

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»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2017

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на кафедре Технологии Материалов Электроники, г. Москва.

Научный руководитель: заведующий кафедрой ТМЭ НИТУ «МИСиС»
доктор физико-математических наук, профессор
КОСТИШИН Владимир Григорьевич

Официальные оппоненты: доктор технических наук, доцент, профессор
ШТЕРН Юрий Исаакович
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский университет
«Московский институт электронной техники», г.
Москва

доктор технических наук, профессор, чл.-корр. РАЕН
ОСВЕНСКИЙ Владимир Борисович
Государственный научно-исследовательский и
проектный институт редкометаллической
промышленности «Гиредмет», г. Москва

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение
науки Институт общей и неорганической химии им.
Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

Защита диссертации состоится «29» июня 2017 г. В 16.00 час. на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. К-212.

С текстом диссертации можно ознакомиться в библиотеке НИТУ «МИСиС» и на сайте <http://www.misis.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2017 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
д.ф.-м.н., профессор

А.Н. Ковалев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Термоэлектрические материалы, напрямую преобразующие тепловую энергию в электрическую и наоборот, стали объектами повышенного внимания на волне распространения идей и интенсификации развития альтернативной энергетики. 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. 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:

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

где α – коэффициент Зеебека, В/К;

σ – электропроводность материала, Ом⁻¹ м⁻¹;

k – теплопроводность материала, Вт м⁻¹ К⁻¹;

T – температура материала, К.

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. Кроме того, ранее предсказывалось существенное повышение параметра ZT материалов в будущем до 2–4. Увеличение параметра ZT до 3 при сохранении низкой стоимости материалов значительно расширило бы область применения термоэлектриков.

В середине 20-ого века советским ученым А.Ф. Иоффе был описан метод поиска эффективных материалов в твердых растворах различных компонентов, позволивший повысить ZT использовавшихся низкотемпературных материалов путем оптимизации величины $\mu/k_{\text{реш}}$, где μ – 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 пленочных и объемных материалов представлена на рисунке 1. 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 быть существенно увеличена.

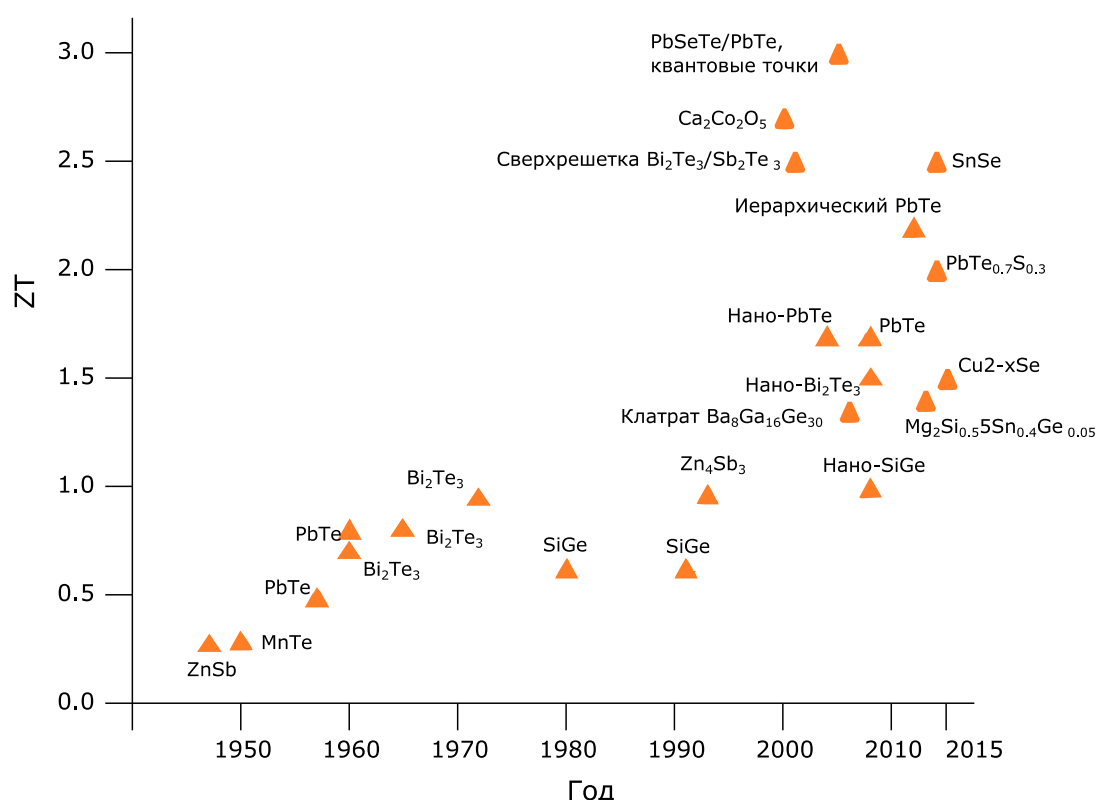


Рисунок 1 – Динамика изменения наиболее высоких значений параметра ZT , публикуемых в научных источниках

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 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, что подтверждает интенсивное развитие этих технологий в настоящее время.

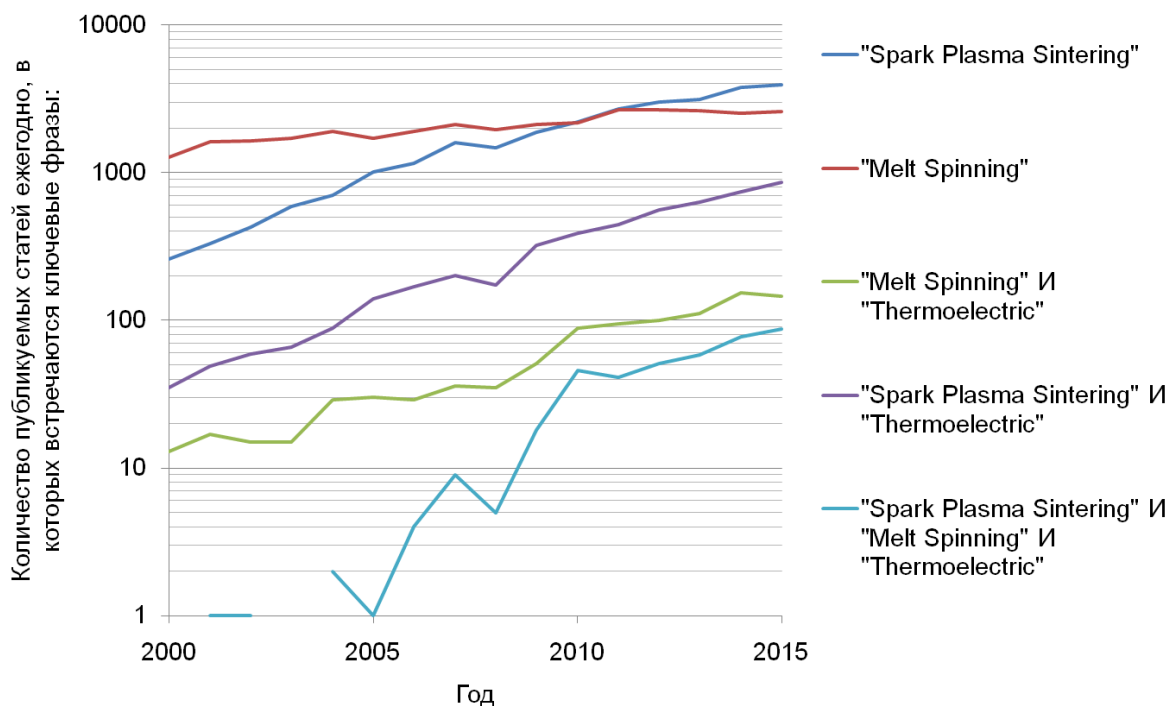


Рисунок 2 – Количество научных статей, индексируемых Google Scholar ежегодно, с указанными ключевыми фразами

Степень разработанности темы исследования

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, 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 (α , σ) обладают монокристаллы, ориентированные вдоль кристаллографического направления (1 1 0), а разориентация кристаллической структуры сказывается на них негативно. 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 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$.

Для достижения поставленной цели решались 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°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.

Методология и методы исследования

Синтез материала осуществлялся прямым сплавлением чистых компонентов в заданном стехиометрическом соотношении. Синтезированный материал после механического измельчения расплавлялся и подвергался спиннингованию. Полученный спиннингованный материал спекался в объемные образцы методами искрового плазменного спекания и горячего вакуумного прессования.

Исследования фазового и элементного состава полученного спиннингованного материала и спеченных образцов проводились с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и энергодисперсионного анализа на сканирующем электронном микроскопе. Анализ структуры исходных спиннингованных частиц методами рентгеновской дифрактометрии осложнен небольшими размерами частиц (десятки – сотни микрометров) относительно размеров рентгеновского пятна (доли – единицы миллиметров). В работе была применена микрорентгеновская дифрактометрия с узким диаметром рентгеновского пучка, позволившая осуществить исследования и выявить преимущественную ориентацию кристаллитов в спиннингованных частицах по направлениям $(1\ 1\ 0)$, $(2\ 0\ 5)$ и $(1\ 2\ 5)$. Для изучения структуры спиннингованных частиц также использовалась сканирующая и растровая электронная микроскопия.

Структура спеченных образцов изучалась с помощью рентгеновских дифрактограмм, снятых с взаимно перпендикулярных плоскостей образцов (с торцов и сечений образцов), а также с помощью сканирующей электронной микроскопии. Направления преимущественной кристаллографической ориентации выявлялись на основании рассчитанных факторов Лотгеринга и относительных полюсных плотностей. Термоэлектрические свойства материалов определялись отдельным измерением коэффициента Зеебека, электропроводности и теплопроводности. Параметр ZT определялся по формуле (1).

Моделирование термоэлектрического устройства проводилось с помощью разработанной безразмерной математической модели аналитическим методом, численным

методом, включающим в себя температурные зависимости характеристик материалов, проведенного в программном обеспечении Mathcad 15.0, а также комбинированным методом, сочетающим в себе оба предыдущих метода.

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:

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

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 6 статей в журналах, входящих в базу SCOPUS, 1 статья в журналах, рекомендованных ВАК и 5 статей в журналах, входящих в базу РИНЦ. Оформлена заявка № 2016146596 на патент на полезную модель «Термоэлектрический модуль с уменьшенными контактными сопротивлениями»

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка использованных литературных источников и 1 приложения. Диссертация изложена на 134 страницах, содержит 13 таблиц, 67 рисунков. Список использованной литературы содержит 128 источников.

Личный вклад автора

Автор самостоятельно сформулировал цели, задачи исследования, спланировал эксперименты по исследованию изменения структурных свойств спиннингованного материала $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ в процессе спекания. Самостоятельно проводил спекание материала методом горячего вакуумного прессования, принимал участие в получении образцов методом искрового плазменного спекания. Автор самостоятельно проводил исследования спиннингованных частиц методами микрорентгеновской дифрактометрии, обрабатывал данные, полученные рентгеновской дифрактометрией и сканирующей электронной микроскопией, составлял описательную часть всех исследований и формулировал выводы. Автор самостоятельно разработал и применил метод оценки вторичной теллурической фазы в растворе $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ по данным дифференциальной сканирующей калориметрии, самостоятельно разработал модель термоэлектрического устройства и подал заявку на патент на полезную модель устройства на ее основе. Получение спиннингованного и спеченного материала проводилось совместно с сотрудниками ООО НПО «Кристалл» и НИТУ «МИСиС». Измерения термоэлектрических свойств проводились совместно с сотрудниками ИМЕТ РАН. Дифференциальная сканирующая калориметрия проводилась совместно с сотрудниками НИЦ «Термохимия материалов» НИТУ «МИСиС». Отдельные результаты работы опубликованы совместно с сотрудниками НИТУ «МИСиС», ООО НПО «Кристалл» и ИМЕТ РАН.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** описаны основные тенденции в развитии термоэлектричества, показаны актуальность темы диссертации, ее научная новизна и практическая значимость, цель и задачи работы.

ГЛАВА 1 представляет собой аналитический обзор литературы, посвященный перспективным термоэлектрическим материалам и технологиям получения термоэлектриков методами порошковой металлургии. Показано, что наиболее коммерчески востребованными на сегодняшний день являются низкотемпературные материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы. Они могут быть использованы как для целей охлаждения, так и для преобразования низкопотенциального «бросового» тепла в электричество. Описана структура, термодинамические и электрофизические свойства теллурида висмута и твердых растворов на его основе, представлены фазовые диаграммы. Обсуждены перспективные технологии

получения халькогенидов висмута и сурьмы. Подробно изучены имеющиеся на сегодняшний день работы по спиннингованию и искровому плазменному спеканию халькогенидов висмута и сурьмы, обсуждены актуальные задачи и нерешенные вопросы. По итогам аналитического обзора литературы сформулирована цель и задачи диссертационной работы.

В ГЛАВЕ 2 описывается методика получения и исследования материалов.

Синтез материала осуществлялся прямым сплавлением чистых компонентов Bi, Sb, Te в заданном стехиометрическом соотношении. Полученный синтезированный материал механически измельчался и подвергался спиннингованию при температуре 650 °С и скорости вращения охлаждаемого барабана в 1200 об/мин. Полученные спиннингованные частицы с размерами 40-315 мкм спекались в объемные образцы диаметром 15 мм и высотой >7 мм методами искрового плазменного спекания на установке Sinter Land Labox-650. Скорость нагрева при этом 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. Для сравнения структурных параметров материалов, полученных методом ИПС, применялось также горячее вакуумное прессование (ГВП). Прессование спиннингованных частиц с размерами 40-315 мкм проводилось при давлении 50 МПа без осуществления предварительного холодного прессования. Температуры спекания составляли 410 – 490 °С, время спекания составляло 5 – 20 мин. Нагрев осуществлялся со скоростью 10 К/мин.

Исследование фазового состава спиннингованных материалов до и после спекания проводилось с помощью рентгеновской порошковой дифрактометрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Рентгеновская порошковая дифрактометрия проводилась с использованием дифрактометра Bruker D8 diffractometer, CuK α 1-излучения. По результатам исследований было установлено, что все отражения на дифрактограммах соответствуют отражениям раствора Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) проводилась на калориметре DSC Labsys evo Setaram со скоростью нагрева образцов 5 К/мин, полученные данные обрабатывались по следующей методике. Кривые ДСК свидетельствовали о наличии двух фаз в образце: фазы раствора Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ и теллуровой фазы, что подтверждалось результатами элементного анализа. После калибровки исходных кривых ДСК определялись теплоты плавления имеющихся фаз по площади полученных эндотерм с использованием программного обеспечения к оборудованию, как показано на рисунке 3. Из литературных данных известны удельные энтальпии плавления Te, Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, которые составляют 17.376, 108.3, 19.674 кДж/моль соответственно. Известно также, что Bi₂Te₃ – Sb₂Te₃ является непрерывным рядом твердых растворов, поэтому энтальпия плавления Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ была рассчитана в линейном приближении и составила 41.83 кДж/моль. Далее мольное количество каждой фазы в образце рассчитывалось как $v_i = \Delta H_i / \Delta H_{0i}$, где ΔH_i – теплота плавления i-ой фазы в образце, определенная по данным ДСК, Дж; ΔH_{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%.

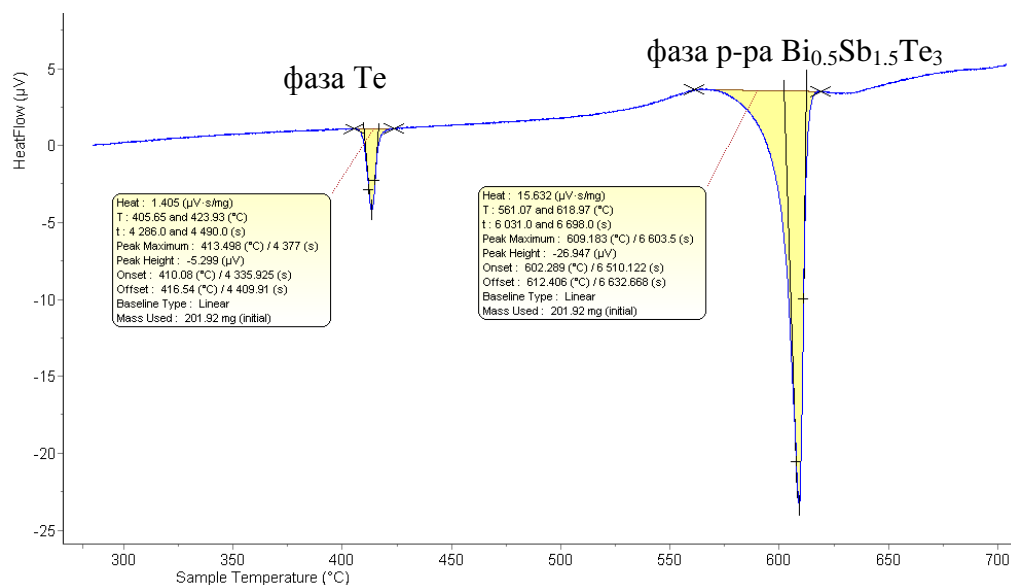


Рисунок 3 – Определение теплоты плавления фаз по площади эндотерм

Исследование элементного состава спиннингованных материалов до и после спекания проводилось с помощью рентгеноспектрального анализа на электронном сканирующем микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA LMN с катодом LaB6 и системой рентгеновского энергодисперсионного анализа Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy.

Для анализа структуры исходных спиннингованных частиц использовалась микрорентгеновская дифрактометрия (МРД, micro-XRD) с использованием дифрактометра Rigaku D/MAX RAPID-S с коллиматором с внутренним диаметром 50 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 4). Геометрия съемки по Брэггу-Брентано, CuKα1-излучение.

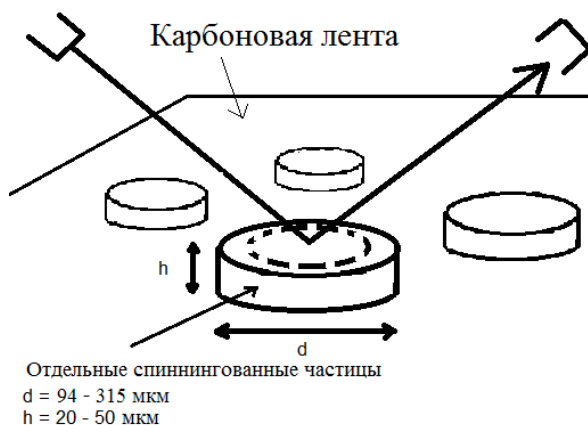


Рисунок 4 – Схема съемки микрорентгеновских дифрактограмм спиннингованных частиц

Рентгеновская дифрактометрия спеченных образцов проводилась с помощью дифрактометра Bruker D8 diffractometer, Cu $K\alpha 1$ -излучение, в двух плоскостях – перпендикулярной и параллельной оси прессования (плоскость съемки – торец и сечение образца соответственно). Кристаллографическую ориентацию структуры спиннингованных материалов до и после спекания оценивали с помощью двух методов: вычислением фактора Лотгеринга (Lotgering factor) и относительных полюсных плотностей. Коэффициенты ориентации кристаллографических плоскостей K_{or} рассчитывались по полюсным плотностям отражений с торца и сечения образцов.

Области когерентного рассеяния (ОКР) определялись по формуле Шерера с разделением вкладов размеров ОКР и микронапряжений 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 МРД-дифрактограммам. Параметры решетки и координаты атомов в элементарной ячейке определялись методом Ритвельда.

Оценку морфологии поверхности и формы спиннингованных материалов до и после спекания проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) FEI Phenom и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) JEOL JSM-6480LV.

Термоэлектрические свойства материалов определялись отдельным измерением коэффициента 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 (α) по термо-ЭДС и перепаду температур, электропроводность (σ) четырехзондовым методом и теплопроводность (k) сравнительным методом в стационарном тепловом режиме.

В **ГЛАВЕ 3** представлены результаты изучения состава и структурных свойств частиц $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, полученных методом спиннингования.

Изображения частиц, полученные РЭМ и СЭМ, представлены на рисунке 5. 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 5г) или иметь промежутки между кристаллитами (рисунок 5в). 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.

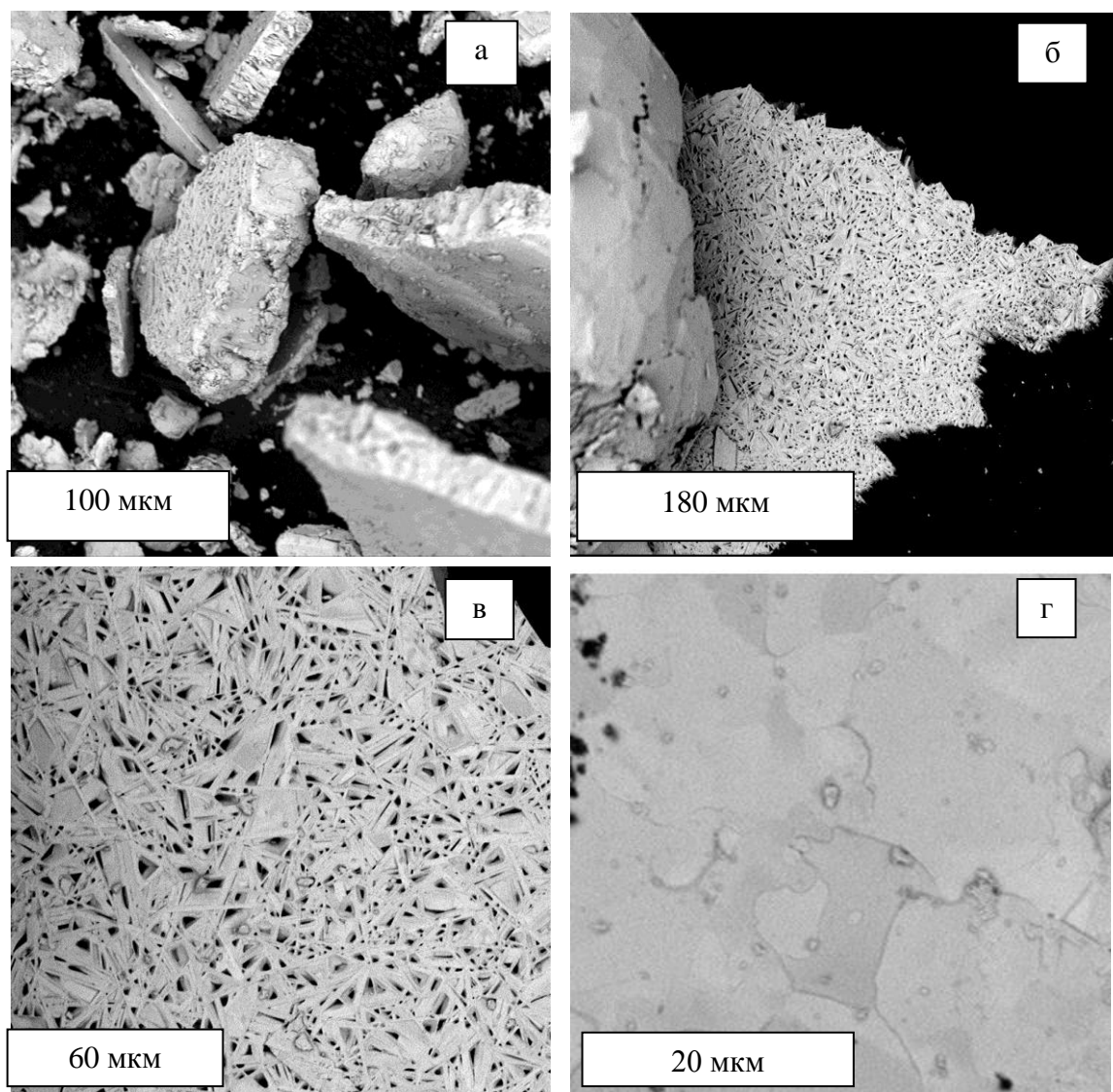


Рисунок 5 – РЭМ- и СЭМ-изображения спиннингованных частиц $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$

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. Размеры ОКР в спиннингованных частицах составили 58,8 – 89,6 нм, что позволяет судить о нанофрагментированности структуры. Вероятнее всего, границы ОКР располагаются на границах субмикронных пластинчатых кристаллитов, показанных на рисунке 5в. Структура частиц подвержена микронапряжениям.

Кривые ДСК спиннингованного материала $p\text{-Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ с размерами частиц 40-94 мкм и 94-315 мкм и эталонного кристаллизованного материала того же состава представлены на рисунке 6. По результатам ДСК установлено, что в указанном твердом растворе при спиннинговании образуется неравновесная теллуровая фаза, количество которой оценивается до 4,5 % ат. Теллур существует в виде субмикронных кристаллитов наряду с кристаллитами основного раствора, а не выделяется в виде отдельных частиц или их областей, что подтверждается энергодисперсионным анализом, представленном на рисунке 7. Фаза раствора

при этом обеднена теллуром. 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.

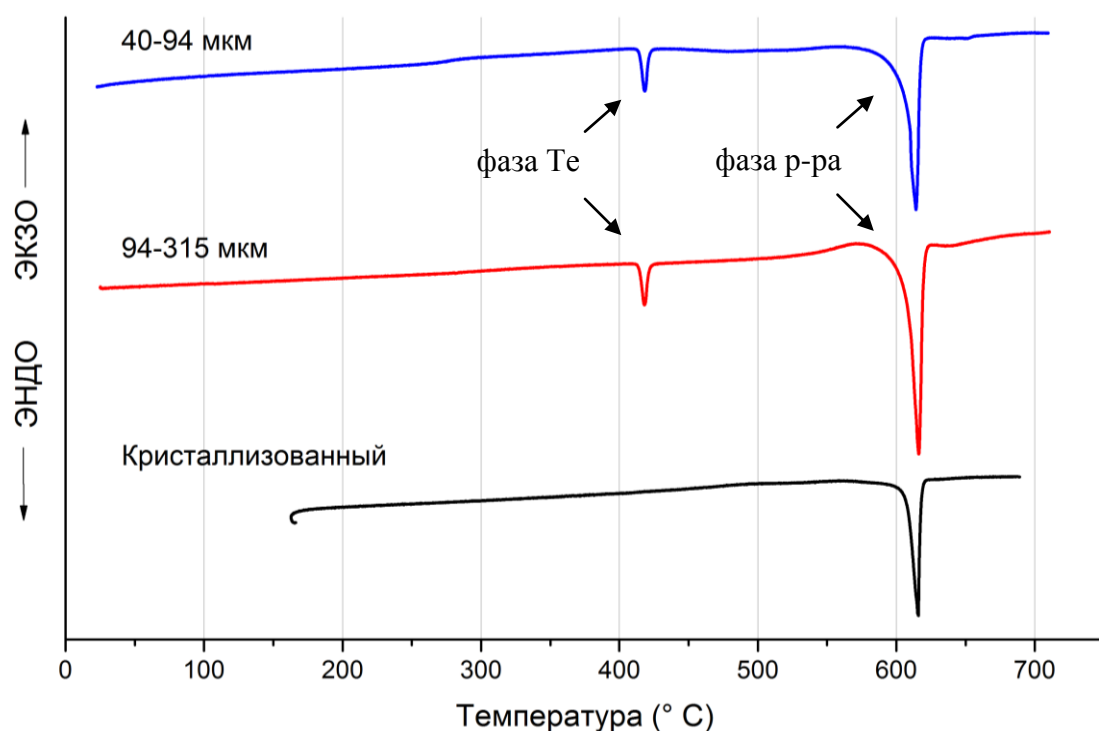


Рисунок 6 – Кривые ДСК спиннингованных частиц $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ различных размеров и кристаллизованного материала того же состава

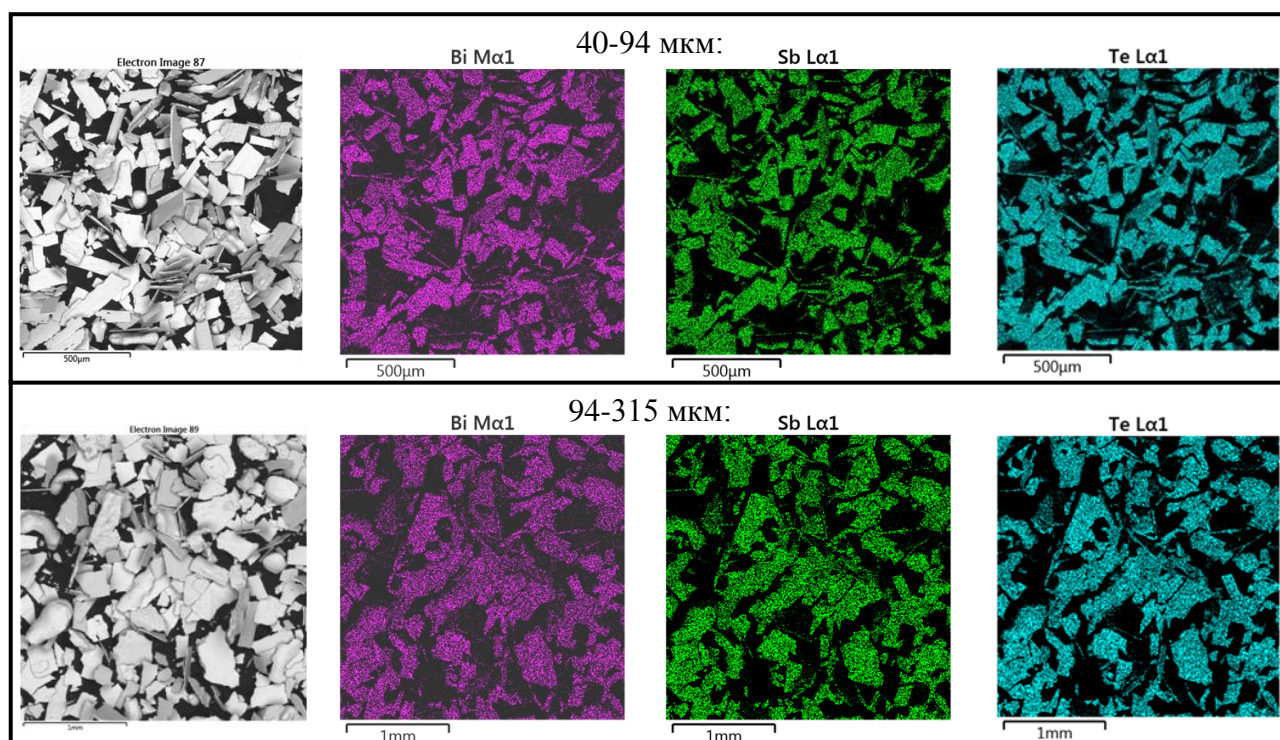


Рисунок 7 – СЭМ-изображения и энергодисперсионный анализ спиннингованных частиц различных размеров

МРД-дифрактограммы снимались как с контактных, так и со свободных поверхностей частиц. Принципиальных отличий в дифрактограммах выявлено не было, поэтому параметры ориентации структуры частиц определялись по усредненным дифрактограммам (рисунок 8). Установлено, что кристаллическая структура спиннингованных частиц идентична структуре кристаллизованного материала с пространственной группой D_{3d}^5 ($R\bar{3}m$) и параметрами решетки: $a = 0.4284$ нм, $c = 3.052$ нм. Структура частиц поликристаллическая, с частичной ориентацией кристаллографических направлений (1 1 0), (2 0 5) и (1 2 5) параллельно нормали к плоской стороне частиц с факторами Лотгеринга $LF = 0.06 - 0.10$ и относительными полюсными плотностями $\Phi = 1.33 - 2.42$, при этом лучшей ориентацией обладали частицы с меньшими размерами 40-94 мкм.

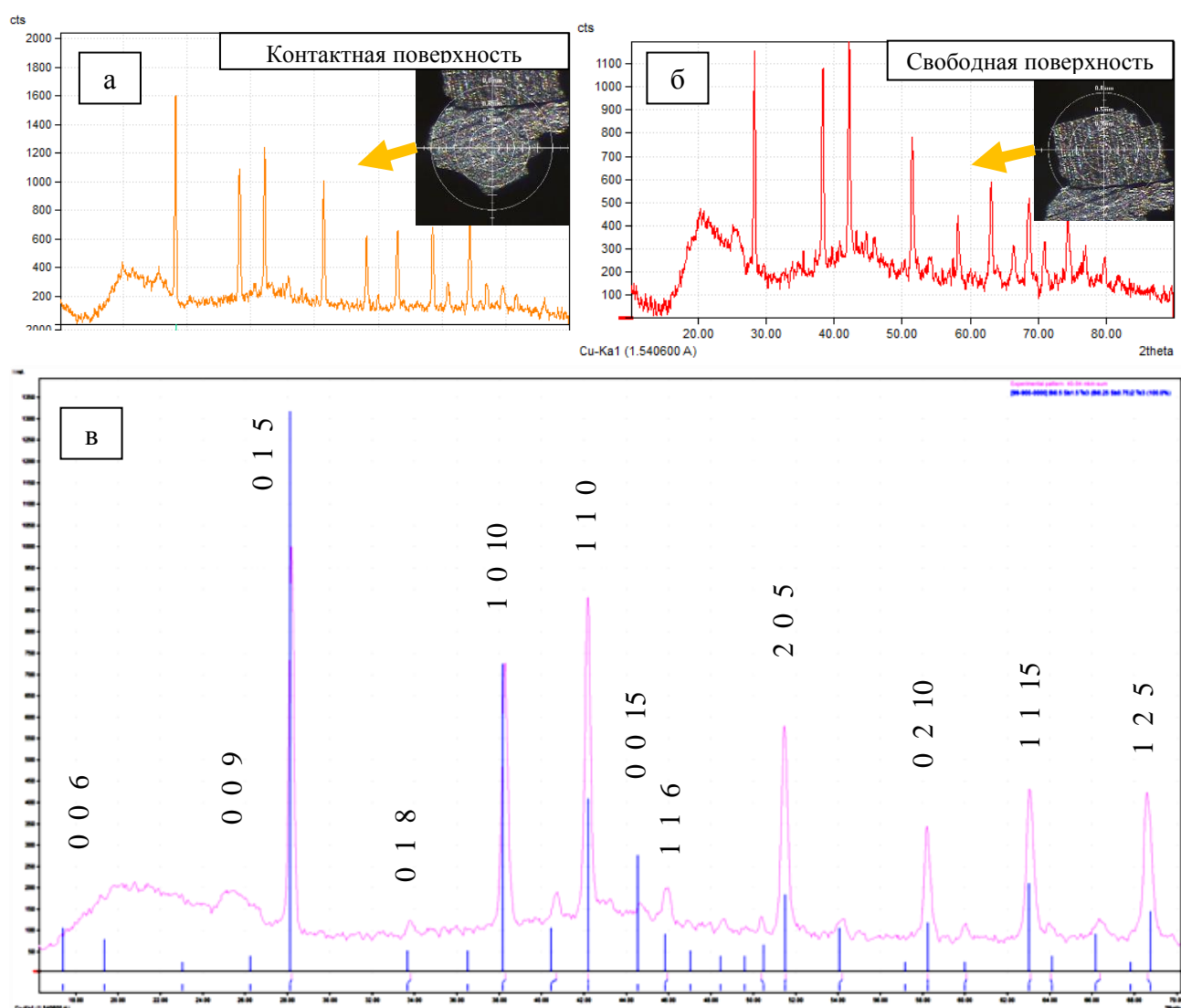


Рисунок 8 – Типичные микрорентгеновские дифрактограммы отдельных частиц с размерами 40-94 мкм (а, б) и усредненная дифрактограмма (б)

Аморфное гало на дифрактограммах соответствует карбоновой аморфной пленке, обусловленной условиями эксперимента. Существенного наличия аморфной фазы исследуемого раствора не было найдено. Также это подтверждается отсутствием выраженной температуры стеклования на кривых ДСК, являющейся признаком наличия аморфной фазы. Таким образом, если аморфная фаза раствора все же присутствует в материале, верхний предел ее относительного атомного количества оценивается как не более 5%.

В ГЛАВЕ 4 представлены результаты исследования изменения фазового состава и структурных свойств спиннингованного $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ в процессе спекания ГВП и ИПС.

По данным ДСК спеченных образцов 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. При температуре спекания 410°C теллуровая фаза сохраняется практически в неизменном количестве относительно исходных спиннингованных порошков, поэтому температура 410°C недостаточна для проведения спекания спиннингованного $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Количество теллуровой фазы для образцов, спеченных при $T = 450, 490^\circ\text{C}$, не превышает 0.6 ат. %, при этом при изменении времени спекания оно изменяется несущественно.

По результатам рентгеновской дифрактометрии, пример которых представлен на рисунке 9, и рассчитанным факторам Лотгеринга и полюсным плотностям были определены направления преимущественной кристаллографической ориентации в спеченных образцах. Установлено, что методы спекания ГВП и ИПС способствуют переориентации структуры спиннингованных материалов таким образом, что кристаллографические плоскости (0 0 1) становятся параллельными торцам образца, образуя при этом частичную аксиальную текстуру. Такая переориентация негативно сказывается на термоэлектрических свойствах вдоль направления приложения давления, т.к. лучшие свойства в материалах халькогенидов висмута и сурьмы наблюдаются вдоль направления (1 1 0). Для материалов, приготовленных ГВП, факторы ориентации структуры вдоль направлений (1 1 0), (2 0 5), (1 2 5), соответствующих относительно благоприятной ориентации спиннингованных частиц, оказываются ниже чем при случайной ориентации. В образцах, приготовленных методом ИПС, интенсивности указанных отражений и рассчитанные факторы ориентации выше чем при случайной ориентации, при этом выше интенсивности на дифрактограммах, снятых с сечения образцов. Таким образом можно заключить, что при проведении ИПС в большей степени сохраняется преимущественная ориентация структуры исходных спиннингованных частиц вследствие меньшего времени проведения процесса.

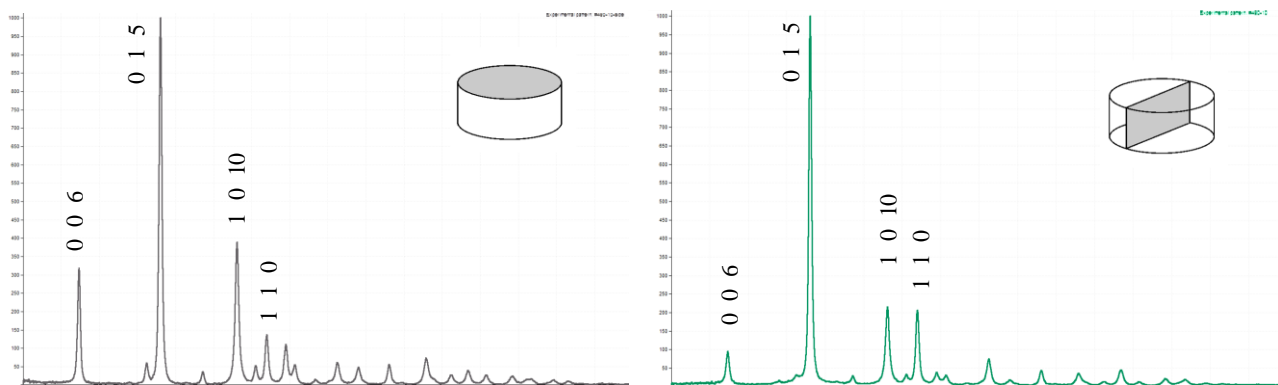


Рисунок 9 – Рентгеновские дифрактограммы образца, приготовленного ГВП при $T=490$ °C и $t=10$ мин

Для оценки степени упорядочения структуры образцов были рассчитаны коэффициенты ориентации K_{or} различных кристаллографических плоскостей. Чем выше K_{or} , тем выше вероятность, что кристаллографическая плоскость будет располагаться параллельно торцу образца (перпендикулярно оси приложения давления). Результаты расчетов представлены на рисунках 10, 11. Как для ГВП, так и для ИПС подтверждается частичное упорядочивание структуры по плоскостям $(0\ 0\ 1)$ параллельным торцу образцов ($K_{or(0\ 0\ 1)} > 1$; $K_{or(1\ 1\ 0)} < 1$). С увеличением времени спекания структура становится более изотропной ($K_{or(h\ k\ l)} \rightarrow 1$) вследствие хаотично протекающих рекристаллизационных процессов. Зависимость коэффициентов ориентации от температуры (рисунок 11) не линейна, наиболее выраженной ориентацией обладают образцы, приготовленные при 410 °C и при 490 °C, что объясняется следующими причинами. При температуре 410 °C 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 °C рекристаллизационные процессы 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.

Изображения сколов образцов, полученные в результате СЭМ, представлены на рисунке 12. Морфология структуры спиннингованных частиц подвергается существенным изменениям в процессе ИПС, во всех образцах наблюдается сплошная структура, состоящая из множества зерен, консолидированных друг с другом. После спекания при 410 °C в материале сохраняются мелкие частицы (~3-5 мкм), которые, по всей видимости, поглощаются более крупными (~10-20 мкм) при увеличении температуры спекания. При $T \geq 450$ °C 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.

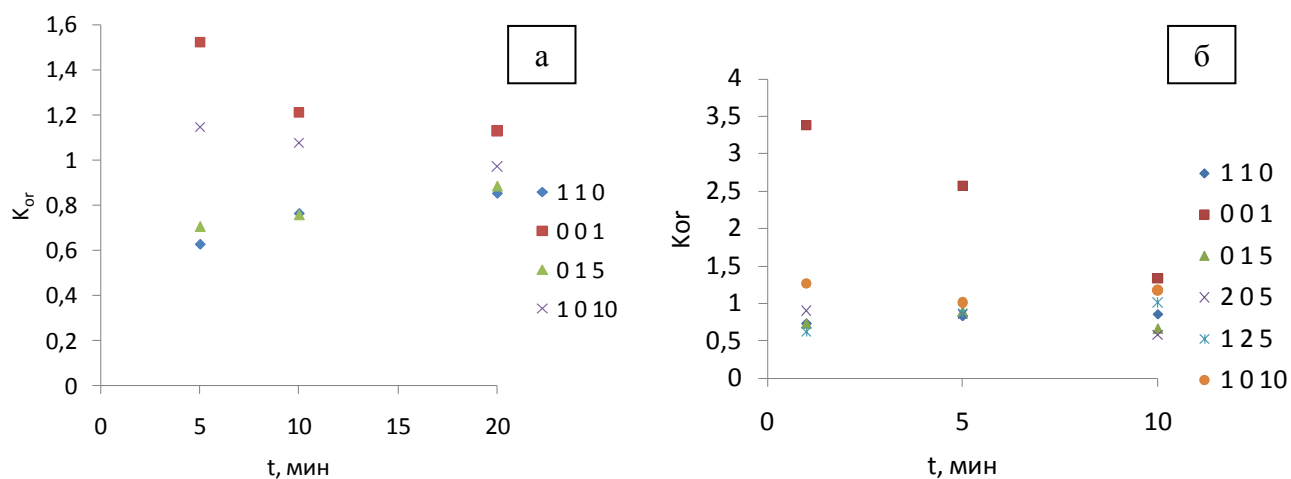


Рисунок 10 – Коэффициенты ориентации кристаллографических плоскостей в зависимости от времени спекания (а) образцов, спеченных ГВП, (б) образцов, спеченных ИПС

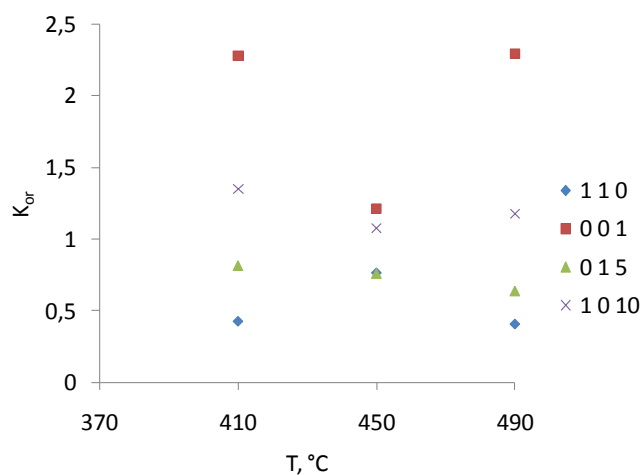


Рисунок 11 – Коэффициенты ориентации кристаллографических плоскостей в зависимости от температуры ГВП

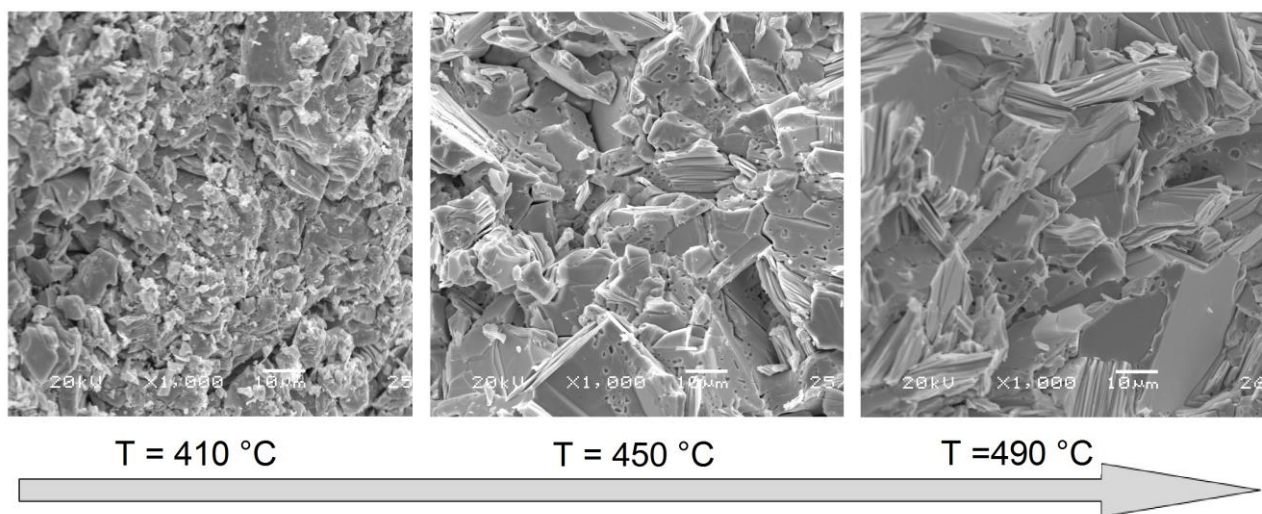


Рисунок 12 – СЭМ-изображения поверхностей сколов спиннингованного $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, скомпактированного ИПС

В результате проведенных исследований термоэлектрических свойств установлено, что во всех образцах лучшие свойства наблюдались в направлении перпендикулярном оси приложения давления, анизотропия коэффициента Зеебека при этом не превышала 3%, анизотропия электропроводности составляла 17-28%, теплопроводности – 12-20%. Максимальным значением параметра ZT обладал материал, спеченный ИПС 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. Температурные зависимости характеристик образцов материалов, полученных ИПС и ГВП при $T = 450$ °С и наименьшем времени спекания, в направлении перпендикулярном направлению приложения давления показаны на рисунке 13. Поведение кривых с изменением температуры соответствует типичному для материалов этих составов. Максимум параметра ZT для материала, спеченного ГВП, находится в районе 75 °С и составляет 1,05. Максимум параметра ZT для материала, спеченного ИПС, составляет 1,15 при 65 °С. Таким образом, спиннингованный материал, спеченный ИПС, дает прибавку в 15% в параметре ZT относительно кристаллизованных материалов.

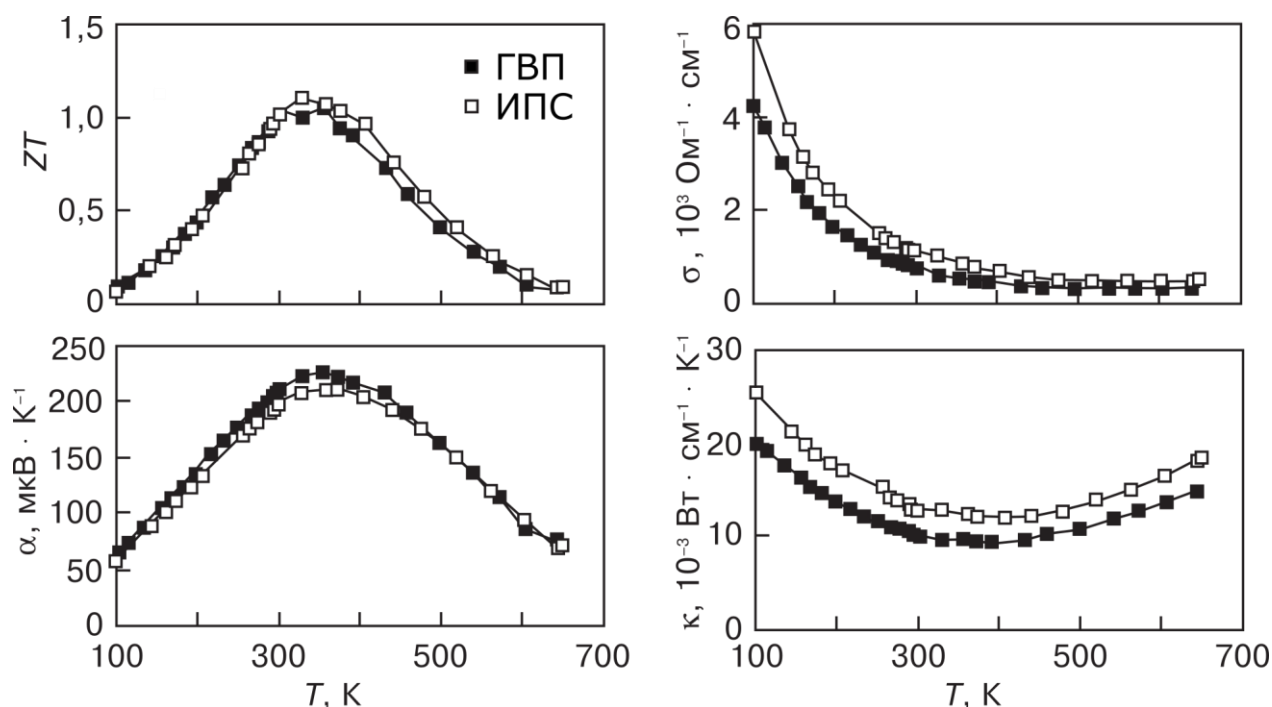


Рисунок 13 – Температурные зависимости термоэлектрических характеристик спиннингованного $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, скомпактированного ГВП и ИПС

$$q_c = A_c(T - T_c) = \alpha j T_c - \frac{j^2 \rho L}{2} - \frac{(T_h - T_c)k}{L}$$

$$q_h = A_h(T_h - T) = \alpha j T_h + \frac{j^2 \rho L}{2} - \frac{(T_h - T_c)k}{L} \quad (2)$$

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

Для расчета производительности устройств, необходимо решить получившуюся систему уравнений относительно температур на спаях материала T_c , T_h . Переход к безразмерному моделированию позволяет сократить количество переменных, упростить итоговые выражения и производить моделирование, не привязываясь к характеристикам какого-либо конкретного устройства. За основу берется величина максимальной удельной холодопроизводительности материала q_{max0} при токе j_{max0} , относительно них рассчитываются остальные параметры. После проведения замен переменных, решения уравнений и математических преобразований итоговые выражения для безразмерной холодо- (q'_c) и теплопроизводительности (q'_h) устройства имеют вид:

$$q'_c = \frac{y \left(2 - j' - \frac{2j'}{K' - yK' - j'ZT} \right)}{\frac{y}{j'} + \frac{ZT}{K'} + \frac{1}{j'(K' - yK' - j'ZT)}}; \quad q'_h = \frac{(y-1) \left(2 + j' - \frac{K'(2 + j') + 2j'}{K' - yK' - j'ZT} \right)}{\frac{y}{j'} + \frac{ZT}{K'} + \frac{1}{j'(K' - yK' - j'ZT)}} \quad (3)$$

По этим выражениям далее могут быть рассчитаны остальные параметры термоэлектрических устройств, такие как холодильный коэффициент COP и напряжение питания модуля. Указанные уравнения предлагаются для аналитического решения, более точные расчеты с учетом температурных зависимостей материалов могут быть осуществлены с помощью численного и комбинированного моделирования. Зависимости характеристик модулей, полученные экспериментально, находятся в хорошем соответствии с численным и комбинированным методом моделирования.

Отличия аналитического метода представленной математической модели от классической теории ($K' \rightarrow \infty$) представлены на рисунке 15. Параметр теплопереноса K' характеризует величину тепловых сопротивлений на холодной и горячей стороне устройства, чем ниже сопротивления, тем он выше. 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. Таким образом показано, что даже небольшие тепловые сопротивления на горячей и холодной стороне термоэлектрического устройства могут существенно снизить его холодопроизводительность. При уменьшении значения параметра K' (увеличении тепловых сопротивлений) 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 .

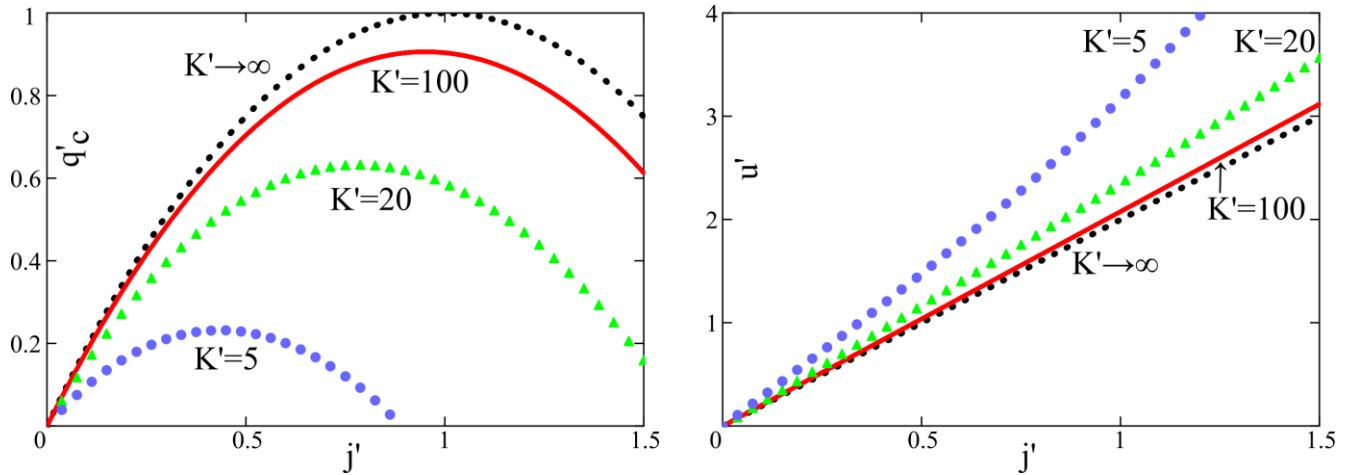


Рисунок 15 – Зависимости безразмерной холодопроизводительности q'_c и напряжения u' от безразмерного тока j' при $ZT=1$, $y=0.5$ и различных параметрах теплопереноса K' .

Отношения эффективных коэффициентов теплоотдачи y характеризует величину теплового сопротивления на горячей стороне по отношению к сопротивлению на холодной стороне устройства. Для реализации режима максимальной холодопроизводительности оптимальные значения тока j'_{qmax} и отношение эффективных коэффициентов теплоотдачи y_{qmax} могут быть найдены по экстремуму функции $q'_c(y, j')$ в уравнении (3) при фиксированных K' и ZT , как показано на рисунке 16. На рисунке также представлена зависимость холодильного коэффициента $COP(y, j')$. Оптимальные параметры j'_{qmax} , y_{qmax} и соответствующие им значения безразмерной холодопроизводительности q'_{max} и холодильного коэффициента COP , определенные для широкого диапазона значений K' , представлены на рисунке 17. 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.).

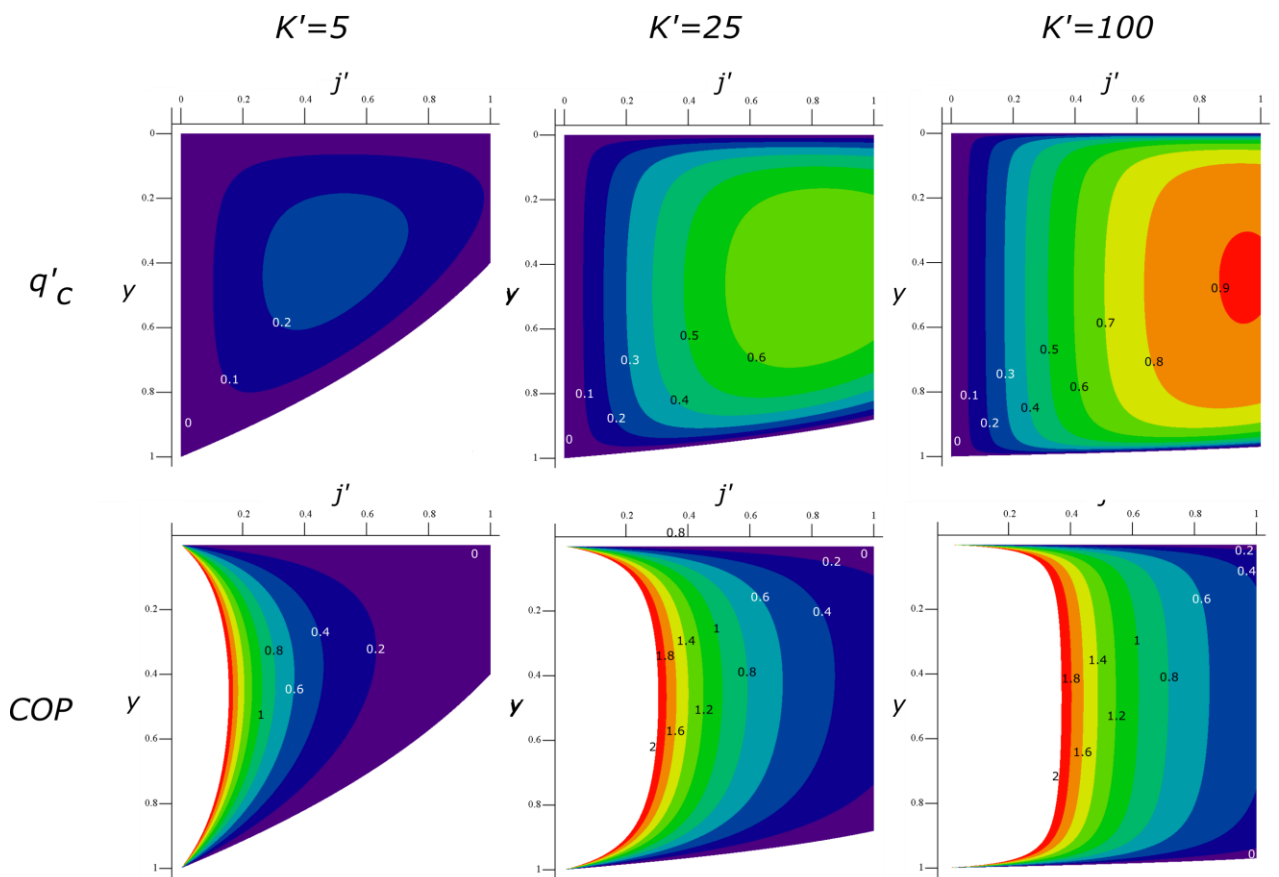


Рисунок 16 – Зависимости $q'_c(y, j')$, $COP(y, j')$ при $ZT=1$ и различных параметрах теплопереноса K'

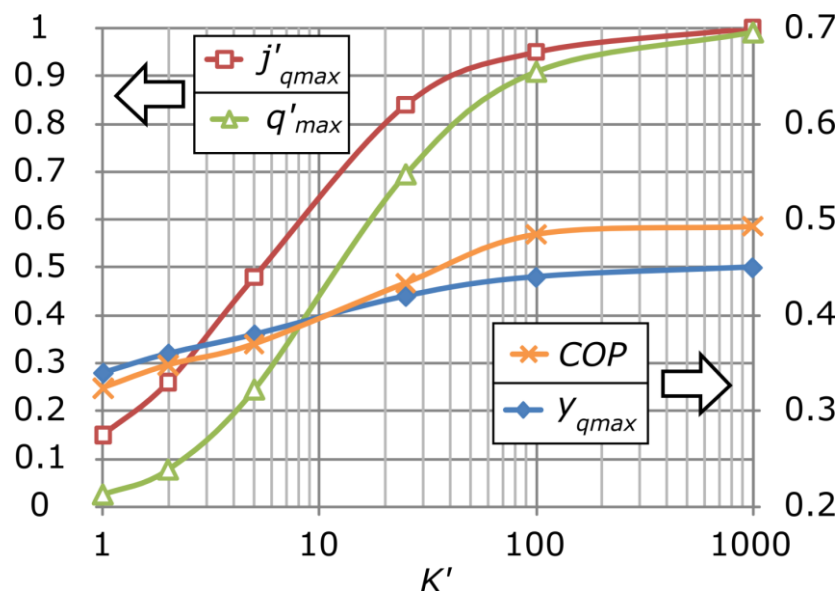


Рисунок 17 – Оптимальный ток j'_{qmax} , отношение коэффициентов теплоотдачи y_{qmax} и соответствующие им q'_{max} и COP в зависимости от K' при $ZT=1$

Таким образом с помощью представленной модели были определены оптимальные параметры конструктивного исполнения для реализации режима максимальной холодопроизводительности широкого ряда термоэлектрических устройств (с параметрами

теплопереноса $K'=1...1000$), а именно отношение эффективных коэффициентов теплоотдачи U_{qmax} , и оптимальный ток j'_{qmax} . 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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

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 $65\text{ }^\circ\text{C}$, 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 прессованием (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 $T \geq 450\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдаются активные рекристаллизационные процессы, выявляющиеся в увеличении размеров зерен в спекленном материале и образовании пор.

5. Показано, что в спекленном 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.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Melnikov A. A. et al. Structural, dimensional and thermoelectric properties of melt spun p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ / Melnikov A.A., Kostishin V.G., Kichik S.A., Alenkov V.V. //Journal of Nano-and Electronic Physics. – 2014. – Т. 6. – №. 3. – С. 3061-1. **(SCOPUS)**
2. Мельников А.А. и др. Структурные и размерные характеристики спиннингованных порошков Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, скомпактированных горячим вакуумным прессованием и искровым плазменным спеканием / Мельников А.А., Костишин В.Г., Кичик С.А., Аленков В.В. // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: труды XI Международной конференции Часть 2. – 2014. – С. 256-265. **(РИНЦ)**
3. Мельников А. А. и др. Изучение структурных и размерных свойств спиннингованных порошков p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, скомпактированных горячим вакуумным прессованием и искровым плазменным спеканием / Мельников А. А., Костишин В. Г., Кичик С. А., Аленков В. В. // Известия вузов. Материалы электронной техники. – 2014. – Т. 66. – №. 2. – С. 86-91 **(ВАК, РИНЦ)**
4. Melnikov A. A. et al. Influence of temperature during spark plasma sintering compaction of melt-spun p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃/ Melnikov A.A., Tabachkova N.Yu., Kichik S.A., Marakushev I.S., Koryakin A.N., Ponomarev V.F. //Journal of Electronic Materials. – 2015. – Т. 44. – №. 6. – С. 1517. **(SCOPUS)**
5. Мельников А.А. и др. Температурное воздействие искрового плазменного спекания на спиннингованный p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃/ Мельников А.А., Табачкова Н.Ю., Кичик С.А., Маракушев И.С., Корякин А.Н., Пономарев В.Ф., Аленков В.В. // Термоэлектрики и их применения. Доклады межгосударственной конференции 2014 (18-19 ноября 2014). – 2015. – С. 73-78. **(РИНЦ)**
6. Melnikov A. Powder metallurgy for thermoelectrics //Metal Powder Report. – 2016. – Т. 71. – №. 4. – С. 279-284. **(SCOPUS)**
7. 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. **(SCOPUS)**
8. Иванова Л.Д. и др. Влияние добавок порошка, полученного спиннингованием расплава, на термоэлектрические свойства халькогенидов висмута и сурьмы / Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Мальчев А.Г., Нихезина И.Ю., Аленков В.В., Кичик С.А., Мельников А.А.// Неорганические Материалы. – 2017. – Т. 53. – №. 1. – С. 26-32. **(SCOPUS, РИНЦ)**

9. Мельников А.А. и др. Моделирование режима Q_{\max} термоэлектрического охладителя с учетом тепловых сопротивлений на холодной и горячей стороне / Мельников А.А., Пири А.М., Тарасова И.В., Батрамеов Н.В. // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т. 51. – №. 7. – С. 896-899. (**SCOPUS, РИНЦ**)
10. Термоэлектрический модуль с уменьшенными контактными сопротивлениями: заявка на патент на полезную модель № 2016146596. Рос. Федерация: МПК H01L 35/28, H01L 35/30, H01L 35/32; Мельников А.А.