al. Testing of an automobile exhaust thermoelectric generator in a light truck //Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part D: Journal of Automobile Engineering. – 2007. – Т. 221. – №. 1. – С. 95-107.
40. Espinosa N. et al. Modeling a thermoelectric generator applied to diesel automotive heat recovery //Journal of Electronic materials. – 2010. – Т. 39. – №. 9. – С. 1446-1455.
41. Ikoma K. et al. Thermoelectric module and generator for gasoline engine vehicles //Thermoelectrics, 1998. Proceedings ICT 98. XVII International Conference on. – IEEE, 1998. – С. 464-467.
42. Saqr K. M., Mansour M. K., Musa M. N. Thermal design of automobile exhaust based thermoelectric generators: Objectives and challenges //International Journal of Automotive Technology. – 2008. – Т. 9. – №. 2. – С. 155-160.
43. <http://oldradio.onego.ru/ARTICLES/RADIO/tgk.htm>
44. Пустовалов А. А. РОЛЬ Радиоизотопных Термоэлектрических Генераторов (РИТЭГ) Для Исследования Дальнего Космоса В XX И XXI Столетиях.// Термоэлектричество №4, 2005, С. 27
45. [https://en.wikipedia.org/wiki/Radioisotope\\_thermoelectric\\_generator](https://en.wikipedia.org/wiki/Radioisotope_thermoelectric_generator)
46. Ritz F., Peterson C. E. Multi-mission radioisotope thermoelectric generator (MMRTG) program overview //Aerospace Conference, 2004. Proceedings. 2004 IEEE. – IEEE, 2004. – Т. 5.
47. Bogue R. Mars curiosity: sensors on the red planet //Sensor Review. – 2012. – Т. 32. – №. 3. – С. 187-193.
48. А.С. Григорьев, Программа утилизации РИТЭГ в России. Статус работ по выводу РИТЭГ из эксплуатации. Отчет МАГАТЭ по утилизации РИТЭГ, 2012
49. Snyder G. J., Toberer E. S. Complex thermoelectric materials //Nature materials. – 2008. – Т. 7. – №. 2. – С. 105-114.
50. Анатычук Л. И., Лусте О. Я., Михайловский В. Я. Секционные термоэлектрические генераторы на органическом топливе //Термоэлектричество. – 2005. – №. 4. – С. 21-26.



51. Анатычук Л. И. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества //Термоэлектричество. – 2007. – №. 2. – С. 7-20.
52. Chen J. et al. Optimal design of a multi-couple thermoelectric generator //Semiconductor Science and Technology. – 2000. – Т. 15. – №. 2. – С. 184.
53. Chen L. et al. Performance optimization of a two-stage semiconductor thermoelectric-generator //Applied energy. – 2005. – Т. 82. – №. 4. – С. 300-312.
54. РБК Рынок термоэлектрических модулей //Аналитический обзор. – 2009.
55. Date A. et al. Progress of thermoelectric power generation systems: Prospect for small to medium scale power generation //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2014. – Т. 33. – С. 371-381.
56. Francombe M. H. Structure-cell data and expansion coefficients of bismuth telluride //British Journal of Applied Physics. – 1958. – Т. 9. – №. 10. – С. 415.
57. Drabble J. R., Goodman C. H. L. Chemical bonding in bismuth telluride //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1958. – Т. 5. – №. 1-2. – С. 142-144.
58. Haneman D. Comparison of structures of surfaces prepared in high vacuum by cleaving and by ion bombardment and annealing //Physical Review. – 1960. – Т. 119. – №. 2. – С. 563.
59. Satterthwaite C. B., Ure Jr R. W. Electrical and thermal properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  //Physical Review. – 1957. – Т. 108. – №. 5. – С. 1164.
60. Gorbachuk N. P., Sidorko V. R. Heat capacity and enthalpy of  $\text{Bi}_2\text{Si}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  in the temperature range 58-1012 K //Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2004. – Т. 43. – №. 5-6. – С. 284-290.
61. Ghosh G. The Sb-Te (antimony-tellurium) system //Journal of phase equilibria. – 1994. – Т. 15. – №. 3. – С. 349-360.
62. Caillat T. et al. Study of the Bi-Sb-Te ternary phase diagram //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1992. – Т. 53. – №. 2. – С. 227-232.
63. Tomashik V., Perrot P. Bismuth–Antimony–Tellurium //Non-ferrous Metal Ternary Systems. Semiconductor Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data, Springer, Berlin Heidelberg. – 2006. – С. 242-254.
64. Иорданишвили Е.К., Трахброт Б.М. // ФТТ, 4, №1, 122, 1962
65. Охотин А.С. Термоэлектрические генераторы – М.: Атомиздат, 1971
66. Кутасов В.А., Лукьянова Л.Н. Термоэлектрические свойства твердых растворов  $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3\text{-}x\text{-}y\text{SexSy}$  в интервале температур 300-450К // Материалы IX Межгосударственного семинара "Термоэлектрики и их применения" – СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2004
67. Перспективные технологии порошковой металлургии
68. Belov Y. M., Maniakin S. M., Morgunov I. V. Review of Methods of Thermoelectric Materials Mass Production //Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano. – 2005. – С. 20-1.
69. Lavrent'ev M. G. et al. Mechanical properties of (Bi, Sb)  $2\text{Te}_3$  solid solutions obtained by directional crystallization and spark plasma sintering //Technical Physics Letters. – 2016. – Т. 42. – №. 1. – С. 105-107.

70. Lavrentev M. G. et al. Improved mechanical properties of thermoelectric (Bi<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.8</sub>)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> by nanostructuring //APL Materials. – 2016. – Т. 4. – №. 10. – С. 104807.
71. Yang J. Y. et al. Thermoelectric properties of n-type (Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> prepared by bulk mechanical alloying and hot pressing //Journal of alloys and compounds. – 2000. – Т. 312. – №. 1. – С. 326-330.
72. Yang J. et al. Thermoelectric properties of p-type (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)<sub>1-x</sub> prepared via bulk mechanical alloying and hot pressing //Journal of alloys and compounds. – 2000. – Т. 309. – №. 1. – С. 225-228.
73. Liu W. S. et al. Enhanced thermoelectric properties in CoSb<sub>3-x</sub>Tex alloys prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering //Journal of Applied Physics. – 2007. – Т. 102. – №. 10. – С. 103717.
74. Zhao L. D. et al. Thermoelectric and mechanical properties of nano-SiC-dispersed Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering //Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Т. 455. – №. 1. – С. 259-264.
75. Усенко А. А. и др. Особенности формирования наноструктурных термоэлектриков на основе Si—Ge при механическом сплавлении порошков Si и Ge //Вестник Челябинского государственного университета. – 2013. – №. 9 (300) – С. 53-59.
76. Seo J. et al. Fabrication and thermoelectric properties of p-type Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> compounds by ingot extrusion //Materials research bulletin. – 2000. – Т. 35. – №. 13. – С. 2157-2163.
77. Miura S. et al. Texture and thermoelectric properties of hot-extruded Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> compound //Materials Science and Engineering: A. – 2000. – Т. 277. – №. 1. – С. 244-249.
78. Kim S. S., Yamamoto S., Aizawa T. Thermoelectric properties of anisotropy-controlled p-type Bi—Te—Sb system via bulk mechanical alloying and shear extrusion //Journal of alloys and compounds. – 2004. – Т. 375. – №. 1. – С. 107-113.
79. Fan X. A. et al. Preferential orientation and thermoelectric properties of p-type Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub> system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion //Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – Т. 461. – №. 1. – С. 9-13.
80. Богомолов Д. И. и др. Структура и свойства термоэлектрических материалов на основе твердых растворов Bi<sub>2</sub>(SeTe)<sub>3</sub> и (BiSb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, полученных методом равноканального углового прессования //Неорганические Материалы. – 2013. – Т. 49. – №. 8. – С. 814.
81. Bogomolov D. I. et al. Properties and Formation of the Structure of Bi<sub>2</sub>Se<sub>0.3</sub>Te<sub>2.7</sub> Solid Solutions Produced by Equal-Channel Angular Pressing //Journal of Electronic Materials. – 2016. – Т. 45. – №. 1. – С. 403-410.
82. Pond R. B. Metallic filaments and method of making same : пат. 2825108 США. – 1958.

83. Inoue A., Ohtera K., Masumoto T. New amorphous Al-Y, Al-La and Al-Ce alloys prepared by melt spinning //Japanese journal of applied physics. – 1988. – Т. 27. – №. 5A. – С. L736.
84. Gillen A. G., Cantor B. Photocalorimetric cooling rate measurements on a Ni-5 wt% Al alloy rapidly solidified by melt spinning //Acta Metallurgica. – 1985. – Т. 33. – №. 10. – С. 1813-1825.
85. Liebermann H., Graham C. Production of amorphous alloy ribbons and effects of apparatus parameters on ribbon dimensions //IEEE Transactions on Magnetics. – 1976. – Т. 12. – №. 6. – С. 921-923.
86. Altounian Z. et al. Thermoelectric power of Ni-Zr metal glasses //Physical Review B. – 1983. – Т. 27. – №. 4. – С. 1955.
87. Глазов В. М., Ятманов Ю. В., Иванова А. Б. Структурные особенности сплавов системы Bi-Te, полученных при сверхбыстрой закалке жидкой фазы //Изв. АН СССР. Неорганические материалы. – 1986. – Т. 22. – №. 4. – С. 596-599.
88. Гогишвили О. Ш. и др. Получение сплавов на основе халькогенидов висмута и сурьмы методом сверхбыстрого охлаждения расплавов //VII Всесоюз. конф. «Химия, физика и техническое применение халькогенидов». – Ужгород. – 1988. – С. 368.
89. Dey T. K., Ghatak S. K. Temperature dependence of electrical conductivity and thermoelectric power of Bi-Sb tapes prepared by liquid quenching //Pramana. – 1989. – Т. 32. – №. 2. – С. 161-166.
90. Physical Metallurgy, RW Cahn and P. Haasen. – 1983.
91. Tang X. et al. Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance p-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> with layered nanostructure //Applied physics letters. – 2007. – Т. 90. – №. 1. – С. 12102-12102.
92. Xie W. et al. High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional structure //Journal of Applied Physics. – 2009. – Т. 105. – №. 11. – С. 113713.
93. Tokita M. Mechanism of spark plasma sintering //Proceeding of NEDO International Symposium on Functionally Graded Materials. – Japan, 1999. – Т. 21. – С. 22.
94. Inoue K. Electric-discharge sintering : пат. 3241956 США. – 1966.
95. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma sintering method //Journal of Materials Science. – 2006. – Т. 41. – №. 3. – С. 763-777.
96. T.Tomida et. al., 200 mm diameter sintering body fabrication of skutterudite thermoelectric material by spark plasma sintering method// The 35-th International Conference on Thermoelectrics, Wuhan, 2016 <http://ict2016.whut.edu.cn/pr/pro/201512/W020160503608951357461.pdf>
97. Ebling D. G. et al. Structure and thermoelectric properties of nanocomposite bismuth telluride prepared by melt spinning or by partially alloying with IV–VI

- compounds //physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters. – 2007. – Т. 1. – №. 6. – С. 238-240.
98. Ebling D. G. et al. Influence of Group IV-Te Alloying on Nanocomposite Structure and Thermoelectric Properties of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Compounds //Journal of electronic materials. – 2009. – Т. 38. – №. 7. – С. 1450-1455.
  99. MTDATA-phase diagram software from the National Physical Laboratory (NPL), SGTE pure element transition data. Available: <http://mtdata.software.googlepages.com/unarytable.html>.
  100. <http://www.rigaku.com/en/products/xrd/rapid>
  101. Lotgering F. K. Topotactical reactions with ferrimagnetic oxides having hexagonal crystal structures—I //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1959. – Т. 9. – №. 2. – С. 113-123.
  102. Уманский Я. С. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – 1982.
  103. Кузьмичева Г. М. «Порошковая дифрактометрия в материаловедении». Часть II. Учебное пособие. М.: МИТХТ им. МВ Ломоносова, 2006 Утверждено Библиотечно-издательской комиссией МИТХТ им. МВ Ломоносова в качестве учебного пособия. Поз.(№ в плане изданий)/2006 //Москва. – 2006.
  104. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии./М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.–416 с //Лит.-Имен. указ. – 2007. – С. 401.
  105. Balzar D., Popović S. Reliability of the simplified integral-breadth methods in diffraction line-broadening analysis //Journal of applied crystallography. – 1996. – Т. 29. – №. 1. – С. 16-23.
  106. Young D. S., Sachais B. S., Jefferies L. C. The rietveld method. – 1993.
  107. <http://www.crystalimpact.com/match/>
  108. <http://gwyddion.net>
  109. Sokolov O. B., Skipidarov S. Y., Duvankov N. I. The variation of the equilibrium of chemical reactions in the process of (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>)(Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>) crystal growth //Journal of crystal growth. – 2002. – Т. 236. – №. 1. – С. 181-190.
  110. Inoue A., Zhang T., Masumoto T. Zr–Al–Ni amorphous alloys with high glass transition temperature and significant supercooled liquid region //Materials Transactions, JIM. – 1990. – Т. 31. – №. 3. – С. 177-183.
  111. Zhang T., Inoue A., Masumoto T. Amorphous Zr–Al–TM (TM= Co, Ni, Cu) alloys with significant supercooled liquid region of over 100 K //Materials Transactions, JIM. – 1991. – Т. 32. – №. 11. – С. 1005-1010.
  112. Филатова Е. О., Шулаков А. С., Лукьянов В. А. Глубина формирования отраженного пучка мягкого рентгеновского излучения в условиях зеркального отражения //Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – №. 7.
  113. Травкин П. Г. и др. Исследование закономерностей формирования структуры пористого кремния при многостадийных режимах электрохимического травления //Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ. – 2011. – №. 4. – С. 3-9.

114. Петухов В. Ю., Гумаров Г. Г. Исследование поверхностных слоев твердых тел методом скользящего рентгеновского пучка: Учебно-методическое пособие для студентов физ. фак. Казань: Изд-во КГУ, 2009. С. 16.
115. Sherrer H., Scherrer S. Bismuth telluride, antimony telluride, and their solid solutions //CRC Thermoelectric Handbook. – 1995., С. 229
116. Анатычук Л. И., Семенюк В. А. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов //Черновцы: Прут. – 1992.
117. Lee H. S. Optimal design of thermoelectric devices with dimensional analysis //Applied energy. – 2013. – Т. 106. – С. 79-88.
118. Han T. et al. Optimum design and experimental study of a thermoelectric ventilator //Applied Thermal Engineering. – 2014. – Т. 67. – №. 1. – С. 529-539.
119. Zhu L., Tan H., Yu J. Analysis on optimal heat exchanger size of thermoelectric cooler for electronic cooling applications //Energy Conversion and Management. – 2013. – Т. 76. – С. 685-690.
120. Zhou Y., Yu J. Design optimization of thermoelectric cooling systems for applications in electronic devices //International journal of refrigeration. – 2012. – Т. 35. – №. 4. – С. 1139-1144.
121. Attar A., Lee H. S., Weera S. Optimal design of automotive thermoelectric air conditioner (TEAC) //Journal of Electronic Materials. – 2014. – Т. 43. – №. 6. – С. 2179-2187.
122. Attar A., Lee H. S. Designing and testing the optimum design of automotive air-to-air thermoelectric air conditioner (TEAC) system //Energy Conversion and Management. – 2016. – Т. 112. – С. 328-336.
123. Pearson M. R., Lents C. E. Dimensionless Optimization of Thermoelectric Cooler Performance when Integrated within a Thermal Resistance Network //Journal of Heat Transfer. – 2016. – Т. 138. – №. 8. – С. 081301.
124. Huang M. J., Yen R. H., Wang A. B. The influence of the Thomson effect on the performance of a thermoelectric cooler //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2005. – Т. 48. – №. 2. – С. 413-418.
125. Chen W. H., Liao C. Y., Hung C. I. A numerical study on the performance of miniature thermoelectric cooler affected by Thomson effect //Applied Energy. – 2012. – Т. 89. – №. 1. – С. 464-473.
126. Lee H. S. The Thomson effect and the ideal equation on thermoelectric coolers //Energy. – 2013. – Т. 56. – С. 61-69.
127. Huang B. J., Chin C. J., Duang C. L. A design method of thermoelectric cooler //International Journal of Refrigeration. – 2000. – Т. 23. – №. 3. – С. 208-218.
128. Melnikov A. A., Kostishin V. G., Alenkov V. V. Dimensionless Model of a Thermoelectric Cooling Device Operating at Real Heat Transfer Conditions: Maximum Cooling Capacity Mode //Journal of Electronic Materials. – 2016. – Т. 46. – №. 5. – С. 2737–2745.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность:

- Своему научному руководителю Костишину Владимиру Григорьевичу за оказанную помощь и поддержку;

- Сотрудникам ООО НПО «Кристалл» Пономареву Владимиру Федоровичу, Кичику Сергею Александровичу, Маракушеву Илье Сергеевичу за помощь в получении материалов и проведении экспериментов;

- Сотрудникам отдела «Metal-Insulator Transition» (MIT) Национального Корейского Научно-исследовательского Института Электроники и Телекоммуникаций (ETRI) Хюн-Так Киму, Тэтяне Слусар и Джин-Чеол Чо за оказанную помощь в проведении исследований микрорентгеновской и рентгеновской дифрактометрией;

- Сотруднице НИТУ «МИСиС» Пири Альбине Маратовне за проведение дифференциальной сканирующей калориметрии;

- Сотрудникам ИМЕТ РАН Ивановой Лидии Дмитриевне, Петровой Людмиле Ивановне, Гранаткиной Юлии Валерьевне за помощь в измерении термоэлектрических свойств.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

940

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ, ПАТЕНТАМ И  
ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ  
(РОСПАТЕНТ)**

**ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИНСТИТУТ ПРОМЫШЛЕННОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3,  
125993, Российская Федерация

Телефон (499) 240-6015 Телекс 114818 ПДЧ  
Факс (495) 531-6318

**УВЕДОМЛЕНИЕ О ПОСТУПЛЕНИИ И РЕГИСТРАЦИИ ЗАЯВКИ**

<b>28.11.2016</b>	<b>074779</b>	<b>2016146596</b>	<b>TMA160343870</b>
<i>Дата поступления</i>	<i>Входящий №</i>	<i>Регистрационный №</i>	<i>Исходящий №</i>

<b>ДАТА ПОСТУПЛЕНИЯ</b> оригиналов документов заявки	<b>(21) РЕГИСТРАЦИОННЫЙ №</b>	<b>ВХОДЯЩИЙ №</b>
<b>(85) ДАТА ПЕРЕВОДА</b> международной заявки на национальную фазу		
<input type="checkbox"/> (86) (регистрационный номер международной заявки и дата международной подачи, установленные получающим ведомством) от  <input type="checkbox"/> (87) (номер и дата международной публикации международной заявки) от	<b>АДРЕС ДЛЯ ПЕРЕПИСКИ</b> (полный почтовый адрес, имя или наименование адресата) Российская Федерация, 143700, Московская обл., Шаховской р-н, р.п. Шаховская, ул. Рижская, 2, кв. 83, Мельникову А.А. (143700, Moskovskaya obl., Shakhovskoj r-n, r.p. Shakhovskaya, ul. Rizhskaya, 2, kv. 83, Melnikovu A.A.)	
<b>ЗАЯВЛЕНИЕ</b> о выдаче патента Российской Федерации на полезную модель	<b>В Федеральную службу по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам</b> Бережковская наб., д. 30, корп. 1, Москва, Г-59, ГСП-3, 125993, Российская Федерация	
<b>(54) НАЗВАНИЕ ПОЛЕЗНОЙ МОДЕЛИ</b> ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ МОДУЛЬ С УМЕНЬШЕННЫМИ КОНТАКТНЫМИ СОПРОТИВЛЕНИЯМИ		
<b>(71) ЗАЯВИТЕЛЬ</b> (Указывается полное имя или наименование (согласно учредительному документу), место жительства или место нахождения, включая название страны и полный почтовый адрес) Мельников Андрей Андреевич (Melnikov Andrei Andreevich) Российская Федерация, 143700, Московская обл., Шаховской р-н, р.п. Шаховская, ул. Рижская, 2, кв. 83 (143700, Moskovskaya obl., Shakhovskoj r-n, r.p. Shakhovskaya, ul. Rizhskaya, 2, kv. 83)		<b>КОД страны по стандарту ВОИС СТ.3</b> (если он установлен) RU
Указанное лицо является <input type="checkbox"/> государственным заказчиком <input type="checkbox"/> муниципальным заказчиком, исполнитель работ  <input type="checkbox"/> исполнителем работ по <input type="checkbox"/> государственному <input type="checkbox"/> муниципальному контракту, заказчик работ  Контракт от №		
<b>(74) ПРЕДСТАВИТЕЛЬ(И) ЗАЯВИТЕЛЯ</b> Указанное(ые) ниже лицо(а) назначено (назначены) заявителем (заявителями) для ведения дел по получению патента от его (их) имени в Федеральной службе по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам		

Количество листов	12	Фамилия лица, принявшего документы
Количество документов об уплате пошлины	2	Автоматизированная система приема заявок на изобретения
Количество фотографий/изображений	3	28.11.2016 17:48:40