

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

*На правах рукописи*

Воронин Андрей Игоревич

ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ ТВЕРДЫХ  
РАСТВОРОВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ  
МОДИФИЦИРОВАННЫМ МЕТОДОМ БРИДЖМЕНА И ФОРМИРОВАНИЯ  
ТЕРМОЭЛЕМЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Специальность 01.04.10 - Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
Доктор физико-математических наук  
Бублик В.Т.

Москва 2017

## Содержание

Введение.....	4
1 Термоэлектрическая эффективность и технологии получения халькогенидов висмута и сурьмы .....	12
1.1. Термоэлектрическая эффективность .....	12
1.2 Структура халькогенидов висмута и сурьмы.....	18
1.3 Анизотропия .....	21
1.4 Исторический обзор.....	22
1.5 Методы получения кристаллов теллурида висмута .....	23
1.6 Формирование контакта металл-полупроводник на теллуриде висмута..	27
Выводы к Главе 1 .....	31
2. Материалы и методы исследования .....	33
2.1. Особенности получения анизотропных материалов и постановка задачи .....	33
2.2 Особенности технологического процесса получения материалов .....	37
2.2.1. Объекты исследований .....	39
2.2.2. Установка для синтеза материала и кристаллизации слитков .....	41
2.2.3 Процесс кристаллизации слитков .....	43
2.2.4 Структура кристаллизованных слитков .....	46
2.3 Методы контроля текстуры, фазового и элементного составов образцов термоэлектрических материалов .....	47
2.4 Исследования электрофизических и механических свойств.....	52
Выводы к главе 2 .....	54
3. Получение и структурные свойства слитков твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ .....	56
3.1 Исследование закономерностей формирования температурного поля в процессе кристаллизации .....	58
3.1.1 Математическая модель кристаллизации сплава в теплопроводностном приближении .....	58

3.1.2 Математическая модель кристаллизации сплава в конвективном приближении .....	60
3.1.3 Расчет теплового поля методами конечных элементов .....	64
3.2 Оценка влияния анизотропии на электрофизические свойства .....	71
3.2 Закономерности роста слитков твердых растворов $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ методом Бриджмена .....	76
3.2.1. Зависимость формирования структуры слитков от скорости кристаллизации.....	77
3.2.2. Исследование текстуры и состава слитков, выращенных при различной скорости кристаллизации .....	82
Выводы к главе 3 .....	101
4 Создание термоэлементов: обработка слитков и металлизация .....	102
4.1 Нанесение и исследование покрытий .....	103
4.1.1 Магнетронное распыление.....	105
4.1.2 Электрохимическое осаждение .....	108
4.2 Исследование изменения структуры и состава приконтактных слоев в процессе эксплуатации .....	113
4.2.1 Особенности поведения термоэлементов n-типа проводимости при отжиге.....	114
4.2.2 Первопринципные расчеты поведения олова в твердых растворах $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ .....	123
4.2.3 Особенности поведения термоэлементов p-типа проводимости при отжиге.....	127
4.3 Электроэрозионная резка и ее влияние на формирование нарушенных слоев.....	129
4.4 Слоисто-ориентированные ТЭМ и механическая прочность термоэлементов .....	136
4.5 Электрохимическая полировка.....	148
Выводы по главе 4.....	155
Список использованной литературы.....	158

## Введение

Разработка новых материалов, реализующих физические эффекты прямого преобразования энергии, вызывает все большее внимание и открывает новые возможности по генерации электроэнергии и повышению эффективности существующих процессов и устройств. Заметная роль в этих процессах принадлежит термоэлектричеству. Теллурид висмута, несмотря на множество попыток найти замену, является самым применяемым по доле производства и применения в твердотельном охлаждении и низкотемпературной генерации. До настоящего времени не найдены другие материалы, столь эффективные в диапазоне температур от комнатной до 500 К. Термоэлектрические материалы (ТЭМ) на основе халькогенидов висмута и сурьмы обладают сильной анизотропией свойств благодаря гексагональной структуре [1]. Это предъявляет высокие требования к условиям кристаллизации, которые способствуют максимальному использованию электрофизических свойств.

Полупроводниковые твердые растворы систем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  являются доминирующими низкотемпературными материалами, которые находят широкое применение в устройствах преобразования тепловой и электрической энергии в диапазоне температур 200 – 500 К [2-6]. Задача состоит в максимальном использовании возможностей этих материалов, обеспечивающих их широкое применение. В последние годы требования к эффективности термоэлектрических материалов значительно повысились, появляются новые области применения. Реальные условия эксплуатации также предъявляют жесткие требования к механической прочности, расширению диапазона рабочих температур и работе в условиях значительных перепадов температур.

Термоэлектрические приборы на основе теллурида висмута обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными устройствами:

- а. Простое изменение направления тока позволяет быстро переключить термоэлектрический холодильник в режим нагревателя, что является выгодным отличием от других типов холодильных машин;
- б. Максимальное снижение температуры на сторонах термоэлемента зависит только от свойств материала и контактов и не зависит от геометрических параметров модуля;
- в. В термоэлектрическом охладителе тепло переносят электроны, которые действуют практически безынерционно в отличие от теплоносителей, используемых в современных холодильниках;
- г. В термоэлектрическом модуле отсутствуют движущиеся части, соответственно, так же вибрация и вероятность отказа механических деталей и узлов;
- д. Отсутствие хладагентов обеспечивает экологическую безопасность использования;
- е. Термоэлектрический модуль не подвержен воздействию короткого замыкания.

Неустойчивый рост поликристалла в процессе направленной кристаллизации является одной из важнейших проблем получения однородных по составу кристаллизованных материалов и приводит различным дефектам, в том числе образованию дендритов с сопутствующей химической и фазовой неоднородностью. Такие дефекты кристаллизации приводят к неоднородности механических и электрофизических свойств и, как следствие, разрушению на следующих переделах получения термоэлектрического модуля. Основной задачей данной работы является создание необходимых условий кристаллизации и получения однородных объемных термоэлектрических материалов в виде пластин, обладающих благоприятной текстурой, позволяющей максимально реализовать анизотропию электрофизических свойств, характерной для ромбоэдрического типа решетки теллурида висмута и минимальным внутренним

механическим напряжениям, учитывая легкое разрушение этих материалов по плоскостям спайности. Такая текстура должна обеспечивать необходимую механическую прочность получаемого материала, однородность слитков по длине и сечению. При этом дендритная кристаллизация приводит к возникновению случайно ориентированных кристаллитов в объеме материала, что негативно влияет на все свойства. Решение задачи подавления ликвации в процессе направленной кристаллизации позволит контролировать фазовый состав во всем объеме материала, что приведет к высокой воспроизводимости термоэлектрических свойств в получаемых пластинах. Структура кристаллизованных пластин определяется особенностью физики кристаллизации и имеет определяющее влияние на эффективность материалов, поэтому важно определение влияния на нее физических условий на фронте кристаллизации или технологических условий получения, в том числе в приконтактных слоях.

В совокупности технологические режимы, реализующие такие условия кристаллизации, приведут к получению объемного материала, обладающего ярко выраженной текстурой. Это приведет к структуре, наиболее полно реализующей анизотропию электрофизических свойств, характерную для ромбоэдрической кристаллической решетки теллурида висмута [7]. Поликристаллические объемные материалы с такой структурой будут близки по свойствам к монокристаллам, при этом будут обладать значительно более высокими механическими свойствами. Производство таких кристаллов будет значительно дешевле, чем производства монокристаллов. Усилить экономический эффект от получения поликристаллов можно увеличением объема таких слитков, что в свою очередь потребует дополнительной оптимизации условия кристаллизации для обеспечения однородности по всему объему слитков и сохранения текстуры.

**Объектом исследования** в работе является объемный поликристаллический материал на основе твердых растворов халькогенидов

висмута и сурьмы n- и p- типа проводимости, антидиффузионные и коммутационные покрытия, необходимые для создания конечного продукта – термоэлемента.

**Целью диссертации** является установление закономерностей и физических особенностей направленной кристаллизации халькогенидов висмута и сурьмы модифицированным методом Бриджмена в плоской полости, получение материалов с однородной анизотропной структурой и формирование приконтактного слоя термоэлемента, устойчивого при температуре эксплуатации.

Для достижения поставленной цели в работе должны быть решены следующие **основные задачи**:

- а. Установить условия кристаллизации для получения поликристаллов с заданной текстурой и химически однородным составом;
- б. Выполнить моделирование теплового профиля, формирующего фронт кристаллизации в плоской полости;
- в. Разработать методику диагностики состава (макро- и микронеоднородности) и текстуры крупнозернистых слитков;
- г. Установить влияние нарушенного приповерхностного слоя на адгезию антидиффузионных слоев;
- д. Изучить физико-химические процессы, протекающие в приконтактной области термоэлемента.

**Научная новизна** полученных результатов:

- а. Экспериментально и с помощью математического моделирования показана возможность получения в плоской полости сильно анизотропного поликристаллического материала с ограниченной текстурой;
- б. Предложена рентгеноструктурная методика определения формы фронта кристаллизации материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы;

в. Разработана методика оценки толщины и контролируемого удаления приповерхностного нарушенного слоя;

г. Установлен механизм взаимодействия оловосодержащих припоев с термоэлектрическим материалом, приводящий к деградации термоэлементов.

### **Практическая значимость работы**

Установлены режимы кристаллизации в плоской полости однородных анизотропных поликристаллических пластин. Установлены физико-химические причины, вызывающие разрушение приконтактной области термоэлементов в процессе эксплуатации.

Полученные в работе экспериментальные результаты могут быть использованы для повышения эффективности производства поликристаллических термоэлектрических материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы.

Предложен комплекс неразрушающих методов оценки однородности состава и текстуры крупнозернистых поликристаллических слитков халькогенидов висмута и сурьмы.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

Обоснование условий кристаллизации в плоской полости, обеспечивающих однородную анизотропную структуру слитков термоэлектрических материалов;

Неразрушающие методы контроля однородности химического состава и формы фронта кристаллизации крупнозернистых поликристаллических слитков халькогенидов висмута и сурьмы;

Влияние нарушенного приповерхностного слоя на адгезию антидиффузионных покрытий;

Механизм деградации термоэлемента, приводящий к его разрушению в процессе эксплуатации.



**Достоверность** полученных результатов обеспечивается взаимодополняющими экспериментальными методами исследования, а также воспроизводимостью экспериментальных результатов. Все эксперименты по получению образцов проводились на опытном производстве ООО НПО «Кристалл» на значительных объемах промышленно производимого материала. Характеристики получаемых материалов определялись с помощью аттестованного оборудования. Достоверность полученных данных подтверждается рядом публикаций основных результатов в известных российских и зарубежных научных изданиях.

### **Связь работы с научными программами и темами**

Диссертационная работа выполнена на кафедре Материаловедения полупроводников и диэлектриков Федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» в рамках нескольких проектов, в том числе «Исследования (состав-структура-свойства) термоэлектрических материалов и термоэлементов с целью оптимизации их термоэлектрических параметров» Договор № 063/07-503 в рамках государственного контракта № 02.523.11.3005, а так же проекта, направленного на проведение фундаментальных исследований в НИТУ «МИСиС», по теме «Влияние условий обработки на свойства элементов для прямого преобразования тепловой энергии на основе халькогенидов висмута и сурьмы». В 2015 году пройден курс повышения квалификации в ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» по теме «Изучение вопросов синтеза и определения термоэлектрических характеристик соединения BiTeS».

### **Апробация результатов работы**

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях:

- Tenth Young Researchers Conference – Materials Science and Engineering. Белград, Сербия, 2011;
- European Materials Research Society Spring Meeting. Страсбург, Франция, 2012;
- Международная конференция Nanomaterials: Application & Properties. Украина, 2013;
- XI Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения». Санкт-Петербург, Россия, 2008;
- XII Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения». Санкт-Петербург, Россия, 2010;
- XIII Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения». Санкт-Петербург, Россия, 2012;
- XIV Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения». Санкт-Петербург, Россия, 18-19 ноября 2014;
- V международная молодежная научная школа-конференции «Современные проблемы физики и технологий», посвященная 45-летию Высшей школы физиков им. Н.Г. Басова НИЯУ МИФИ 18-23 апреля 2016 года;
- XV Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения». Санкт-Петербург, Россия, 15-16 ноября 2016.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 20 научных работы, в том числе 11 - в изданиях, рекомендованных ВАК РФ. Зарегистрировано 1 ноу-хау «Способ обработки поверхности термоэлектрических материалов для полного снятия нарушенного слоя».

### **Личный вклад автора**

Все изложенные в диссертации результаты исследований получены автором лично, либо при его участии. Вклад в получение экспериментальных результатов заключается в полном проведении работ по кристаллизации, отжигу,

электроэрозионной резки, нанесении металлизации, измерении электрофизических и механических свойств и другие технологических операций. Автором в процессе работы предложены методы повышения эффективности получения объемных термоэлектрических материалов, в частности, способ полного снятия нарушенного слоя. Проведена обработка результатов исследований и обсуждение полученных результатов, подготовлены и представлены материалы для научных публикаций и докладов на международных конференциях, сделаны научные и практические выводы.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных результатов, выводов, списка литературы из 125 наименований и 1 приложения. Диссертация изложена на 171 страницах, содержит 78 рисунков и 16 таблиц.

# 1 Термоэлектрическая эффективность и технологии получения халькогенидов висмута и сурьмы

## 1.1 Термоэлектрическая эффективность

При рассмотрении термоэлектрических материалов выделяют три основных эффекта, названных по именам первооткрывателей [1]. Эффект Пельтье, который выражается в выделении или поглощении тепла на спаях двух разнородных материалов. Эффект Зеебека – эффект обратный эффекту Пельтье, заключается в появлении разности потенциалов в замкнутой электрической цепи, состоящей из разнородных материалов, контакты которых находятся при разных температурах. Эффект Томсона – термоэлектрический эффект, заключающийся в выделении или поглощении тепла в объеме проводника, через который проходит постоянный ток, находящийся в градиенте температур. Обычно этим эффектом пренебрегают, т.к. он незначителен на фоне выделения теплоты Джоуля. Схематичное изображение эффектов Пельтье и Зеебека изображено на Рисунке 1.

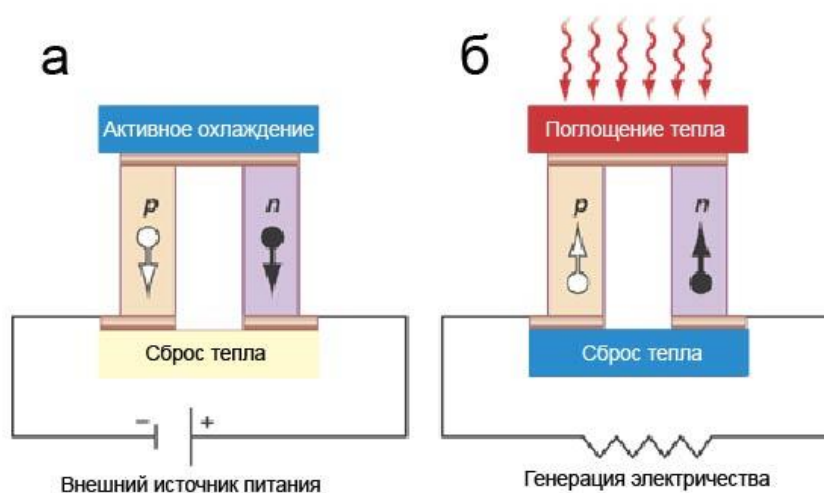


Рисунок 1 – Схематическое изображение эффектов Пельтье (а) и Зеебека (б)

Приведенные физические эффекты используются в устройствах прямого преобразования тепловой и электрической энергии. Эффект Пельтье используют в устройствах твердотельного охлаждения, в том числе элементов охлаждения силовой электроники и бытовых холодильниках. Эффект Зеебека реализуется в устройствах преобразования тепла в электрическую энергию. При этом основные эксплуатационные показатели термоэлектрических устройств (максимальный перепад температуры при охлаждении, коэффициент полезного действия преобразования тепла в электроэнергию) определяются термоэлектрическими параметрами n- и p- ветвей термоэлементов: коэффициентом термоЭДС  $\alpha$ , электропроводностью  $\sigma$  и теплопроводностью  $k$  [1]. Эти параметры определяют термоэлектрическую эффективность в следующем соотношении:

$$Z_{T.э.} = \frac{(\alpha_n + \alpha_p)^2}{\left( (k_n/\sigma_n)^{1/2} + (k_p/\sigma_p)^{1/2} \right)^2} \quad (1)$$

Эксплуатационные показатели улучшаются при увеличении  $Z_{T.э.}$ . Если одноименные параметры  $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $k$  n- и p- ветвей по величине близки между собой, то величина  $Z_{T.э.}$  равна  $(Z_n + Z_p)/2$ , где  $Z_n$  и  $Z_p$  определяются свойствами материалов ветвей:  $Z_{n,p} = \alpha_{n,p}^2 \sigma_{n,p}/k_{n,p}$ . Основные требования, определяющие высокую термоэлектрическую эффективность материалов, были сформулированы А.Ф. Иоффе [1].

Термоэлектрическая эффективность прямо пропорциональна электропроводности и обратно пропорциональна теплопроводности. Подвижность определяется рассеянием носителей на температурных флуктуациях периодического потенциала в кристаллической решетке. Изменение потенциала наиболее сильно выражено в ионных кристаллах, где чередуются атомы с положительными и отрицательными зарядами. Ковалентная связь в кристалле положительно влияет на подвижность, т.к. в таком кристалле

сильно выражена межатомная связь благодаря менее выраженными температурными флуктуациями потенциала кристаллической решетки.

Величина теплопроводности находится в знаменателе выражения, определяющего термоэлектрическую эффективность, поэтому важно получать минимальные значения, при этом не ухудшив электрическую проводимость. Величина теплопроводности напрямую зависит от частоты тепловых колебаний решетки. Здесь применима аналогия с резонатором: с увеличением массы резонатора уменьшается частота колебаний. Таким образом, для достижения низких значений теплопроводности выгодны атомы с большим порядковым номером. Так же уменьшению частоты колебаний способствует слабая упругая связь между атомами. Тяжелым элементом в рассматриваемом в работе теллуриде висмута служат атомы висмута. Баланс необходимости сильной связи в кристаллической решетке для увеличения подвижности и слабой связи для уменьшения частоты тепловых колебаний обеспечивается смешанным характером межатомных связей в теллуриде висмута. Рассеяние носителей заряда в теллуриде висмута происходит на акустических фононах [8-9], что согласуется в экспериментом [10].

Последовательная коммутация материалов n- и p-типов проводимости представляет собой термоэлектрический модуль, который является основой для устройств преобразования. В общем виде устройство такого термоэлектрического модуля представлено на рисунке 2.

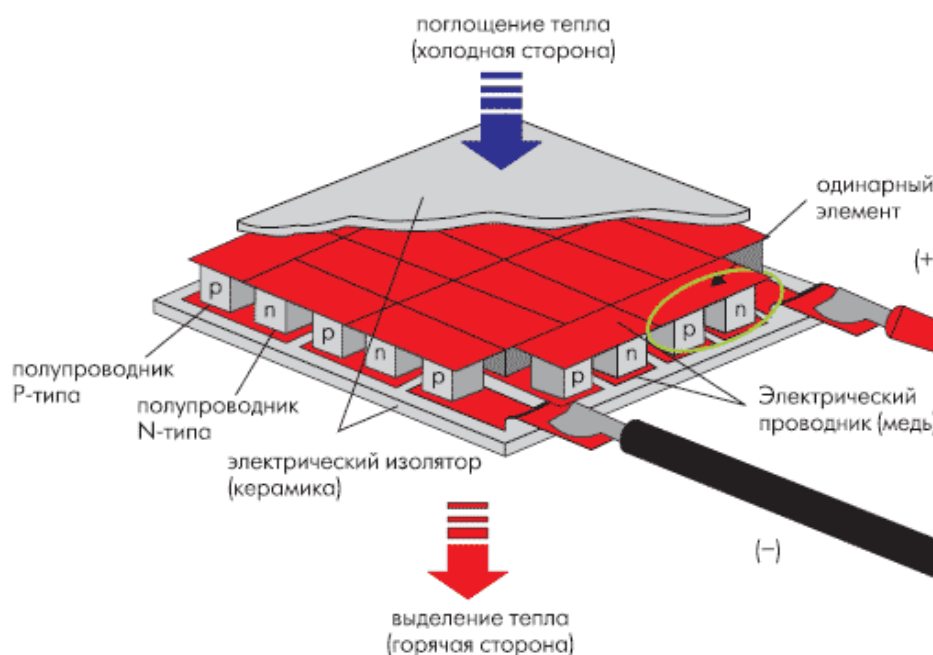


Рисунок 2 – Общий вид термоэлектрического модуля и схематическое представление коммутации внутри модуля

В настоящий момент исследуются десятки различных типов термоэлектрических материалов [11-19]. Открываются новые материалы, такие как скуттерудиты [20-21], клатраты [22], оксиселениды [23], кобальтиты [24], сплавы Гейслера [25] и др. Все ТЭМ условно можно разделить на низкотемпературные – для применения в охлаждении и генерации при низких температурах, средне- и высокотемпературные для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую.

Длительное время стандартными материалами для производства ветвей термоэлектрических модулей являются материалы на основе твердых растворов теллурида висмута вследствие высокого значения термоэлектрической эффективности  $Z$ . Однако, поскольку желаемые свойства материалов  $A^V B^{VI}$ , как термоэлектрические, так и механические, являются структурно чувствительными, т.е. предопределены кристаллической структурой материалов, и при этом имеют слоистую структуру с ярко выраженным направлением спайности, то для достижения высоких термоэлектрических параметров устройств при одновременном сохранении механической прочности

изделий необходимо строго определенным образом ориентировать плоскости спайности материала в конечном изделии [26].

Наличие ярко выраженной спайности материалов состава  $A^V B^{VI}$ , т.е. способности раскалываться по определенным кристаллографическим плоскостям в тех направлениях, где химические связи решетки ослаблены, обуславливает слоистую структуру термоэлектрического материала и, как следствие, проблему резки материала на компоненты, пригодные для использования в качестве ветвей термоэлектрических модулей. Таким образом, при создании термоэлектрических устройств, работа которых основана на эффекте Пельтье и Зеебека, предъявляются требования как к получению высоких термоэлектрических показателей устройств, так и сохранению механической прочности материала ветвей в процессе многократного термоциклирования устройств.

К настоящему времени разработан ряд методов получения объемных термоэлектрических материалов. Большинство из них включает компактирование порошков разными способами. Среди них ультрадисперсные порошки, полученные газовой конденсацией в атмосфере инертного газа [27] или плазмохимическим методом [28], химическим синтезом [29-31] и последующим искровым плазменным спеканием [32-37], а также измельчением порошков в шаровой мельнице [38]. До сих пор существуют проблемы в развитии этих методов, связанные с сохранением некоторой остаточной пористости при компактировании, загрязнением образцов при подготовке порошков или их консолидации и увеличении геометрических размеров получаемых образцов. Преимущество методов интенсивной пластической деформацией [39] связаны с формированием наноструктур в массивных образцах и заготовках путем измельчения их микроструктуры до наноразмеров. Методы кристаллизации из расплава (Чохральского и Бриджмена), зонная плавка также позволяют получить термоэлектрические материалы, но



применение их ограничено из-за достаточно сложного химического и фазового состава большинства термоэлектрических материалов.

Теллурид висмута является низкотемпературным материалом и находит наибольшее применение в промышленности среди всех ТЭМ. Схематическое представление эволюции развития термоэлектрических материалов в зависимости от времени и температуры применения представлен на рисунке 3. Современные исследования термоэлектрических материалов начались именно с теллурида висмута в конце 1950-х, так же на рисунке видно, что эффективность этого материала выросла и на настоящее время нет более эффективных материалов в диапазоне температур до 500К.

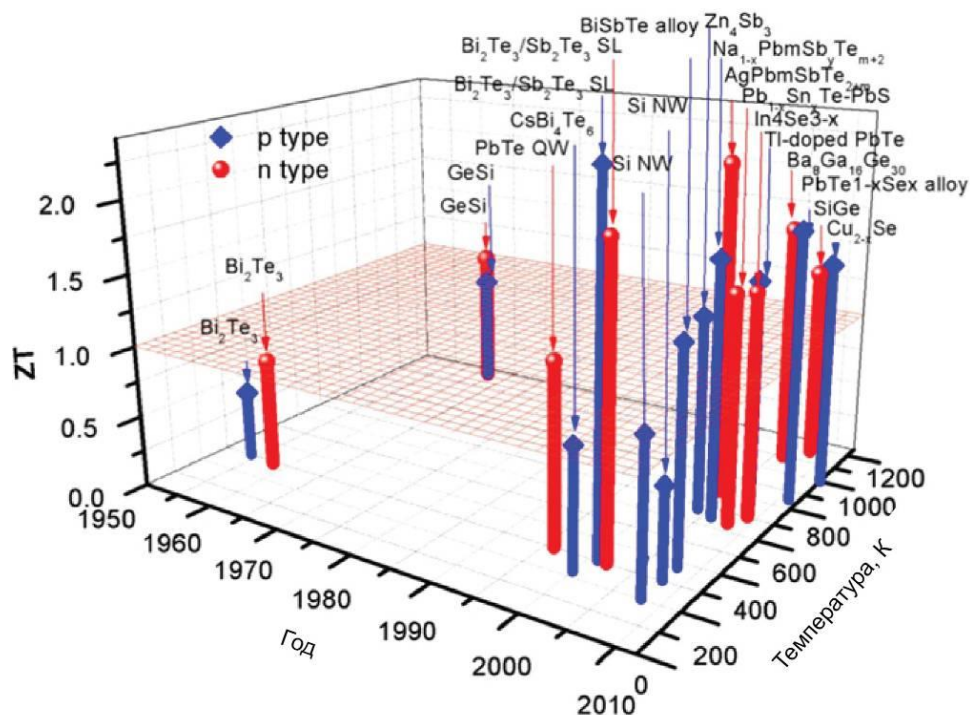


Рисунок 3 – Схематическое представление эволюции развития термоэлектрических материалов

Применяемая технология направленной кристаллизации методом Бриджмена в узкой щели позволяет получить объемные поликристаллические

термоэлектрические материалы в виде пластин заданной геометрии, обладающие уникальным набором свойств:

- Структура материала с ориентацией кристаллитов не только вдоль оси кристаллизации, но и почти параллельно плоскости пластины, что позволяет максимально использовать анизотропию электрофизических свойств, присущей структуре твердого раствора теллурида висмута;
- Толщина получаемой пластины задает один из геометрических параметров термоэлемента, что позволяет эффективно применять электроэрозионную резку и уменьшать количество этапов технологической обработки;
- Зерна в получаемых таким способом поликристаллах обладают незначительной разориентировкой друг относительно друга что значительно улучшает механические свойства и позволяет получить электрофизические параметры, свойственные(приближающиеся?) монокристаллам.

Применяемый модифицированный метод Бриджмена позволяет достигнуть приемлемых механических и электрофизических параметров благодаря оптимизации структуры кристаллов. При таком типе получения анизотропного материала важную роль имеет форма фронта кристаллизации, от которой зависит разориентация кристаллитов относительно оси роста. В работе проведены исследования влияния параметров процесса получения на форму фронта кристаллизации.

## **1.2 Структура халькогенидов висмута и сурьмы**

Соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  кристаллизуется в структуры с решеткой типа тетрадимита  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$  [40] (см. рисунок 4).

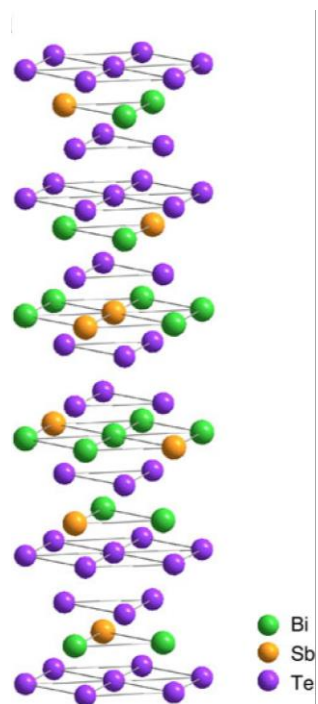


Рисунок 4 – Структура соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Структура теллурида висмута состоит из слоев, расположенных параллельно. Атомы каждого слоя одинаковые и образуют плоскую гексагональную решетку [41-43]. Пять соседних слоев объединены в так называемый квинтет, атомы в таком квинтете расположены чередующимися слоями, связанными ковалентными связями с небольшой долей ионности. Слои в структуре  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  тетрадимита чередуются следующим образом:  $\text{—Te}_\text{I}\text{—Bi—Te}_\text{II}\text{—Bi—Te}_\text{I}\text{—Te}_\text{I}\text{—Bi—Te}_\text{II}\text{—Bi—Te}_\text{I}\text{—...}$  [44, 1]. При этом между соседними слоями теллура слабое Ван-дер-ваальсовское взаимодействие (см. рисунок 5), что определяет хрупкость вдоль таких слоев и кристаллы теллурида висмута легко скалываются в направлении, перпендикулярном оси роста.

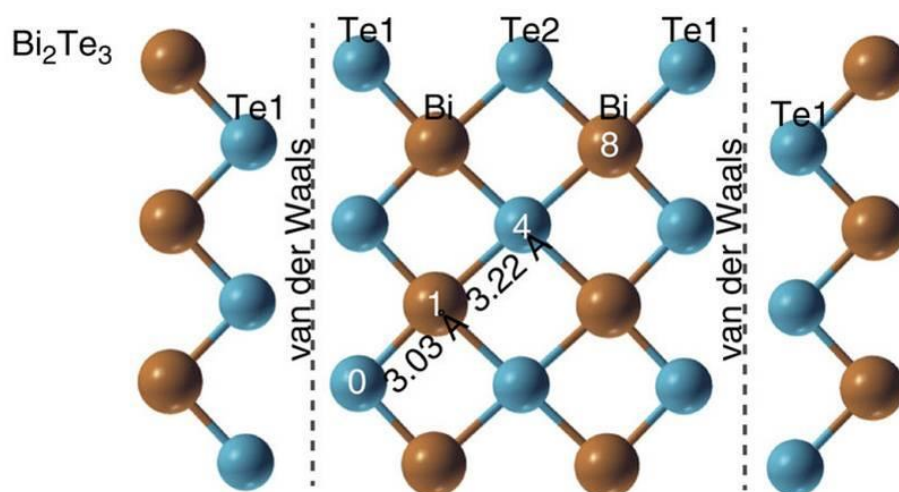


Рисунок 5 – структура слоев в структуре  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Между атомами Bi и Te существует сильная ковалентно-ионная связь, но слои атомов  $\text{Te}_1$  связаны с соседними слоями  $\text{Te}_1$  только слабыми Ван-дер-ваальсовскими связями [1]. В структуре кристалла перпендикулярно оси  $c$ , расположены две  $a$ -оси, которые расположены под углом 60 градусов друг к другу. Благодаря этому кристаллы теллурида висмута обладают сильной анизотропией электрофизических и механических свойств. Значения теплопроводности и электропроводности вдоль слоев квинтетов значительно выше, чем поперек  $\sigma_{n//} / \sigma_{n\perp} = 4-6; \sigma_{p//} / \sigma_{p\perp} = 2,7; k_{pеш//} / k_{pеш//\perp} = 2-3$ , при этом коэффициент термоЭДС изотропен. В результате наблюдается значительная анизотропия эффективности  $Z$ . Теплоемкость при температурах выше 300K стремится к постоянному значению в соответствии с законом Дюлонга-Пти и не зависит от направления.

Описанная структура характеризуется сильной анизотропией скорости роста при кристаллизации из расплава. Поскольку ковалентные связи замкнуты внутри квинтета, то вероятность присоединения атомов из расплава к плоскости спайности мала. Поэтому скорость роста в направлении поперек плоскости спайности значительно меньше, чем вдоль нее. Это создает возможность получения материалов с направленной структурой, в которой вдоль направления роста величина термоэлектрической эффективности максимальна. Получение

такого материала возможна методами направленной кристаллизации, такими как зонная плавка, метод Чохральского и Бриджмена. В данной работе рассмотрен модифицированный метод Бриджмена, запатентованный ООО НПО «Кристалл», особенность которого заключается в технологической возможности получения материалов с текстурой, отвечающей максимальным значениям электрофизических свойств в направлении роста.

### **1.3 Анизотропия**

Описанная выше структура теллурида висмута приводит к значительной анизотропии механических свойств, электропроводности и теплопроводности [45-51]. Так значение решеточной теплопроводности в направлении параллельно оси роста меньше аналогичного значения в направлении перпендикулярном в 2,1 раза. Анизотропия электропроводности отличается для материала n-типа и p-типа и, по крайней мере, для первого, зависит от уровня легирования. Анизотропия для дырочной проводимости равна примерно 2,7, что ненамного больше, чем анизотропии проводимости решетки, хотя эффективность  $Z$  для p-типа несколько меньше при протекании тока в направлении  $c$ , но разница не велика [7]. С другой стороны, для n-типа термоэлементов, изготовленных из теллурида висмута, анизотропия электропроводности равна по меньшей мере 4, так что направление  $c$  наиболее благоприятно для протекания тока. Это является важным фактором для использования случайно ориентированных поликристаллических образцов.

Несмотря на то, что поликристаллический материал предпочтительнее монокристаллов с механической точки зрения, это приводит к существенному ухудшению эффективности  $Z$  для ветви n-типа. При этом монокристаллы, как правило, слишком хрупкие для практического применения, но можно использовать материал, выращенный из расплава, в котором плоскости спайности лежат параллельно направлению роста. Применяемый в работе метод

выращивания модифицированным методом Бриджмена в узкой щели позволяет добиться не только ориентации плоскостей спайности вдоль оси роста, но и параллельно друг другу, что позволяет максимально использовать анизотропию электрофизических свойств, свойственную теллуриду висмута.

#### 1.4 Исторический обзор

Теллурид висмута имеет относительно низкую температуру плавления 585 °С и удовлетворяет критериям, установленным Иоффе [52] и Киз [53] по низкой теплопроводности кристаллической решетки. В первых экспериментах материал был получен методом зонной плавки из смеси элементов в нужных пропорциях. Чтобы оптимизировать уровень легирования было сделано значительное количество попыток, но выращенный из расплава теллурид висмута не соответствовал стехиометрической формуле  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Вместо этого, был избыток атомов Bi, с соответствующими вакансиями на местах Te. Избыточные атомы Bi ведут себя как акцепторная примесь, приводящая к р-типу проводимости.

Нет физических оснований считать, что отрицательные и положительные ветви термопары должны состоять из одного и того же элемента или соединения. Тем не менее, значение эффективности оптимизированного теллурида висмута n-типа почти такое же, как и для р-типа. Таким образом, к 1955 году, после того как путем добавления донорной примеси йода был получен теллурид висмута n-типа, было обнаружено, что пара изготовленная из обоих типов соединения дала охлаждающий эффект Пельтье на 40 градусов ниже комнатной температуры [54]. Э Z для пары могла быть не более чем  $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  с ZT равной примерно 0,35. Во время следующих нескольких лет методы получения равномерно легированного теллурида висмута обоих типов проводимости были улучшены, так что свойства могут быть действительно оптимизированы. Было обнаружено [55], что для лучшей пары, изготовленной из  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , оптимальная

электропроводность близка к  $1.0 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$  и термоэлектрическая эффективность ZT около 0,6.

Первые работы Иоффе и Голдсмида обосновали теоретический подход по отбору и оптимизации термоэлектрических материалов. Также стало известно о вредном влиянии неосновных носителей. Значение коэффициента Зеебека уменьшается с уменьшением электропроводности в примесной области, а также уменьшается в смешанных и собственных областях. Нелегированный  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  p-типа, выращенный из расплава, с электропроводностью немного выше, чем та, для которой коэффициент Зеебека имеет максимальное значение [56]. Более высокую электропроводность получают путем легирования акцепторной примесью, такой как свинец. Если, вместо этого, легировать донорной примесью, такой как йод, материал становится n-типа проводимости.

### **1.5 Методы получения кристаллов теллурида висмута**

Получение ТЭМ на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  имеет некоторые специфические особенности, которые делают этот процесс более сложным по сравнению с выращиванием классических полупроводниковых материалов, например, кремния. Как ранее было сказано, кристаллы теллурида висмута характеризуются структурой с ярко выраженной анизотропией. Это влечет появление микротрещин вдоль плоскостей спайности в процессе выращивания из-за значительных термических напряжений. Теллурид висмута – соединение со смещенной стехиометрией, что ведет к необходимости введения избыточного теллура для получения n-типа проводимости. При этом каждый компонент имеет свой характер и интенсивность распределения. Так, например, ликвация теллура значительно влияет на распределение удельной электропроводности по длине кристалла. Все выше обозначенные факты требуют принятия специальных мер для получения необходимой структуры и фазового состава.

Состав твердого раствора ТЭМ обычно подбирается таким образом, чтобы можно было получить максимальное значение отношения подвижности к теплопроводности решетки.

$\text{Bi}_2\text{Te}_3$  изготавливаются различными методами: зонной перекристаллизацией, методом Чохральского, методом направленной кристаллизации, методом экструзии. Каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки.

Метод вертикальной зонной плавки - довольно простой метод, при использовании которого не стремятся получить монокристалл, а выращивают сросток направленных кристаллов. Это наиболее распространенный метод. Скорость выращивания для материала n-типа обычно 0,1 мм/мин, а для p-типа возможна скорость больше. Значение градиента температур на фронте кристаллизации составляет 100 - 150 град/см. Основные преимущества метода: возможность одновременного нахождения в работе нескольких ампул, высокая производительность, дешевое и компактное оборудование, отсутствие постоянного вмешательства человека в процесс производства. К недостаткам относится: дорогостоящие кварцевые ампулы, риск получить бракованный материал и вывести систему из строя при повреждении ампулы. Данным методом получают слитки с термоэлектрической эффективностью  $Z$  в интервале  $(3,0 - 3,2) \cdot 10^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$  [7].

Метод Чохральского (вытягивания из расплава) широко применяется для выращивания кристаллов большого диаметра Si, Ge, GaAs для электроники. Этим способом получают самые совершенные кристаллы ТЭМ, которые обладают самыми лучшими термоэлектрическими свойствами. Однако, такие кристаллы легко скалываются по плоскостям спайности, что приводит к высокому проценту брака. Еще одним недостатком является высокая стоимость установки и более низкая производительность по сравнению с предыдущим методом.



Метод экструзии в последнее время получает все большее распространение. Основное преимущество этого метода заключается в его простоте, а также в практически полном использовании материала. При экструзии получают стержни материала диаметром до (20-25) мм. Эффективность материалов р-типа достаточно высока (до  $Z = 3 \cdot 10^{-3} \cdot K^{-1}$ ), а у n-типа эффективность заметно ниже ( $Z = 2,7 \cdot 10^{-3} \cdot K^{-1}$ ), что является существенным недостатком данного метода. Однако, полученные стержни отличаются высокой механической прочностью [7].

Самые распространенные в настоящее время способы получения объемных ТЭМ – методы искрового плазменного спекания (ИПС) и горячее прессование. Одним из важных преимуществ прессованных термоэлектрических материалов (ТЭМ) на основе  $Bi_2Te_3$  является более высокая механическая прочность в сравнении с материалами, кристаллизованными из расплава. Механические свойства имеют особую роль при использовании материала для производства термоэлектрических генераторных модулей, ветви которых испытывают более высокие термические напряжения вследствие большой разности температур на модуле [57-60]. Материалы, полученные прессованием порошка, обладают, как правило, меньшей величиной эффективности  $Z$  из-за разориентации зерен в объеме материала. Монокристаллы и поликристаллы ТЭМ на основе  $Bi_2Te_3$  легко раскалываются по плоскостям спайности и уступают материалам, полученным прессованием порошка. Возможно так же прессование кристаллизованных материалов с целью получения выраженной текстуры, свойственную плоским пластинам, на более крупных объектах. Учитывая большую пластичность таких направленных поликристаллов и тот факт, что трещины вдоль плоскостей спайности не должны заметно снижать электропроводность в направлении этой плоскости то получение слоистых блоков путем прессования пластин термоэлектрического материала, полученных кристаллизацией из расплава, может иметь ряд преимуществ перед материалами, полученными методами прессования порошка.

Поскольку прессование обычно проводится при достаточно высоких температурах, структура термоэлектрического материала является результатом пластической деформации с участием нескольких систем скольжения, возврата и, возможно, различных стадий рекристаллизации. Заранее трудно предсказать как повлияют процессы пластической деформации и отжига, одновременно происходящие при прессовании слоистых блоков, на свойства полученного материала. Отсюда вытекает актуальность экспериментального исследования формирования структуры в слоистых блоках термоэлектрического материала и ее связь со свойствами материала.

Метод Тейлора-Улитовского заключается в том, что помещенный в стеклянную трубку термоэлектрический материал расплавляется в поле высокочастотного индуктора. При этом часть трубки, примыкающая к расплаву, размягчается и обволакивает каплю расплава и вытягивается с определенной скоростью. Данным методом получены образцы проводов с диаметром жилы от 100 мкм до 250 мкм, которые сохраняют цилиндрическую форму. Установлено, что при высоких скоростях вытяжки изломы жил имеют направленную кристаллическую слоистую структуру с хорошо выраженными плоскостями спайности, характерную для этих материалов. При уменьшении скорости вытяжки происходит искажение сечения жилы – диаметр принимает форму эллипса. Также термоэлектрические материалы в виде проводов в стеклянной оболочке имеют более высокую концентрацию носителей тока и, соответственно, более низкий коэффициент Зеебека, чем исходный монокристалл [61].

Спиннингование расплава заключается в получении мелких частиц сплавов путем сверхбыстрого охлаждения расплава на поверхности вращающегося диска. В отличие от технологии измельчения слитков в шаровой мельнице, на поверхности частиц, получаемых методом спиннингования не наблюдается окислов. Установлено, что кристаллическая структура порошков сохраняется, а их составы по основным компонентам отвечают составам

исходной шихты. Образцы, приготовленные из порошка на основе твердых растворов теллурида висмута, полученного данным методом, имеют достаточно высокие пределы прочности при деформациях сжатием и изгибом. Разрушение таких образцов хрупкое, происходит при деформации 2,5 % - 2,7 %. Пределы прочности составляют 62 МПа при сжатии и 23 МПа при изгибе [62].

В данной работе используется модифицированный метод Бриджмена [63]. Исходный расплав заливают между двумя узкими пластинами из графита, вдоль которых создают градиент температур. Данный метод имеет отличие от классического метода Бриджмена [64-70] в способе управления тепловым градиентом во время кристаллизации. Основное преимущество метода кристаллизации в узкой щели заключается в том, что возможно использовать одновременно большое количество щелевых прослоек между графитовыми пластинами и тем самым получать большое количество термоэлектрических пластин за один цикл кристаллизации. Поликристаллы, получаемые таким способом значительно более механически прочные, чем монокристаллы, при этом электрофизические свойства близки к монокристаллам. Кристаллы в виде пластин позволяют снизить количество этапов электроэрозионной или механической резки для получения конечного термоэлемента.

Применяемый в работе метод получения позволяет управлять скоростью кристаллизации за счет управления градиентом температуры, что в свою очередь влияет на форму фронта кристаллизации. Плоский фронт кристаллизации приводит к текстуре, наиболее эффективной с точки зрения реализации анизотропии структуры теллурида висмута. Искривление фронта кристаллизации ведет к значительной разориентировки зерен получаемого поликристалла.

## **1.6 Формирование контакта металл-полупроводник на теллуриде висмута**

Высокоэффективный термоэлектрический материал является необходимым условием для создания устройств прямого преобразования тепловой и электрической энергии, но недостаточным. Для создания термоэлектрического модуля необходимо обеспечить коммутацию ветвей термоэлектрического материала между собой.

Вклад в итоговое значение эффективности термоэлектрического преобразователя вносит эффективность самого ТЭМ и качество контактов. От качества металлических покрытий и приконтактного слоя зависят механические свойства и диффузия компонентов припоя в ТЭМ, что приводит к деградации термоэлемента и его разрушению. Контакты в термоэлектрическом модуле состоят из слоев металлизации на ТЭМ и контактами между термоэлементами n- и p-типа. Основные требования к контактам - минимальное электрическое сопротивление, механическая прочность и высокая адгезия к ТЭМ. При этом контакты между термоэлементами как правило обеспечиваются пайкой, а нанесение покрытий на ТЭМ осуществляется гальваническим осаждением, магнетронным нанесением и другими способами металлизации.

Основными задачами при нанесении слоев металлизации на ТЭМ являются обеспечение сплошности наносимых слоев, их адгезии к материалу и минимально возможного электрического сопротивления. При этом условия эксплуатации термоэлектрических модулей характеризуются значительным перепадом температур, что накладывает требования на значения коэффициента термического расширения наносимого материала и его антидиффузионную способность [71]. Материал припоя может проникать в объем ТЭМ, что приводит к значительному ухудшению электрофизических свойств и механическому разрушению, которое наблюдалось в данной работе.

Ранние попытки изготовить термоэлектрические модули на основе теллурида висмута потерпели неудачу, когда было обнаружено, что наблюдаемая эффективность была далека от ожидаемой из измерений лабораторных параметров, участвующих в формуле эффективности  $Z$  (1).

Непросто сделать припой непосредственно к теллуриду висмута, но, используя висмут в этих целях, были достигнуты некоторые успехи. Более надежные контакты с низким электрическим сопротивлением получены после первого нанесения гальванопокрытия на концы термопар с металлическими слоями. При использовании меди в качестве гальванического материала наблюдалась плохая эффективность термопар. Медь быстро диффундирует через термоэлементы, действуя в качестве донорной примеси [72-75] и изменяя электропроводность и коэффициент Зеебека. Появившаяся проблема была решена, когда в качестве контактного материала вместо меди использовали никель.

Тем не менее, с никелированными термоэлементами тоже были проблемы. В определенном порядке сборки, припой в контакте с никелированными концами оставался в расплавленном состоянии в течение нескольких минут. Термоэлектрические модули, которые были сделаны с помощью этой процедуры и имели максимально низкое энергопотребление системы охлаждения. В дальнейшем было установлено, что медь, которая была в припое, могла диффундировать через покрытия и перемещаться в теллурид висмута. Оказалось, что коэффициент диффузии меди в теллуриде висмута очень высокий.

Явление быстрой диффузии меди можно качественно объяснить, если предположить, что ион  $\text{Cu}^+$  очень мал и может легко перемещаться между соседними слоями атомов Те, которые слабо связаны друг с другом. Эта мысль была подтверждена в работе [76], где был измерен коэффициент диффузии меди в теллуриде висмута, как функция температуры, в направлениях вдоль и поперек оси роста (рисунок 6).

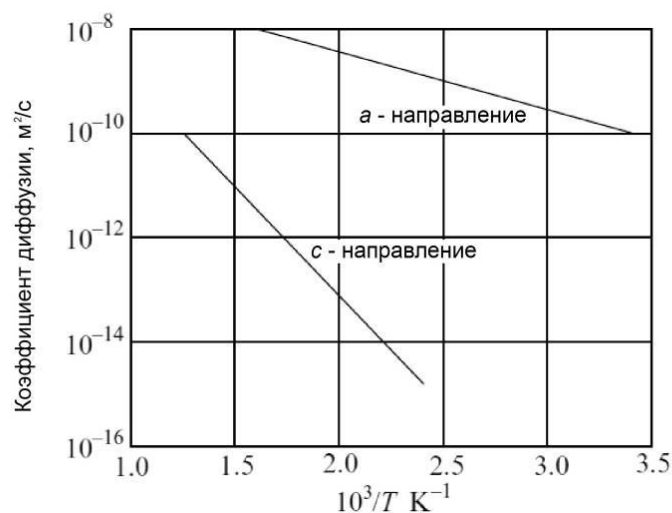


Рисунок 6 – Коэффициент диффузии меди в теллуриде висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  в направлениях  $a$  и  $c$

Коэффициент диффузии в направлении  $a$  выше при температуре 300 К, чем коэффициент в направлении  $c$  при 800 К.

Следует отметить, что медь легко диффундирует, как в теллурид висмута, так и из него. Медь, которая загрязняет образец может быть удалена путем погружения его в водный раствор. Было обнаружено, что для этой цели хорошо подходит разбавленная хлористоводородная кислота.

Эти замечания о диффузии меди относятся не только к монокристаллам, но и к материалам, которые получают методом зонной плавки, в которых есть прямой путь для прохождения ионов меди через плоскости спайности от одного конца образца к другому. Однако, медь не способна быстро диффундировать через спеченные образцы теллурида висмута с произвольно ориентированными зернами. Таким образом, медь не может быть исключена как полезная легирующая примесь в этом типе материала.

На примере меди глубоко исследован процесс диффузии вдоль и поперек плоскостей спайности, однако, в настоящее время медь используется только при формировании коммутационных шин для соединения термоэлектрических ветвей в модуле. Контакт с ТЭМ как правило защищен с помощью покрытия никеля на самой шине и торцах термоэлементов.

Создание металлизированных покрытий на ТЭМ состоит из этапов подготовки поверхности и нанесения нескольких видов покрытий, которые могут выполнять различные функции, такие как повышение адгезии, обеспечение сплошности и низкого омического сопротивления, создание условий для последующей пайки теми или иными припоями.

Вопрос нанесения и контроля качества металлизированных покрытий является решающим в формировании переходных контактов при сборке термоэлектрических модулей.

Процессу нанесения металлизированных покрытий предшествует электроэрозионная резка, которая вносит значительную концентрацию структурных дефектов, которые с одной стороны ухудшают текстуру и влияют на анизотропию свойств, с другой стороны облегчают диффузию элементов контактного слоя в объем материала [77, 78]. В данной работе для нанесения антидиффузионных и коммутационных слоев использовались методы магнетронного распыления, электронно-лучевого нанесения и гальванического осаждения.

### **Выводы к Главе 1**

1. Наиболее эффективными термоэлектрическими материалами в диапазоне температур 200-500 К являются твердые растворы на основе теллурида висмута. В настоящий момент эти материалы сохраняют лидирующие позиции по объемам производства;
2. Улучшение эксплуатационных характеристик термоэлектрических модулей на основе теллурида висмута требует оптимизации условий получения самого материала и обеспечение качества контактов;
3. Высокие термоэлектрические свойства халькогенидов висмута и сурьмы достигаются в объемных кристаллах, при этом, в следствие слоистой структуры, такие монокристаллы обладают низкой механической прочностью;

4. Предлагаемая в работе технология направленной кристаллизации модифицированным методом Бриджмена позволяет получить поликристалл с ориентацией кристаллитов вдоль оси кристаллизации и незначительной разориентировкой между друг другом, что позволяет максимально использовать анизотропию электрофизических свойств, присущей структуре твердого раствора теллурида висмута, а также значительно повышает механическую прочность;
5. Параметры реальных термоэлементов зависят не только от эффективности используемых материалов, но и во многом от физико-химических явлений, происходящих на границе раздела между термоэлектрическим материалом и металлизацией. Адгезионные и электрофизические свойства переходного контакта определяются во многом качеством предварительной обработки поверхности кристаллов ТЭМ;
6. Диффузия элементов припоя и металлических контактов может приводить к значительным ухудшениям электрофизических свойств и разрушению термоэлектрического материала. Это выдвигает высокие требования к качеству антидиффузионного покрытия;
7. Наиболее эффективным термоэлектрическим материалом на основе халькогенидов висмута и сурьмы является поликристалл с развитой текстурой, которая приводит к электрофизическим свойствам, близким к монокристаллу, при этом значительно более высоким значениям механической прочности;
8. Применение метода направленной кристаллизации Бриджмена позволяет контролировать форму фронта кристаллизации и получать поликристаллы с заданной разориентировкой зерен.



## **2 Материалы и методы исследования**

### **2.1 Особенности получения анизотропных материалов и постановка задачи**

Термоэлектрические материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы получили распространение после применения метода твердых растворов академиком А.Ф. Иоффе [1]. Основными способами получения термоэлектрических материалов являются зонная плавка и методы порошковой металлургии (экструзия, горячее прессование, искровое плазменное спекание и т.д.). Традиционные методы производства термоэлектрических материалов, которые совершенствовались многими учеными десятилетиями, не демонстрируют значительного прироста эффективности получаемых материалов. В работе была предложена оптимизация процесса выращивания термоэлектрических пластин в плоской полости (вариант метода Бриджмена).

Монокристаллы твердых растворов на основе теллурида висмута благодаря структуре, состоящей из чередующихся слоев, связанных слабым Ван-дер-ваальсовским взаимодействием, имеют сильную анизотропию электрофизических свойств. При этом монокристаллы демонстрируют плохие механические свойства и легко скалываются вдоль плоскостей спайности. Метод, применяемый в данной работе, имеет преимущества перед стандартными способами получения, такими как зонная плавка, и позволяет максимально использовать анизотропию как электрофизических, так и механических свойств. Для использования этого преимущества критически важно получить материал с ярко выраженной текстурой, ориентировкой плоскостей спайности вдоль оси роста. Баланс между высокими значениями электрофизических параметров, характерных для монокристаллов, с высокой механической прочностью возможен путем создания поликристаллического материала с зернами, ориентированными вдоль оси роста с незначительной разориентировкой относительно друг друга, что позволит минимизировать термоупругие

напряжения между зернами. В процессе кристаллизации на формирование такой структуры влияет множество факторов, таких как температурные градиенты, ликвидация отдельных химических элементов, их улетучивание и равномерность фронта кристаллизации. Последнее особенно важно, т.к. формирование условий, в которых фронт кристаллизации будет оставаться плоским на протяжении всего процесса кристаллизации, позволяет обеспечить ориентацию всех зерен вдоль оси роста. Незначительные отклонения геометрии фронта кристаллизации приводят к различной ориентации зерен в центре объема выращиваемого кристалла и на его периферии.

Особенности процесса, физические свойства и кристаллическая структура халькогенидов висмута и сурьмы накладывают ограничения на параметры процесса и геометрию получаемых пластин. Материал после процесса кристаллизации должен обладать заданными значениями электропроводности, иметь удовлетворительные механические свойства и текстуру, позволяющую максимально использовать анизотропию электрофизических свойств. Так же пластина должна иметь максимально возможную толщину для повышения эффективности и безотходности последующих технологических переделов, таких как электроэрозионная резка и нанесение антидиффузионных и коммутационных покрытий.

В данной работе для получения поликристаллов и подбора режимов роста термоэлектрических материалов использовалось уникальное оборудование ННК-3 производства ООО НПО «Кристалл», позволяющее производить термоэлектрические материалы модифицированным методом Бриджмена кристаллизацией в плоской полости. Получаемый материал обладает ярко выраженной текстурой, которая положительно влияет на электрофизические параметры получаемых термоэлементов. Анализ кристаллографической анизотропии и связанной с ней анизотропии физических свойств (коэффициента термо-э.д.с., электропроводности и теплопроводности) ТЭМ на основе тройных твердых растворов показывает, что коэффициент термо-э.д.с.  $\alpha$  - практически

изотропная величина, а электропроводность  $\sigma$  и теплопроводность  $\kappa$  - анизотропны, и их величины максимальны вдоль плоскостей спайности и минимальны в направлении, перпендикулярном этим плоскостям. Коэффициент анизотропии теплопроводности составляет  $\kappa = \kappa_{\parallel} / \kappa_{\perp} = 2,33$ , где  $\kappa_{\parallel}$  и  $\kappa_{\perp}$  соответственно теплопроводность вдоль и перпендикулярно плоскостям скола и практически одинаковы для кристаллов n и p- типа проводимости. Коэффициенты анизотропии электропроводности составляют  $\sigma = \sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} = 4-6$  для кристаллов n-типа и  $\sigma = \sigma_{\parallel} / \sigma_{\perp} = 2,7$  для кристаллов p-типа проводимости.

Для состава  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  были построены диаграммы анизотропии  $Z$ ,  $\sigma$  и  $\kappa$  (рисунок 7). Из анализа формы эллипсоидов вращения следует, что рассеяние ориентировок в пределах  $\pm 5$  угловых градусов существенно не сказывается на величине термоэлектрической эффективности.

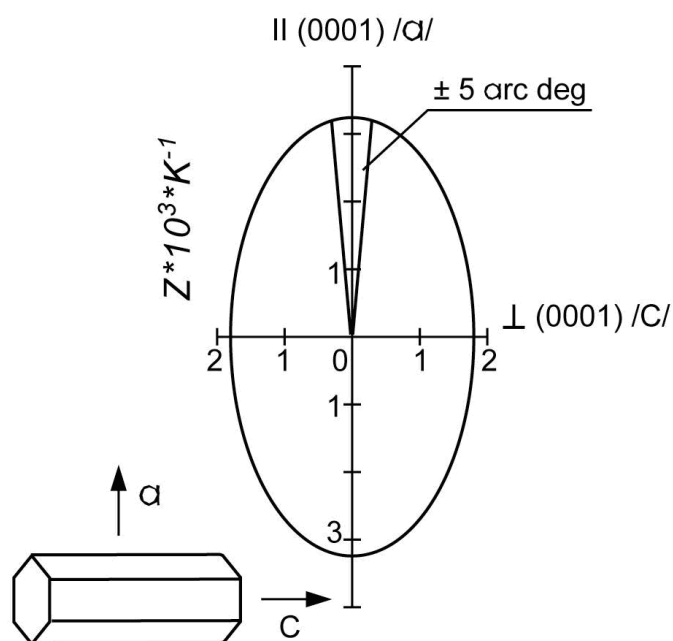


Рисунок 7 – Указательные поверхности электрофизических параметров для гексагональной симметрии (эллипсоиды вращения)

Во время кристаллизации происходят ликвационные процессы, которые влияют на распределение элементов вдоль оси кристаллизации и по сечению

слитка. Распределение избыточного теллура влияет на зависимость распределения электропроводности по длине пластины. На структуру и текстуру получаемых слитков влияет скорость кристаллизации, которая регулируется градиентом температур, а также геометрией затравочной щели и объема кристаллизатора. При высоких скоростях процесса наблюдается дендритная кристаллизация, приводящая к неконтролируемому распределению состава, и значительно ухудшающая механические и электрофизические свойства. Медленная кристаллизация характеризуется улетучиванием компонентов расплава. При значительных толщинах кристаллизационной полости искривляется фронт кристаллизации из-за разницы температур на границе графитовой формы и в объеме расплава. Исследуемые материалы обладают текстурой, которая характеризуется расположением плоскостей спайности друг относительно друга. Плоскости спайности, которые расположены параллельно, способствуют значительному уменьшению внутренних напряжений. Неконтролируемая ориентация плоскостей спайности вследствие разности коэффициентов термического расширения в различных направлениях при температурах эксплуатации может вызвать разрушение термоэлемента и негативно сказывается на термоэлектрических свойствах.

Геометрия графитового формообразователя задает геометрию получаемых материалов в виде пластин. Толщина пластин соответствует одному из геометрических параметров будущего термоэлемента, который представляет собой параллелепипед.

В работе были решены задачи получения заданных электрофизических и механических свойств и их воспроизводимости по длине кристаллизованных пластин. Исследовались зависимости распределения химического и фазового состава по длине и сечению пластин, что позволило определить фронт кристаллизации и оптимизировать скорость кристаллизации.

Целью работы является оптимизация технологии получения термоэлементов на основе халькогенидов висмута и сурьмы максимально

эффективно реализующую анизотропию физико-химических и механических свойств. Это позволит создать структуру материала, которая позволит использовать анизотропию для получения не только высоких значений термоэлектрической эффективности, но и механических свойств.

Требования к технологии получения термоэлементов можно сформулировать следующим образом:

- а. материал должен иметь зеренную структуру с плоскостями спайности, ориентированными не только вдоль оси роста, но и почти параллельными друг другу для снижения внутренних термоупругих механических напряжений в процессе эксплуатации;
- б. технологические режимы кристаллизации должны предотвращать дендритную кристаллизацию и обеспечивать равномерное распределение легирующих элементов по длине и сечению слитка;
- в. полученная структура должна сохраняться во всем объеме ТЭМ, включая приконтактные области, после прохождения всех технологических переделов получения термоэлементов, включая электроэрозионную резку с последующей металлизацией;
- г. антидиффузионный слой должен обеспечивать защиту объема ТЭМ от элементов припоя в процессе эксплуатации;
- д. толщины получаемых пластин должны варьироваться в пределах от 0,5 до 1,4 мм для получения сечения термоэлемента, востребованного рынком.

## **2.2 Особенности технологического процесса получения материалов**

Проведение экспериментов по направленной кристаллизации модифицированным методом Бриджмена проводились на ООО НПО «Кристалл» - компании, специализирующейся на разработке и производстве термоэлектрических материалов и устройств на основе теллурида висмута.

Компания включает подразделение по исследованиям и разработкам, опытное производство и серийный завод. Работы по созданию образцов и оптимизация технологии производства высокоэффективных термоэлементов для данной работы производились на опытном производстве компании.

Для проведения исследований использовалось как оборудование ООО НПО «Кристалл», позволяющее измерять стандартный набор свойств термоэлектрических материалов, так и самое современное оборудование Центра коллективного пользования НИТУ «МИСиС» для материаловедческих исследований. Для выполнения работы было задействовано следующее технологическое оборудование: установка нормально направленной кристаллизации ННК-3, установка отжига УОП-3, контролируемые на ЭВМ, станок эрозионной резки, установка измерения коэффициента термо-э.д.с., установка измерения электропроводности, а также установка измерений термоэлектрической эффективности и электропроводности в вакууме при нагреве.

Особенность применяемого метода выращивания в плоской полости в том, что получаемые материалы обладают структурой, при которой плоскости спайности не только параллельны направлению роста кристалла (что характерно для зонной плавки), но и параллельны между собой и внешним граням слитка. Благодаря этому напряжения между отдельными зернами в процессе последующей эксплуатации и воздействию температурных перепадов минимальны, что положительно влияет на механические свойства. Слиток получают в виде пластины, с толщиной, равной размеру сечения ветви, являющейся более удобным объектом как для контроля характеристик, так и для последующей технологической обработки на установке электроэрозионной резки.

Материалы, производимые таким методом, отличаются хорошей термоэлектрической эффективностью, повышенной пластичностью. Модуль Юнга составляет от 3700 до 6700 МПа, что значительно меньше чем у

материалов, полученных традиционными методами, у которых модуль составляет от 7700 до 18000 МПа, но при этом материал обладает повышенным значением относительного удлинения, при котором наступает разрушение, составляющим около 0,6% в сравнении с 0,25% для материалов, полученных традиционными методами. При этом характерной особенностью материалов, произведенных методом Бриджмена, является то, что эффективность  $Z$  не зависит от пластичности материала, тогда как для материалов, произведенных традиционными способами, характерно ухудшение термоэлектрической эффективности при повышении пластичности.

### **2.2.1 Объекты исследований**

В результате проведения запатентованного процесса направленной кристаллизации методом Бриджмена [63], применяемого на ООО НПО «Кристалл», получают поликристаллический объект в виде пластины, геометрия которой определяется графитовыми формообразователями. Пластина позволяет максимально эффективно использовать кристалл для последующей переработки. Ширина получаемой пластины как правило соответствует одному из размеров требуемого термоэлемента. Таким образом, в большинстве случаев для производства термоэлемента необходимо произвести два реза электроэрозионным способом, что является конкурентным преимуществом технологии. Минимизация количества этапов электроэрозионной резки не только повышает экономичность и технологичность производства, но и увеличивает выход годного, т.к. материал, взаимодействующий с искрой в процессе резки, безвозвратно утрачивается. В то же время пластины с большой толщиной можно использовать для производства термоэлементов меньшего размера. Точность геометрии кристаллизуемых пластин определяется точностью изготовления формообразующей полости (см. рисунок 8). Все используемые в работе формообразователи и оборудование для кристаллизации принадлежат

ООО НПО «Кристалл» и изложены в патенте [63]. Автор не является соавтором используемой технологии направленной кристаллизации. Помимо точной геометрии формообразующей полости особенность кристаллизации в том, что в каждой полости организована специальная дополнительная полость в виде тонкой затравочной щели, в которой осуществляется зарождение структуры твердого раствора в процессе кристаллизации с заданной ориентацией. Тонкая щель располагается в нижней части формообразующей полости, т.е. в процессе кристаллизации щель располагается в самой холодной части.

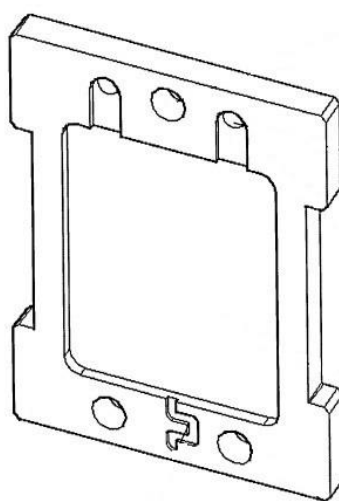


Рисунок 8 – Формообразующая полость [63]

Важную роль в формировании структуры (текстуры) слоистых кристаллов играет формирование структуры в начальный момент кристаллизации.

В процессе отработки структурного совершенства кристаллизующихся пластин использовались различные формы затравочных каналов, влияющих на формирование структуры в затравочной щели. В данной работе использовался оптимизированная форма затравочного канала.



## **2.2.2      Установка для синтеза материала и кристаллизации слитков**

Перед кристаллизацией пластин исходные элементы (Bi, Sb, Te, Se, I) проходили стадию полного смешения, то есть синтезировался материал требуемого состава методом переплава. Для реализации процесса синтеза применялась специальная установка, которая состоит из рабочей камеры, выполненной из нержавеющей стали, вакуумной системы, системы охлаждения, системы напуска инертного газа, системы термостатирования и систем управления и питания теплового узла установки. Установка разработана для создания в первую очередь градиента температур и требуемой газовой среды в формообразователе, в котором проводится процесс синтеза.

Исходные материалы для синтеза в необходимых весовых соотношениях загружаются в контейнер формообразователя, выполненный из графита. Контейнер совмещен с набором сплоченных пластин, каждая из которых содержит полость для синтезированного материала. Контейнер снабжен специальным графитовым центробежным насосом, обеспечивающим перемешивание расплава в контейнере синтезируемого материала. Большое количество пластин в одном процессе позволяет повысить производительность и технологичность процесса получения пластин ТЭМ.

Емкость контейнера и набор пластин соединены между собой через специальный «фазовый затвор» так, что в процессе синтеза, при достижении заданной температуры, синтезированный расплав разливается в полости каждой из пластин набора. Совокупность емкости, набора пластин и насоса перемешивания образуют формообразователь для синтеза материалов.

Установка нормально направленной кристаллизации ННК-3, схематически изображена на рисунке 9. Внутрь камеры на пьедестал устанавливается графитовая емкость. В нижней и средней части емкости располагаются четыре термопары, их показания отражаются на графике



расположены под контейнером и образуют сплошной блок. Контейнер размещен непосредственно на блоке из набора графитовых пластин.

### **2.2.3 Процесс кристаллизации слитков**

Процесс кристаллизации в первую очередь должен отвечать требованиям по структуре и составу получаемых пластин, которые обозначены выше. Для проведения процесса кристаллизации в контейнер загружают исходный синтезированный материал и необходимые для эксперимента добавки в заданном весовом соотношении. Формообразователь с набором графитовых пластин помещают в камеру на охлаждаемый пьедестал. Пьедестал осуществляет направленный отвод тепла от графитовых пластин формообразователя в процессе кристаллизации. Камеру вакуумируют, после чего напускают аргон и осуществляют разогрев формообразователя с загруженными исходными синтезированным материалом и добавками. Формообразователь помещали в камеру установки, камеру откачивали до давления  $10^{-2}$  мм.рт.ст. Напускали аргон до атмосферного давления и включали нагрев. Разогрев формообразователя осуществляли в течение 1 часа до температуры 850 °С и выдерживали в течение 30 минут при данной температуре для гомогенизации расплава, после чего осуществляли дополнительный разогрев формообразователя до температуры 950 °С. Температурный режим задавался программатором типа ТРМ-151 и представлен на рисунке 10.

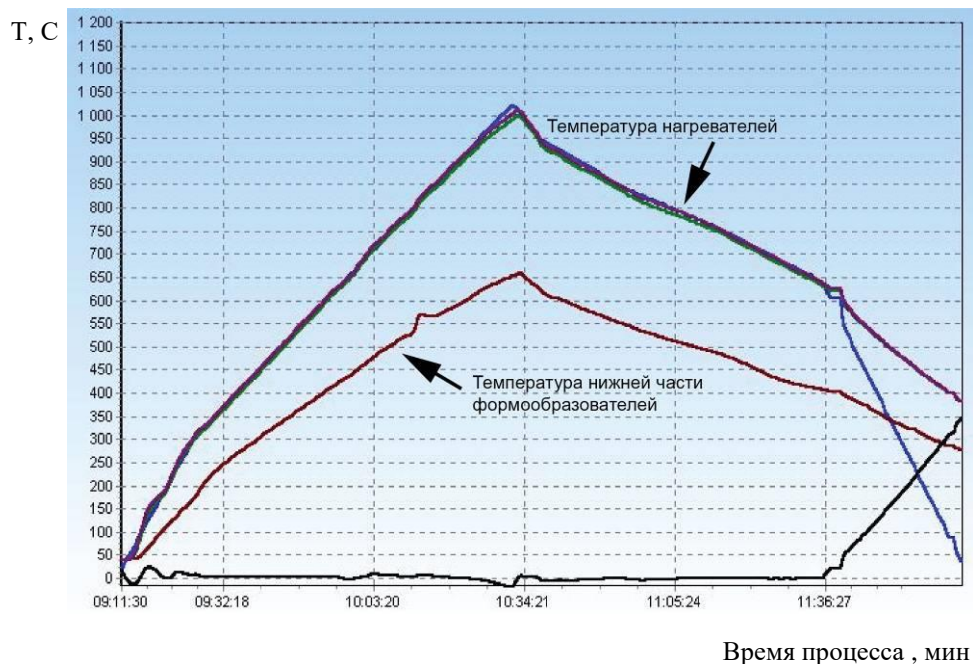


Рисунок 10 – Типичная временная зависимость температуры в различных точках формообразователя в процессе кристаллизации

График характеризует температуру в различных точках рабочей камеры в течение всего процесса кристаллизации. Одна термопара фиксировала температуру нагревателей, другая располагалась в графитовой оснастке в непосредственной близости к водоохлаждаемому пьедесталу. Таким образом фиксировался температурный градиент, возникающий по всему объему формообразователя. На графике верхняя линия – заданная программно температура, ниже располагаются данные, полученные с термопар, сверху и внизу графитовой оснастки, линия внизу графика – линия разбаланса. На рисунке виден максимальный градиент, создаваемый в условиях конкретного процесса кристаллизации. Управление этим градиентом – основной инструмент воздействия на скорость кристаллизации, варьированием которой возможно влиять на форму фронта кристаллизации и структуру получаемых материалов.

В результате дополнительного нагрева происходило расплавление материала в затворе, соединяющем расплав в емкости формообразователя с коллектором набора формообразующих пластин. Расплав протекал и заполнял ячейки графитовых пластин формообразователя. Заполнение графитовых ячеек

формообразователя сопровождалось подъемом температуры в нижней части формообразователя. Температура в нижней части контролировалась по термопаре, введенной в нижнюю часть набора графитовых пластин. В процессе перетекания расплава из емкости в ячейки наблюдался подъем температуры в нижней части формообразователя.

После протекания расплава осуществляли программируемое снижение температуры формообразователя, что обеспечивало перемещение фронта кристаллизации и кристаллизацию пластин с заданной скоростью. Кристаллизация начиналась с нижней части каждой из формообразующих ячеек формообразователя, за счет отвода тепла в этой части пьедесталом, на который был установлен формообразователь. Зарождение структуры материала происходило в затравочном канале, далее структура транслировалась в затравочную щель. В канале и затравочной щели формировалась структура пластины.

Такой способ кристаллизации, в основе которой лежит особенность конструкции кристаллизационной полости, позволял формировать слоистую структуру материала так, что слои были расположены параллельно плоскости формообразующей полости.

В процессе кристаллизации нет механического перемещения, в отличие от обычно применяемых технологических схем. Перемещение фронта кристаллизации обеспечивается изменением температуры нагревателя. Существенным отличием процесса кристаллизации является то, что в одном технологическом процессе получают одновременно ряд пластин. Каждая пластина кристаллизуется в отдельной графитовой ячейке, имеющей специальную конструкцию, запатентованную ООО НПО «Кристалл». Автор работы не является соавтором патентов.

#### 2.2.4 Структура кристаллизованных слитков

Получаемые описанным выше процессом пластины обладают крупнозернистой структурой. Кристаллизация идет вдоль плоскостей спайности, именно такое направление является преимущественным, что видно по крупным кристаллитам, развитой структуре. Типичный вид поверхности пластины представлен на рисунке 11. При этом плоскости спайности параллельны не только оси роста, но и друг другу.



Рисунок 11 – Типичная структура поверхности пластины

В одном процессе проходит кристаллизация десятков пластин одновременно, что обусловлено необходимостью получать материал в промышленных объемах. При этом структурные и электрофизические параметры могут значительно меняться от пластины к пластине.

Зависимость распределения определялась по всей длине получаемых пластин. Конструкция измерительной головки установки позволяет измерять электропроводность на 10 участках пластины, что повышает точность измерений, а также позволяет размечать пластины на участки для резки. Электропроводность пластин по длине проводятся на переменном токе, что исключает погрешность от неизотермичности. Установка позволяет измерять пластины толщиной от 0,5 до 4,5 мм и шириной от 40 до 45 мм.

Распределение электропроводности по длине слитка неравномерно. Как правило, электропроводность повышается по направлению от затравки к концу слитка. Низкие значения около 600 См/см обусловлены недостатком теллура в нижней части пластины из-за того, что кристаллизуется первой более тугоплавкая фаза с недостатком теллура. Высокие значения в верхней части пластины обусловлены избытком теллура, который образуется благодаря его ликвации и улетучиванию. Как правило верхняя часть пластины покрыта налетом теллура и не используется в дальнейших переделах, отправляется на переплавку. Контроль электропроводности по длине в таком процессе направленной кристаллизации является обязательным из-за ярко выраженной разницы начала и конца слитка. При этом, управляя параметрами кристаллизации, достигая равновесных условий, возможно управление распределением электропроводности средней части слитка и таким образом повышать выход годного.

### **2.3 Методы контроля текстуры, фазового и элементного составов образцов термоэлектрических материалов**

Среди методов определения фазового состава, таких как электронография, рентгеноструктурный анализ, металлография, сканирующая электронная микроскопия наиболее прямым, чувствительным и эффективным является метод рентгеновской дифрактометрии в современном его исполнении: монохроматизация излучения, автоматизация измерений, позволяющая за счет уменьшения статистической ошибки измерения интенсивности проводить точные и чувствительные измерения дифракционных картин.

Для изучения анизотропии слитков используют анализ текстур. Структура решетки типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  определяет анизотропию механических, электрических свойств и теплопроводности, существенно различающихся вдоль оси  $c$  и в направлениях, перпендикулярных ей.

Структура решетки типа тетрадимит, свойственная твердым растворам  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  определяет анизотропию механических, электрических свойств и теплопроводности, существенно различающихся вдоль оси  $c$  и в направлениях, перпендикулярных ей, и как следствие оказывает значительное влияние на термоэлектрическую эффективность. В первую очередь это связано со высокой анизотропией электро- и теплопроводности, свойственной такого типа материалам, а также с их склонностью к образованию концентрационных неоднородностей в процессе кристаллизации. Одним из основных следствий влияния условий кристаллизации на свойства термоэлектрических материалов является неравномерное распределение состава твердого раствора и концентрации носителей заряда. Свойства анизотропных веществ зависят в том числе от степени разориентации кристаллических зерен друг относительно друга и относительно оси роста. Поэтому необходимо проведение анализа химической однородности твердого раствора как по длине, так и по сечению слитка и исследование анизотропии слитков с помощью анализа текстур.

Одна из целей работы – получение слитков, в которых зерна имеют ориентацию плоскости спайности, перпендикулярной оси  $c$ , параллельно оси слитка. Поэтому изучение текстуры наилучшим образом отвечает контролю анизотропии поликристаллических слитков.

### **2.3.1 Методы контроля текстуры и элементного состава**

При получении ТЭМ методом направленной кристаллизации основной проблемой является нестабильность роста поликристалла, которая может проявляться в виде дендритного роста. Это приводит к возникновению химической и фазовой микрон неоднородности, которая негативно отражается как на однородности термоэлектрических свойствах, так и на механических свойствах получаемых слитков, приводя к их разрушению на последующих технологических этапах электроэрозионной резки.



Однородность слитков по длине и сечению, их ярко выраженная текстура, при которой плоскости базиса расположены параллельно оси роста, обеспечивает не только хорошие термоэлектрические свойства, но и достаточную прочность такого материала, в то время как дендритный тип кристаллизации вызывает случайные кристаллографические ориентировки зерен по отношению к оси роста. Поэтому основной задачей оптимизации процесса кристаллизации является подавление ликвации при выращивании слитков термоэлектрических материалов, а также высокая воспроизводимость термоэлектрических параметров в выращенных пластинах. Особое внимание необходимо уделить определению разориентировки зерен относительно друг друга, т.к. это влияет как на механические свойства, так и на электрофизические.

Среди методов определения фазового состава, таких как электронография, рентгеноструктурный анализ, металлография, сканирующая электронная микроскопия наиболее прямым, чувствительным и эффективным является метод рентгеновской дифрактометрии в современном его исполнении: монохроматизация излучения, автоматизация измерений, позволяющая за счет уменьшения статистической ошибки измерения интенсивности проводить точные и чувствительные измерения дифракционных картин. При исследовании текстур метод рентгеновской дифрактометрии немагнитных материалов по существу не имеет конкурентов, он гораздо более точен, чувствителен и требует меньше времени для анализа, чем рентгеновский фотометод.

Рентгеновский дифрактометр фирмы Bruker (Германия) позволяет выполнять все вышеперечисленные структурные исследования на одном приборе. Оптическая схема дифрактометра позволяет получить мощный (порядка 1000000 имп/сек) пучок с малой расходимостью (менее 10 угл мин), что обеспечивает получение дифракционного спектра с минимальными инструментальными абберациями и минимальным вуалирующим дифракционный спектр фоном. Это обеспечивает обнаружение посторонних фаз в количестве порядка 4 % объемных, и позволяет выявить рассеяние на

аморфных фазах. Точность отсчета углов Брэгга в соответствии с паспортными данными дифрактометра порядка 0,5 угл сек. Точность отсчета поворотов образца вокруг оси перпендикулярной плоскости образца и ей перпендикулярной не хуже 0,1°. Используется монохроматизированное Cu K $\alpha$ -излучение ( $\lambda = 0,154$  нм). Режим работы дифрактометра: напряжение 40 кВ и ток трубки 40 мА.

Для оценки текстуры вдоль оси роста были построены прямые полюсные фигуры (ППФ) (11.0), а для оценки текстуры в плоскости пластины строились ППФ (0001). Измеренная интенсивность отраженного пучка пропорциональна объему кристаллитов, находящихся в отражающем положении. Для выведения зерен с различной ориентацией в отражающее положение, образец поворачивали вокруг двух осей. Вокруг горизонтальной оси, параллельной поверхности образца на угол  $\alpha$ , который изменялся дискретно через 5° от 0° до 45°. Практика показала, что больших отклонений полюсов (11.0) от оси слитка не наблюдалось.

Второй поворот вокруг оси нормальной к поверхности образца (по углам  $\beta$ ) осуществлялся непрерывно в интервале от 0° до 360° для каждого значения угла  $\alpha$ . Регистрируя интенсивность неподвижным счетчиком, установленным в положение  $2\theta$  (Брэгговский угол отражения для плоскости (110)), для различных значений углов  $\alpha$  и  $\beta$ , получали распределение полюсов на сфере нормалей. Для каждого  $\alpha$  и  $\beta$  распределение полюсов отвечало усредненному значению для угловых интервалов  $\Delta\varphi \cdot \Delta\gamma$  ( $\Delta\varphi$  - вертикальная расходимость пучка для данной щели Соллера)  $\Delta\varphi$  порядка 0,5°, и горизонтальная расходимость  $\Delta\gamma$  порядка 0,17°. При повороте образца на угол  $\alpha$ , его плоскость выходит из фокусирующего положения, а интенсивность, регистрируемая детектором, имеющим апертуру  $2 \cdot (\Delta\varphi \cdot \Delta\gamma)$ , снижается из-за дефокусировки. Поправка на дефокусировку вводится следующим образом. При выбранных условиях эксперимента регистрируется интенсивность в зависимости от  $\alpha$  усредненная по всем значениям углов  $\beta$  для бестекстурного образца – эталона. Затем каждое значение интенсивности образца умножается на отношение  $I_{\text{обр}}/I_{\text{эт}}$ . Полученные значения

интенсивности  $I(\alpha, \beta)$  наносили на полярную сетку Болдырева. Центр сетки совпадал с нулевым значением альфа.

Измерение периода решетки. Периоды решетки  $a$  чистых компонентов равны:

$$a(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = (0,43835 \pm 5 \cdot 10^{-5}) \text{ нм}$$

$$a(\text{Sb}_2\text{Te}_3) = (0,4264 \pm 5 \cdot 10^{-5}) \text{ нм}$$

$$a(\text{Bi}_2\text{Se}_3) = (0,4134 \pm 5 \cdot 10^{-5}) \text{ нм}$$

Концентрационные зависимости периодов решетки для растворов, отвечающих псевдобинарным разрезам имеют вид [7]:

$$a(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3) = 0,43835 (1-0,120x), \quad (2)$$

$$a(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x) = 0,43835 (1-0,25x). \quad (3)$$

Таким образом, при постоянном значении  $x$  и  $y$  можно по периоду решетки находить атомную долю другого.

Изменение периода решетки проводили с точностью не менее 0,00015 нм. Для этого положение пика отражения (220) регистрировали с точностью около 3 угл. мин по углу  $2\theta$ . Это обеспечивалось не только однократным измерением пика, но и повторением измерений не менее трех раз в зависимости от воспроизводимости результатов. Такая ошибка позволяет определить “ $x$ ” с точностью примерно 0,01 нм, а “ $y$ ” с точностью примерно 0,005 нм.

Для оценки однородности состава по длине слитка измерения проводили на пластинах, вырезанных из четырех участков по длине слитка. Для оценки однородности концентрации по сечению слитка измерения проводили как в центре, так и на краю пластин. По разности однородности концентрации в разных частях сечения пластины можно оценить кривизну фронта кристаллизации и равномерность условий кристаллизации.

Оценку локальной микронеоднородности, например, в случае дендритного типа кристаллизации, проводили методом сравнения уширения дифракционных максимумов с профилем эталонного материала, который был однороден по составу. В этом случае достаточно хорошо расщепляется  $K_\alpha$  дублет. Сравнение уширения пика с эталоном позволяет устранить влияние инструментального профиля:

$$b_\Phi = \sqrt{B^2 - b_{\text{эт}}^2}, \quad (4)$$

где  $b_\Phi$  – полуширина обусловленная микронеоднородностью состава в пределах облучаемого объема (около  $1 \cdot 10^{-4}$  см<sup>3</sup>);

$B$  – полуширина пика образца с неоднородностью;

$b_{\text{эт}}$  – полуширина пика эталона.

Для отражения 220 (угол  $2\theta$  составляет примерно  $91^\circ$ ) при неоднородности приводящий к разбросу периода решетки  $\Delta a/a$  составляет примерно  $2 \cdot 10^{-3}$ , величина  $b_\Phi$  равна составляет примерно  $0,86^\circ$ , что легко выявляется на дифрактограмме, т.к.  $b_{\text{эт}} = 0,34^\circ$ .

Чувствительность к малым содержаниям фаз тем выше, чем меньше фон, и чем выше общая интенсивность.

Описанные выше методы определения элементного состава и текстуры обладает высокой чувствительностью, являются неразрушающими и экспрессными. Это позволяет применять их при оптимизации условий получения того или иного материала. Предложенные методы применяется в работе для определения оптимальных технологических режимов кристаллизации.

## 2.4 Исследования электрофизических и механических свойств

Любой высокоэффективный термоэлектрический материал характеризуется высокими значениями электропроводности, коэффициента

термоЭДС и низкими значениями теплопроводности. В совокупности эти три величины определяют термоэлектрическую эффективность  $ZT$ , которая определяется по формуле 1. Как правило измерения эффективности проводятся косвенным методом путем измерения всех трех параметров по отдельности. Для низкотемпературных материалов, например, для теллурида висмута возможно определить термоэлектрическую эффективность напрямую без значительных затрат на оборудование с помощью так называемого метода Хармана. Метод позволяет напрямую определять эффективность  $Z$ , которая является комбинацией физических величин, обычно определяемых отдельно, что повышает общую погрешность такого косвенного определения параметра [79-81]. Суть метода в измерении падения напряжения при пропускании постоянного и переменного тока. Недостатком такого метода можно назвать то, что эффективное применение его возможно только на термоэлектрических материалах с эффективностью  $ZT > 0,1$  [82].

В работе использовалась установка собственного производства ООО НПО Кристалл, позволяющая измерять пластины различной толщины в больших объемах. Измерения проводятся на переменном токе, что исключает погрешность от неизотермичности. Конструкция измерительной головки позволяет измерять электропроводность на 10 участках пластины, что повышает точность измерений, а также позволяет размечать пластины на участки для резки. При помощи аналого-цифрового преобразователя и специально разработанной компьютерной программы, результаты измерений в конечном виде выводятся непосредственно на дисплей ЭВМ, что значительно повышает точность и удобство работы с установкой. Установка позволяет измерять пластины толщиной от 1 до 4,0 мм и шириной 40-45 мм. Измерение электрического сопротивления многозондовым методом в десяти точках по длине образца позволяет анализировать качество проведенного процесса кристаллизации и косвенно оценивать распределение химических элементов. Так распределение теллура из-за ликвации в процессе кристаллизации

значительно влияет на электрическое сопротивление различных участков пластины.

Механические испытания проводились на установках по растяжению. Исследуемый образец при помощи пайки соединялся с тяговыми направляющими, которые фиксировались захватами установки. Нагружение проходило до разрыва образца. При этом во время испытаний образцов с металлизацией отдельно изучался разрыв по объему материала и по металлическому покрытию.

## **Выводы к главе 2**

1. Проведен анализ требований к текстуре слитков халькогенидов висмута и сурьмы как важнейшему фактору, формирующему анизотропию свойств. Оценены допустимые пределы разориентировки зерен без ухудшения свойств;
2. Описаны параметры процесса кристаллизации, определяющие температурный градиент и как следствие однородность слитка по структуре и химическому составу. Применяемый модифицированный метод Бриджмена позволяет максимально использовать анизотропию электрофизических свойств благодаря возможности формирования специальной текстуры, при которой плоскости спайности ориентируются не только вдоль оси роста, но и параллельно друг другу;
3. Для контролирования параметров кристаллизации предложен комплекс неразрушающих методов контроля структуры, включающий растровую и электронную микроскопию, рентгеновскую дифрактометрию, позволяющий экспрессно и точно определять текстуру и химическую однородность;
4. Форма фронта кристаллизации является определяющим фактором формирования текстуры, влияет на рассеяние ориентации зерен в поликристалле. Управление фронтом кристаллизации возможно за счет

формирования температурного градиента в формообразователе. Применяемые в работе методы позволяют контролировать форму фронта кристаллизации с высокой точностью;

5. Для прямого измерения термоэлектрической эффективности ТЭМ может быть использован метод Хармана. Измерение электрического сопротивления многозондовым методом в десяти точках по длине образца позволяет анализировать качество проведенного процесса кристаллизации и косвенно оценивать распределение химических элементов.

### **3 Получение и структурные свойства слитков твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ и $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$**

При изготовлении термоэлектрических модулей структура слитков ТЭМ играет важную роль. Увеличение толщины и длины слитков существенно повышает экономичность производства при условии, что материал обладает текстурой по всей длине, а также соблюдается однородность химического и фазового состава по сечению и длине поликристалла. В данной работе слиток в виде пластины дает возможность не только уменьшить количество этапов электроэрозионной резки, но и получить термоэлемент с заданным направлением вдоль текстуры слитка, что позволяет строго ориентировать зерна поликристалла вдоль оси роста и таким образом максимально использовать анизотропию, свойственную исследуемому типу соединений.

В процессе кристаллизации значительную роль в формировании текстуры играет распределение тепловых потоков в полости кристаллизации. От равномерности градиента температур зависит кривизна фронта кристаллизации. В данной работе исследованы изменения фронта кристаллизации в зависимости от условий кристаллизации, а также проведено моделирование теплового поля.

Задача состоит в комплексном теоретическом и экспериментальном исследовании условий кристаллизации модифицированным методом Бриджмена в виде процесса «кассетной» кристаллизации и определение на этой основе закономерностей структурных образований, химической и фазовой микронеоднородности в выращиваемых пластинах твердых растворов на основе теллурида висмута. Исследование будет направлено на изучение причин неустойчивости роста поликристалла, которая проявляется в виде дендритного роста, приводящего к возникновению микронеоднородностей, отрицательно влияющих термоэлектрические и механические свойства получаемых пластин.

В главе будут освещены следующие вопросы:



- 1) Закономерностей формирования температурного поля в формообразователе. Влияние конструктивных особенностей формообразователя и скорости кристаллизации на форму фронта кристаллизации. Выявление условий для скоростного роста материала без образования дендридов;
- 2) Исследование влияния теплового поля на образование и ориентацию плоскостей спайности;
- 3) Анализ химического взаимодействия и фазовых изменений в расплаве при кристаллизации; оценка влияния концентрационного переохлаждения на тепловое поле в кристалле и расплаве, и на форму фронта кристаллизации, определение условий образования неоднородностей состава кристаллизующейся фазы в зависимости от скорости кристаллизации.

В работе с помощью метода рентгеновской дифрактометрии решены задачи:

- 1) Исследование структуры и состава пластин, чтобы по этим данным оценить форму фронта кристаллизации при разных скоростях кристаллизации. Определить критические условия, при которых возникает дендритная кристаллизация, приводящая к микронеоднородности состава для пластин n-и p-типа проводимости;
- 2) Определение ориентации плоскостей спайности относительно плоскости пластины и оси роста. Определение скорости кристаллизации, соответствующей ориентации плоскости спайности параллельно плоскости пластины и оси роста, когда возникает максимальная анизотропия физических и механических свойств ромбоэдрической кристаллической решетки.

### 3.1 Исследование закономерностей формирования температурного поля в процессе кристаллизации

Для теоретического исследования теплового поля была построена функциональная схема теплового узла для модифицированного метода Бриджмена [63], которая приведена на рисунке 12.

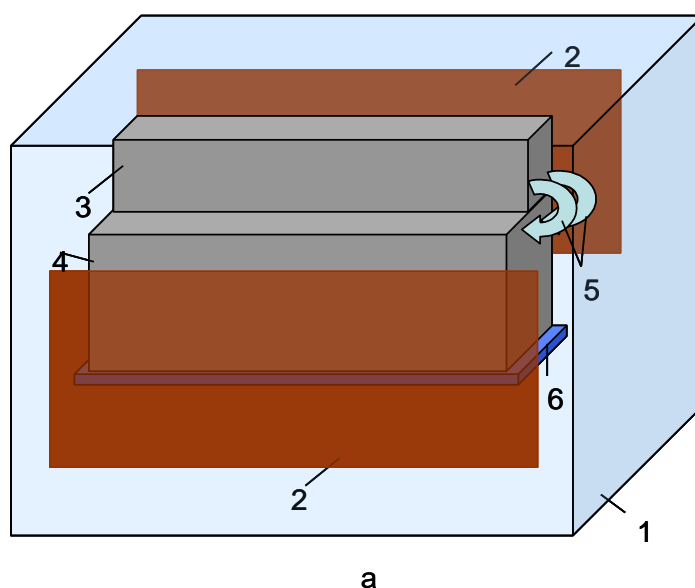


Рисунок 12 – Функциональная схема теплового узла: 1 – водоохлаждаемая камера; 2 – резистивный нагреватель; 3 – камера для плавления и конвективной гомогенизации исходной смеси; 4 – камера с кристаллизационными кассетами; 5 – трубки для переливания расплава из плавильной камеры в кассеты кристаллизационной камеры; 6 – охлаждаемая плита

#### 3.1.1 Математическая модель кристаллизации сплава в теплопроводностном приближении

Двумерность и малые размеры формообразователя позволяют пренебречь конвективными потоками в расплаве, что упрощает формулировку математической модели в теплопроводностном приближении. В этом случае

основное внимание будет уделено исследованию влияния анизотропии теплопроводности и изучению процессов термодиффузии при кристаллизации конкретной многокомпонентной среды.

Учитываем, что сплавы кристаллизуются в интервале температур между ликвидусом  $T_{\text{liq}}$  и солидусом  $T_{\text{sol}}$ , а наличие интервала кристаллизации  $\Delta T = T_{\text{liq}} - T_{\text{sol}}$  является причиной того, что фронт кристаллизации представляет собой двухфазную зону, состоящую из дендритных кристаллов и расплава. При одном и том же составе (концентрации) температура затвердевания сплава отличается от температуры его плавления, а затвердевание сплава наблюдается в интервале температур, это учитывается введением в уравнение теплопроводности источника тепла:

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(k \nabla T) + \rho Q \frac{\partial \psi}{\partial t}, \quad (5)$$

где

$$\psi = \frac{\bar{C}_{\text{ж}} - \bar{C}_0}{\bar{C}_{\text{ж}} - \bar{C}_{\text{тв}}} \quad (6)$$

– объемная доля твердой фазы в элементе двухфазной зоны, которая в общем случае определяется кинетикой роста кристаллов.

Если предположить, что переохлаждение расплава невелико, то можно найти по равновесной диаграмме состояния расплава. Тогда

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{d\psi}{dT} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (7)$$

и уравнение теплопроводности принимает следующий вид:

$$\rho(c - Q \frac{d\psi}{dT}) \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(k \nabla T). \quad (8)$$

В практических расчетах полагают:

$$-\frac{d\psi}{dT} = \frac{1}{T_l - T_c}. \quad (9)$$

При введении эффективной удельной теплоемкости сплава:

$$c_{эф}(T) = \begin{cases} c_{жс}(T), & T > T_l; \\ c_{мс}(T_c) + \frac{Q}{T_l - T_c}, & T_c < T < T_l; \\ c_{мс}(T), & T < T_c \end{cases} \quad (10)$$

Уравнение теплопроводности для затвердевающего сплава во всей пространственной области в однотемпературном приближении записывается в виде:

$$\rho C_{эф} \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div}(k \nabla T), \quad (11)$$

### **3.1.2 Математическая модель кристаллизации сплава в конвективном приближении**

В работе разрабатывалась математическая модель, описывающей процесс кристаллизации двухкомпонентного расплава  $\text{Bi}_2\text{Te}_3(\text{Sb})$  с учетом конвективных потоков. Поликристаллические слитки, получаемые в этом процессе, должны обладать однородной микроструктурой и высокими термоэлектрическими характеристиками. Необходимо найти закономерности формирования состава, структуры и свойств материала в конкретных технологических устройствах и режимах.

Рассматривается «неравновесный» процесс кристаллизации [83], учитывающий фазовую диаграмму конкретного материала. Рассчитывается

эволюция двух фаз (твердой  $s$  и жидкой  $l$ ). Физические свойства: плотность  $\rho$ , теплоемкость  $c_p$ , теплопроводность  $k$  полагаются постоянными для обеих фаз.

Решаются следующие уравнения тепло- и массопереноса:

$$\rho \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{\rho}{\varepsilon_l} (\nabla V) V = \nabla(\mu \nabla V) - \varepsilon_l \nabla p - \frac{\mu \varepsilon_l}{K} V + \varepsilon_l \rho \vec{g}; \quad (12)$$

$$\nabla V = 0; \quad (13)$$

$$\frac{\partial \rho(h)}{\partial t} + \nabla(\rho c_p T) V - \nabla(k \nabla T) = 0; \quad (14)$$

$$\frac{\partial \langle C \rangle}{\partial t} + \nabla C_l V - \nabla(D \nabla C_l) = 0. \quad (15)$$

В уравнении (12)  $\varepsilon_l$  и  $\varepsilon_s$  – объемные доли жидкой и твердой фаз:  $\varepsilon_l + \varepsilon_s = 1$ ;  $V = v_l \varepsilon_l$  – скорость фильтрации,  $v_l$  – истинная скорость жидкой фазы;  $\mu$  – динамическая вязкость;  $p$  – давление. В уравнении движения (12) учтено сопротивление течению расплава через пористую среду посредством добавления в него добавочной силы, выражение для которой получено по аналогии с законом Дарси:

$$F = -\frac{\mu \varepsilon_l}{K} V, \quad (16)$$

где  $K$  – проницаемость пористой среды для потока жидкости.

Проницаемость  $K$  двухфазной зоны зависит не только от пористости  $\varepsilon_l$ , но и от других безразмерных характеристик геометрии пористой среды. Проницаемость  $K$  изотропна и определяется через расстояние  $k_2$  между вторичными ветвями дендритов (это эмпирический параметр, разный для разных материалов [84-85]). Наибольшей известностью пользуется формула Козени -

Кармана, полученная на основе аналогии между пористой средой и системой параллельных проводящих капиллярных каналов, выражающая проницаемость через удельную поверхность пор и пористость:

$$K = \frac{k_2^2 \varepsilon_l^3}{180(1 - \varepsilon_l)^2}, \quad (17)$$

В модели Козени-Кармана пористая среда строго структурирована, твердые включения в ней имеют определенные размеры, форму и взаимную ориентацию. Из выражения для  $K$  следует, что если пористость  $\varepsilon_l = 0$ , то и проницаемость  $K = 0$ , а сила в законе Дарси  $F$  равна бесконечности и скорость фильтрации  $V$  становится равной нулю, что соответствует твердой фазе. Если же пористость  $\varepsilon_l = 1$ , то  $F = 0$ , что соответствует жидкой фазе и уравнения модели (12 - 15) переходят в обычные уравнения Навье-Стокса. Плотность  $\rho$  в уравнении (8) рассчитывается в приближении Буссинеска:

$$\rho = \rho [1 - \beta_T(T - T_0) - \beta_C(C_l - C_{l,0})], \quad (18)$$

где  $\beta_T$ ,  $\beta_C$  – температурный и концентрационный коэффициенты расширения соответственно;  $\rho$ ,  $T_0$ ,  $C_{l,0}$  – исходные значения плотности, температуры, концентрации в жидкой фазе. В уравнении (18)  $T$  – температура;  $\langle h \rangle = c_p(T - T_e) + \varepsilon_l L$  – энтальпия в двухфазной зоне,  $L$  – скрытая теплота,  $T_e$  – температура эвтектики.

В уравнении (15)  $\langle C \rangle = \varepsilon_l C_l + \varepsilon_s C_s$  – средняя концентрация примеси, где  $C_l$  и  $C_s$  – концентрации примеси в жидкой и твердой фазе соответственно;  $D = \varepsilon_l D_l + \varepsilon_s D_s$  — коэффициент диффузии примеси.

На границе фазового перехода предполагается мгновенный перенос массы [45]:

$$C_s = K_0 C_l, \quad (19)$$

где  $K_0$  – коэффициент захвата примеси.

Предполагается отсутствие диффузии в твердой фазе и линейная зависимость температуры ликвидус  $T_{liq}$  от концентрации примеси в жидкой фазе:

$$T_{liq} = T_m + mC_l, \quad (20)$$

где  $T_m$  — температура плавления чистого вещества,  $m$  — наклон линии ликвидуса.

В неравновесной модели кристаллизации внутри двухфазной зоны температура не равна  $T_{liq}$ , а предполагается, что доля жидкой фазы в пределах изменения температуры  $T_e \leq T \leq T_{liq}$  квадратично зависит от температуры:

$$\varepsilon_l = \left( \frac{T - T_e}{T_{liq} - T_e} \right)^2, \quad T_e \leq T \leq T_{liq}, \quad (21)$$

Полагая для простоты  $T_e = 0$ , получаем модель, в которой пористость доли жидкой фазы задается следующим выражением:

$$\varepsilon_l = \begin{cases} 0, & T < 0; \\ \left( \frac{T}{T_{liq}} \right)^2, & 0 \leq T \leq T_{liq}; \\ 1, & T > T_{liq}. \end{cases} \quad (22)$$

На основе изложенного выше теоретического подхода развивается сопряженная математическая модель термомеханики для исследуемой модификации метода Бриджмена в виде процесса «кассетной» кристаллизации и определения влияния процесса кристаллизации на структурные характеристики получаемого материала.

Программной реализацией сопряженной математической модели является разработанный комплекс программ Crystmo/Marc, структура и

функциональное наполнение которого были существенно расширены в последующей версии CrystmoNet [86].

### 3.1.3 Расчет теплового поля методами конечных элементов

Описанию метода конечных элементов (МКЭ) и вопросам построения конечноэлементных уравнений посвящено много работ, отличающихся различной направленностью [87].

В работе был применен локальный МКЭ. Его особенность в том, что при математическом моделировании процессов, происходящих, например, в ростовой установке, моделируется один, наиболее важный с точки зрения исследователя процесс. Другие процессы, часто выражаемые сложными зависимостями, учитываются путем задания граничных условий.

Так, в работе [88] рассчитывались тепловые поля в реальной печи для роста кристаллов, имеющей сложную геометрию и изготовленную из нескольких материалов с различными свойствами. Использовалась следующая локальная математическая модель.

Температурное поле  $T(r, z)$  в осесимметричной области  $D$  с объемной плотностью источников тепла  $q(r, z)$  удовлетворяет стационарному уравнению теплопроводности

$$\operatorname{div}(k(T)\operatorname{grad} T) + q = 0 \quad (23)$$

где коэффициент теплопроводности  $k(T)$ , вообще говоря, зависит от температуры, а удельные мощности источников тепловыделения берутся постоянными  $q(r, z) = Q/V$ , где  $Q$  – мощность,  $V$  – объем нагревателя.

Возможны следующие граничные условия:

а) первого рода на поверхности с заданной температурой



$$T|_{\Gamma_1} = T_0 \quad (24)$$

б) второго рода на поверхности с заданным тепловым потоком

$$-k(T) \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_2} = q_0 \quad (25)$$

в) третьего рода на поверхности теплообмена с внешней средой

$$-k(T) \frac{\partial T}{\partial n} \Big|_{\Gamma_3} = \alpha(T - T_0) \quad (26)$$

где  $T_0$  – температура среды,  $\alpha$  – коэффициент теплообмена.

Ввиду симметрии конструкции, граничных условий и тепловой нагрузки  $q(r,z)$ , расчет проводился на левой половине печи ( $z < 0$ ), а на плоскости симметрии  $z=0$  ставилось условие  $\partial T / \partial n = 0$ . Таким образом, в данной модели не учитывался радиационный теплообмен. Кроме того, не решалась задача фазового перехода в выращиваемом кристалле.

Детализация набора формообразователей в тепловом поле приведена на рисунке 13.

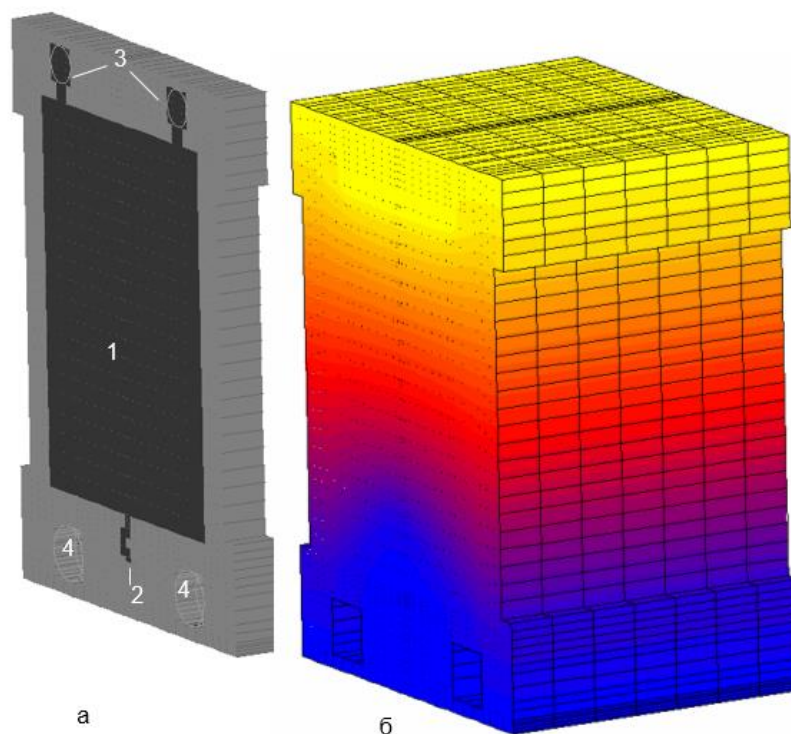


Рисунок 13 – Детализация кассетной конструкции и теплового поля в кристаллизационной камере: а – схема кристаллизационной кассеты (1 – область кристаллизуемого материала; 2 – место затравочного кристалла; 3 – отверстия для заливки расплава; 4 – отверстия для крепления кассет) и б – распределение температуры в блоке из 7 кассет в начале кристаллизационного процесса

На Рисунке 14 приведена фотография кристаллизационной кассеты, состоящей из двух симметричных графитовых формообразователей, образующих кристаллизационную полость. На Рисунке 15 показана схема разбиения формообразователя на конечные элементы.



Рисунок 14 – Фото раскрытой кристаллизационной кассеты: справа – половина кассеты с закристаллизовавшимся материалом (светло-серого цвета), слева – закрывающая от протекания расплава другая половина кассеты

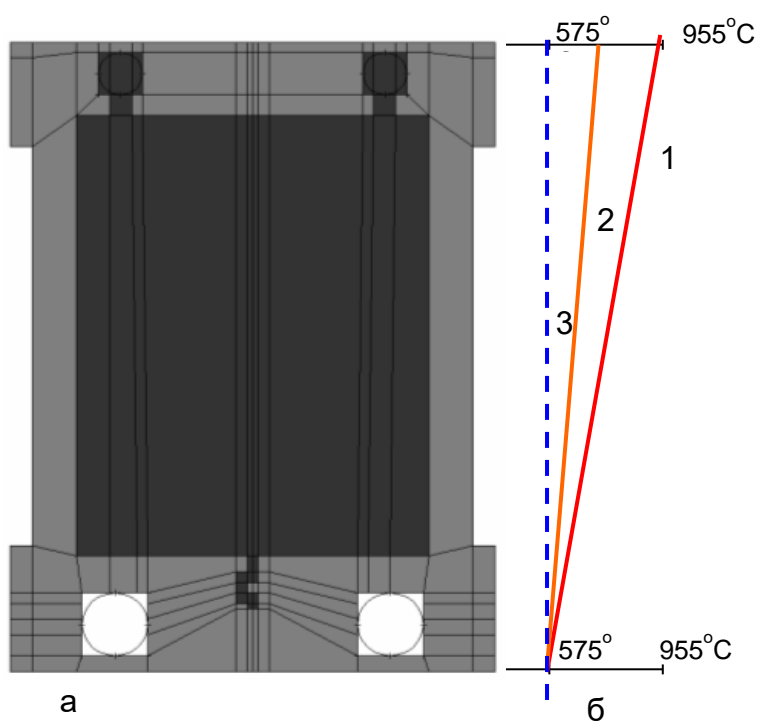


Рисунок 15 – Расчетная схема для кассетной конструкции: а – разбивка расчетной области на конечные суперэлементы, б – изменения вертикального распределения температуры на боковой границе кассеты в течение процесса кристаллизации, где 1 – начало, 2 – середина и 3 – окончание процесса

Для приведенной схемы с помощью программного пакета FESOL [89]. Были смоделированы температурные профили при различных градиентах температур.

FESOL является одной из компонент конечно-элементного программного пакета CrystmoNet. Основой расчета теплового поля внутри ростового узла является конечно-элементное решение уравнения конвективного теплопереноса в элементах конструкции ростовой камеры:

$$\rho C_p \left[ \frac{\partial T}{\partial t} + (V \nabla) T \right] = \text{div}(k \nabla T) + Q, \quad (27)$$

здесь:  $V = (V_x, V_y)$  – скорость движения теплоносителя в избранных элементах конструкции и  $Q$  – объемное выделение или сток тепла. На закрытых поверхностях соприкосновения материалов  $i$  и  $k$  с разными теплофизическими свойствами требуется выполнения условия баланса теплового потока:  $(k_i \nabla T_i)_n - (k_k \nabla T_k)_n = 0$ , а на внутренних открытых поверхностях задается условие теплообмена:  $(k_k \nabla T_k)_n + \alpha(T_k - T_0) + \varepsilon_k s(T_k^4 - T_{e,k}^4)$ , учитывающее два механизма теплообмена поверхности  $k$ , имеющей температуру  $T_k$ , и коэффициент теплопроводности  $k_k$ . К ним относятся: 1 – поверхностный теплообмен с внешней средой с коэффициентом  $\alpha$  при температуре внешней среды  $T_0$  и 2 – радиационный теплообмен с “видимыми” окружающими поверхностями радиационной кюветы ( $s$  – радиационная постоянная Стефана-Больцмана).

Предполагается наличие  $i, k = 1, 2 \dots N$  радиационных поверхностей, которые считаются диффузно-серыми и для которых рассчитываются взаимные угловые коэффициенты  $F_{ik}$ . Для каждой из них задается  $\varepsilon_k$  – коэффициент черноты поверхности  $\varepsilon_k$  (или  $\beta_k \equiv 1 - \varepsilon_k$ ) и эффективная радиационная температура среды для этой поверхности  $T_{e,k}$  определяется решением следующей радиационной задачи. Расчетная область разбивается на  $L$  кювет, между которыми требуется соблюдение теплового баланса при многократном отражении от поверхностей, включенных в кювету. Для каждой поверхности  $k$  в

кювете с М сторонами вычисляются коэффициенты  $G_{ik}$ ,  $i = 1, 2, \dots, M$  путем решения линейных систем уравнений:

$$AG_k = b_k, \quad k = 1, 2, \dots, M \quad (28)$$

где матричные элементы и компоненты вектора:

$$A_{ik} = F_{ik}\beta_i - 1 \quad (i = k), \quad A_{ik} = F_{ik}\beta_i \quad (i \neq k); \quad b_k T \equiv [-F_{1k}\varepsilon_k, -F_{2k}\varepsilon_k, \dots, -F_{Mk}\varepsilon_k].$$

Баланс радиационной тепловой энергии между поверхностью  $k$  и всеми остальными поверхностями кюветы ( $A_i$  – площадь  $i$  – поверхности) определяется следующим соотношением радиационных потоков:

$$A_k q_k^{rad} = A_k \varepsilon_k s_k T^4 - \sum_{i=1, \dots, M} G_{ik} A_i \varepsilon_i s T_i^4 \quad (29)$$

Его выполнение дает формулу для вычисления эффективной температуры поверхности  $k$ :

$$T_{e,k} = \left( \frac{1}{A_k \varepsilon_k} \sum_{i=1, \dots, M} G_{ik} A_i \varepsilon_i T_i^4 \right)^{\frac{1}{4}} \quad (30)$$

На рисунке 16 приведены такие профили для начала кристаллизации, сравнение фронта кристаллизации при различных градиентах температуры в момент, близкий к окончанию кристаллизации приведен на рисунке 17. Моделирование показывает, что при уменьшении градиента температуры за счет управления мощностью нагревателей, размещенных с боков формообразователей, фронт кристаллизации выравнивается. Предварительные теоретические расчеты показали, что управление градиентом температуры позволяет управляемо влиять на форму фронта кристаллизации. В дальнейшем с учетом реальных особенностей ростовой камеры были проведены эксперименты с различными скоростями кристаллизации.

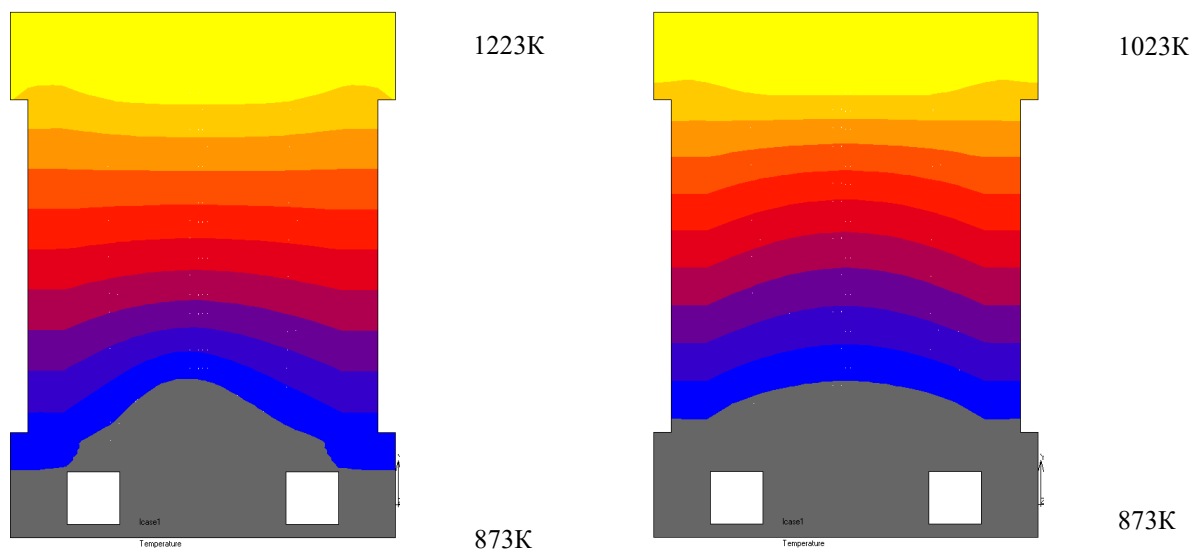


Рисунок 16 – Результат моделирования теплового поля в начальный момент кристаллизации. Серым обозначена зона с температурой ниже температуры кристаллизации расплава

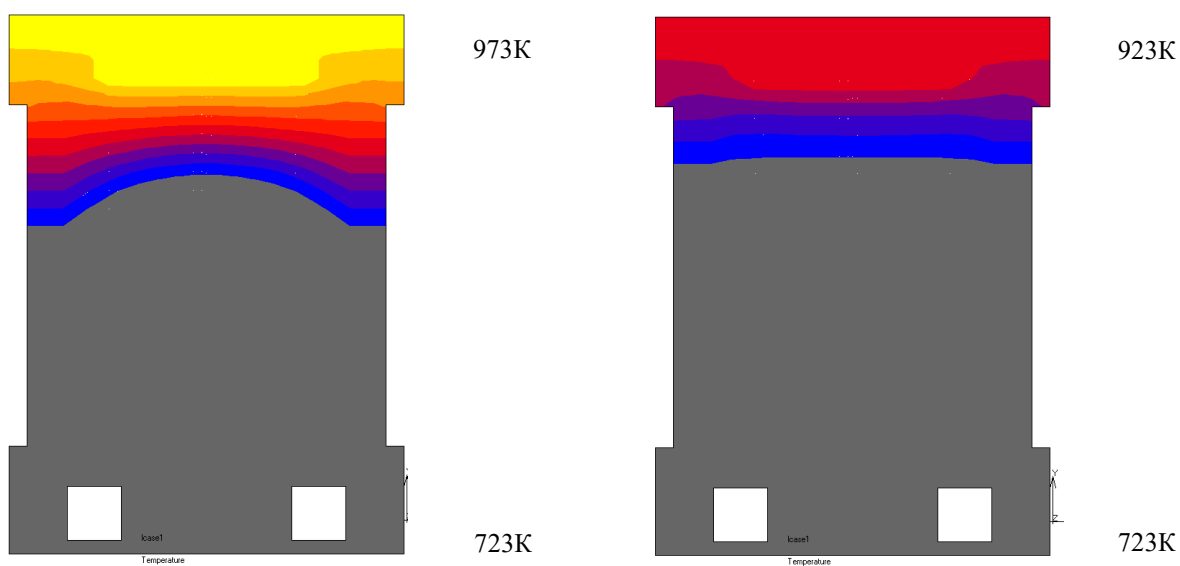


Рисунок 17 – Результат моделирования теплового поля в момент процесса, близкий к окончанию кристаллизации. Серым обозначена зона с температурой ниже температуры кристаллизации расплава

### 3.2 Оценка влияния анизотропии на электрофизические свойства

Анизотропия определяет электрофизические и механические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методами направленной кристаллизации. В частности, анизотропия коэффициентов термического расширения соседних зерен с различной ориентировкой и положением границ между ними ведет к повышению уровня термоупругих напряжений в слитках, что может приводить к разрушению в процессе эксплуатации.

В работе были построены указательные поверхности электрофизических свойств, которые позволяют оценить влияние ориентации кристаллитов в поликристаллическом текстурированном слитке на его электрофизические свойства. Тензоры теплопроводности и электропроводности  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  имеют по две независимые компоненты каждый. В частности, в отсутствие магнитного поля, тензор электропроводности имеет компоненту  $\sigma_{11}$  в плоскостях спайности и компоненту  $\sigma_{33}$  в направлении, перпендикулярном к ним. Отношение  $\sigma_{11}/\sigma_{33}$  составляет 2,7 для материала p-типа и (4–6) для материала n-типа. Для соединения  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  значения удельной электропроводности, теплопроводности и термо ЭДС представлены в таблице 1 [90].

Таблица 1 – Значения удельной электропроводности  $\sigma$ , теплопроводности  $\kappa$  и термо ЭДС  $\alpha$  для  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при температуре 300 К вдоль оси роста ( $\parallel$ ) и перпендикулярно ему ( $\perp$ )

Тип проводимости	$\sigma_{\parallel}, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	$\sigma_{\perp}, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$	$\kappa_{\parallel}, 10^{-3}, \text{Вт}/(\text{см}\cdot\text{К})$	$\kappa_{\perp}, 10^{-3}, \text{Вт}/(\text{см}\cdot\text{К})$	$\alpha, \text{мкВ}/\text{К}$
$\text{Sb}_2\text{Te}_3$ p-типа	4150	2340	47	33	63
$\text{Bi}_2\text{Te}_3$ n-типа	8700	1800	93	37	59

В поликристаллических слитках с аксиальной текстурой вследствие анизотропии КТР межзеренные напряжения определяются ориентировками

соседних зерен и положением границы между ними. Между плоскостями спайности действуют слабые ван-дер-ваальсовы связи, это приводит к разрушению именно по этим плоскостям. Только для сопрягающихся зерен, ориентированных таким образом, что ось текстуры параллельна плоскости спайности, а граница между ними параллельна оси слитка, межзеренные напряжения минимальны. Если граница делит угол между осями  $c$  соседних зерен пополам, то напряжения из-за разницы КТР отсутствуют. Чем значительнее граница отклонения от такого направления, тем больше возникающие напряжения. При этом максимальные напряжения появляются, если сопрягаются зерна, оси которых взаимно перпендикулярны, что может приводить к разрушению таких слитков.

Математически это можно представить в виде разности тензоров коэффициентов термического расширения двух сопрягающихся зерен:

$$\begin{aligned}\sigma_T &= (\delta^{(1)} - \delta^{(2)}) \\ \delta^1 &= \delta_{ij} n_i^1 n_j^1 \\ \delta^2 &= \delta_{ij} n_i^2 n_j^2\end{aligned}\tag{31}$$

где  $n_i^1, n_j^1, n_i^2, n_j^2$  – направляющие косинусы нормалей к поверхности эллипсоида вращения КТР для первого  $n_i^1, n_j^1$  и соседнего ему зерна  $n_i^2, n_j^2$ .

Сечения эллипсоидов вращения КТР двух взаимно разориентированных на угол  $\varphi$  зерен изображены на рисунке 18 и будут описываться как

$$\begin{aligned}\delta^1 &= \delta_{\parallel} \cos^2 \alpha + \delta_{\perp} \sin^2 \alpha, \\ \delta^2 &= \delta_{\parallel} \cos^2 (\alpha - \varphi) + \delta_{\perp} \sin^2 (\alpha - \varphi)\end{aligned}\tag{32}$$

где  $\delta_{\parallel}, \delta_{\perp}$  – соответствующие значения КТР параллельно и перпендикулярно оси  $c$ .



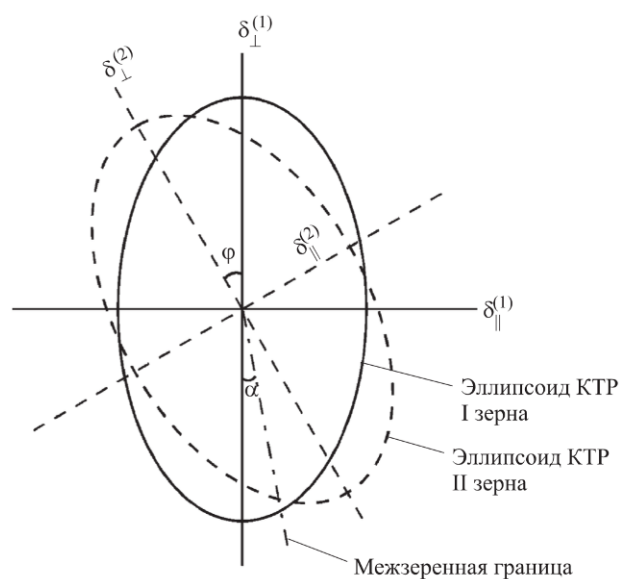


Рисунок 18 – Сечения эллипсоидов вращения двух соседних кристаллитов, разориентированных друг относительно друга на угол  $\varphi$

В целях изучения таких структур был использован рентгенодифрактометрический метод построения прямых полюсных фигур (ППФ). Контроль анизотропии электропроводности и термоЭДС можно осуществить на основе построения полюсов плоскости (11.0), которые перпендикулярны оси  $c$ , а контроль анизотропии КТР оценивался на основе построения полюсов плоскости (0001) [91]. На рисунке 19 представлен пример такой ППФ (11.0). Отклонение оси текстуры от оси  $c$  слитка для разных кристаллитов составляет различную величину. Рассеяние нормалей к плоскостям (11.0) в радиальном направлении соответствует 10-12 градусов. По протяженности максимумов в азимутальном направлении возможно оценить разориентировку субзерен.

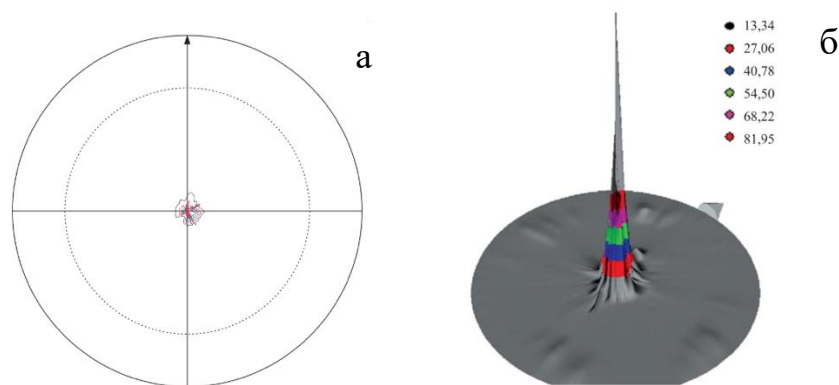


Рисунок 19 – Пример прямой полюсной фигуры (11.0) (а) и её объемное изображение (б)

На рисунке 20 приведено схематическое расположение элементарных ячеек в кристалле, отклоненных от оси роста  $c$  и, эллипсоиды, показывающие влияние отклонения плоскостей спайности от оси роста кристалла на  $45^\circ$  на снижение значения термоэлектрической эффективности.

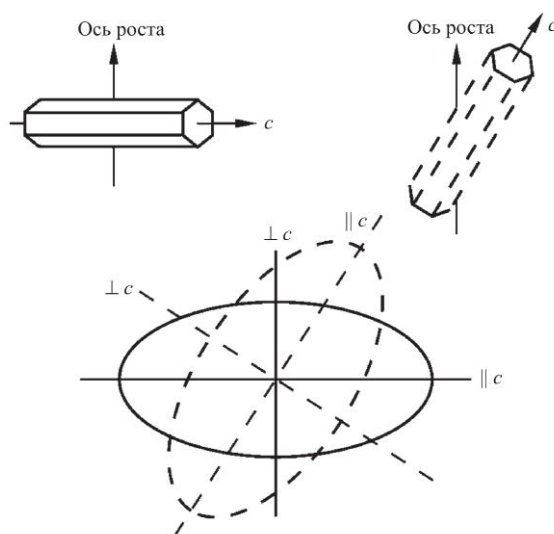


Рисунок 20 – Расположение элементарных ячеек в образце и отклонения плоскостей спайности от оси роста коэффициент термоэлектрической эффективности

При аксиальной текстуре, формирующейся в процессе направленной кристаллизации, есть зерна, оси  $c$  которых взаимно перпендикулярны.

Сопряжение таких зерен вызывает наиболее значительные термические напряжения в слитке. На рисунке 21 приведена диаграмма анизотропии КТР двух соседних зерен с взаимно перпендикулярными плоскостями спайности.

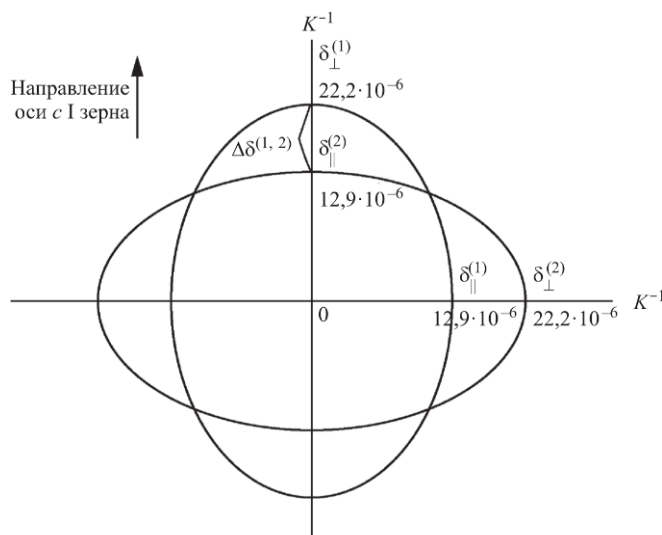


Рисунок 21 – Диаграмма анизотропии КТР двух соседних зерен с взаимно перпендикулярными плоскостями спайности

Материал легко скалывается по плоскостям спайности, наличие термоупругих напряжений оказывает негативное влияние на механические свойства кристаллизованных слитков при их дальнейшей обработки, например, механической или электроэрозионной резки. При применяемой в работе схеме кристаллизации важно контролировать взаимное расположение плоскостей спайности в объеме слитка.

В работе решена задача создания оптимальных условий получения слитков в виде пластин, которые позволяют исключить случаи взаимно перпендикулярного расположения соседних зерен, вызывающее максимальную разницу КТР на стыках таких зерен. Далее будут рассмотрены исследования текстуры слитков, выращенных при разных скоростях кристаллизации и толщинах формообразующей полости.

### 3.2 Закономерности роста слитков твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы методом Бриджмена

Технология получения поликристаллических ТЭМ должна обеспечивать получение слитков с четкой текстурой и вытянутыми вдоль направления роста зернами, в которых плоскости спайности расположены параллельно оси роста слитка. Для зерен с ориентацией, при которой плоскости базиса (0001) параллельны оси с слитка, может быть достигнут максимальный уровень термоэлектрической эффективности за счет благоприятной анизотропии. Изменение направления роста зерен может быть вызвано искривлением фронта кристаллизации из-за неравномерности теплового поля вследствие высокой скорости кристаллизации. Это приводит к неравномерному распределению элементов в объеме кристалла и к отклонению ориентации плоскостей спайности, что негативно влияет на термоэлектрические свойства. Тепловое поле в процессе кристаллизации сильно зависит от соотношения объема расплава и окружающего его графита, которое определяется толщиной кристаллизационной щели.

Толщина получаемых пластин определяет один из геометрических размеров будущих термоэлементов и задается толщиной формообразующей графитовой полости. Для эксперимента был выбран набор толщин исходя из номенклатуры промышленно производимых термоэлементов. Толщина полости (щели) в графитовой ячейке для различных экспериментов составляла от 0,5 до 2,4 мм. В таблице 2 представлены скорости кристаллизации получаемых пластин.

Таблица 2 – параметры выращиваемых пластин

Номинальный химический состав	Скорость кристаллизации, мм/мин
$\text{Bi}_2[\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05}]_3 + 0,5\% \text{ Те вес.} + 2\% \text{ Лиг.}$	0,15; 0,30; 1,20
$[\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}]_2\text{Te}_3 + 1,5\% \text{ Те вес.}$	

Целенаправленное изменение условий кристаллизации позволяет управлять структурой и химическим составом пластин и, следовательно, механическими и электрофизическими свойствами. Корректировка условий кристаллизации слитков термоэлектрического материала проводилась на основании комплексного исследования элементного и фазового состава по длине и сечению пластины, который позволил определить влияние процессов, происходящих во время кристаллизации пластины и выявить оптимальные параметры кристаллизации, такие как скорость кристаллизации и толщину кристаллизационной щели. Основной задачей является подавление процессов ликвации при кристаллизации слитков, создание благоприятной текстуры и получение высокой воспроизводимости термоэлектрических свойств в выращенных поликристаллических пластинах.

### **3.2.1 Зависимость формирования структуры слитков от скорости кристаллизации**

Уровень упругих напряжений, приводящих к растрескиванию и последующему разрушению ТЭМ определяют следующие факторы:

- химическая неоднородность, вызванная дендритным типом кристаллизации, ликвацией и улетучиванием отдельных компонентов [92];
- наличие температурных градиентов, которые могут быть значительными из-за низкой теплопроводности, свойственной почти всем ТЭМ, во время кристаллизации и охлаждения;
- анизотропия коэффициентов термического расширения соседних зерен с различной ориентировкой и положением границ между ними.

Серия экспериментов была проведена в единых условиях и заключалась в изменении скорости кристаллизации путем управления температурным градиентом в рабочей камере установки. В одном процессе использовались

формообразователи только одной ширины кристаллизационной щели. Загрузка исходных компонентов производилась следующего состава в зависимости от типа проводимости:

n-тип:  $\text{Bi}_2[\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05}]_3 + 0,5\% \text{ Te вес.} + 2\% \text{ лигатуры.}$  Лигатура содержала 2,5% йода;

p-тип:  $[\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}]_2\text{Te}_3 + 1,5\% \text{ Te вес.}$

Управление температурным градиентом проводилось за счет изменения электрического напряжения на графитовых нагревателях, расположенных с двух сторон от графитового формообразователя. Нижняя сторона формообразователя при этом была водоохлаждаемая с постоянной температурой. Скорость управляемого таким образом охлаждения расплава в графитовой щели задавала скорость движения фронта кристаллизации. Исследование свойств и структуры поликристаллов при различных скоростях направлено на поиск оптимальных условий кристаллизации, при которых обеспечивается равномерность по химическому, фазовому составам и происходит формирование необходимой текстуры.

В результате кристаллизации получали со структурой, слои которой расположены параллельно плоскости получаемой пластин [93,94]. Визуально на плоскости пластин хорошо различаются кристаллиты, выходящие на поверхность. По размерам, геометрии и степени отражения можно качественно визуально определить текстуру, ее направленность и оценить размеры кристаллитов. На рисунке 22 представлен внешний вид поверхности пластин n-типа, кристаллизованных соответственно при скоростях 0,15; 0,3 и 1,2 мм/мин. Бóльшая скорость кристаллизации характеризуется образованием бóльшего числа зародышей из-за бóльшего переохлаждения и неравномерных условий кристаллизации.

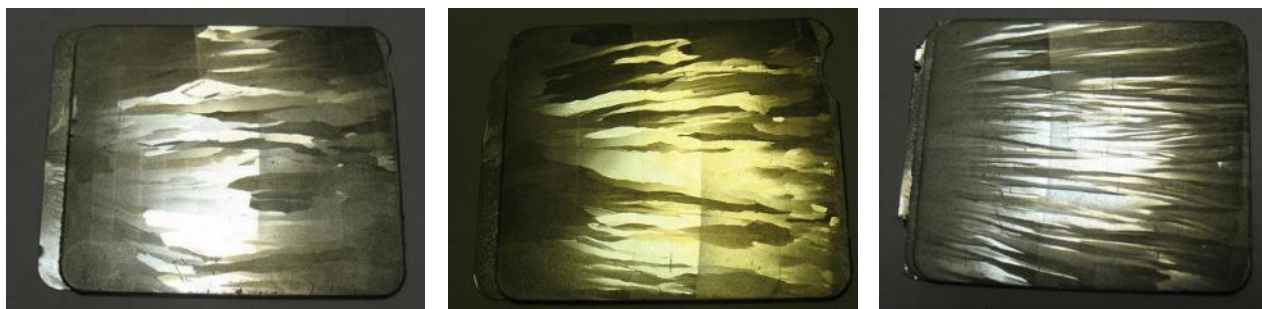


Рисунок 22 – Внешний вид пластины, выращенной при скоростях 0,15 мм/мин (а); 0,3 мм/мин (б) и 1,2 мм/мин (в)

На рисунках 22(а) и 22(б) видно, что ширина кристаллитов, выходящих на поверхность пластины большая, что косвенно свидетельствует о малой разориентации слоев кристаллитов относительно плоскости пластины. На рисунке 22(в) количество кристаллитов, плоскости которых выходят на поверхность пластины, существенно больше и их ширина меньше. Это показывает наличие множества зерен с небольшой разориентировкой друг относительно друга, что положительно влияет на механическую прочность такого слитка с одной стороны, но также может свидетельствовать о проявлении дендритного типа кристаллизации, которое негативно влияет на химическую однородность и, как следствие, на термоэлектрические свойства. Аналогичные результаты, как и описанные выше для пластин *p*-типа, наблюдаются и в процессе получения пластин *p*-типа.

Однородность химического состава по длине пластины существенно влияет на распределение электрофизических свойств, что недопустимо при серийном производстве термоэлементов и модулей на их основе. В частности, распределение теллура в значительной степени влияет на значения электропроводности на различных участках пластины. Для получения материала со стабильными свойствами необходимо обеспечить минимальный разброс концентрации химических элементов. Для оценки распределения химических элементов по длине образца использовали метод микрорентгеноспектрального анализа на образце, вырезанном из середины вдоль пластины как показано на

рисунке 23. Области 1-6 соответствуют исследуемым областям по длине пластины от затравки (1) к концу пластины (6). Размер освещенной области 0,4 мм в диаметре. Типичные данные для пластин р-типа, полученных при разных временах кристаллизации приведены в таблице 3.

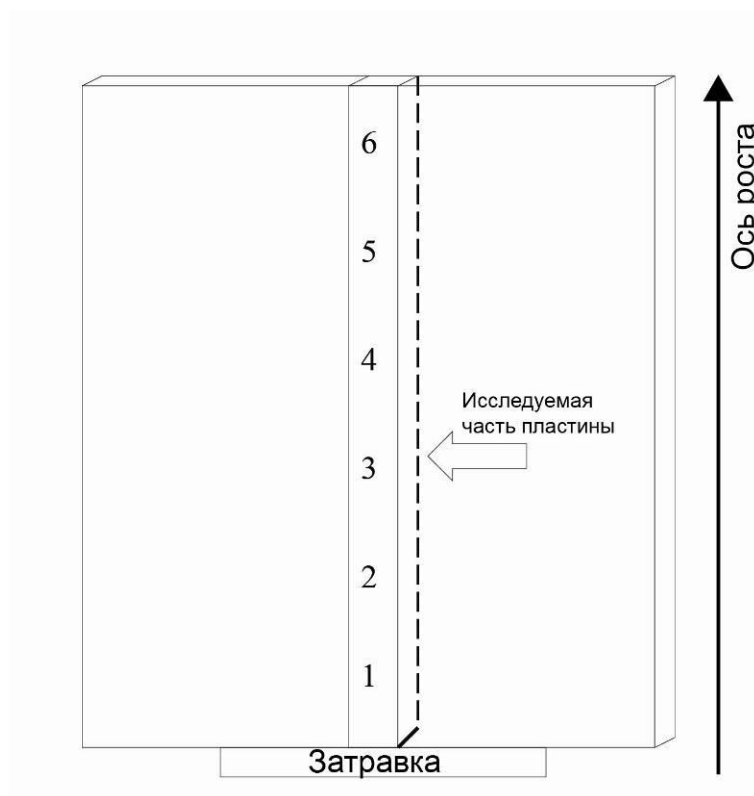


Рисунок 23 – Схема вырезки образца из пластины для микрорентгеноспектрального анализа

Таблица 3 – Результаты элементного анализа для пластин р-типа проводимости, полученных при разных временах кристаллизации

Пластина № 1 (скорость кристаллизации 1,2 мм/мин)				
№	Se, ат. %	Sb, ат. %	Te, ат. %	Bi, ат. %
1	1,74	24,81	57,88	15,57
2	1,89	27,09	56,20	14,83
3	1,37	25,93	57,08	15,62



4	1,93	26,72	56,03	15,32
5	0,81	25,45	58,82	14,92
6	1,21	25,89	59,59	13,31
Пластина № 2 (скорость кристаллизации 0,3 мм/мин)				
№	Se, ат. %	Sb, ат. %	Te, ат. %	Bi, ат. %
1	2,11	27,07	57,44	13,38
2	1,17	26,46	57,44	14,93
3	2,17	27,24	57,06	13,53
4	2,08	27,39	56,45	14,08
5	1,24	27,49	58,86	12,41
6	1,30	28,23	58,37	12,10
Пластина № 3 (скорость кристаллизации 0,15 мм/мин)				
№	Se, ат. %	Sb, ат. %	Te, ат. %	Bi, ат. %
1	0,45	28,45	59,17	11,93
2	1,41	27,82	58,62	12,15
3	1,22	29,04	57,95	11,79
4	1,19	27,56	58,15	13,10
5	1,04	28,63	58,06	12,27
6	1,18	28,08	58,26	12,48

По данным, приведенным в таблице 3, все три пластины имеют достаточно однородный состав по длине. Для первой пластины, полученной при скорости кристаллизации 1,2 мм/мин наблюдается небольшое увеличение концентрации теллура по длине пластины. Для пластин, полученных при скорости кристаллизации 0,3 мм/мин и 0,15 мм/мин, наблюдается заниженное содержание Sb и завышенное Bi. Ближе к стехиометрическому составу  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,94}\text{Se}_{0,06}$  данные, полученные для скорости кристаллизации 0,15 мм/мин. Наблюдается увеличение концентрации теллура к концу пластины, что значительно влияет на зависимость электропроводности. Это связано с

добавлением избыточного теллура для кристаллизации пластин р-типа и более длительным нахождением материала в виде расплава в формообразователя при медленной кристаллизации. Теллур, обладающий высоким значением давлением насыщенных паров, начинает интенсивно улетучиваться в верхнюю часть формообразователя. Важно получить равномерное распределение элементов на максимально широком участке пластины для повышения выхода годного и дальнейшего использования такого материала в термоэлементах, для которых важна воспроизводимость электрофизических параметров. Наиболее равномерно химические элементы распределяются при скорости кристаллизации 0,15 мм/мин. Далее будут рассмотрены структурные особенности пластин n и р-типа проводимости при различных скоростях кристаллизации. Определение скорости кристаллизации, при которой формируется плоский фронт кристаллизации и происходит равномерное распределение химических элементов по длине пластины, позволит повысить выход годного и воспроизводимость процессов кристаллизации.

### **3.2.2 Исследование текстуры и состава слитков, выращенных при различной скорости кристаллизации**

В процессе кристаллизации важно исключить дендритный тип кристаллизации, который характеризуется случайными кристаллографическими ориентировками кристаллов по отношению к оси роста и неоднородностью химического состава. Равномерность и стабильности роста зерен зависит от равномерности тепловых потоков в момент перехода из жидкой фазы в твердую, а значит скорости движения фронта кристаллизации. Скорость кристаллизации изменялась управлением градиентом температуры в камере между водоохлаждаемым пьедесталом и графитовыми нагревателями. При наибольшей из исследуемых скоростей кристаллизации проявляется дендритный рост кристаллитов. Как показано в работе [95], с дендритной кристаллизацией связана

также химическая микронеоднородность, приводящая к расслоению твердого раствора. Это проявляется в «размытии» дифракционных отражений, характеризующих твердые растворы с различным составом. В отдельных случаях также в «расщеплении» дифракционных отражений как показано на рисунке 24. Таким образом, оси дендритов более тугоплавкие и имеют состав, а промежутки обогащены более легкоплавким компонентом. Возникновение неоднородностей и изменение состава около фронта кристаллизации в результате ликвидационных процессов могут менять соотношение скоростей роста дендритов с разной ориентировкой.

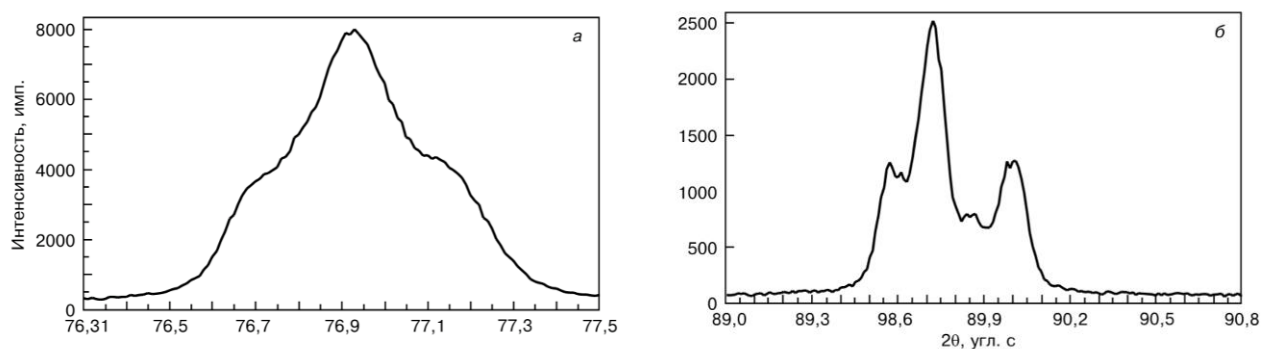


Рисунок 24 – Участки дифрактограммы, полученные от торца пластины ТЭМ.

Скорость кристаллизации 0,15 мм/мин. Пример «размытия» пика (а) и «расщепления» (б)

При высокой скорости кристаллизации происходит искривление фронта кристаллизации за счет неравномерности теплопроводности расплава и графитового формообразователя, который непосредственно контактирует с водоохлаждаемым пьедесталом. Расплав, который находится у графитового формообразователя кристаллизуется быстрее в случае быстрого движения фронта кристаллизации, что приводит к отклонению оси роста таких зерен.

Характер формирования структуры для материалов n- и p- типа идентичен. Для оценки текстуры использовали рентгенодифрактометрический метод построения прямых полюсных фигур. Контроль анизотропии

электрофизических параметров осуществляли на основе построения полюсов плоскостей (11.0), перпендикулярных оси роста. Параметрами распределения полюсной плотности и степени концентрации полюсов вдоль оси  $c$  слитка были следующие параметры:

- азимутальная протяженность «пятна» на полюсной фигуре, которая характеризует развитость субграниц внутри кристаллита и разориентировку отдельных зерен и субзерен относительно оси  $c$  слитка;
- радиальная протяженность «пятна», характеризующая степень рассеяния полюсов относительно оси слитка.

Измерения проводили на разных участках пластины. На рисунке 25 представлен внешний вид пластины  $r$ -типа проводимости, выращенной при скорости кристаллизации 1,2 мм/мин, полученный на оптическом микроскопе после травления образца. На одном краю пластины крупное зерно, в центре и на другом краю пластины дендритная кристаллизация. Такие значительные отклонения плоскостей спайности от оси роста негативно влияют на термоэлектрические свойства и исключают возможность применения такого материала для изготовления эффективных термоэлементов. На ППФ (11.0) наблюдаются зерна с различной разориентировкой нормалей к плоскостям (11.0) по отношению к оси роста. Нормали к плоскостям (11.0) отклонялись от оси роста на различные угловые расстояния от  $0^\circ$  до  $25^\circ$ , кроме того в пластине присутствовали зерна с другой ориентировкой. Данные по структуре хорошо согласуются с металлографическим изображением. Текстура по длине слитка принципиально не меняется.



Рисунок 25 – Изображение структуры пластины р-типа проводимости, полученное в оптическом микроскопе. Скорость кристаллизации 1,2 мм/мин

Визуально различается множество разноориентированных кристаллитов. Такая текстура крайне негативно сказывается на электрофизических свойствах. Механическая прочность такой пластины не позволяет обрабатывать ее для получения термоэлементов. На рисунке 26 приведена ППФ (11.0), которая так же подтверждает значительную разориентировку зерен относительно друг друга и оси роста.

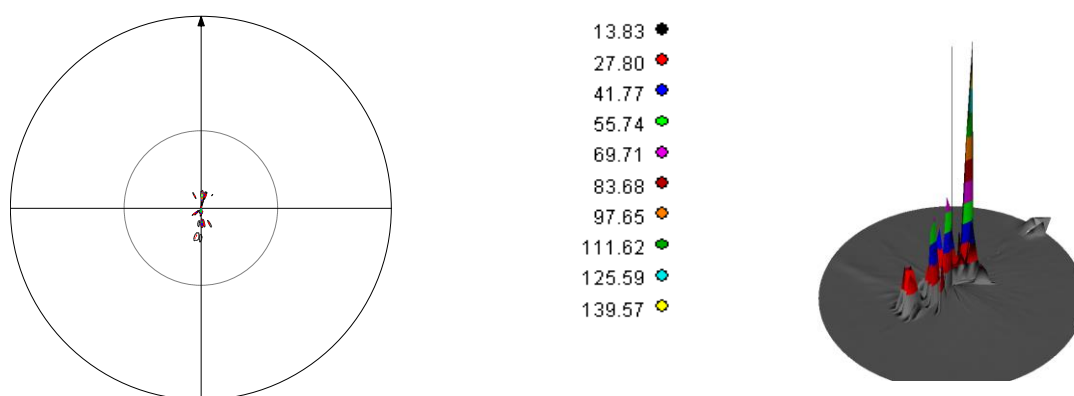


Рисунок 26 – ППФ (11.0), полученная от торца пластины ТЭМ. Скорость кристаллизации 1,2 мм/мин

При скорости кристаллизации 0,3 мм/мин достигается подавление дендритного типа кристаллизации, повышение химической однородности

раствора в макро- и микрообъемах, но также наблюдалось искривление формы фронта кристаллизации. Результаты исследования текстуры показали, что до середины пластины нормали к плоскостям (11.0) ориентированы вдоль оси роста с небольшим рассеянием  $3-4^\circ$  в центре и по краям пластины. Так как направление, обладающее максимальной скоростью роста, нормально к фронту кристаллизации, искривление фронта приводит к рассеянию нормалей (11.0). Поэтому по характеру изменения ориентировки зерен по сечению пластины можно предположить, что фронт кристаллизации близок к плоскому. На расстоянии до 30 мм от начала пластины характер текстуры и ее распределение по сечению практически не изменяются. На расстоянии более 30 мм от затравки в центральной части ориентировка зерен сохраняется, но на краях появляются малые объемы с отличной от основного объема ориентировкой зерен. На рисунке 27 представлены ППФ от различных участков пластины. Нормали к плоскостям (11.0) отклонены от оси роста с одного края составляет  $5^\circ$  и  $8^\circ$ , с другого края до  $10^\circ$ . Подобное изменение текстуры свидетельствует об искривлении фронта кристаллизации.

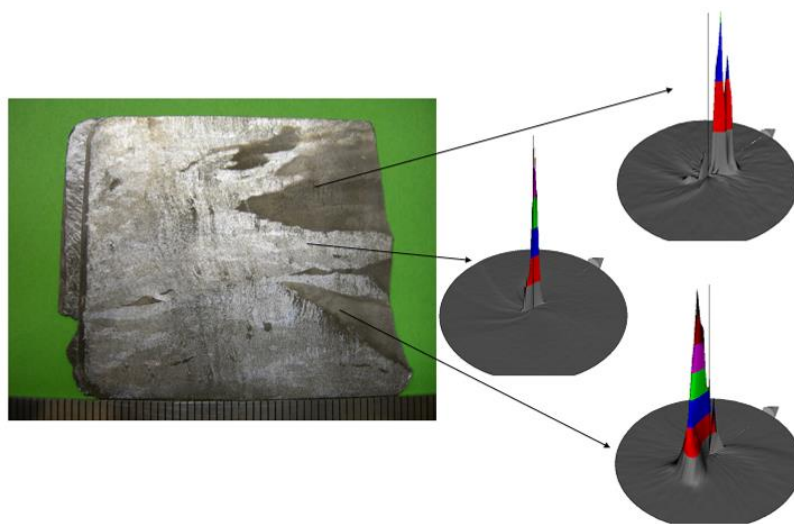


Рисунок 27 – ППФ (11.0) для участка пластины ТЭМ, вырезанного на расстоянии 35 мм от начала пластины

При скорости кристаллизации 0,15 мм/мин наблюдается плоский фронт кристаллизации. При этом плоскости спайности параллельны не только оси роста, но и плоскости пластины. Что хорошо согласуется с ППФ (рисунок 28).

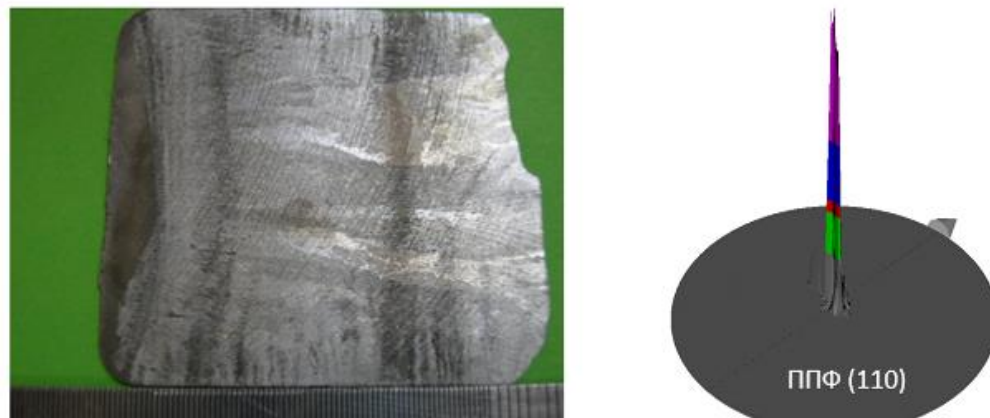


Рисунок 28 – Пластина с плоским фронтом кристаллизации и соответствующая ей ППФ в направлении (11.0)

Существует связь между радиальной микронеоднородностью состава твердого раствора и формой фронта кристаллизации. При плоской форме фронта кристаллизации не наблюдается радиальная неоднородность состава тройных твердых растворов, и связанные с ней термоэлектрические свойства остаются постоянными. Однако при искривлении фронта кристаллизации, возникающем в результате возрастания радиальных тепловых потоков, отмечается радиальное изменение параметра решетки, свидетельствующее об изменении твердого раствора.

Получить четкую ориентацию с рассеянием не более  $5^\circ$  и однородным распределением состава по длине пластины удалось при скорости кристаллизации 0,3 мм/мин и 0,15 мм/мин для материалов р- и n- типа соответственно. Отклонение ориентации [11.0] от оси слитка не более чем на  $5^\circ$  позволяет сохранить максимальный уровень термоэлектрических свойств.

Наряду с текстурой важное значение имеет распределение элементов твердого раствора в процессе направленной кристаллизации, который оказывает

влияние на удельную электропроводность отдельных участков пластины. В данной работе распределение элементов по длине оценивалось измерением параметра решетки. На рисунках 29 и 30 приведено изменение параметра решетки и состава твердого раствора по длине пластины при наибольшей скорости кристаллизации (1,2 мм/мин). В центре пластины два твердых раствора. Основной твердый раствор меняется по длине пластины от 67,3 до 69 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Второго твердого раствора значительно меньше, возможно, состав соответствует более тугоплавким осям дендритов, промежуточные объемы обогащены более легкоплавким компонентом. Несмотря на дендритный тип кристаллизации, крупные ветви дендритов приблизительно одного состава по длине пластины, но состав мелких зерен различен и отличается от основного состава на  $\pm 5$  мол.%. Изменение твердого раствора на краю пластины приведено для более совершенного края пластины (крупное зерно), состав меняется от 74,8 до 77,4 мол. %  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и близок к стехиометрическому составу  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,94}\text{Se}_{0,06}$ .

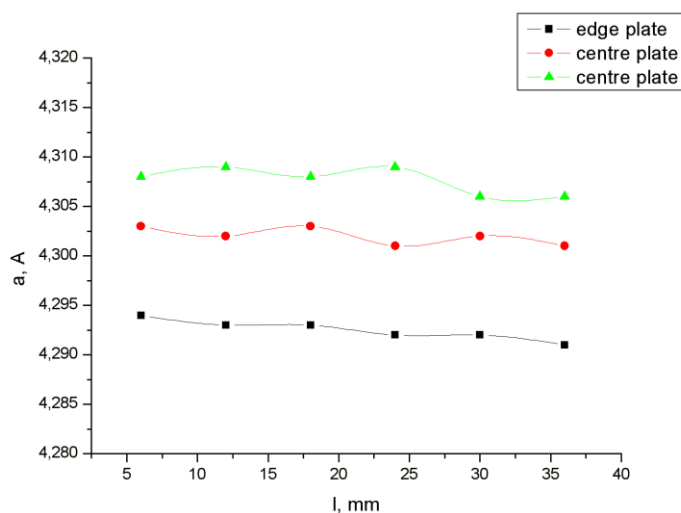


Рисунок 29 – Изменение параметра решетки по длине пластины р-типа при скорости кристаллизации 1,2 мм/мин



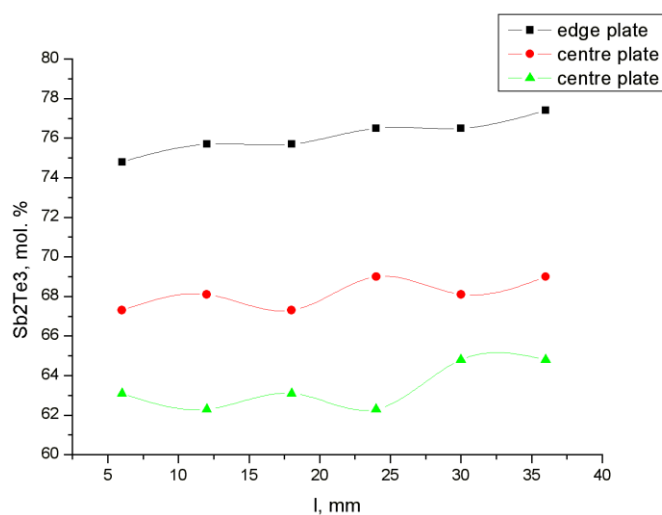


Рисунок 30 – Изменение состава твердого раствора по длине пластины р-типа при скорости кристаллизации 1,2 мм/мин

Микронеоднородность внутри зерна оценивалась по уширению дифракционных максимумов. На рисунок 31 приведен участок дифрактограммы, полученный от образца, вырезанного на расстоянии 18 мм от начала пластины р-типа.

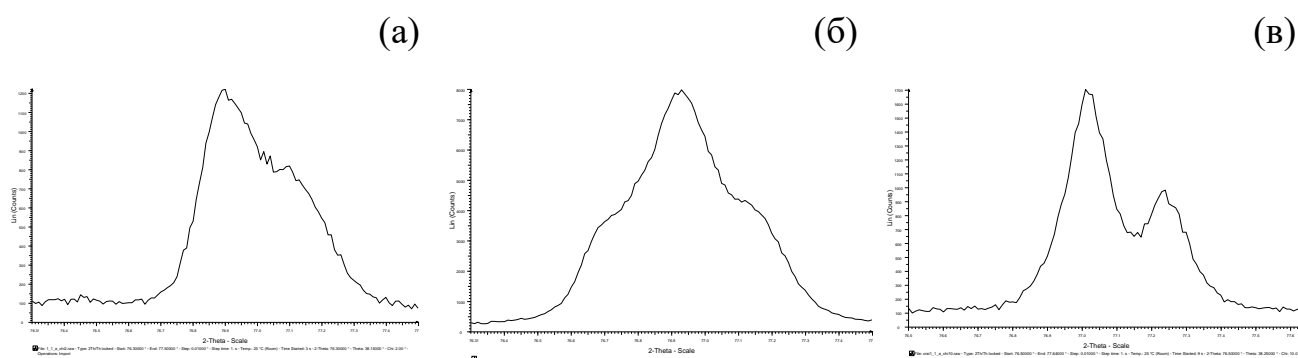


Рисунок 31 – Участок дифрактограммы полученный от образца, вырезанного на расстоянии 18 мм от начала пластины (а - край пластины, б - центр, в - другой край пластины).

Уширение дифракционного пика рисунке 31 (а, б) связано с набором межплоскостных расстояний, из-за концентрационной неоднородности, т.е. наличием микронеоднородности внутри зерна. Наличие микронеоднородности

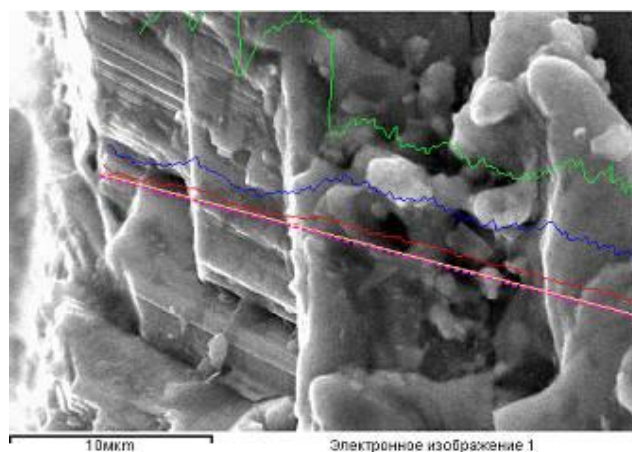
характерно для дендритного типа кристаллизации. Наблюдаемое на дифрактограмме (рисунок 31 (в)) расщепление  $K_{\alpha}$  - дублета говорит о незначительной микронеоднородности в данной области образца.

Микрорентгеноспектральным анализом было обнаружено выделение теллура на поверхности пластины. Теллур выделяется равномерно почти по всей поверхности, толщиной 10 мкм. Выделения теллура характерно для всех трех пластин р-типа проводимости. На рисунке 32 приведены данные микрорентгеноспектрального анализа, полученного в точке с поверхности пластины, а также приведено электронное изображение и распределение состава основных компонентов по толщине пластины. Зеленая линия показывает концентрацию теллура на поверхности и в объеме материала. На поверхности концентрация теллура значительно выше, чем в объеме, что является следствием улетучивания и ликвации теллура в процессе кристаллизации и выделение избыточного теллура в процессе отжига. Распределение теллура оказывает значительное влияние на электрофизические параметры тех или иных участков пластины. Поверхностный слой с избыточным содержанием теллура и недостатком висмута (красная линия) и сурьмы (синяя линия) составляет около 10 мкм. В дальнейшем все пластины проходят химическое травление.

(a)

Элемент	Весовой %	Атомный%
Se K	0.63	1.04
Te L	94.46	95.92
Bi L	4.91	3.05
Итого	100.00	

(б)



(в)

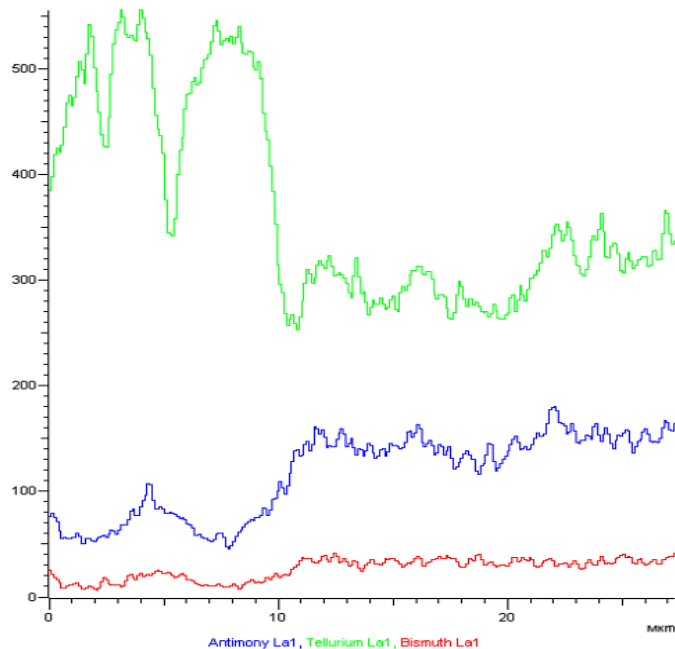


Рисунок 32 – Данные микрорентгеноспектрального анализа, полученного в точке с поверхности пластины (а), электронное изображение (б) и распределение состава основных компонентов по толщине пластины (в).

Выделение теллура на поверхности пластин р-типа является неизбежным, т.к. в исходной загрузке присутствует избыток теллура, который в результате ликвации вытесняется фронтом кристаллизации на край пластины и осаждается на стенках графитового формообразователя. Пластины n- и р-типа проводимости, выращенные при скорости кристаллизации 0,3 мм/мин характеризуются отсутствием проявлений дендритной кристаллизации с незначительными отклонениями плоскостей спайности от оси кристаллизации. На рисунке 33 приведен внешний вид такой пластины. Проведенные исследования показывают, что на расстоянии 6 мм от начала пластины максимальное отклонение при такой скорости кристаллизации составляет  $\pm 3$  угл. град, что позволяет эффективно использовать анизотропию электрофизических свойств, присущую структуре тетрадимита. По такому характеру изменения ориентировки зерен по сечению пластины можно предположить, что фронт кристаллизации практически плоский. До 30 мм от начала пластины характер текстуры и ее распределение по сечению практически не меняются. На расстоянии 30 мм от начала пластины в центральной части ориентировка зерна сохраняется, но на краях пластины появляются небольшие зерна с отличной от основного объема ориентировкой. На расстоянии 36 мм от начала пластины отклонение плоскостей спайности от оси слитка на краях пластины увеличивается до 8 угл. град. Такое изменение текстуры говорит об искривлении фронта кристаллизации.



Рисунок 33 – Изображение структуры пластины р-типа проводимости, полученное в оптическом микроскопе, выращенной при скорости кристаллизации 0,6 мм/мин

На рисунках 34 и 35 приведено изменение параметра и состава твердого раствора соответственно по длине пластины выращенной при скорости кристаллизации 0,3 мм/мин.

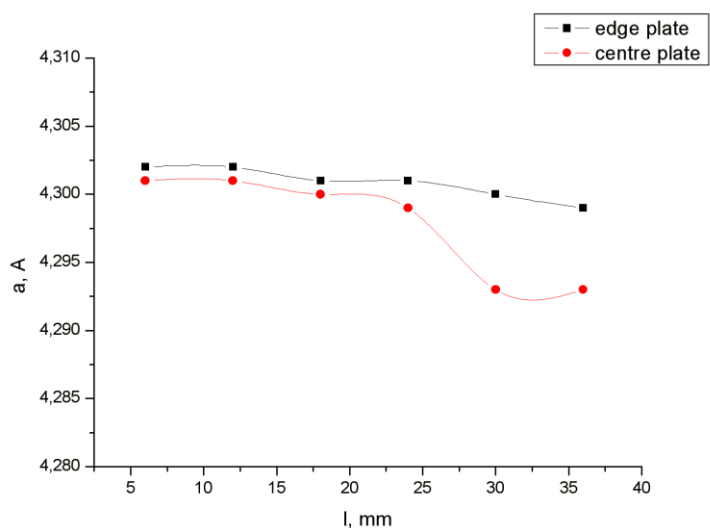


Рисунок 34 – Изменение параметра решетки по длине пластины р-типа, выращенной при скорости кристаллизации 0,3 мм/мин

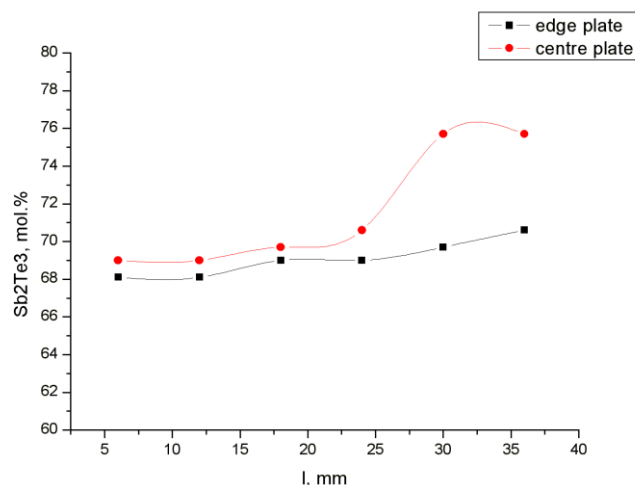


Рисунок 35 – Изменение состава твердого раствора по длине пластины р-типа, выращенной при скорости кристаллизации 0,3 мм/мин

Состав твердого раствора изменяется от 68 до 70,6 мол. % в центре пластины и от 69 до 75 мол. % по краям пластины. Наблюдается незначительная неоднородность (5 мол.%) на расстоянии 30 мм от начала пластины. Содержание  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  к концу пластины увеличивается. Такое распределение значительно влияет на электрофизические свойства и увеличивает разброс значений электропроводности по длине, что уменьшает выход годного. Отклонение на 1-2% способно значительно повлиять на электропроводность и коэффициент Зеебека, что недопустимо при массовом производстве.

На рисунке 36 приведены участки дифрактограмм от поверхности образца, вырезанного на расстоянии 30 мм от начала пластины.

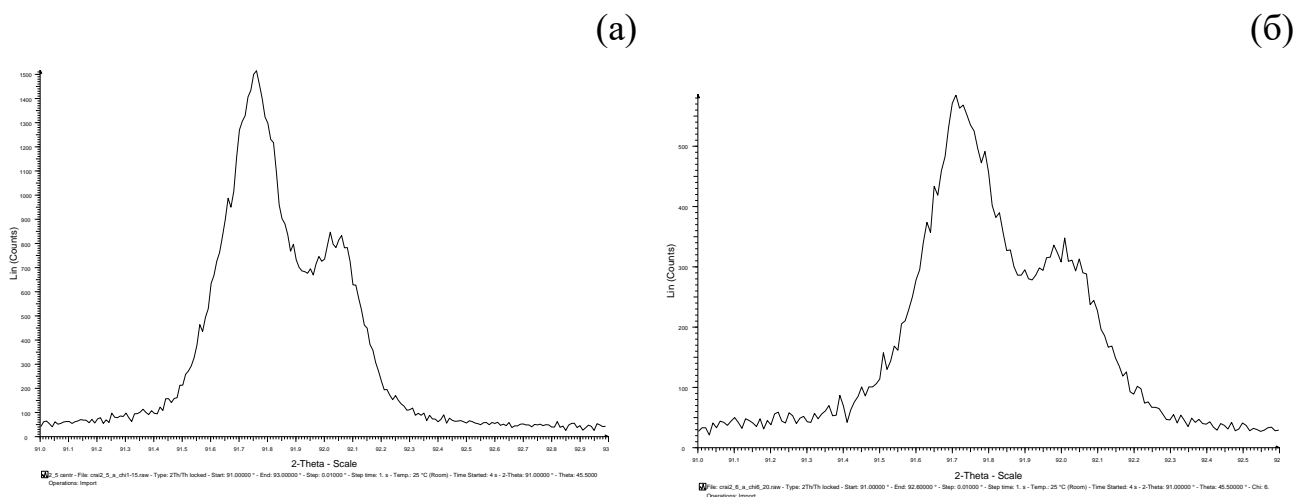


Рисунок 36 – Участок дифрактограммы от поверхности образца, вырезанного на расстоянии 30 мм от начала пластины (а - центр пластины, б - край).

Диапазон шкалы  $2\theta$  от 91 до 92.

На дифрактограмме наблюдается расщепление  $K_{\alpha}$  - дублета практически во всех зернах исследуемой пластины, но отношение максимума интенсивности отражения  $K_{\alpha 1}$  к минимуму интенсивности точки суперпозиции отражений  $K_{\alpha 1}$  и  $K_{\alpha 2}$  говорит о присутствии незначительной микронеоднородности внутри зерна.

На рисунке 37 представлено металлографическое изображение структуры пластины р-типа, полученной при скорости кристаллизации 0,15 мм/мин. Кристаллизованный материал крупнозернистый. В начале пластины, на образце, вырезанном на расстоянии 6 мм от начала, наблюдается небольшое отклонение нормалей к плоскостям (110) в пределах 3 угл. град. с рассеянием от 0 до 5 угл. град. в центре и с одного края пластины. На другом краю пластины отклонение нормалей к плоскостям (110) 7 угл. град. Далее по длине слитка формируется достаточно четкая текстура.



Рисунок 37 – Изображение структуры пластины р-типа проводимости, полученное в оптическом микроскопе, выращенной при скорости кристаллизации 0,15 мм/мин

Так же достижение равномерного распределения по составу показывает изменение параметра решетки и состава по длине пластины, представленные на рисунках 38 и 39 соответственно.

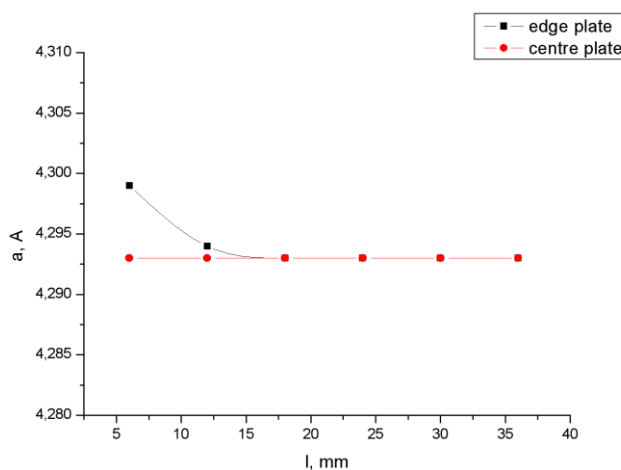


Рисунок 38 – Изменение параметра решетки по длине пластины р-типа, выращенной при скорости кристаллизации 0,15 мм/мин



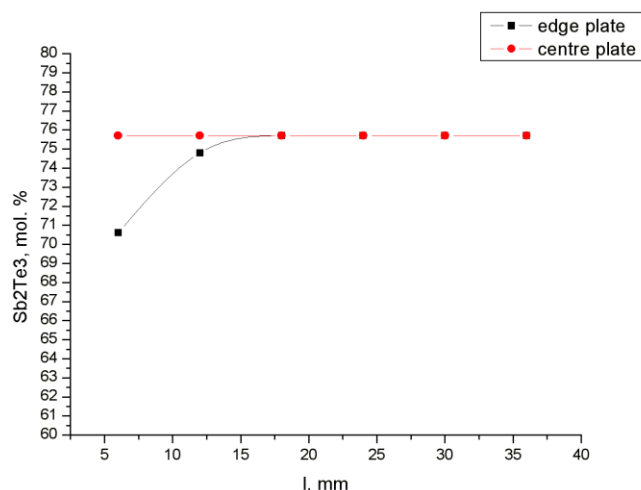


Рисунок 39 – Изменение состава твердого раствора по длине пластины р-типа, выращенной при скорости кристаллизации 0,15 мм/мин

Состав твердого раствора в центре однороден и соответствует составу  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_{2,94}\text{Se}_{0,06}$ , близкому к стехиометрическому. Небольшая неоднородность (5 мол.%) наблюдается только по сечению в начале пластины. Состав твердого раствора изменяется от 70,6 до 75 мол.% с краю по длине пластины. В центральной части пластины состав твердого раствора по длине не изменяется. Это создает благоприятные условия для равномерного распределения значений электропроводности по длине слитка и увеличивает область пластины, пригодной для последующей резки на ветви.

На рисунке 40 приведены участки дифрактограмм от поверхности образца, вырезанного на расстоянии 30 мм от начала пластины.

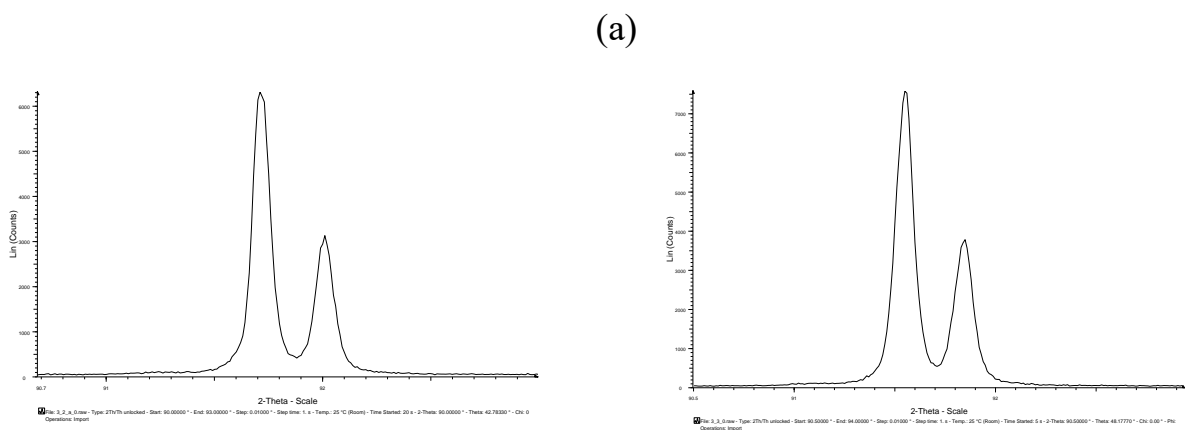


Рисунок 40 – Участки дифрактограмм полученные от образца, вырезанного на расстоянии 18 мм от начала пластины №3 (а - край пластины, б - центр)

Хорошо расщепляется  $K_{\alpha}$  дублет, что говорит об отсутствии микронеоднородности внутри зерна. Рентгенодифрактометрические исследования показали, что материал однофазный, не обнаружено расслоение твердого раствора или выпадения теллура во вторую фазу, присутствуют только максимумы, принадлежащие исследуемому твердому раствору.

Для пластин, выращенных при скорости кристаллизации 0,15 мм/мин на основе измерений периодов решетки был определен состав твердых растворов, используя концентрационную зависимость периода решетки для псевдобинарных растворов  $Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$  при постоянных значениях  $x$  и переменных  $y$ . Оценивали содержание анионов в этой подрешетке и при постоянных значениях  $y$  и переменных  $x$ , оценивалось содержание катионов в подрешетке. Данные приведены в таблице 4 и таблице 5. Из приведенных таблиц видно, что пластины однородны по составу на всей длине.

Таблица 4 – Изменение параметра решетки и состава твердого раствора для 7 областей слитка p-типа проводимости

Область слитка в которой проводились измерения	a, Å	Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> , мол. %	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , мол. %	Стехиометрическая формула
1	4,296	73	1,4	Bi <sub>0,54</sub> Sb <sub>1,46</sub> Te <sub>2,96</sub> Se <sub>0,04</sub>
2	4,298	71	2,4	Bi <sub>0,58</sub> Sb <sub>1,42</sub> Te <sub>2,93</sub> Se <sub>0,07</sub>
3	4,296	73	1,4	Bi <sub>0,54</sub> Sb <sub>1,46</sub> Te <sub>2,96</sub> Se <sub>0,04</sub>
4	4,297	72	1,8	Bi <sub>0,56</sub> Sb <sub>1,44</sub> Te <sub>2,95</sub> Se <sub>0,05</sub>
5	4,296	73	1,4	Bi <sub>0,54</sub> Sb <sub>1,46</sub> Te <sub>2,96</sub> Se <sub>0,04</sub>
6	4,298	71	2,4	Bi <sub>0,58</sub> Sb <sub>1,42</sub> Te <sub>2,93</sub> Se <sub>0,07</sub>
7	4,298	71	2,4	Bi <sub>0,58</sub> Sb <sub>1,42</sub> Te <sub>2,93</sub> Se <sub>0,07</sub>

Таблица 5 – Изменение параметра решетки и состава твердого раствора для 7 областей слитка n-типа проводимости

Область слитка в которой проводились измерения	a, Å	Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> , мол. %	Стехиометрическая формула
1	4,375	3,4	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2,90</sub> Se <sub>0,10</sub>
2	4,377	2,7	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2,92</sub> Se <sub>0,08</sub>
3	4,376	3,0	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2,91</sub> Se <sub>0,09</sub>
4	4,376	3,0	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2,91</sub> Se <sub>0,09</sub>
5	4,376	3,0	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2,91</sub> Se <sub>0,09</sub>
6	4,377	2,7	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2,92</sub> Se <sub>0,08</sub>
7	4,377	2,7	Bi <sub>2</sub> Te <sub>2,92</sub> Se <sub>0,08</sub>

Так же был проведен анализ искривления фронта кристаллизации для пластин различной толщины. Исследование ориентации плоскостей спайности (0001) относительно плоскости пластины проводили на образцах толщиной 0,5 мм, полученных при скорости кристаллизации 0,3 и 0,15 мм/мин. При скорости кристаллизации пластины 0,3 мм/мин в средней части пластины нормали к плоскости спайности (0001) отклоняются в разные стороны от плоскости пластины на 2, 6, 7 и 11°.

При уменьшении скорости кристаллизации пластины до 0,15 мм/мин нормали к плоскостям спайности (0001) параллельны нормали к плоскости пластины либо отклонены от нее на  $3^\circ$  в плоскости, перпендикулярной к оси роста, с небольшим рассеянием  $\pm 2^\circ$ . Данная ориентация плоскостей спайности относительно плоскости пластины положительно сказывается на прочностных характеристиках материала.

Исследования структуры показали, что при оптимальной скорости кристаллизации для пластины толщиной 0,5 мм плоскости спайности ориентируются почти параллельно плоскости пластины и оси роста, что позволяет максимально использовать анизотропию физических и механических свойств, характерную для ромбоэдрической кристаллической решетки твердых растворов на основе халькогенидов Bi и Sb. Так же исследовали изменения текстуры относительно оси роста и плоскости пластины на пластинах толщиной 0,5, 1 и 1,4 мм, полученных при скорости кристаллизации 0,15 мм/мин.

Четкая текстура материала, при которой плоскости спайности ориентированы параллельно оси роста, наблюдается только для пластин толщиной 0,5 мм. При толщине пластины 1 мм нормали к плоскостям (1120) для разных зерен отклоняются от оси пластины на 2, 4, 7 и  $9^\circ$ . Наблюдается изгиб формы фронта кристаллизации. По длине пластины толщиной 1 мм текстура принципиально не меняется. При толщине пластины 1,4 мм нормали к плоскостям (1120) отклонены от оси роста до  $10^\circ$ . Исследование текстуры по длине пластины толщиной 1,4 мм показало, что после середины пластины отклонение нормалей к плоскостям (1120) от оси пластины увеличивается и достигает  $15^\circ$ .

Контроль положения кристаллографических плоскостей (0001) относительно плоскости пластины также показал, что при увеличении толщины пластины возрастает разориентировка плоскостей спайности относительно друг друга и плоскости пластины.

### Выводы к главе 3

1. Управление формой фронта кристаллизации при выращивании термоэлектрических материалов на основе твердых растворов  $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  позволяет максимально использовать анизотропию электрофизических свойств благодаря возможности формирования специальной текстуры, при которой плоскости спайности ориентируются не только вдоль оси роста, но и параллельно друг другу. Проведен анализ требований к текстуре слитков халькогенидов висмута и сурьмы. Определены параметры кристаллизации, при которых подавляется дендритная кристаллизация, приводящая к микронеоднородности состава пластин n- и p- типа проводимости;
2. Установлено, что для применяемого в работе модифицированного метода Бриджмена существенным фактором, влияющим на формирование текстуры твердых растворов, является скорость кристаллизации и температурный градиент. Управление этими параметрами позволяет получить текстуру, которая в значительной степени исключает наличие зерен с взаимоперпендикулярным расположением, что минимизирует термоупругие напряжения в объеме пластины;
3. Для контролирования параметров кристаллизации предложен комплекс неразрушающих методов контроля структуры, включающий растровую и электронную микроскопию, рентгеновскую дифрактометрию, позволяющий точно определять текстуру и химическую микронеоднородность;
4. Методом конечных элементов рассчитаны температурные профили в процессе направленной кристаллизации модифицированным методом Бриджмена при различных перепадах температур;

#### **4 Создание термоэлементов: обработка слитков и металлизация**

Температурные режимы работы термоэлектрического модуля накладывают серьезные требования к качеству материала, его устойчивости к воздействию перепадов температур, качеству антидиффузионного покрытия.

Так как исследуемые материалы характеризуются слоистой структурой, слои в которой соединяются ван-дер-ваальсовскими силами и легко раскалываются при механическом воздействии или резком перепаде температур, то требуется специальная обработка, учитывающая наличие крупных зерен.

Технология получения термоэлементов как основы для производства термоэлектрических модулей многостадийна и после получения ТЭМ с заданной текстурой (см. глава 3), его подвергают обработке для получения заданного размера термоэлементов со слоем металлизации. Поэтому следующим этапом обработки материала после кристаллизации является электроэрозионная резка или механическая резка. В результате такого воздействия возникают нарушения структуры из-за рекристаллизационных процессов, что приводит к значительным изменениям текстуры. Важно сохранить структуру во всем объеме термоэлемента для минимизации негативного воздействия контактных сопротивлений и механических напряжений в приконтактном слое.

Адгезионные свойства переходного контакта и электрофизические параметры приконтактной области определяются качеством предварительной обработкой поверхности кристаллов. Подвижность и концентрация основных носителей заряда в слоях, нарушенных в процессе обработки материала, могут существенно отличаться от аналогичных параметров в объеме кристалла. Это приводит к изменению параметров потенциального барьера контакта полупроводник—металл [96]. При этом, адгезионная способность поверхностного нарушенного слоя также будут отличаться от адгезионных свойств поверхности кристалла без нарушений структуры. Это вызвано различным расположением плоскостей спайности в объеме материала и в приконтактной области.

Основные проблемы, возникающие при создании металлизации на поверхности термоэлектрического материала:

- Обеспечение высоких механических свойств во всем объеме получаемого термоэлемента, в том числе с учетом нарушенного слоя, высокая адгезия слоя к термоэлектрическому материалу;
- Обеспечение сплошности и барьерных свойств антидиффузионного покрытия;
- Негативное воздействие термодинамики взаимодействия припоя с покрытием и термоэлектрическим материалом.

В процессе эксплуатации исследуемых в работе материалов в генераторных модулях, были выявлены случаи выхода из строя таких модулей при температуре эксплуатации 170 °С [97]. Причиной отказа послужили необратимые изменения структуры приконтактного слоя. В работе [98] было показано, что разрушение объема материала, по всей видимости, начинается на участках, где плоскости спайности, для которых характерны минимальные скалывающие напряжения, не перпендикулярны к поверхности, как это имело место при ростовой текстуре, а параллельны либо имеют небольшой угол наклона с поверхностью. Таким образом, влияние на адгезионные свойства металлизации ТЭМ одну из основных ролей может играть состояние поверхности кристаллов и степень нарушенности их приповерхностного слоя. В работе исследовалась зависимость глубины нарушенного слоя термоэлектрического материала на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  от параметров электроэрозионной резки, таких как диаметр молибденовой проволоки и скорости резки, а также механизм разрушений, исключаящий использование генераторных модулей при температурах 170 °С и выше.

#### **4.1 Нанесение и исследование покрытий**

Для создания термоэлектрического модуля разрабатываемый материал необходимо коммутировать в электрическую цепь, которая может обеспечить минимальные потери при протекании электрического тока и высокую плотность термоэлементов для максимально эффективной компоновки. В работе исследовалось два метода создания антидиффузионных и коммутационных покрытий – магнетронное распыление и гальваническое осаждение.

В случае магнетронного распыления использовалось три слоя. Первым наносился молибден для уменьшения КТР между теллуридом висмута и антидиффузионным слоем, которым во всех экспериментах выступал никель. Далее наносился коммутационный слой олово-висмут, обеспечивающий требуемые условия для пайки полученных термоэлементов. Гальваническое покрытие состояло из двух слоев – слой никеля и слоя сплава олово-висмут. Коммутация между термоэлементами в модуле осуществлялась через никелированные медные шины, что является наиболее распространенным и технологичным решением [99-101].

Магнетронное распыление является энергозатратным процессом, но позволяет получать покрытия с высокой скоростью и точностью воспроизведения химического состава получаемого покрытия. Покрытия, полученные таким способом, обладают высокой сплошностью. Магнетронным распылением получают покрытия почти из любых металлов и сплавов без нарушения стехиометрии. При этом магнетронное распыление очень чувствительно к точности поддержания параметров тока.

Молибден способствует компенсации разницы КТР между теллуридом висмута и никелем, а также повышает термостойкость получаемого термоэлемента и обладает высокой адгезионной прочностью [102]. В работе использовался слой молибдена толщиной 1 мкм. Это связано с тем, что это буферный слой и большая толщина приведет к удорожанию процесса как по расходу материала мишени, так и по энергозатратам.



Следующий слой никеля является основным и к нему предъявляются высокие требования по сплошности и антидиффузионной способности. Магнетронный способ нанесения обеспечивает требуемую сплошность. Сплав олово-висмут, который обеспечивает лудимость припоем, получался в работе резистивным методом. Связано это с тем, что высокие атомные массы Sn и Bi предъявляют более высокие требования к кинетической энергии бомбардирующих мишень ионов плазмы, и, следовательно, более мощный источник питания. Проведенные эксперименты показали, что магнетронное распыление с последующим резистивным испарением коммутационного слоя Sn-Bi позволяет получать стабильные по сплошности и толщине покрытия, обеспечивающие термостойкость термоэлементов и модулей.

В качестве альтернативного способа нанесения металлизации на материалы на основе теллурида висмута в работе исследовались покрытия, полученные гальваническим осаждением. Применяемая технология не отличается от классической и проводилась с использованием стандартных электролитов и электродов.

#### **4.1.1 Магнетронное распыление**

Для сравнения различных технологий нанесения покрытий на поликристаллический теллурид висмута применялись методы рентгеновской дифракции и сканирующая электронная микроскопия. Исследовались морфология поверхности, фазовый состав и распределение элементов по глубине на поперечных изломах антидиффузионных покрытий. На рисунке 41 приведены результаты фазового анализа покрытия, нанесенного магнетронным распылением. Толщина молибдена в этом случае составила 2 мкм, толщина никеля составила 5 мкм.

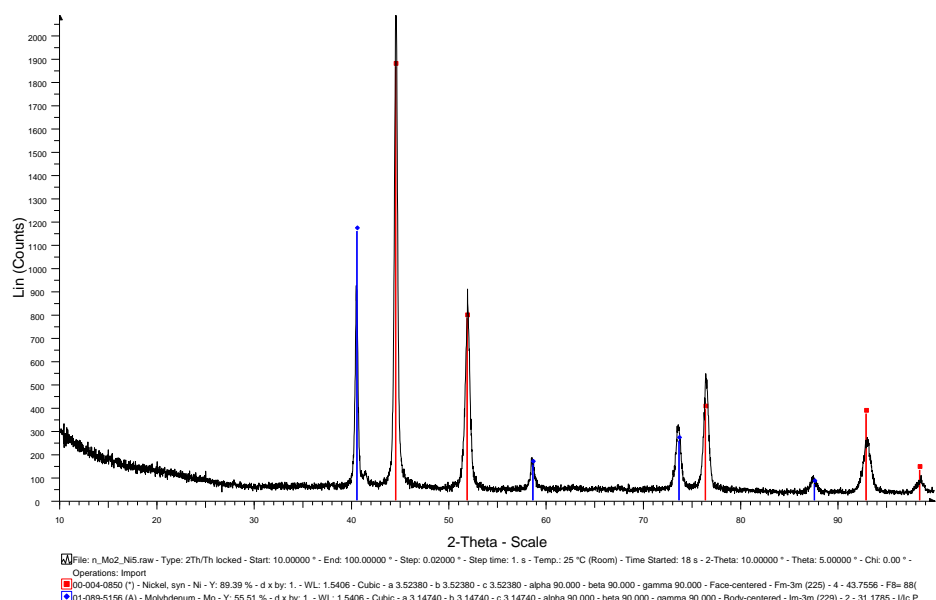


Рисунок 41 – Участок дифрактограммы от поверхности антидиффузионного покрытия (толщина слоя Мо-2 мкм, Ni - 5 мкм)

На рисунке 42 приведено изображение морфологии покрытия никеля. Структура антидиффузионного покрытия крупнокристаллическая (размеры зерен порядка 2-4 мкм), сквозных пор не было обнаружено. Ni сплошным слоем покрывает поверхность термоэлектрического материала, но распределение слоя никеля по толщине неравномерное. Покрытие имеет развитый рельеф, что может приводить к неравномерности толщины.

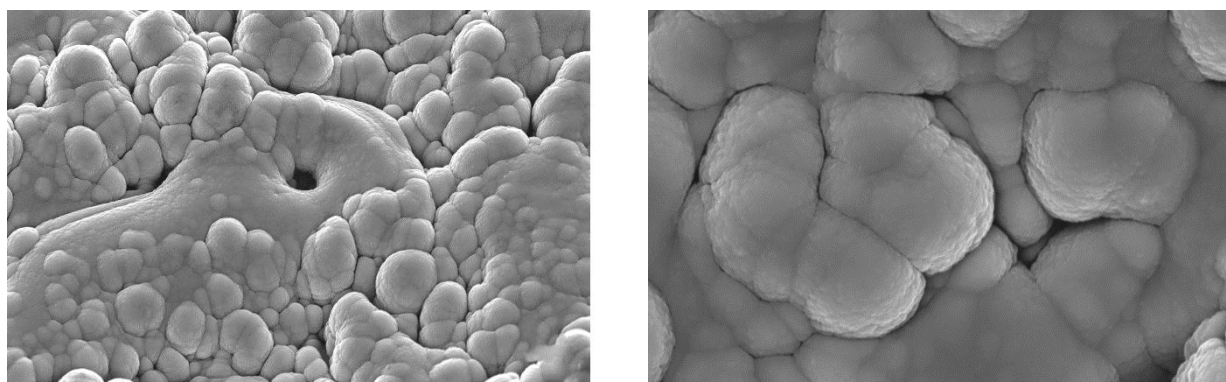


Рисунок 42 – Типичное изображение покрытия Ni, полученного методом магнетронного распыления x2000 (слева) и x6500 (справа)

В таблице 6 приведен элементный состав поверхности покрытия никеля полученный с области 1,5 мм<sup>2</sup>. Данный анализ подтверждает отсутствие пор и сплошность покрытия никеля.

Таблица 6 – Элементный состав покрытия полученный с области 1,5 мм<sup>2</sup>.

Элемент	Весовой %	Атомный%
Ni K	100.00	100.00
	100.00	

На рисунке 43 показана структура излома образца после нанесения слоя Mo, Ni и Sn. На рисунке хорошо виден осажденный слой никеля и четкая текстура термоэлектрического материала. Контраст в виде полос, перпендикулярных поверхности образца, связан со следами плоскостей (0001) и свидетельствует о четкой текстуре материала, при которой плоскости базиса перпендикулярны поверхности.

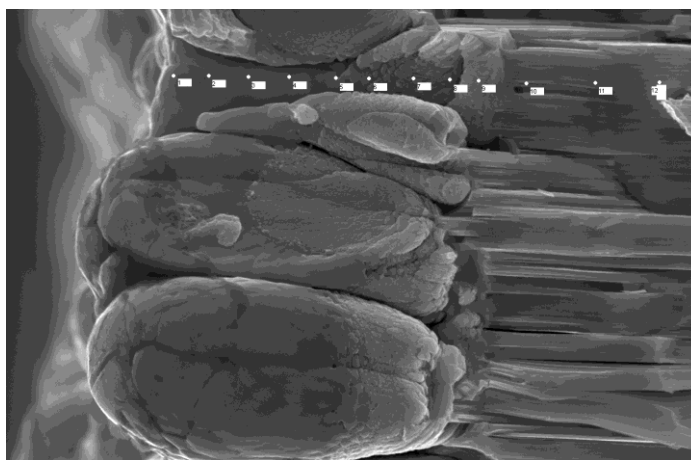


Рисунок 43 – Структура излома образца после нанесения слоя Mo - 2 мкм, Ni - 5 мкм и Sn - 5 мкм

В таблице 7 приведено распределение элементов по глубине образца. Глубина проникновения никеля в термоэлектрический материал составляет не более 10 мкм. Следы никеля обнаруживаются вплоть до глубины порядка 10 мкм. Из распределения элементов по глубине образца видно, что олово проникает в слой никеля до слоя молибдена.

Таблица 7 – Распределение элементов по глубине образца

Номер спектра	Ni, ат.%	Sn, ат.%	Mo, ат.%	Se, ат.%	Te, ат.%	Bi, ат.%
1		100				
2	5,82	94,18				
3	8,39	91,61				
4	47,58	52,42				
5	84,22	15,78				
6	97,51	2,49				
7	98,43	1,57				
8	83,41		16,59			
9	80,47		19,53			
10	7,55			3,43	53,39	35,63
11	5,20			4,34	55,16	35,3
12				3,99	56,88	39,13

Распределение элементов по глубине образца подтверждает результаты фазового анализа, отсутствие фазообразования на границе раздела ТЭМ - антидиффузионное покрытие.

Были проведены аналогичные исследования поверхности и изломов при различных толщинах металлизации. Толщина слоя молибдена варьировалась от 1 до 2 мкм, толщина слоя никеля составляла от 5 до 15 мкм. Существенного различия по сплошности и морфологии покрытия никеля от толщины не выявлено. Следующим слоем, который был нанесен магнетронным распылением было олово. Оно необходимо для пассивации поверхности, исключения ее окисления и обеспечения условий для последующей пайки. Олово не проникает через двойной антидиффузионный слой в ТЭМ, последней преградой на пути олова является слой молибдена.

#### 4.1.2 Электрохимическое осаждение

В случае нанесения антидиффузионного покрытия на ТЭМ методом электрохимического осаждения также были исследованы серии образцов с различными толщинами наносимых слоев Ni и BiSn. Толщина слоя никеля варьировалась от 5 до 20 мкм, толщина покрытия висмут-олово была

зафиксирована на уровне 5 мкм. Сплошность этого слоя не так важна для работоспособности термоэлемента и 5 мкм достаточно для последующей пайке этих термоэлементов. Толщина определялась параметрами электрического тока, подводимого к ТЭМ и временем обработки. Для этого использовался промышленный источник тока.

На рисунке 44 приведен участок дифрактограммы от поверхности образца ТЭМ с нанесенным покрытием никеля толщиной 5 мкм. По результатам фазового анализа нет образования промежуточных фаз на границе раздела из-за химического взаимодействия компонентов слоя и кристалла. На дифрактограмме присутствуют только максимумы, принадлежащие фазе Ni и тройному твердому раствору ТЭМ. По ширине дифракционных максимумов можно сказать, что покрытие кристаллическое и дисперсное. Нет изменения параметра решетки фазы никеля.

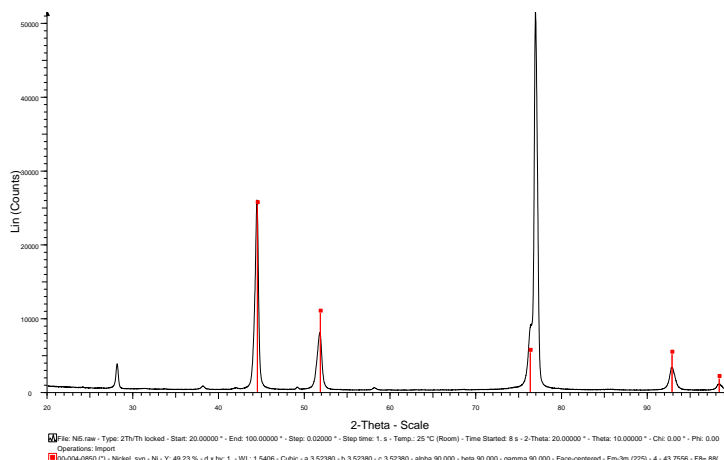


Рисунок 44 – Участок дифрактограммы от поверхности образца ТЭМ с нанесенным покрытием никеля толщиной 5 мкм

По анализу уширения дифракционных линий определены области когерентного рассеяния (ОКР) для никелевого покрытия. Средний размер ОКР 17 нм. На рисунке 45 приведено распределение ОКР по размерам в образце. На рисунке 46 приведено изображение поверхности никеля, полученное во вторичных электронах. На рисунке 47 приведена структура излома образца после

нанесения 10 мкм никеля. Толщина покрытия никеля меняется в разных местах образца и составляет от 5 до 10 мкм.

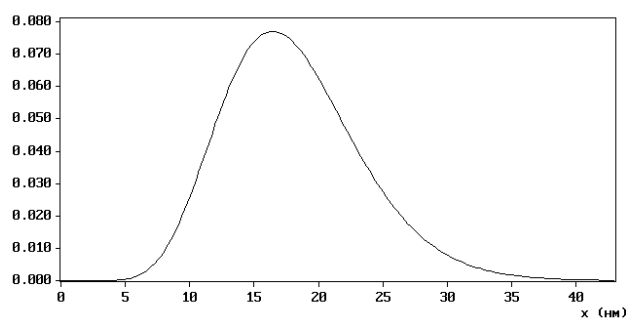


Рисунок 45 – Распределение ОКР по размерам в образце с толщиной покрытия никеля 5 мкм

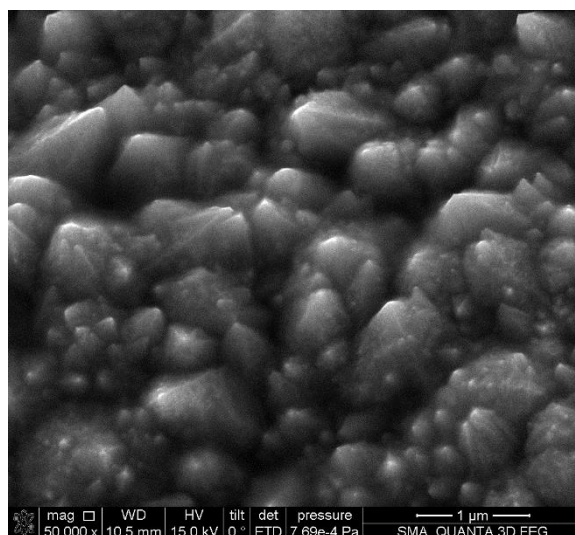
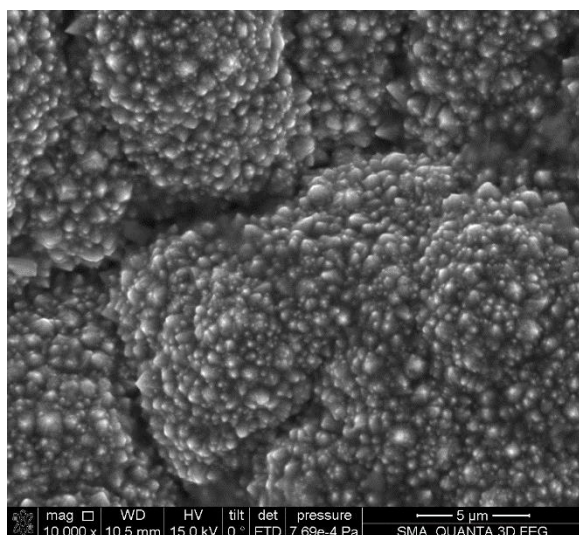


Рисунок 46 – Изображение структуры электролитических осадков никеля  
x10000 (слева) и x50000 (справа)

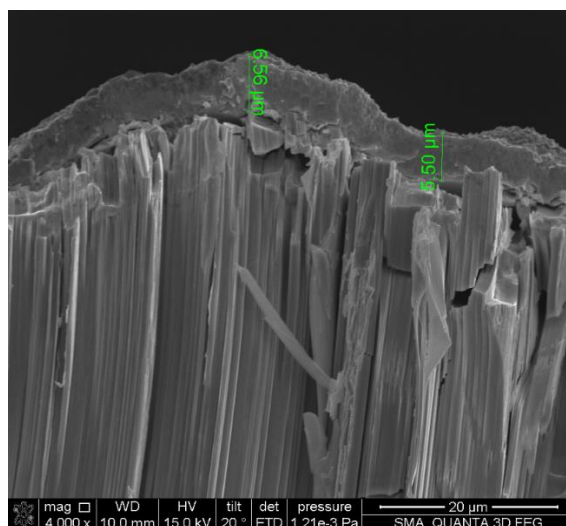


Рисунок 47 – Структура излома образца с покрытием никеля

На рисунке 48 показан излом образца ТЭМ с нанесенным слоем никеля толщиной 10 мкм. В таблице 8 приведено распределение химических элементов в объеме ТЭМ по глубине.

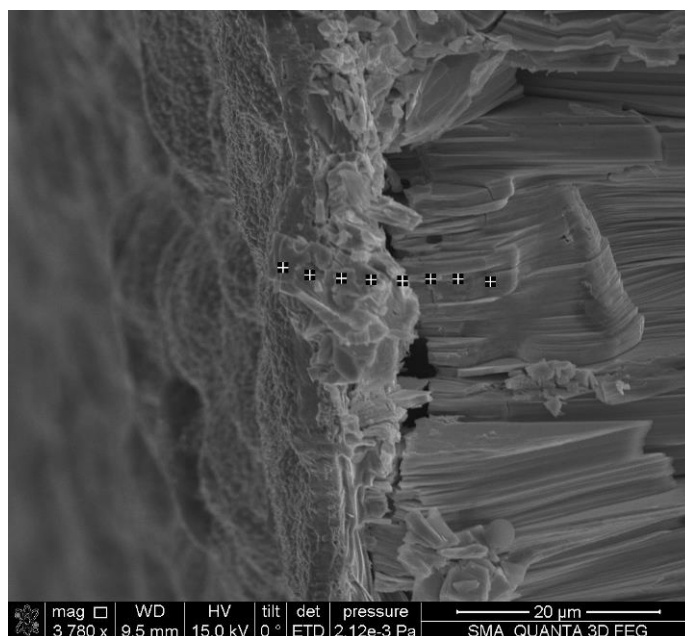


Рисунок 48 – Изображение излома образца, толщина покрытия никеля 10 мкм

Таблица 8 – Распределение элементов по глубине образца

Номер спектра	Ni	Se	Sb	Te	Bi
1	89.23	0.49	1.33	5.22	3.72
2	54.93	0.00	13.42	26.50	5.14
3	0.89	0.43	29.13	56.00	13.56
4	0.46	0.46	29.99	55.55	13.53
5	0.49	0.72	29.59	55.47	13.73
6	0.25	0.48	30.08	56.14	13.07
7	0.19	0.35	29.86	55.77	13.83
8	0.00	0.26	30.10	56.15	13.50

Олово не проникает сквозь антидиффузионный слой никеля, что наравне со сплошностью покрытия позволяет заключить, что способ создания покрытия электрохимическим методом является более технологичным благодаря более простому процессу, не требующему дорогостоящих компонентов и реактивов.



## **4.2 Исследование изменения структуры и состава приконтактных слоев в процессе эксплуатации**

Процесс создания конечного продукта, которым является термоэлектрический модуль, состоит из нескольких переделов. Полученный термоэлектрический материал подвергается электроэрозионной резке, нанесению металлизированных слоев и последующей сборке методом пайки. Подробно получение слитком ТЭМ и оптимизация режимов кристаллизации подробно рассмотрены в главе 3. Были получены ТЭМ требуемой структуры и текстуры, из которых были изготовлены термоэлементы. В процессе отжига при температуре 170 °С и выше были зафиксированы необратимые разрушения. Далее будут рассмотрены зафиксированные разрушения структуры, процесс определения причины и ее устранения. На рисунке 49 показан внешний вид промышленно производимого термоэлектрического модуля. Видна коммутация термоэлементов. При ближайшем рассмотрении (см. рисунок 50) можно увидеть затекание припоя на коммутационные шины и термоэлементы.

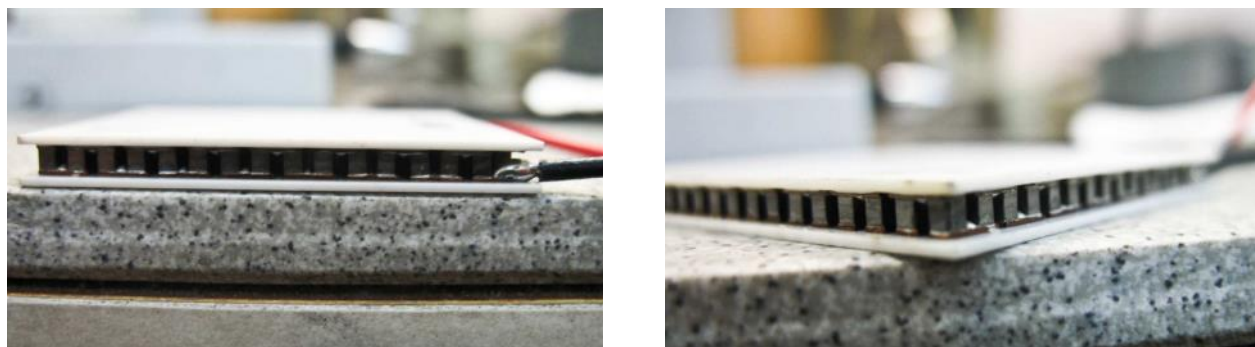


Рисунок 49 – Внешний вид термоэлектрического модуля

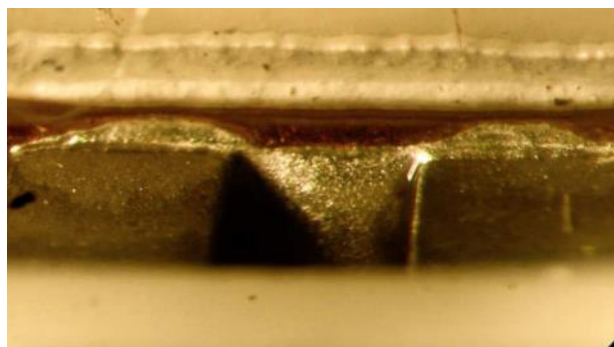
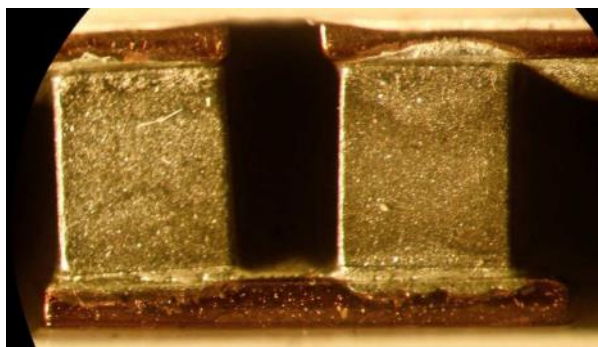


Рисунок 50 – Изображение термопары внутри термоэлектрического модуля

Были проведены ресурсные испытания контрольных образцов микромодулей в виде отжига при температуре 150°C и 170°C на протяжении 1000 часов. Образцы представляли 12 последовательно спаянных при помощи припоя SnSb термоэлементов размером 1,4 x 1,4 x 1,6 мм<sup>3</sup> с коммутационными и антидиффузионными покрытиями. Контрольные измерения термоэлектрической эффективности и электрического сопротивления проводились каждые 200 часов методом Хармана. Образцы были запаяны под вакуумом в кварцевой ампуле, после чего помещались в печь при постоянной температуре. Контроль температуры осуществлялся с точностью  $\pm 0.5^\circ\text{C}$ . Составы используемых материалов:

- $\text{Bi}_2[\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05}]_3$  – n-тип
- $[\text{Bi}_{0,25}\text{Sb}_{0,75}]_2\text{Te}_3$  – p-тип

#### **4.2.1 Особенности поведения термоэлементов n-типа проводимости при отжиге**

В процессе отжига образцов n-типа проводимости при 170 °C были выявлены нарушения геометрии, в приконтактной области появились трещины, вследствие чего образцы деформировались. Наблюдался этот эффект исключительно на материале n-типа уже спустя 40 часов отжига. Примеры

деформаций, снятых с помощью светового микроскопа, приведены на рисунках 51 и 52.

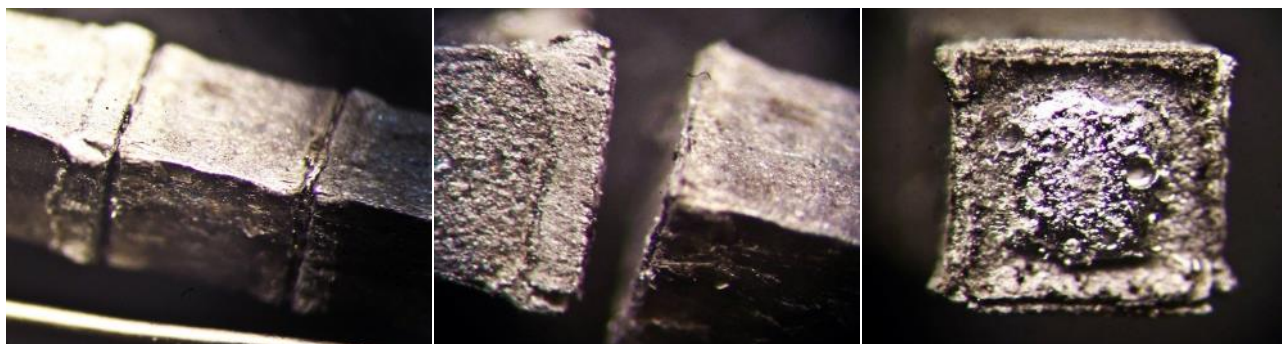


Рисунок 51 – Пример разрушений контактов ТЭМ n- и p- типа проводимости, образовавшихся спустя 40 часов отжига 200С в вакууме. Коммутация с помощью припоя SnSb

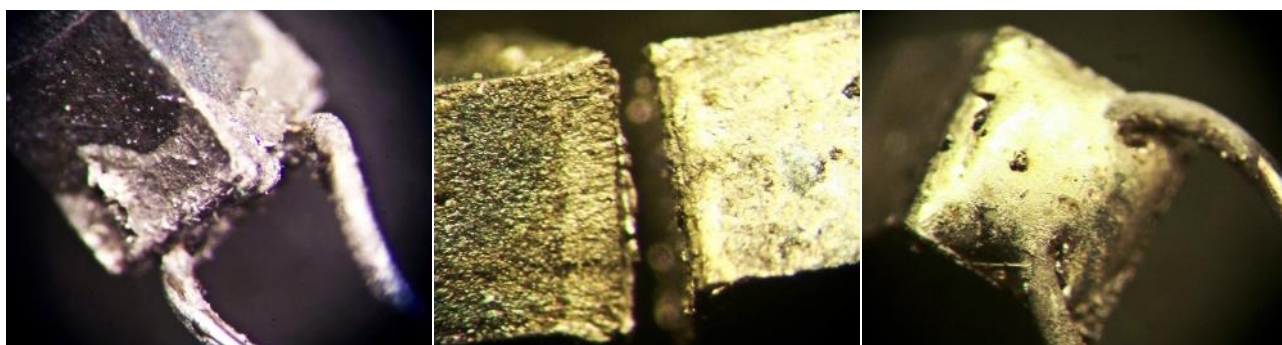


Рисунок 52 – Пример разрушений контактов ТЭМ n-типа (слева) и p-типа (справа) проводимости, образовавшихся спустя 40 часов отжига 200С в вакууме. Коммутация с помощью припоя SnSb

На рисунке 53 представлен внешний вид термоэлектрического материала в месте контакта с припоем, который подвергался отжигу при температуре 170 °С. Визуально различима область, в которой структура и состав иные, чем в объеме материала. Микромодули, отжигавшиеся при 150 °С, не были повреждены и выдержали полный 1000 часовой отжиг.



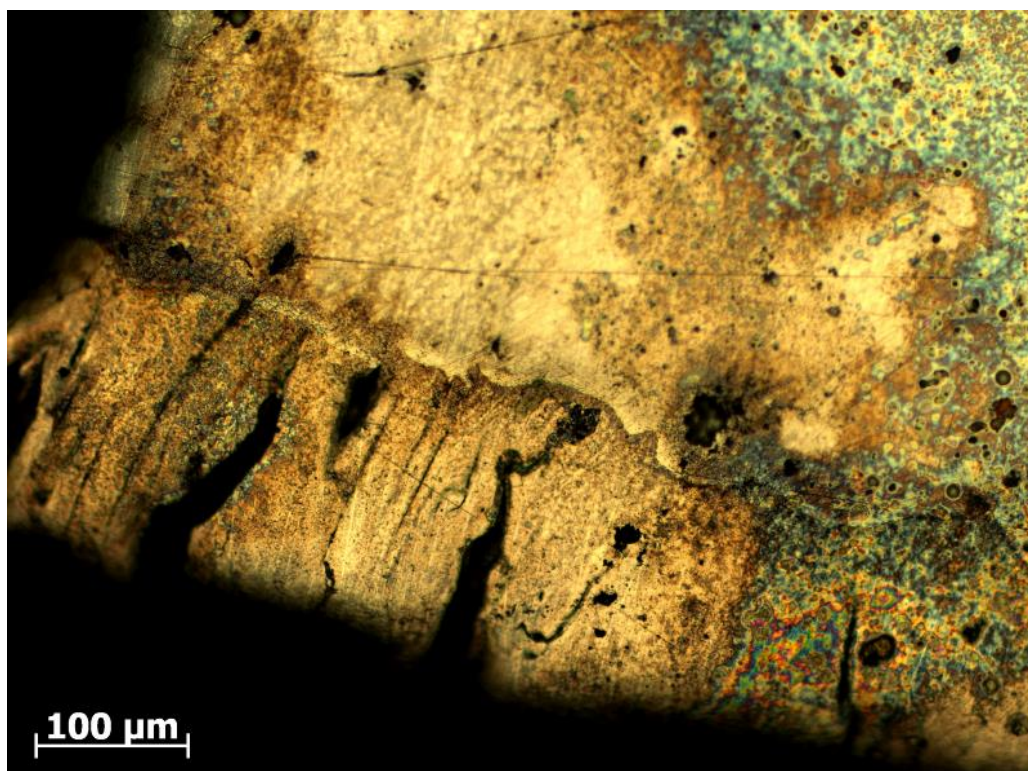


Рисунок 53 – Изображение внешнего вида ТЭМ после отжига

При 200°C отжиге аналогичных микромодулей, но с использованием припоя BiSb, не было выявлено критических деформаций, приводивших к разрушениям термоэлементов.

На рисунке 54 приведена карта, полученная с области материала, подвергшейся разрушению, в лучах теллура, висмута и олова. В объеме материала появился участок, обогащенный оловом, в этом же участке уменьшилась концентрация висмута. Об этом свидетельствует изменение яркости изображения.

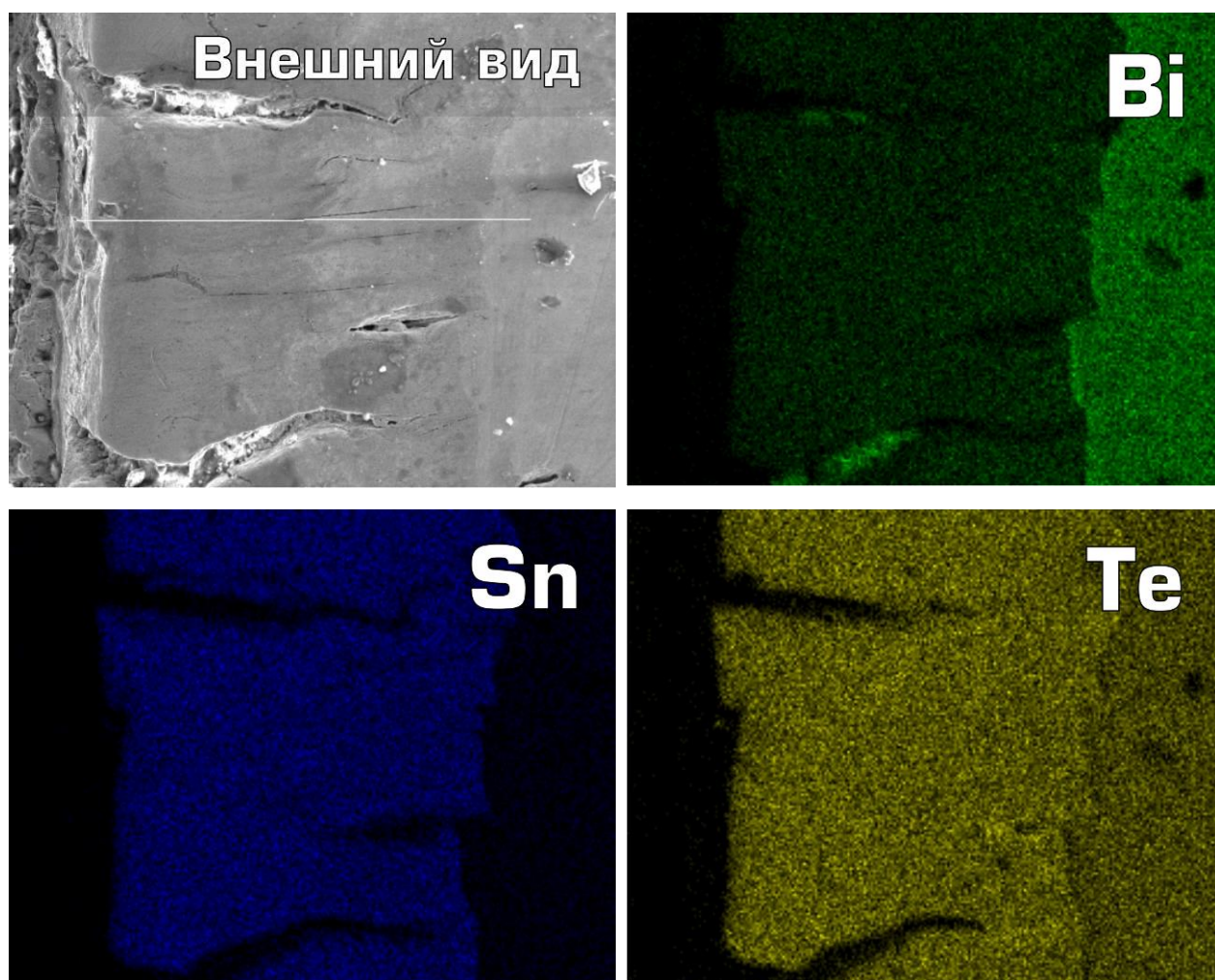


Рисунок 54 – Изображение с поверхности образца, полученное в растровом электронном микроскопе в лучах теллура, висмута и олова

Такое распределение свидетельствует о том, что разрушенный слой характеризуется изменением химического состава во всем объеме. Это говорит о химических причинах разрушений. ТЭМ, полученный в данной работе (см. глава 3) обладает сильно выраженной текстурой, при которой плоскости спайности ориентируются не только параллельно оси роста, но и параллельно грани пластины. Трещины не могут идти поперек таких плоскостей спайности в недеформированной структуре, они развиваются вдоль нарушенного слоя, образованного в процессе электроэрозионной резки пластин ТЭМ на термоэлементы [103]. Нарушенный слой представляет собой область глубиной до 15 мкм с плоскостями спайности, ориентированными под углом к плоскостям

спайности объема материала [95]. Возможно, одной из причин разрушения материала является проникновение олова сквозь антидиффузионный слой [103]. Однако, исследования с помощью растровой электронной микроскопии показало, что это предположение не верно.

На рисунке 55 приведено изображение участка перехода «термоэлектрический материал – металлический слой - припой» после отжига. Видны трещины, которые развиваются по нарушенному слою, а также видно место возможного затекания припоя, в котором мог произойти контакт припоя и материала. При этом в материале p-типа подобных разрушений нет.

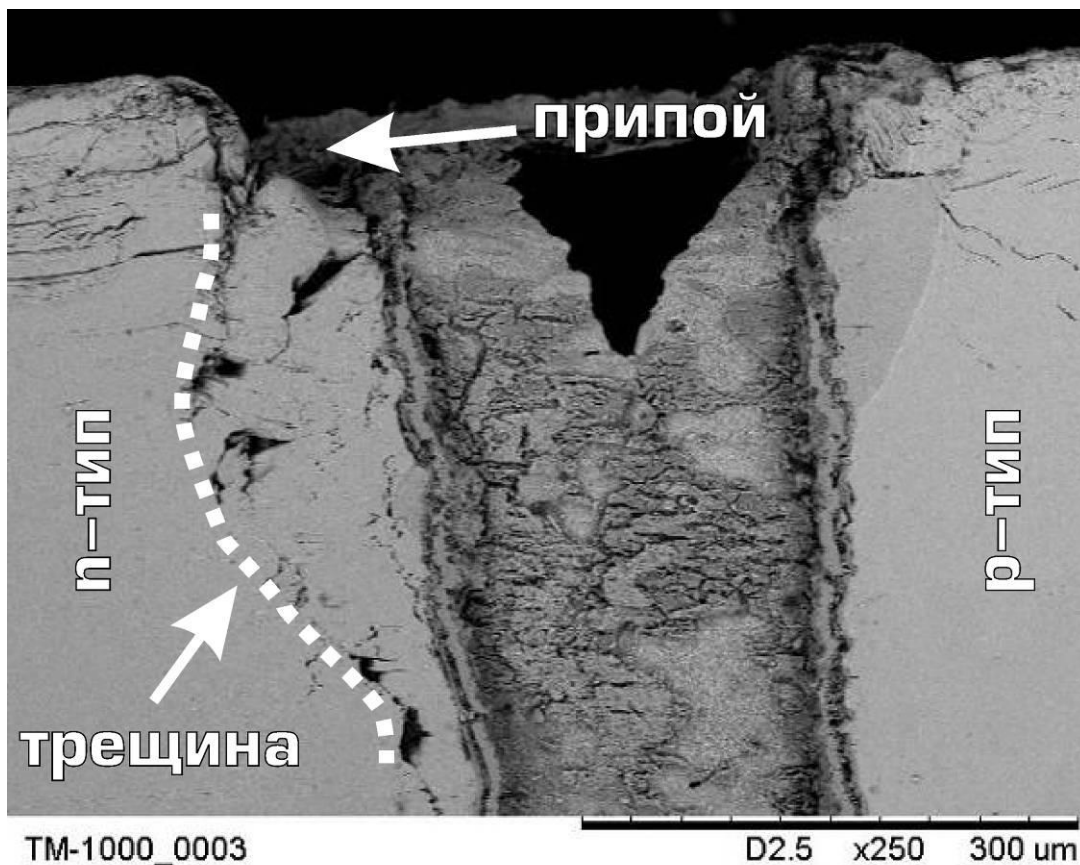


Рисунок 55 – Изображение области контакта ТЭМ n-типа с припоем

На рисунке 56 приведено изображение участка перехода «термоэлектрический материал – металлический слой - припой» после травления. Можно различить область со структурой объема материала (видны

следы травления по плоскостям спайности) и нарушенный слой, не имеющий четкой структуры. На рисунке 57 приведено изображение этого же участка переходной области, полученное в лучах Bi, Se, Ni, Mo и Sn.

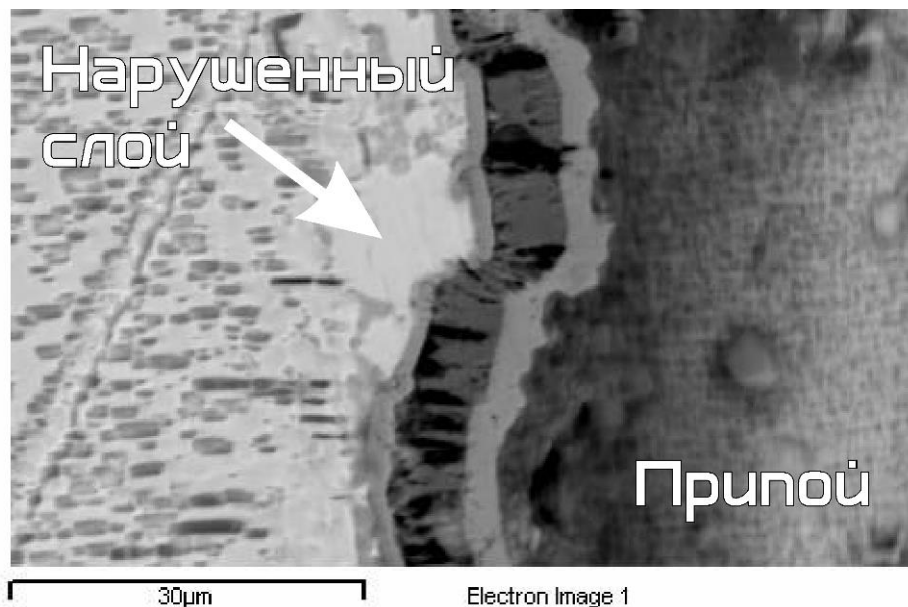
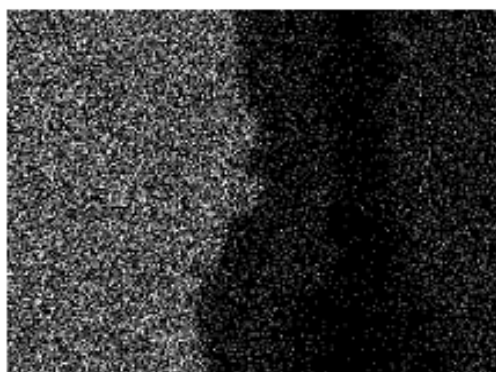
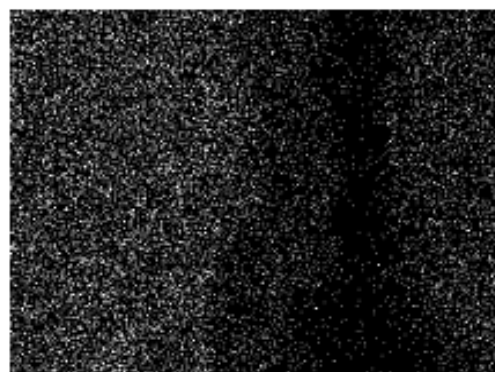


Рисунок 56 – Изображение переходного слоя ТЕМ n-типа – контактный слой – припой

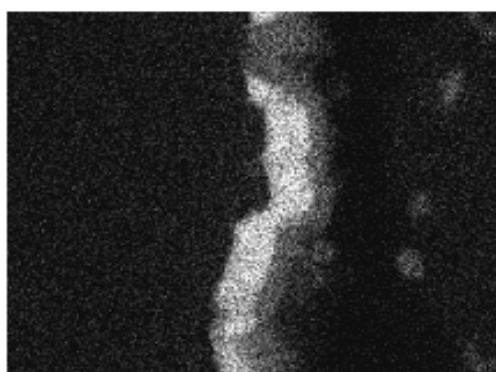




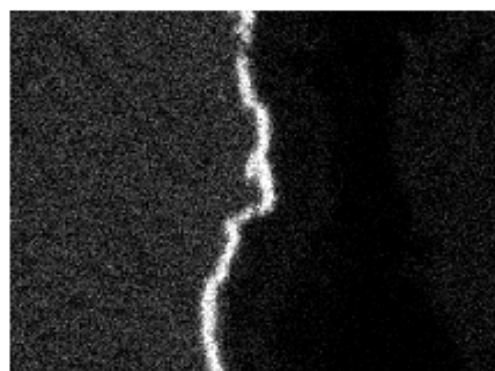
Bismuth La1



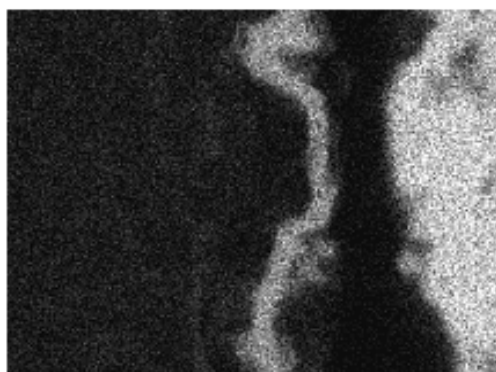
Selenium Ka1



Nickel Ka1



Molybdenum La1



Tin La1

Рисунок 57 – Изображение участка переходной области в лучах Bi, Se, Ni, Mo и Sn

По картированию видно, что никель и после отжига является антидиффузионным покрытием и препятствует проникновению элементов



припоя в термоэлектрический материал. Вероятно, деформации возникают в процессе затекания припоя на боковую поверхность термоэлемента, а не путем проникновения сквозь антидиффузионное покрытие. При температуре 170°C это может быть связано с поверхностной диффузией в твердой фазе из объема материала. В материале n-типа проводимости висмута значительно больше по сравнению с материалом p-типа, разрушение которого не наблюдалось. На рисунке 54 видно уменьшение концентрации висмута в приконтактной области.

На рисунках 58 и 59 приведены изображения переходной области контакта ТЭМ с припоем. На рисунке 58(б) наблюдаются трещины в поверхностных, нарушенных резкой, слоях термоэлектрического материала.

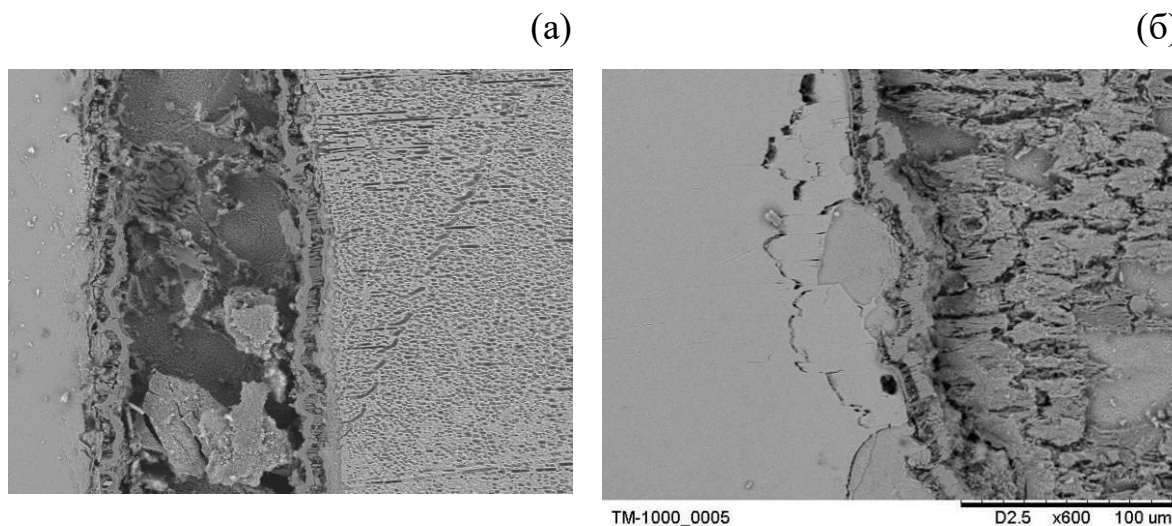


Рисунок 58 – Изображение переходной области ТЭМ (n-тип) – припой – ТЭМ (n-тип) (а) и ТЭМ – припой (б)



Сродство олова к теллуру более высокое, чем к висмуту. Стехиометрия переходной области нарушается из-за «вытягивания» Те из объема материала, происходит разложение соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с высвобождением Bi. Такие результаты позволяют предположить следующий механизм процессов, приводящих к разрушению. Свободный Bi может взаимодействовать с оловом из припоя с образованием легкоплавкой эвтектики BiSn (58 % Bi и 42 % Sn), которая проникает в объем материала по трещинам вдоль нарушенного слоя. Глубина проникновения увеличивается за счет капиллярного эффекта. Температура отжига выше температуры плавления эвтектики, которая, находясь, в жидком состоянии, перемещается по образовавшимся трещинам.

#### 4.2.2 Первопринципные расчеты поведения олова в твердых растворах $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$

Поведение олова, которое содержится в припое, исследовалось с помощью теории функционала плотности. В основе теории лежат теоремы Хоэнберга-Кона. Согласно данным теоремам физические свойства многоэлектронной системы во внешнем поле полностью определяются плотностью электронов  $\rho(r)$  и полная энергия представляет собой функционал от электронной плотности  $E = E_{tot}[\rho(r)]$  [104], который можно представить в виде

$$E_{tot}[\rho(\vec{r})] \equiv T_0[\rho(\vec{r})] + \int V_0(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (33)$$

где первое слагаемое есть кинетическая энергия электронов, второе – энергия кулоновского взаимодействия между электронами и ядрами, третье – энергия кулоновского взаимодействия между электронами и последнее слагаемое содержит обменный вклад и корреляционную энергии.

Используя функционал полной электронной энергии в виде (33) и применяя к нему вариационный принцип можно свести проблему описания свойств сложной многоэлектронной системы к решению одноэлектронных уравнений Кона-Шэма [105]:

$$\{-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\}\Phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\Phi_i(\vec{r}), \quad (34)$$

где

$$V_{eff}(\vec{r}) = V_0(\vec{r}) + V_C[\rho(\vec{r})] + \mu_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (35)$$

есть эффективный потенциал, в котором находятся электроны,  $\mu_{xc}$  есть производная функционала  $E_{xc}$  по плотности:

$$\mu_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \equiv \frac{\delta \{\int \rho(\vec{r}') \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}')] d\vec{r}'\}}{\delta \rho(\vec{r})}. \quad (36)$$

Уравнения (34) решаются самосогласованным способом с учетом того, что электронная плотность получается из волновых функций путем суммирования по занятым состояниям  $\rho(r) = \sum_{occupied} |\Phi_i|^2$ . Для решения одноэлектронных уравнений Кона-Шэма (34) необходимо определить обменно-корреляционный потенциал, вид которого заранее неизвестен. Для его определения используют ряд приближений.

На данный момент широко распространены два приближения: приближения локальной плотности (the local density approximation (LDA)) и градиентно-корректированное приближение или метод обобщенного градиентного приближения (the generalized gradient approximation (GGA)). В LDA обменно-корреляционный функционал дается формулой [105]

$$E_x^{LDA}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] \quad (37)$$

где  $\epsilon_{xc}^{LDA}$  – обменно-корреляционная энергия на один электрон для однородного газа взаимодействующих электронов. GGA представляет  $\epsilon_{xc}$  как функцию от  $n(r)$  и градиента от последнего  $\nabla n(r)$  [106,107]:

$$\epsilon_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = f([\rho(r)], \nabla[\rho(r)]) \quad (38)$$

Орбитали Кона-Шэма, используемые для нахождения электронной плотности разлагаются по базисным функциям. Для кристаллов с периодическими граничными условиями орбитали Кона-Шэма должны иметь вид блоховских функций и поэтому обозначены в терминах волнового вектора  $\mathbf{k}$  и индекса зоны  $n$ ,  $\psi_{n,\mathbf{k}}(r)$ . Для данных граничных условий плоские волны являются естественным выбором

$$\psi_{n,\mathbf{k}}(r) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}}^{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (39)$$

где  $\mathbf{G}$  – вектор обратной решетки.

Главной трудностью при разложении волновых функций по базису плоских волн является то, что число базисных функций, необходимых для точного описания атомных волновых функций, близких к ядру будет огромным из-за быстрого изменения потенциала и волновых функций вблизи ядер. Для того, чтобы расчеты были надежными и одновременно осуществимыми, можно ограничиться явным рассмотрением валентных электронов, поскольку большинство физических свойств системы зависит именно от поведения валентных электронов. Волновые функции близких к ядру электронов считаются неизменными их роль заключается в изменении эффективного потенциала ядра. Это эквивалентно замене сильного электрон-ядерного потенциала на слабый псевдопотенциал без сингулярности, который определяет основные свойства валентных электронов.

На практике теория функционала плотности с данным методом реализована в программном пакете VASP – Vienna ab initio Simulation Package [108,109], который адаптировал базис плоских волн и метод присоединенных плоских волн (projector-augmented wave (PAW)) Блехля для построения псевдопотенциалов [110,111]. Для наших расчетов, в зависимости от исследуемого материала можно выбрать LDA параметризацию Цеперлея-Алдера [112] или GGA параметризацию PBE (Perdew, Burke and Ernzerhof) [113].

Одной из трудностей теории функционала плотности является то, что разработанные на сегодняшний день функционалы не описывают с должной точностью ван-дер-ваальсовское взаимодействие, которое является результатом динамической корреляции флуктуаций распределения заряда. Решению данной проблемы посвящено большое количество работ [114-119]. Самым простым способом преодоления этой проблемы на сегодняшний день является параметризация ван-дер-ваальсова взаимодействия при помощи формулы вида

$$E_{vdw} = \sum_{ij} \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} f \quad (40)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ ,  $C_{bij}$  – коэффициент дисперсионного взаимодействия для пары атомов  $i$  и  $j$ ,  $f$  – дополнительный коэффициент, зависящий от выбора конкретного функционала плотности.

Все параметры в формуле 40 для каждого химического элемента табулированы и не зависят от конкретной химической ситуации. Но в любом случае, как это присуще теории функционала плотности в целом, точность получаемых результатов зависит от конкретного выбора метода исследования. В данной работе применялся PBE функционал с параметризацией ван-дер-ваальсова взаимодействия методом Роман-Переза и Солера [119]. Ранее этот метод дал наиболее точное описание термодинамических свойств кристалла полиароматического углеводорода нафталина [120].

Рассчитанная таким образом энергия замены в случае замещения висмута на олово составила 0,11 эВ для n-типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , в то время как энергия для замены сурьмы на олово составила 0,47 эВ для p-типа  $\text{Bi}_2\text{Sb}_3$ . Полученные значения позволяют подтвердить механизм возникновения разрушений приконтактной области, описанный выше.

Анализ результатов позволяет предположить, что нарушения в материале происходят за счет взаимодействия термоэлектрического материала с припоем, который в процессе пайки затекает на незащищённую боковую поверхность термоэлемента. Это приводит, в процессе последующего отжига, к диффузии висмута из объема материала через припой в слой олова в составе покрытия и образованию легкоплавкой фазы. Также за счет смачивания по микротрещинам может снижаться температура её образования.

#### **4.2.3 Особенности поведения термоэлементов p-типа проводимости при отжиге**

Материал p-типа продемонстрировал устойчивость к длительному температурному воздействию. На рисунке 57 приведено изображение области контакта ТЭМ и припоя, полученное во вторичных электронах. В слое припоя наблюдаются трещины и так же, как для образцов n-типа проводимости, припой неоднородный по структуре. Трещины по термоэлектрическому материалу, начинающиеся в области затекания припоя, встречаются реже, чем на материале p-типа.

(a)

(б)

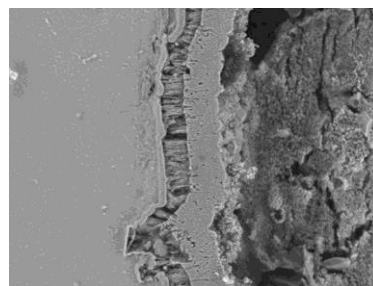
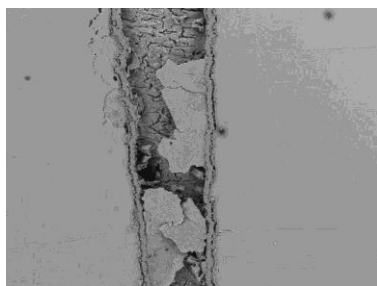
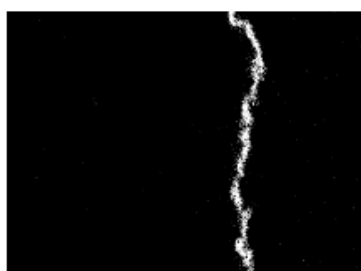


Рисунок 57 – Изображение участка контакта термоэлемента р-типа с припоем, полученное во вторичных электронах

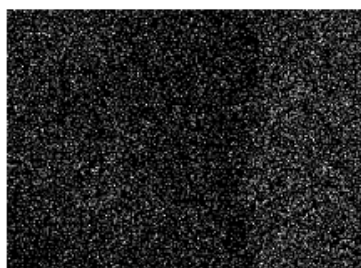
На рисунке 58 приведено изображение данного участка, полученное в лучах Bi, Se, Ni, Mo и Sn. На картировании хорошо видны слои молибдена, никеля и олова.



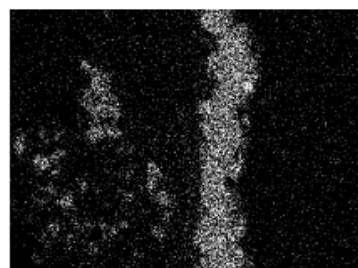
Molybdenum La1



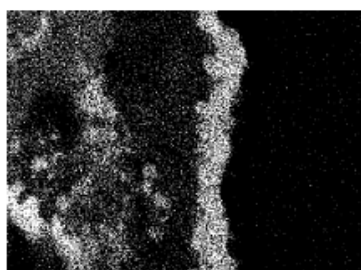
Antimony Lb1



Bismuth La1



Nickel Ka1



Tin La1

Рисунок 58 – Изображение участка микромодуля (p-p) в лучах Bi, Se, Ni, Mo и Sn



На рисунке 59 приведен участок дифрактограммы от поверхности образца. Фазовый состав:  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ ,  $\text{SnSb}$  и  $\text{Ni}_3\text{Sn}_4$ . Возможно присутствие фазы  $\text{SnTe}$ , не удастся определить точно из-за наложения линий с близкими межплоскостными расстояниями.

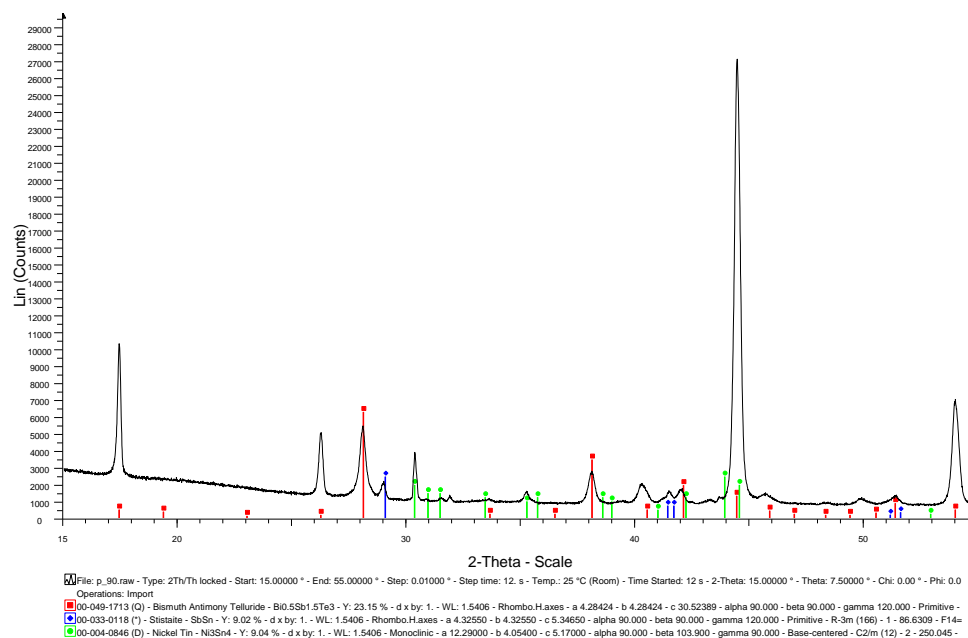


Рисунок 59 – Участок дифрактограммы от поверхности микромодуля (p-p)

Различие в составе материала n и p-типов проводимости приводит к тому, что при затекании припоя на боковую незащищённую поверхность, растворение материала p-типа намного меньше, чем n-типа, из-за меньшего содержания висмута в материале. Благодаря этому не происходит разрушения приконтактной области по механизму, описанному выше. При этом нарушенный слой так же отчетливо различим и в дальнейшем проводилось исследование по выявлению механизмов его появления и удаления.

#### 4.3 Электроэрозионная резка и ее влияние на формирование нарушенных слоев

Ниже рассмотрены факторы, влияющие на глубину нарушенного слоя, и режим электроэрозионной резки, минимально нарушающий ростовую структуру материала. Методами рентгеновской дифрактометрии и растровой электронной микроскопии исследованы состав и структура поверхностных слоев пластин ТЭМ после разных режимов электроэрозионной резки. В таблице 9 приведены значения глубины нарушенного слоя в зависимости от разных режимов резки для материала n и p-типа проводимости, определенные серией измерений механическим микрометром.

Таблица 9 – Оценка глубины нарушенного слоя для материала n-типа проводимости

Образец	Глубина нарушенного слоя, мкм
n-тип, d проволоки 60 мкм, скорость резки 5 мм/мин	~ 10
n-тип, d проволоки 35 мкм, скорость резки 10 мм/мин	~15
n-тип, d проволоки 60 мкм, скорость резки 10 мм/мин	~15
p-тип, d проволоки 35 мкм, скорость резки 10 мм/мин	~ 15
p-тип, d проволоки 60 мкм, скорость резки 10 мм/мин	~ 15

Глубину пластически деформированных слоев определяли при послойном травлении. Травление проводили в растворе  $\text{HBr} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (1:1). О наклепанности слоя судили по наличию отражений, не соответствующих ростовой текстуре. Толщину травливаемого слоя определяли экспериментально. Пластически деформированный слой считали полностью удаленным, когда дифракционная картина отвечала структуре объема слитка с текстурой, образующейся при кристаллизации. При резке пластин разрушается благоприятная ростовая текстура, и нарушенный слой загрязняется продуктами электрода и среды. На рисунке 60 приведено изображение поверхности пластины ТЭМ после резки, полученное в растровом электронном микроскопе

(РЭМ). На рисунке 61 приведена обратная полюсная фигура (ОПФ), характеризующая структуру поверхностного нарушенного слоя. ОПФ представляет собой стандартную гномостереографическую проекцию исследуемого вещества, на которой нормальям к кристаллографическим плоскостям приписывается статистический вес, определяемый степенью совпадения этих нормалей с внешними направлениями, в данном случае — с нормалью к поверхности пластины. Плоскость проекции перпендикулярна к направлению роста. Из рисунка 61 видно, что в поверхностном слое присутствуют зерна, у которых плоскости спайности ориентированы под разными углами к поверхности образца, в том числе и зерна, плоскости спайности которых параллельны поверхности. Так как нарушение адгезии коммутационных слоев происходит в основном не по плоскости контакта «ТЭМ — металл» как показано выше, а по самому ТЭМ, то одну из основных ролей в определении величины адгезии может играть степень нарушенности поверхностного слоя кристалла и толщина этого слоя, в котором развиваются трещины. В работе проводили исследования слоев, образующихся при разных режимах работы генератора, изменении скорости резки (от 5 до 12 мм/мин) и диаметра проволоки (от 30 до 60 мкм).

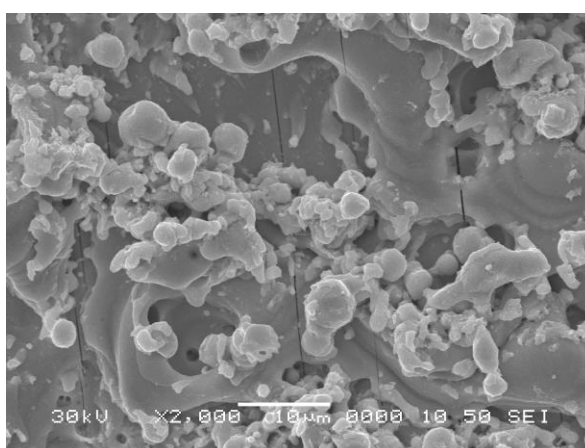


Рисунок 60 – Изображение поверхности образца после резки во вторичных электронах



Рисунок 61 – Обратная полюсная фигура, характеризующая структуру поверхностного слоя, плоскость проекции перпендикулярна оси роста

Исследования структуры при разных режимах работы генератора, т. е. при разных тепловых нагрузках в зоне реакции, показали, что при определенных режимах возникает рекристаллизованный, структурно-совершенный слой, обладающий текстурой, отличной от объема материала. На рисунке 62 показаны дифрактограммы, характеризующие изменение структуры поверхностных слоев при послойном химическом травлении. Толщину удаленного слоя определяли микрометром и по весу. На рисунке 62(а) приведен участок дифрактограммы от поверхности образца ТЭМ после резки. В исследуемом слое присутствуют зерна с различной ориентировкой плоскостей спайности к поверхности среза образца. На рисунке 62(б) приведен участок дифрактограммы от поверхности образца после первого травления. Из рисунка 62 видно, что образуется рекристаллизованный, структурно-совершенный слой, не соответствующий структуре объема материала. Участок дифрактограммы после второго травления приведен на рисунке 62(в). Наличие дифракционных максимумов, соответствующих зернам с различной ориентировкой (параллельно поверхности ориентированы разные плоскости), говорит о том, что обнаруженный после первого травления структурно-совершенный слой находится в объеме нарушенного слоя приблизительно на глубине 10 мкм.

Нарушение адгезии контактных слоев может происходить по нарушенному слою, находящемуся под рекристаллизованным объемом материала. Структура, соответствующая структуре объема материала,

получается после третьего травления и приведена на рисунке 62(г). Толщина удаленных стравливанием слоев, после которого структура отвечает ростовой текстуре, считается толщиной нарушенного слоя.

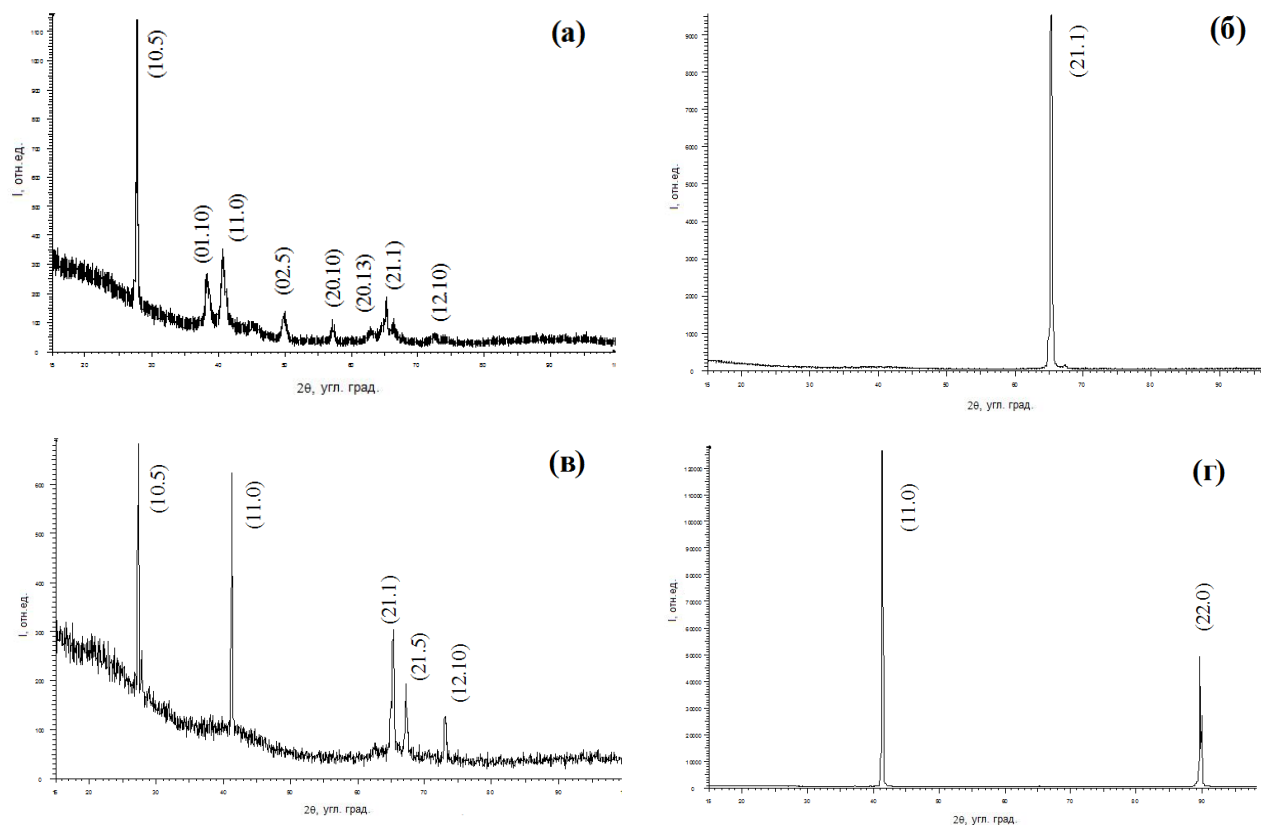


Рисунок 62 – Участки дифрактограмм от поверхности пластины без обработки (а) после электроэрозионной резки, (б) после первого травления, (в) после второго травления и (г) после третьего травления

Различие в режимах работы генератора, по-видимому, приводит к разным термопластическим деформациям или подплавлению и, как следствие, — к различию в структуре и толщине нарушенных слоев. На рисунке 63 приведено изображение поверхности образца, полученное в РЭМ после травления.

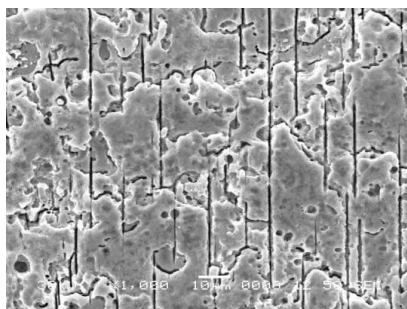


Рисунок 63 – Изображение поверхности образца после травления полученное в растровом электронном микроскопе

Из рисунка видно, что характер микроструктуры после травления изменился и отвечает микроструктуре объемного материала. Хорошо видны микротрещины по плоскостям спайности. Исследование материала n- и p-типа проводимости показало, что выявленные закономерности являются общими. После выбора режима работы генератора были проведены исследования влияния скорости резки на структуру и глубину нарушенного слоя. Эти исследования показали, что с увеличением скорости повышается и степень нарушенности поверхностного слоя. Изменение скорости резки от 12 до 4 мм/мин позволило уменьшить глубину деформированного слоя с 20 до 5 мкм. На рисунке 64 приведен участок дифрактограммы, полученной от поверхности образца после резки со скоростью 4 мм/мин. Судя по соотношениям интенсивностей дифракционных максимумов, основной объем поверхностного слоя составляют зерна, у которых плоскости спайности ориентированы перпендикулярно к поверхности образца (как в ростовой текстуре). На дифрактограмме присутствуют линии небольшой интенсивности, полученные при отражении от плоскостей типа (10.5) и (21.1). После первого травления и удаления слоя порядка 5 мкм на дифрактограмме осталось только отражение от плоскостей типа (1120), соответствующее структуре объема материала. При резке пластин использовали проволоку различного диаметра от 30 до 60 мкм. Влияние диаметра проволоки на структуру и толщину нарушенных поверхностных слоев обнаружено не было.

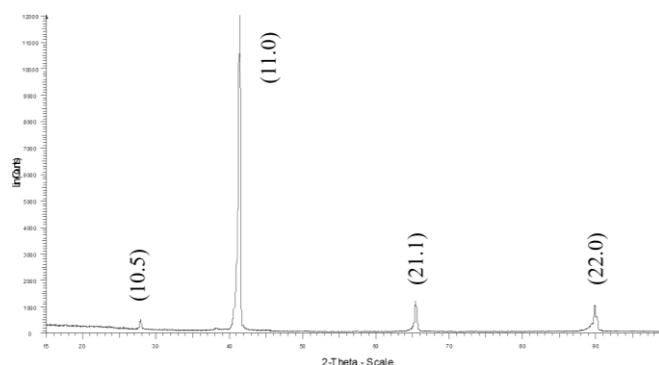


Рисунок 64 – Участок дифрактограммы от поверхности нарушенного слоя при скорости резки 4 мм/мин

В таблице 10 и 11 приведены сводные результаты оценки глубины нарушенного резкой слоя для материала n и p-типа проводимости, определенная при послойном стравливании.

Таблица 10 – Оценка глубины нарушенного слоя для материала n-типа проводимости

Образец	Глубина нарушенного слоя, мкм
генератор №1, d проволоки 60 мкм, скорость 5мм/мин	7-10
генератор №2, d проволоки 60 мкм, скорость 5мм/мин	20-25
генератор №1, d проволоки 60 мкм, скорость 10 мм/мин	20-25
генератор №1, d проволоки 35 мкм, скорость 5 мм/мин	7-10
генератор №1, d проволоки 35 мкм, скорость 10 мм/мин	25-30
генератор №2, d проволоки 60 мкм, скорость 12 мм/мин	25-30

Таблица 11 – Оценка глубины нарушенного слоя для материала p-типа проводимости

Образец	Глубина нарушенного слоя, мкм
генератор №1, d проволоки 60 мкм, скорость 5мм/мин	10-15
генератор №2, d проволоки 60 мкм, скорость 5мм/мин	20-25
генератор №1, d проволоки 60 мкм, скорость 10 мм/мин	20-25
генератор №1, d проволоки 35 мкм, скорость 5 мм/мин	10-15
генератор №1, d проволоки 35 мкм, скорость 10 мм/мин	20-25
генератор №2, d проволоки 60 мкм, скорость 12 мм/мин	25-30

Нарушенный слой появляется даже при минимальном диаметре проволоки. Максимальная глубина нарушенного слоя для ТЭМ n- и р-типа проводимости составляет около 30 мкм, минимальная менее 10 мкм, но такой толщины достаточно для разрушения, в процессе эксплуатации.

#### **4.4 Слоисто-ориентированные ТЭМ и механическая прочность термоэлементов**

Помимо напряжений, которые вносит нарушенный слой, термоэлектрические материалы испытывают другие механические нагрузки [121]. С целью изучения причин разрушения материала и путей его устранения в процессе эксплуатации проведены теоретические оценки напряжений и их сравнение с результатами экспериментального исследования прочности ветвей.

В работе были исследованы различные подходы к повышению прочности термоэлементов. В качестве исследуемых моделей были выбраны литые материалы, составные ветви из нескольких пластин малого сечения и прессованные термоэлементы. Объединение нескольких пластин позволяет достигнуть наименьшего рассеяния текстуры, свойственного пластинам малой толщины при значительно большей толщине, которая является более подходящей для дальнейшего нанесения покрытия и применения в термоэлектрических модулях.

Литые материалы подробно описаны и исследованы выше. Составные термоэлементы представляют собой несколько пластин малой толщины, соединенные на торцах при помощи пайки [63]. Схематическое изображение такой термоэлектрической ветви приведено на рисунке 65. Прессованные ветви получались путем горячего прессования набора тонких пластин, полученных ранее методом Бриджмена. Полученный компактированный образец подвергался тем же этапам обработки, что и литой материал. Параметры процесса прессования подбирались таким образом, чтобы сохранить структуру



исходных пластин малой толщины для получения образцов со значительно большей толщиной.

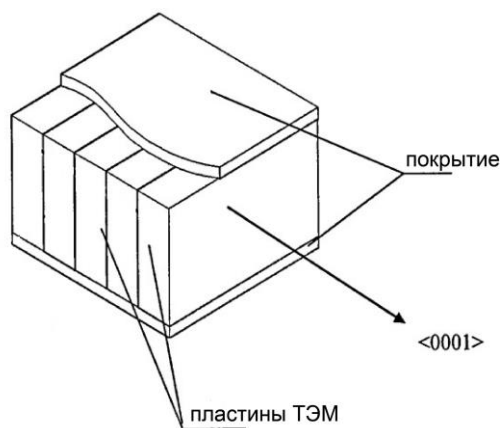


Рисунок 65 – Схематическое изображение слоисто-ориентированного ТЭМ с покрытием, состоящего из набора пластин малой толщины

Анализ причин выхода из строя термоэлектрических модулей показал, что значительное число отказов вызвано зарождением и развитием исходных технологических дефектов в виде микротрещин, увеличивающих поврежденность конструкции до критической в процессе эксплуатации. Динамика процесса изменения поврежденности конструкции модулей обусловлена совокупным влиянием на нее экстремального термодформационного напряженного состояния отдельных полупроводниковых ветвей, особенно в момент включения и выхода на рабочий режим, а также вероятностным фактором распределения начальной технологической дефектности паяных соединений коммутации модуля.

Пластины с толщиной 0,27, 0,5 мм и 1,0 мм демонстрировали наименьшее отклонение плоскостей спайности от оси роста и как следствие более высокие свойства за счет реализации анизотропии, свойственной исследуемым материалам. В тоже время пластины такой толщины очень хрупкие и не подходят для создания ветвей сечением более 1,0 мм. Для получения термоэлементов со структурой тонких пластин в работе был проведен

эксперимент по прессованию нескольких тонких пластин в один брикет с последующей электроэрозионной резкой для создания ветвей заданного размера, в частности 1,4x1,4x1,6 мм. На рисунке 66 приведено металлографическое изображение такого слоисто-ориентированного блока.

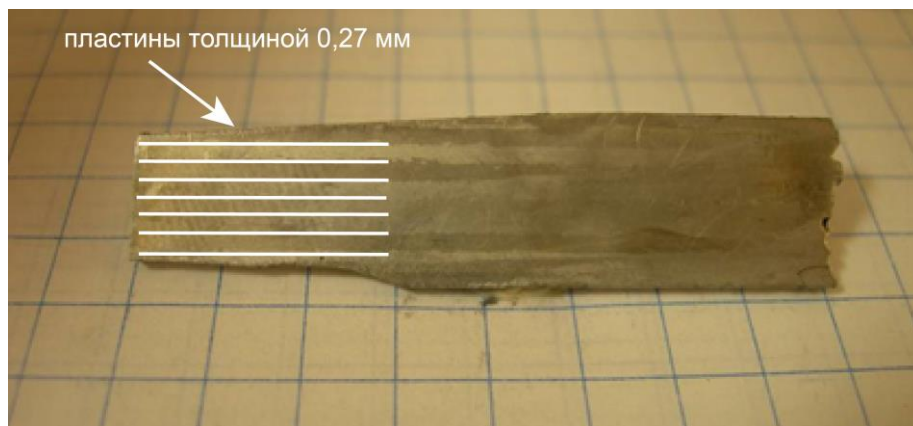


Рисунок 66 – Изображение сечения слоисто-ориентированного блока, полученного прессованием пластин толщиной 0,27 мм

Прессование пластин происходило под давлением 37,5 МПа при температуре 590 и 565 °С для n- и p-типа соответственно. Выдержка в обоих случаях составляла 30 минут. Спрессованный таким образом блок разрезался на пластины электроэрозионным методом для последующего нанесения покрытий и испытаний. Толщина пластины определяла высоту термоэлементов и составляла от 1,0 до 1,6 мм. Образцы, приготовленные таким образом содержали дефекты. Трещины и поры возникают, в основном, по границам спрессованных пластин. На рисунке 67 приведено изображение участка поверхности образца, полученное по вторичным электронам.

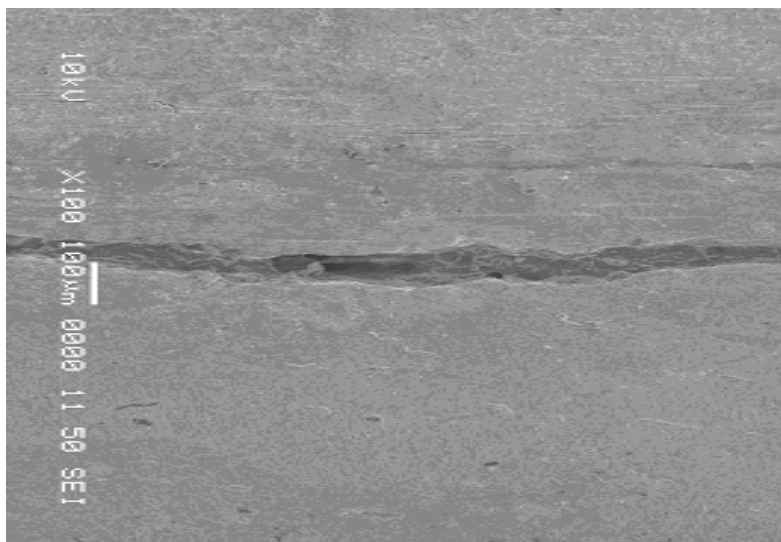


Рисунок 67 – Изображение трещины на границе спрессованных пластин во вторичных электронах

Исследование текстуры с помощью построения ППФ показал рассеяние текстуры до  $\pm 2,5$  угл. град. у пластин до прессования. Пластины обладают четкой аксиальной текстурой, при которой плоскости спайности разных зерен ориентированы вдоль оси роста. ППФ (110) построенные для образцов n- и p- типа проводимости, вырезанных из слоисто-ориентированного блока, перпендикулярно оси роста пластин показывают, что рассеяние достигает 8 угл. град. При этом наблюдалась разница текстуры от края к центру образца. В центре появляются мелкие зерна с различной ориентировкой плоскостей спайности к оси роста пластин от 25 до 45 угл. град. Характер изменения текстуры от центра к краю образца, вырезанного из слоисто-ориентированного блока, возможно, связан с тем, что рекристаллизационные процессы начинаются быстрее в центре спрессованных пластин, чем на периферии. Первичная рекристаллизация – сводится к зарождению новых зерен, как правило, у границ исходных деформированных. В отличие от внутренних объемов зерен, где скольжение идет по базисным плоскостям, поверхностные слои зерен находятся в условиях сложнапряженного состояния и, учитывая особенности деформации данных материалов, в частности, склонность их к фрагментации, можно предположить,

что поверхностные слои дробятся на малые области, сильно разориентированные друг относительно друга.

В процессе первичной рекристаллизации изменяется концентрация носителей заряда: с одной стороны, происходит отжиг деформированных дефектов, дающих донорные уровни, с другой стороны – генерация точечных дефектов при движении высокоугловых границ в ходе рекристаллизации. Соотношение генерации и отжига дефектов определяется температурой и временем прессования. Генерация дефектов наиболее интенсивна при температуре формирования центров рекристаллизации. Повышение температуры приводит к преимущественному отжигу донорных центров.

В таблице 12 приведено значение параметра решетки твердого раствора, измеренное методом рентгеновской дифрактометрии.

Таблица 12 – Изменение параметра решетки по длине образца

расстояние от края образца	0-2 мм край	7 мм	20 мм центр	33 мм	38-40 мм край
а, А	4,281	4,280	4,280	4,281	4,281

По данным микрорентгеноспектрального анализа состав твердого раствора однороден и отвечает заданному стехиометрическому составу. На рисунке 68 приведены данные микрорентгеноспектрального анализа.

Элемент	Весовой %	Атомный%
Sb L	28.58	31.61
Te L	54.41	57.43
Bi L	17.01	10.96
Итого	100.00	

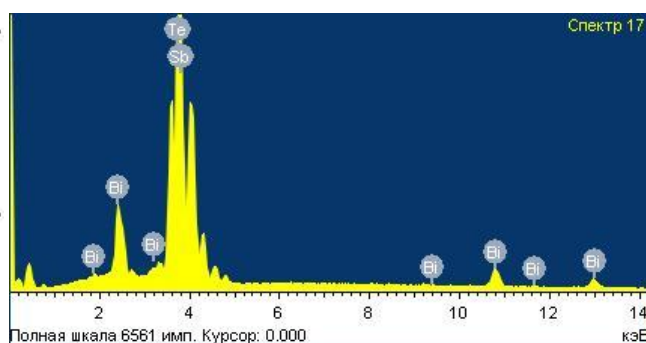


Рисунок 68 – Данные микрорентгеноспектрального анализа, полученные в центральной части образца, вырезанного из слоисто-ориентированного блока р-типа проводимости

Состав твердого раствора, рассчитанный по параметру решетки не совпадает с данными микрорентгеноспектрального анализа. Поэтому уменьшение параметра решетки твердого раствора, возможно, связано с растворением избыточного теллура в процессе пластической деформации. Так называемый "донорный эффект", проявляющийся в процессе пластической деформации, приводит к уменьшению электропроводности в материале р-типа проводимости, и к увеличению электропроводности в материале n-типа проводимости. Результаты исследований показали, что выявленные закономерности для n и р-типа проводимости являются общими.

Также были изготовлены сборные ветви, которые составлялись из нескольких пластин толщиной 0,27 мм, соединенных с противоположных торцов при помощи пайки припоем BiSb. Таким образом получались ветви, состоящие из пластин, расположенных параллельно направлению протекания тока в термоэлементе.

Разрушение материала может произойти как вследствие короткого и длительного действия переменных силовых нагрузок, приводящих к разрушениям материала ветвей в процессе эксплуатации модуля (постепенные отказы), так и в результате возникновения недопустимых статических или динамических нагрузок (внезапные отказы). В обоих случаях механическая прочность отдельных ветвей и стабильность их механических характеристик будут иметь определяющее значение для надежности всего модуля.

Показанные выше различия в кристаллографической ориентации отдельных зерен, которая образуется при высоких скоростях кристаллизации, служат причиной возникновения дефектов в микро- и макрообъемах. Обработка термоэлектрических пластин так же влияет на возникновение новых областей структурной неоднородности.

Анализ напряжений, возникающих в отдельных термоэлементах в процессе работы модуля, показал, что эти напряжения вызваны температурными деформациями ветвей как за счет растяжения (сжатия) срединной поверхности

керамических пластин (см. рисунок 69), так и за счет ее изгиба, вызванного неравномерным нагревом пластин по толщине, причем последние на порядок меньше.

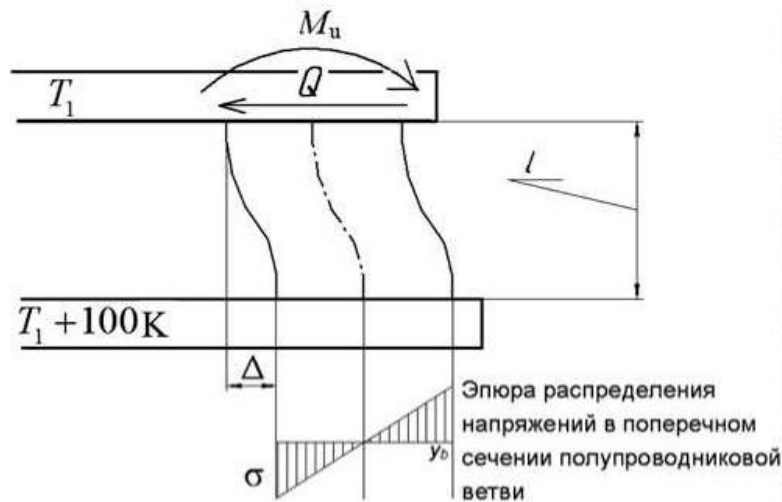


Рисунок 69 – Схема деформации ТМ за счет температурного удлинения (сжатия) срединной поверхности керамических пластин:  $M_u$  – изгибающий момент,  $Q$  – поперечная сила

Для оценки напряжений в термоэлементах в процессе эксплуатации они были представлены в виде анизотропной балки [122].

Значения реакций в связях при единичных относительных смещениях опор можно определить из общего решения дифференциального уравнения изгиба балки

$$\frac{d^4 y}{dx^4} = 0 \quad (40)$$

На рисунке 70 изображен прогиб балки при отсутствии нагрузки с учетом того, что

$$M = -EJ \frac{d^2 y}{dx^2}; \quad (41)$$

$$Q = \frac{dM}{dx}, \quad (42)$$

где  $E$  – модуль упругости полупроводникового материала в направлении оси роста (оси балки);  $J$  – момент инерции.

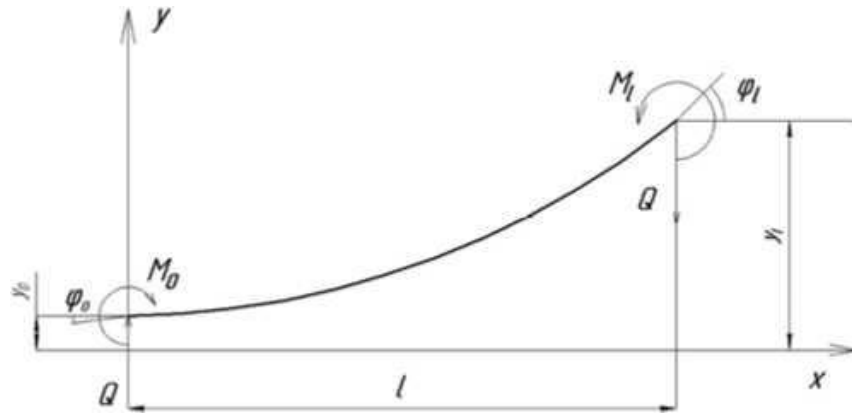


Рисунок 70 – Пояснение расчета реакции в связях ветвей ТЭ

Решая (40) при граничных условиях

$$\begin{cases} x=0, y_0=0, y'_0=\varphi_0=0; \\ x=l, y=\Delta, \varphi_l=0 \end{cases}$$

С учетом (41) и (42), получим

$$M_0 = -\frac{6EJ}{l^2} \Delta; \quad (43)$$

$$M_l = \frac{6EJ}{l^2} \Delta; \quad (44)$$

$$Q = \frac{12EJ}{l^3} \Delta. \quad (45)$$

Зная момент и поперечную силу, можно вычислить напряжения, возникающие в поперечном сечении балки:

$$\sigma = \frac{M_H}{I} y_b; \quad \tau \approx \frac{Q}{A} \quad (46)$$

где  $\sigma$  и  $\tau$  – нормальное и касательное напряжение ветви;  $M_H = M_b$ ,  $I = b^4/12$  – осевой момент инерции;  $A = b^2$  – площадь поперечного сечения ветви термоэлемента;  $y_b$  – координата поперечного сечения ветви.

Сдвиг термоэлектрической ветви можно найти как тепловое расширение керамической пластины. При этом центр такой пластины можно считать неподвижным принимая условие симметричности нагрева. Для расчета такого сдвига термоэлемента можно записать:

$$\Delta_{i,j} = \alpha \Delta T r_{i,j} \quad (47)$$

где  $\alpha$  – тепловой коэффициент линейного расширения пластины термоэлектрического модуля;  $\Delta T$  – перепад температур между горячей и холодной сторонами модуля;  $r_{i,j}$  – вектор, характеризующий положение термоэлемента на пластине.

Для  $r_{i,j}$  можно записать:

$$r_{i,j} = (\delta + b) \sqrt{i(i-1) + j(j-1) + 0,5} \quad (48)$$

где  $\delta$  – расстояние между ветвями термоэлементов в модуле.

Наибольшее смещение получают точки, лежащие на наибольшем удалении от центра пластины. На углах пластины будут возникать максимальные напряжения, которые могут приводить к разрушению термоэлементов (Рисунок 71).



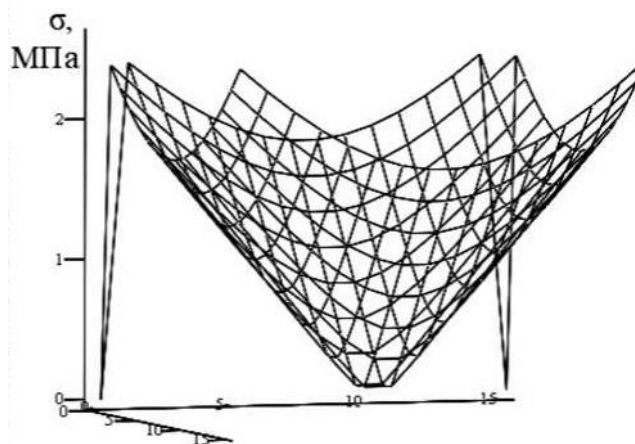


Рисунок 71 – Распределение максимальных нормальных напряжений на пластине термоэлектрического модуля

Расчет показал, что максимальные нормальные напряжения (2,6 МПа для наиболее нагруженных угловых элементов пластины при разности температур 100 К), возникающие в поперечных сечениях ветви, превышают касательные напряжения более чем в 4 раза ( $\sigma_{\max} = 0,54$  МПа), поэтому экспериментальные исследования параметров прочности ветвей термоэлементов проводились только на растяжение.

Кроме того, учитывая, слоистую структуру полупроводникового материала, а также то, что длина ветви соизмерима с сечением, результаты расчета, полученные на основании классической теории балок, необходимо считать оценочными, поскольку вопрос о применимости теории расчета балок к данному полупроводниковому материалу требует дополнительного исследования.

Помимо силовых нагрузок при температурных деформациях керамических пластин, рассмотренных выше, полупроводниковые ветви во время эксплуатации подвергаются термическому воздействию.

Регистрация сигналов акустической эмиссии [123] в различных режимах работы модуля показала, что термоупругие волны напряжений являются, по-видимому, преобладающими в момент включения модуля и выхода его на

рабочий режим, после чего происходит затухание термоупругих волн за счет диссипации энергии (явление термоупругой релаксации).

Завершающей операцией для всех трех видов полученных объектов была электроэрозионная резка, в результате которой вырезались ветви нужного сечения. В работе по исследованию механических свойств использовался наиболее часто используемый размер ветвей 1,4 x 1,4 x 1,6 мм.

Растяжение проводилось вдоль длинной стороны ветви (в направлении оси роста) на испытательной машине Galdabini Quasar 50 цифровым тензометром с минимальной скоростью деформации 0,5 мкм/мин [124]. Была изготовлена медная оснастка, к которой припаивались ветви с помощью припоя Bi—Sb.

Для учета влияния деформации оснастки и припоя были построены тарировочные кривые. Как показали испытания, разрушение происходит в материале образца, а не на границе припой - образец.

Проведенные испытания показали, что ветви р- типа следуют закону Гука до разрушения (рисунок 58,а). Ветви п-типа также следуют закону Гука, но имеют участок пластической деформации перед разрушением (Рисунок 72,б).

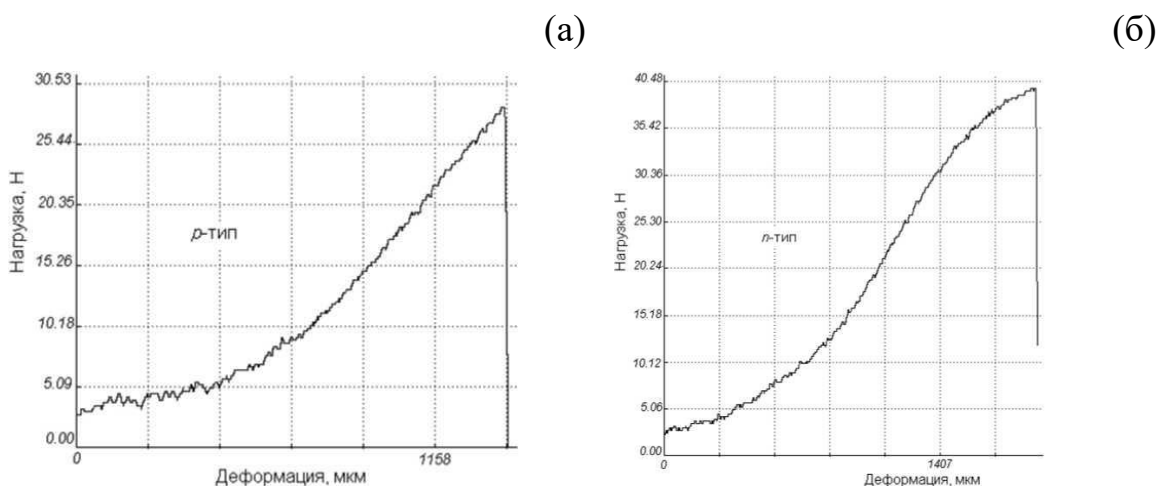


Рисунок 72 – Характерная диаграмма растяжения ветвей р-типа (а) и п-типа (б)

В таблице 13 представлены результаты испытаний на растяжение ветвей ТЭ р- и п-типа, изготовленных тремя различными методами. Всего было испытано по 20 образцов каждого типа при температуре 25 °С.

Таблица 13 – Результаты испытаний ветвей термоэлементов на растяжение

Тип ветвей термоэлементов	Тип проводимости ветви	Модуль упругости, МПа (среднее значение)	Среднее квадратическое отклонение модуля	Предел прочности, МПа (среднее значение)	Среднее квадратическое отклонение предела
Стандартные ветви	<i>p</i>	68,9	27,7	14,0	3,76
	<i>n</i>	52,3	14,5	16,6	4,92
Сборные ветви	<i>p</i>	78,4	18	15,8	3,2
	<i>n</i>	70,2	9,7	19,8	1,86
Прессованные ветви	<i>p</i>	72,9	27	12,5	2,82
	<i>n</i>	82,8	12,1	17,8	3,97

Предел прочности ветвей *p*-типа в среднем составляет 12...16 МПа, ветвей *n*-типа — 16...20 МПа, т. е. прочность ветвей *p*-типа на 15...30 % (в зависимости от технологии) меньше предела прочности ветвей *n*-типа, что объясняется влиянием отжига платин *p*-типа для получения заданных термоэлектрических свойств. При этом наблюдается большой разброс прочностных характеристик: среднее квадратическое отклонение (СКО) предела прочности составляет 1,86...5 МПа.

Сравнение механической прочности ветвей термоэлементов, полученных различными методами (стандартные, сборные и прессованные ветви), показало, что сборные ветви имеют более высокие показатели при минимальном разбросе. Это может быть связано с тем, что пластины малой толщины обладают более совершенной структурой при аналогичных скоростях кристаллизации [125]. Прессование таких пластин, по-видимому, приводит к появлению дополнительных механических нарушений, при этом разброс прочности образцов оказался меньше, чем у ветвей, произведенных стандартным способом.

Кристаллизация тонких пластин позволяет получать более высокие электрофизические, при этом тонкие пластины хрупкие. Описанный способ создания сборной ветви может получить значительный объем материала, достаточный для производства ветвей размерами 1,4x1,4x1,6 мм.

#### 4.5 Электрохимическая полировка

Наличие нарушенного слоя приводит к необратимым разрушениям приконтактной области термоэлемента и выходу из строя модуля. Таким образом, необходимо удалить нарушенный слой. Был поставлен ряд экспериментов по различным видам травления и самым эффективным оказался способ электрохимической полировки.

Образец термоэлектрического материала после электроэрозионной обработки рабочих поверхностей помещался в электролит на основе кислот между никелевых электродов, подключенных к источнику постоянного тока. При подаче напряжения происходило обильное газовыделение с изменением окраски образца. В процессе электрохимической полировки происходило почернение образца (первые 5-10 сек.) с последующим отслоением и вырыванием пузырьками газа этого слоя. Изменение внешнего вида образца в процессе обработки приведено на рисунке 73. Поверхность образца после отслоения имеет бурый оттенок, который смывается при последующей обработке в ультразвуковой ванне в течение 10-15 секунд (Рисунок 74).

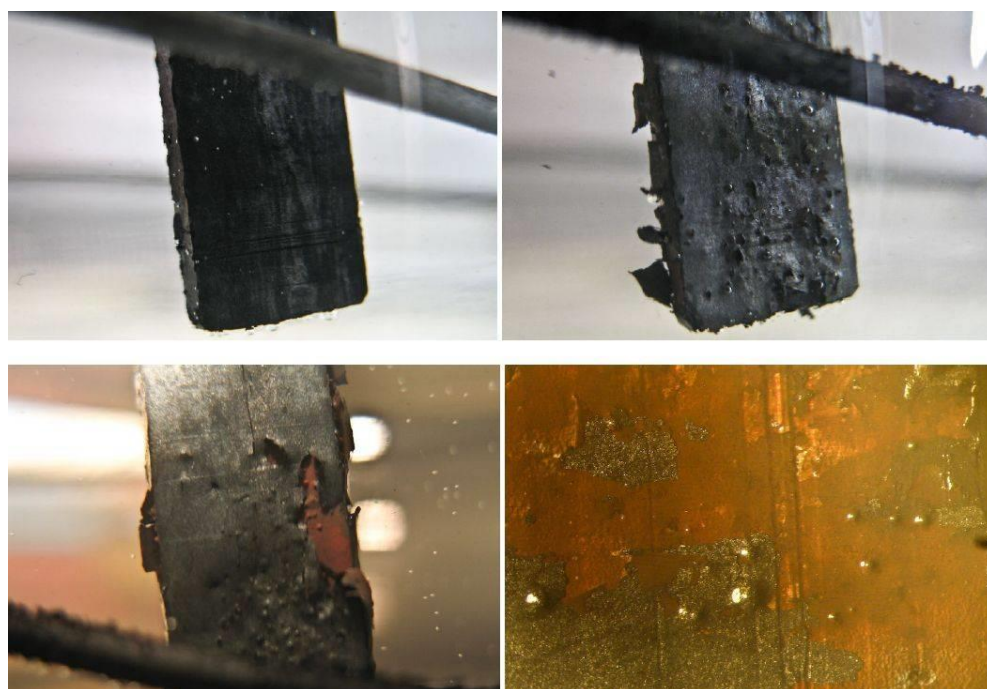


Рисунок 73 – Изменение внешнего вида образца при обработке

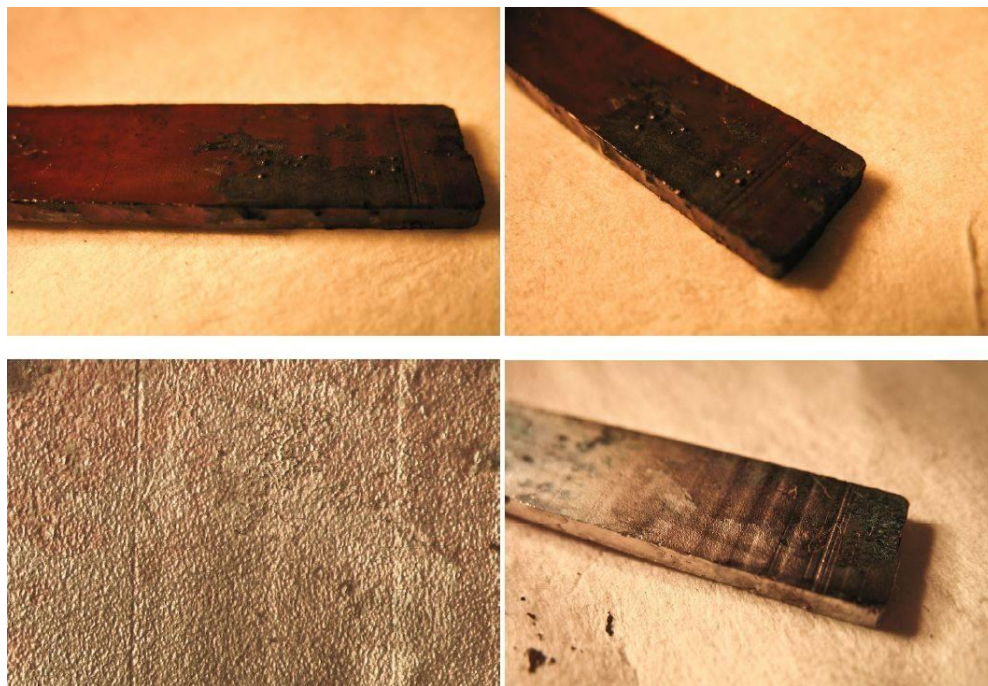


Рисунок 74 – Обработка в ультразвуковой ванне после процесса полировки

В результате такого травления образуется зеркальная поверхность с нарушениями, размером десятки и сотни нанометров. Внешний вид поверхности образца после обработки в растровом электронном микроскопе представлен на рисунке 75. Видны выходы плоскостей спайности, которые расположены перпендикулярно к поверхности. Это так же подтверждает полное снятие нарушенного слоя. На рисунке 76 приведены изображения образца с нанесенным антидиффузионным покрытием. Заметно значительное отслоение слоя Ni от материала основы.

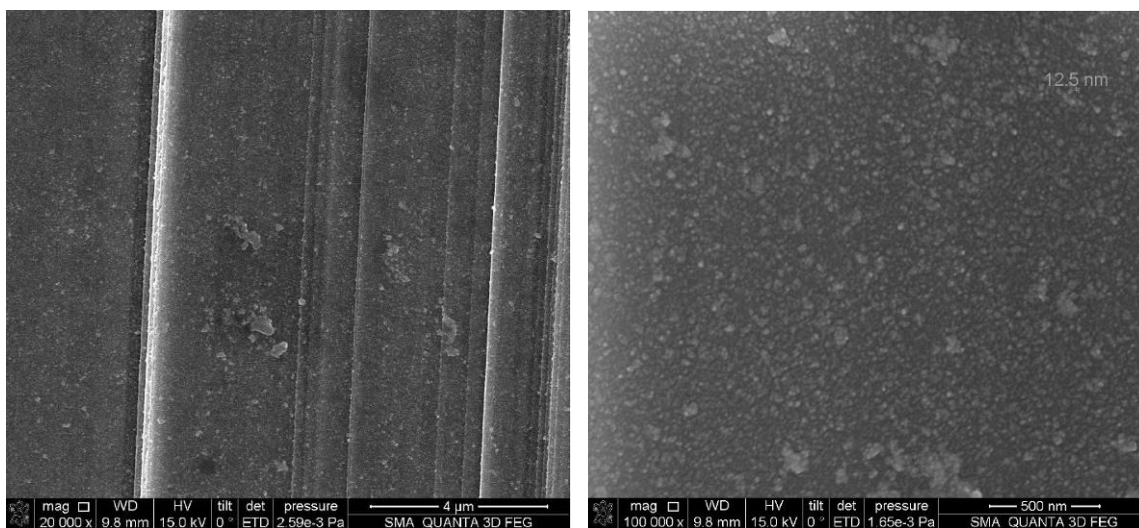


Рисунок 75 – Изображение в РЭМ поверхности образца после полировки



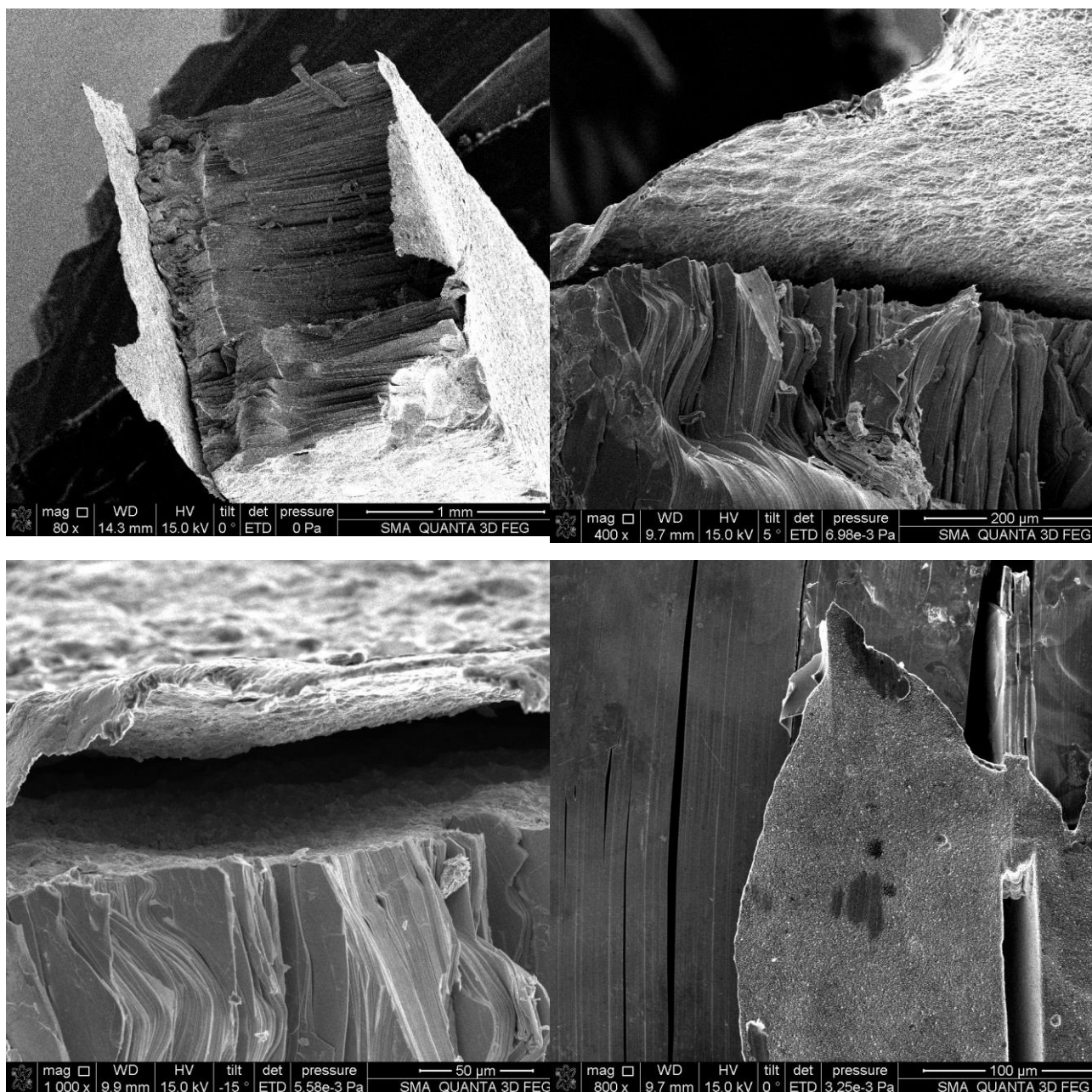


Рисунок 76 – Изображение в РЭМ внешнего вида образца после полировки и нанесения антидиффузионного слоя

Адгезия антидиффузионного слоя при таком травлении значительно ниже, чем адгезия к развитой поверхности после электроэрозионной резки. Была проведена серия экспериментов по изменению параметров травления и нахождения таких условий, при которых происходит снятие нарушенного слоя, но при этом поверхность сохраняет шероховатость. При более низких плотностях тока на образце не происходит «взрывного» травления (рисунок 77).

Поверхность приобретает темный цвет и при этом происходит снятие слоя необходимой толщины (20-30 мкм). Исследования показывают, что темные участки поверхности представляет собой тройной раствор исходных компонентов (Bi, Te, Se). При этом участок поверхности вне черных участков имеет аналогичный состав, что говорит о структурной природе изменения цвета.

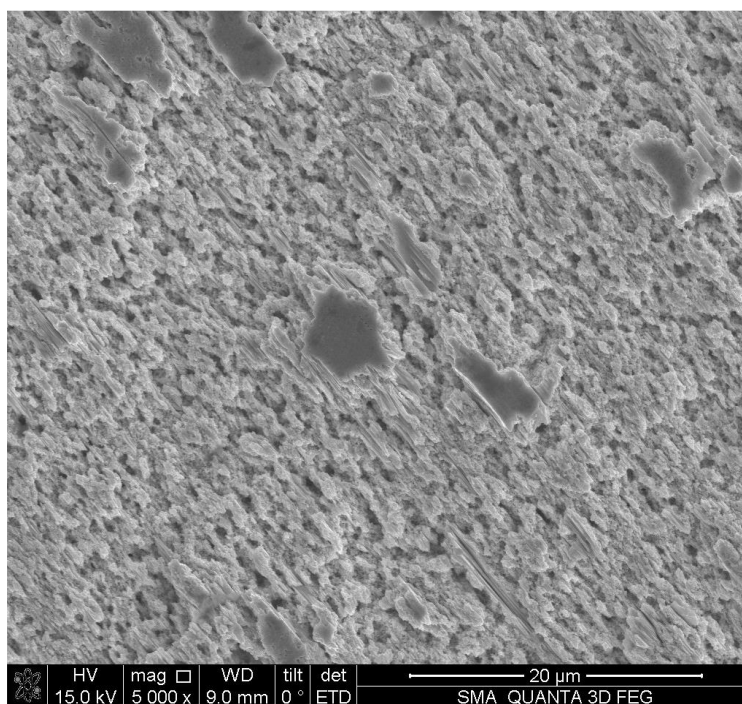


Рисунок 77 – Внешний вид поверхности после промежуточного травления

Адгезия антидиффузионного слоя никеля после гальванического осаждения заметно увеличивается. Визуально покрытие не имеет отслоений от термоэлектрического материала (рисунок 78), что подтверждается эмпирическими измерениями адгезии.



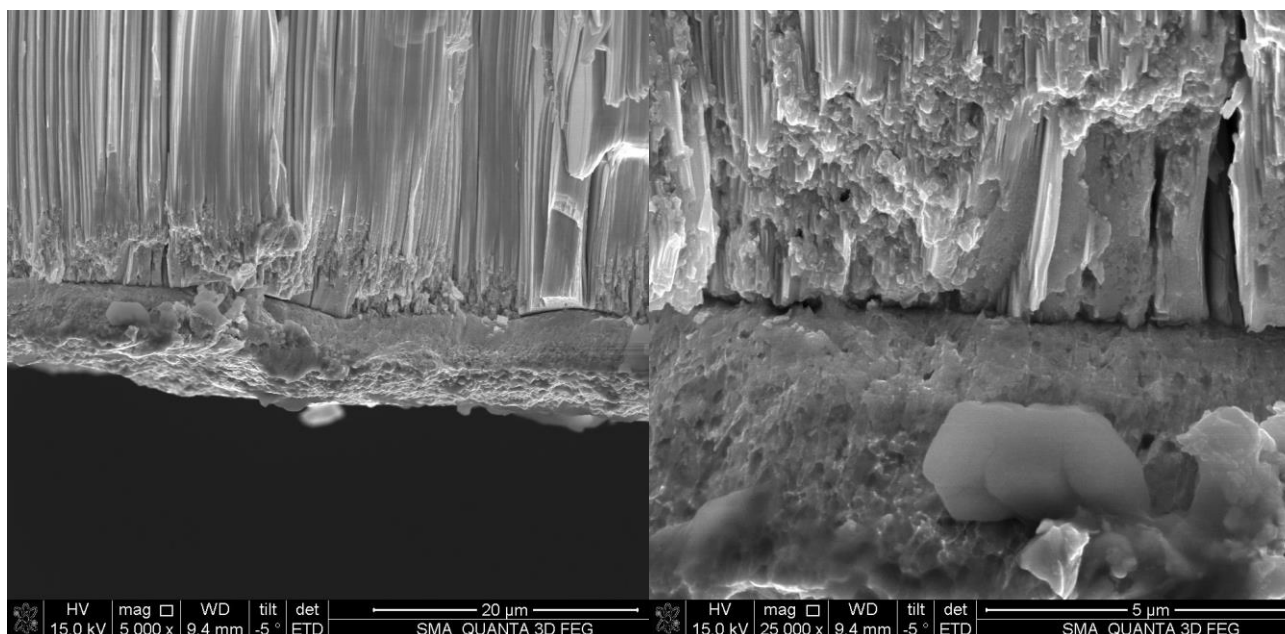


Рисунок 78 – Внешний вид приконтактной области материал – антидиффузионный слой

Измерение электрофизических и адгезионных свойств проводилось на образцах из одной партии. Первые контрольные образцы были выполнены по стандартной технологии без удаления нарушенного слоя. Вторая часть была подвергнута электрохимическому травлению с образованием темной поверхности и удалением нарушенного слоя. Нанесение покрытия Ni проходило в одном процессе осаждения. Толщина антидиффузионного слоя составила 9-10 мкм. Электрофизические измерения выполнялись на микромодулях. Микромодули представляли собой последовательно спаянные термоэлементы с размерами 1,4x1,4x1,6 мм при помощи припоя ПОВи. Измерение термоэлектрической эффективности и электрического сопротивления выполнялось методом Хармана на двух образцах из серии (таблица 14). В таблицах 15 и 16 приведены значения адгезии для образцов с различной глубиной удаления поверхностного слоя.

Таблица 14 – Электрофизические параметры исследуемых образцов.

	Без полировки		Снятие 18 мкм		Снятие 23 мкм	
	1	2	1	2	1	2
Значение электропроводности, Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	991	1028	1019	1028	1015	1022
Значение эффективности, К <sup>-1</sup>	2,68	2,75	2,72	2,82	2,84	2,86

Таблица 15 – Значения адгезии для образца с удаленным слоем 18 мкм

Значение адгезии, кг/мм <sup>2</sup>	2,0	1,3	1,1	1,0	2,5	1,0
Отрыв по материалу, %	100	100	100	100	100	100

Таблица 16 – Значения адгезии для образца с удаленным слоем 23 мкм

Значение адгезии, кг/мм <sup>2</sup>	2,4	3,2	1,2	1,8	1,8	1,3
Отрыв по материалу, %	100	100	70	100	100	60

Значения адгезии полностью определяются механическими свойствами материала. Разрушения во всех случаях происходило по материалу. В случае частичного отрыва материала так же разрушение произошло из-за растрескивания объемного материала. В случае с термоэлементами, не подвергающимися электрохимическому травлению всегда имеются случаи отрыва по покрытию. Среднее значение адгезии при стандартном процессе производства находится в пределах 0,8-1,1 кг/мм<sup>2</sup>. Электропроводность и значение термоэлектрической эффективности возрастает. Таким образом, применение электрохимического травления значительно увеличивает стабильность и значения адгезии покрытия к материалу, что является очень важным для серийного производства термоэлементов.

#### Выводы по главе 4

1. При электроэрозионной резке в результате термопластических деформаций может происходить рекристаллизация нарушенного слоя, в результате которой образуются зерна с неблагоприятной для высоких значений адгезии контактных слоев ориентировкой. Используемый в работе анализ характера текстуры поверхностного слоя крупнозернистого материала позволяет выявить толщины нарушенных слоев, возникающих при разных режимах резки;
2. В работе изучены характеристики и морфология антидиффузионных слоев, полученных различными методами. В сравнении с магнетронным распылением способ создания покрытия электрохимическим методом рассматривается как более дешевым и технологичным при сохранении аналогичных характеристик переходных слоев. Показано, что при создании антидиффузионного покрытия методом электрохимического осаждения нет образования интерметаллических фаз, повышающих сопротивление переходных контактов;
3. На основе анализа причин отказа термоэлектрических модулей в результате разрушения термоэлементов  $n$ —типа проводимости показано, что при  $T > 170$  °С за счет поверхностной диффузии олова из припоя по незащищенной поверхности термоэлемента происходит образование легкоплавкой эвтектики BiSn, которая проникает в глубь материала по нарушенному слою, образованному в процессе электроэрозионной резки.
4. Первопринципными методами рассчитана энергия перехода атома олова на позиции висмута и сурьмы, которые составили 0,11 эВ и 0,47 эВ соответственно. Полученные значения позволяют подтвердить механизм возникновения разрушений приконтактной области в процессе эксплуатации;

5. Показана возможность получения ветвей термоэлементов в виде слоисто-ориентированных блоков, состоящих из тонких пластин. При этом прочность таких ветвей выше на 15-20% относительно литого материала;
6. Описан способ электрохимического удаления нарушенного слоя, приводящий к полному удалению материала с текстурой, отличной от текстуры объема материала.

## Основные выводы и результаты

1. Проведен анализ анизотропии электрофизических свойств и сформулированы требования к текстуре твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы;
2. Определены условия кристаллизации крупнозернистых поликристаллических слитков, позволяющие получить пластины однородного состава с текстурой, при которой разориентация плоскостей спайности относительно оси роста не превышает 5 угл. градусов;
3. Показано, что при кристаллизации слитков в плоской полости формируется текстура, обеспечивающая минимальные термоупругие напряжения между зернами, что повышает механические свойства слитков;
4. Экспериментально и с помощью математического моделирования определены условия формирования формы фронта кристаллизации модифицированным методом Бриджмена в плоской полости;
5. Предложен комплекс методов контроля структуры и состава крупнозернистых анизотропных материалов;
6. Установлено влияние нарушенного поверхностного слоя на адгезию антидиффузионных покрытий и предложен способ его удаления;
7. Установлены причины деградации термоэлементов, вызванные физико-химическими процессами, происходящими в приконтактной области между оловосодержащим припоем и термоэлектрическим материалом.

## Список использованной литературы

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М.-Л.:АН СССР, 1960.
2. Poudel B. et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys //Science. – 2008. – Т. 320. – №. 5876. – С. 634-638.
3. Kashiwagi M. et al. Enhanced figure of merit of a porous thin film of bismuth antimony telluride //Applied Physics Letters. – 2011. – Т. 98. – №. 2. – С. 023114.
4. Xie W. et al. The microstructure network and thermoelectric properties of bulk (Bi,Sb)<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> //Applied Physics Letters. – 2012. – Т. 101. – №. 11. – С. 113902.
5. Zhang Y. et al. Evolution of thermoelectric properties and anisotropic features of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> prepared by high pressure and high temperature //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 632. – С. 514-519.
6. Lognoné Q., Gascoin F. On the effect of carbon nanotubes on the thermoelectric properties of n-Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.4</sub>Se<sub>0.6</sub> made by mechanical alloying //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 635. – С. 107-111.
7. Гольцман Б. М. и др. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. – 1972.
8. Goldsmid H. Thermoelectric refrigeration. – Springer, 2013.
9. Huang B. et al. Low-temperature characterization and micropatterning of coevaporated Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> films //Journal of Applied Physics. – 2008. – Т. 104. – №. 11. – С. 113710.
10. Jeon H. W. et al. Electrical and thermoelectrical properties of undoped Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> single crystals //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1991. – Т. 52. – №. 4. – С. 579-585.
11. Chen Z. G. et al. Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge //Progress in Natural Science: Materials International. – 2012. – Т. 22. – №. 6. – С. 535-549.

12. Ding L. C., Akbarzadeh A., Tan L. A review of power generation with thermoelectric system and its alternative with solar ponds //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – T. 81. – C. 799-812.
13. Berche A., Tédénac J. C., Jund P. Phase separation in the half-Heusler thermoelectric materials (Hf,Ti,Zr)NiSn //Scripta Materialia. – 2017. – T. 139. – C. 122-125.
14. He J., Tritt T. M. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward //Science. – 2017. – T. 357. – №. 6358. – C. eaak9997
15. Li J. F. et al. Processing of advanced thermoelectric materials //Science China Technological Sciences. – 2017. – C. 1-18
16. Tritt T. M., Subramanian M. A. Thermoelectric materials, phenomena, and applications: a bird's eye view //MRS bulletin. – 2006. – T. 31. – №. 3. – C. 188-198.
17. Gorai P., Stevanovic V., Toberer E. Computationally guided discovery of thermoelectric materials //Nature Reviews Materials. – 2017. – T. 2.
18. Usenko A. A. et al. Optimization of ball-milling process for preparation of Si–Ge nanostructured thermoelectric materials with a high figure of merit //Scripta Materialia. – 2015. – T. 96. – C. 9-12.
19. Usenko A. et al. Thermoelectric Properties of n-Type  $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}\text{-FeSi}_2$  Multiphase Nanostructures //Journal of Electronic Materials. – 2016. – T. 45. – №. 7. – C. 3427-3432.
20. Khovaylo V. V., Korolkov T. A., Voronin A. I., Gorshenkov M. V., Burkov A. T.. Rapid preparation of  $\text{In}_x\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  with a record-breaking  $\text{ZT} = 1.5$ : the role of the In overfilling fraction limit and Sb overstoichiometry //Journal of Materials Chemistry A. – 2017. – T. 5. – №. 7. – C. 3541-3546.
21. Litvinova K. I. et al. Thermoelectric properties of  $\text{Ce}_x\text{Nd}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  skutterudites //Semiconductors. – 2017. – T. 51. – №. 7. – C. 928-931.
22. Xi Q. et al. Hopping processes explain linear rise in temperature of thermal conductivity in thermoelectric clathrates with off-center guest atoms //Physical Review B. – 2017. – T. 96. – №. 6. – C. 064306.

23. Novitskii A. P. et al. Influence of sodium fluoride doping on thermoelectric properties of BiCuSeO //Journal of Electronic Materials. – 2016. – Т. 45. – №. 3. – С. 1705-1710.
24. Porokhin S. et al. Effect of NaF doping on the thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 695. – С. 2844-2849.
25. Khovaylo V.V., Voronin, A.I., Zueva V.Y., Seredina M.A., Chatterdjee R. Fe-based semiconducting Heusler alloys //Semiconductors. – 2017. – Т. 51. – №. 6. – С. 718-721.
26. Ponomarev V. F., Ryabinin D. G. Crystalline plate, orthogonal bar, component for producing thermoelectrical modules and a method for producing a crystalline plate : заяв. пат. 12/810,968 США. – 2009.
27. Winkler M. et al. Electrical and structural properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  thin films grown by the nanoalloying method with different deposition patterns and compositions //Journal of Materials Chemistry. – 2012. – Т. 22. – №. 22. – С. 11323-11334.
28. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд. Физматлит //Москва. – 2007.
29. Zhang Z. et al. Thermoelectric and transport properties of nanostructured  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  by spark plasma sintering //Journal of Materials Research. – 2011. – Т. 26. – №. 3. – С. 475-484.
30. Hui-Fang H., Zhi-Quan C. Positron annihilation studied defects and their influence on thermal conductivity of chemically synthesized  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanocrystal //ACTA PHYSICA SINICA. – 2015. – Т. 64. – №. 20.
31. Srivastava P., Singh K. Structural and thermal properties of chemically synthesized  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoparticles //Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2012. – Т. 110. – №. 2. – С. 523-527.
32. Scheele M. et al. Synthesis and thermoelectric characterization of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoparticles //Advanced Functional Materials. – 2009. – Т. 19. – №. 21. – С. 3476-3483.



33. Ge Z. H. et al. Enhanced thermoelectric properties of bismuth telluride bulk achieved by telluride-spilling during the spark plasma sintering process //Scripta Materialia. – 2018. – T. 143. – C. 90-93.
34. Lee C. H. et al. The Synthesis and the Pressureless Sintering of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  for Thermoelectric Application //Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2017. – T. 9. – №. 1. – C. 40-44.
35. Guillon O. et al. Field-assisted sintering technology/spark plasma sintering: mechanisms, materials, and technology developments //Advanced Engineering Materials. – 2014. – T. 16. – №. 7. – C. 830-849.
36. Pan Y. et al. Mechanically enhanced p-and n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based thermoelectric materials reprocessed from commercial ingots by ball milling and spark plasma sintering //Materials Science and Engineering: B. – 2015. – T. 197. – C. 75-81.
37. Pan Y. et al. Electrical and thermal transport properties of spark plasma sintered n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  alloys: the combined effect of point defect and Se content //Journal of Materials Chemistry C. – 2015. – T. 3. – №. 40. – C. 10583-10589.
38. Zakeri M. et al. Synthesis of nanocrystalline  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  via mechanical alloying //Journal of materials processing technology. – 2009. – T. 209. – №. 1. – C. 96-101.
39. Im J. Grain refinement and texture development of cast  $\text{Bi}_{90}\text{Sb}_{10}$  alloy via severe plastic deformation : дис. – Texas A & M University, 2010.
40. Zhang J. et al. Band structure engineering in  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$  ternary topological insulators //Nature communications. – 2011. – T. 2. – C. 574.
41. Горелик С.С. Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и диэлектриков: Учебник для вузов. –М.: МИСиС, 2003.
42. Yu Y. et al. Dependence of Solidification for  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  Alloys on Their Liquid States //Scientific Reports. – 2017. – T. 7. – №. 1. – C. 2463.,

43. Huang B. et al. Effects of Mass Fluctuation on Thermal Transport Properties in Bulk  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  //Journal of Electronic Materials. – 2017. – Т. 46. – №. 5. – С. 2797-2806.
44. Сирота Н. Н. (ред.). Химическая связь в полупроводниках и твердых телах. – Наука и техника, 1965.
45. Watson M. D. et al. Study of the structural, electric and magnetic properties of Mn-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  single crystals //New Journal of Physics. – 2013. – Т. 15. – №. 10. – С. 103016.
46. Bhattacharya S., Paitya N., Ghatak K. P. Simple theoretical analysis of the effective electron mass in semiconductor nanowires //Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. – 2013. – Т. 10. – №. 9. – С. 1999-2018.
47. Кос Н., Mamedov A. M., Ozbay E. Structural, elastic, and electronic properties of topological insulators:  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  and  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  //Applications of Ferroelectric and Workshop on the Piezoresponse Force Microscopy (ISAF/PFM), 2013 IEEE International Symposium on the. – IEEE, 2013. – С. 41-44.
48. Jacquot A. et al. Coupled theoretical interpretation and experimental investigation of the lattice thermal conductivity of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  single crystal //AIP Conference Proceedings. – AIP, 2012. – Т. 1449. – №. 1. – С. 61-64.
49. Rarans' kyy M. D., Balazyuk V. N., Mel'nyk M. I. Anisotropy of Binding Forces in Doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  Single Crystals //METALLOFIZIKA I NOVEISHIE TEKHNologii. – 2010. – Т. 32. – №. 12. – С. 1705-1713.
50. Abdullaev N. A. et al. Conductivity anisotropy in the doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  single crystals //Semiconductors. – 2009. – Т. 43. – №. 2. – С. 145-151.
51. Nassary M. M., Shaban H. T., El-Sadek M. S. Semiconductor parameters of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  single crystal //Materials Chemistry and Physics. – 2009. – Т. 113. – №. 1. – С. 385-388.
52. Ioffe A. V., Ioffe A. F. Some relationships about the value of the thermal conductivity of semiconductors //Dokl Akad Nauk SSSR. – 1954. – Т. 97. – С. 821.

53. Keyes R. W. High-temperature thermal conductivity of insulating crystals: relationship to the melting point //Physical Review. – 1959. – Т. 115. – №. 3. – С. 564.
54. Goldsmid H. J. Conductivity of Perfect Nonmetaric Crystals //J. Electronics. – 1955. – Т. 1. – С. 218-224.
55. Goldsmid H. J., Sheard A. R., Wright D. A. The performance of bismuth telluride thermojunctions //British Journal of Applied Physics. – 1958. – Т. 9. – №. 9. – С. 365.
56. Goldsmid H. J. Introduction to thermoelectricity. – Heidelberg : Springer, 2010. – Т. 121.
57. Hao F. et al. High efficiency  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based materials and devices for thermoelectric power generation between 100 and 300° C //Energy & Environmental Science. – 2016. – Т. 9. – №. 10. – С. 3120-3127.,
58. Jiang C. et al. Degraded thermal stability of p-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based polycrystalline bulks for thermoelectric power generation at service temperature of 473 K //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2017. – С. 1-8.
59. Jiang C. et al. Thermal stability of p-type polycrystalline  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ -based bulks for the application on thermoelectric power generation //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 692. – С. 885-891.
60. Krishna A. et al. Crystalline perfection and mechanical investigations on vertical Bridgman grown Bismuth telluride ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) single crystals for thermoelectric applications //Materials Science and Engineering: A. – 2016. – Т. 657. – С. 33-37.
61. Иванова Л. Д. и др. Использование метода Тейлора-Улитовского для получения термоэлектрических материалов твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы //Термоэлектричество. – 2013. – №. 4. – С. 48-53.
62. Иванова Л. Д. и др. Спиннингование расплава–перспективный метод получения материалов твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы //Термоэлектричество. – 2013. – №. 1. – С. 34-45.

63. Патент 2008129392 РФ. Кристаллическая пластина, прямоугольный брусок, компонент для производства термоэлектрических модулей и способ получения кристаллической пластины/ ООО НПО "Кристалл"// 30.07.2008
64. Pillaca M. et al. Forced convection by Inclined Rotary Bridgman method for growth of  $\text{CoSb}_3$  and  $\text{FeSb}_2$  single crystals from Sb-rich solutions //Journal of Crystal Growth. – 2017. – Т. 475. – С. 346-353.
65. Jin M. et al. Growth and characterization of large size undoped p-type  $\text{SnSe}$  single crystal by Horizontal Bridgman method //Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Т. 712. – С. 857-862.
66. Сабов М. Ю. и др. Влияние отклонения от стехиометрии на термоэлектрические свойства кристаллов  $\text{Tl}_4\text{TiS}_4$  //Неорганические материалы. – 2010. – Т. 46. – №. 1. – С. 17-19.
67. Jin M. et al. Single crystal growth of  $\text{Sn}_{0.97}\text{Ag}_{0.03}\text{Se}$  by a novel horizontal Bridgman method and its thermoelectric properties //Journal of Crystal Growth. – 2017. – Т. 460. – С. 112-116.
68. Wu K. K. et al. Influence of induced defects on transport properties of the Bridgman-grown  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -based single crystals //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Т. 682. – С. 225-231.
69. Laopaiboon J. et al. Competing anisotropic microstructures of  $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$  thermoelectric materials by Bridgman technique //Materials Letters. – 2015. – Т. 141. – С. 307-310.
70. Chen Y. X. et al. Vertical Bridgman growth of thermoelectric clathrate  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Sn}_{30}$  with a type-VIII structure //Journal of Crystal Growth. – 2014. – Т. 402. – С. 312-318.
71. Belov I. M., Manyakin S. M., Volkov M. P. Application of electron beam evaporation method for making coatings on the elements of thermoelectric materials based on  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  //Thermoelectrics, 1998. Proceedings ICT 98. XVII International Conference on. – IEEE, 1998. – С. 145-147.

72. Chen S. et al. The Effect of Cu Addition on the System Stability and Thermoelectric Properties of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  //Journal of Electronic Materials. – 2014. – Т. 43. – №. 6. – С. 1966.
73. Chen T. et al. Topological transport and atomic tunnelling–clustering dynamics for aged Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  crystals //Nature communications. – 2014. – Т. 5.
74. Bludska J. et al. Structural defects in Cu-doped  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  single crystals //Philosophical Magazine. – 2007. – Т. 87. – №. 2. – С. 325-335.
75. Bludska J. et al. Copper intercalation into  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  single crystals //Solid State Ionics. – 2004. – Т. 171. – №. 3. – С. 251-259.
76. Carlson R. O. Anisotropic diffusion of copper into bismuth telluride //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1960. – Т. 13. – №. 1-2. – С. 65-70.
77. Ащеулов А. А. и др. Переходные контакты ветвей ТЭМ повышенной прочности на основе кристаллов твердых растворов Bi-Te-Se-Sb //Прикладная физика. – 2008. – №. 1. – С. 85-88.
78. Дик М.Г., Абдинов Д.Ш. Сопротивление переходного контакта и адгезионные свойства границы раздела твердых растворов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  с эвтектикой Bi-Sn. - 1988. Т. 24. N 9. С. 1558-1559.
79. Harman T. C. Special techniques for measurement of thermoelectric properties //Journal of Applied Physics. – 1958. – Т. 29. – №. 9. – С. 1373-1374.
80. Abrutin A., Drabkin I., Osvenski V. Corrections used when measuring materials thermoelectric properties by Harman method //Proceedings of 2nd European Conference on Thermoelectrics (Krakow, 2004). – 2004.
81. Крестовников А.Н., Романцева Л.А., Куликова Г.А. Термоэлектрические материалы: Сб. науч. тр. –М., 1971
82. Драбкин И. А., Лебедев В. Л., Освенский В. Б. Установка для измерения термоэлектрических свойств методом Хармана. XIII Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения». Санкт-Петербург, 2012
83. Ганина С. М., Гинкин В. П. Моделирование кристаллизации бинарных расплавов на примерах численного и экспериментального бенчмарков

- //Вопросы атомной науки и техники. Серия: Математическое моделирование физических процессов. – 2012. – №. 3. – С. 45-54.
84. Ahmad N. et al. Numerical simulation of macrosegregation: a comparison between finite volume method and finite element method predictions and a confrontation with experiments //Metallurgical and Materials Transactions A. – 1998. – Т. 29. – №. 2. – С. 617-630.
85. Kurz W., Fisher D. J. Fundamentals of Solidification. Uetikon-Zuerich: Trans Tech Publication, 1998
86. Простомолотов А. И., Вerezуб Н. А., Ильясов Х. Х. Дистанционное и сопряженное моделирование тепломассопереноса и дефектообразование в технологических процессах //Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2015. – Т. 18. – №. 1. – С. 31-36.
87. Kobayashi M., Tsukada T., Hozawa M. Effect of internal radiative heat transfer on the convection in CZ oxide melt //Journal of crystal growth. – 1997. – Т. 180. – №. 1. – С. 157-166.
88. Вerezуб Н.А., Марченко М.П., Простомолотов А.И. Гидродинамика и теплообмен при кристаллизации расплава методом Стокбаргера. Механика жидкости и газа, № 3,1997, с.47-57
89. Свидетельство 2017614563 Расчет сопряженного теплообмена методом конечных элементов (FESOL) от 20.04.2017г.
90. Абрикосов Н. Х., Свечников Т. Е., Чижевская С. Н. Легирование монокристаллов твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.88}\text{Se}_{0.12}$  галогенидами элементов пятой группы //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1978. – Т. 14. – №. 1. – С. 43-45.
91. Demcheglo V. D. et al. Structure of  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  alloy plates obtained by crystallization in a flat cavity by the Bridgman method //Semiconductors. – 2017. – Т. 51. – №. 8. – С. 1021-1023.
92. В. Т. Бублик, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Т. Б. Сагалова, А. В. Фролов Зависимость растрескивания от характера структуры

- поликристаллических слитков на основе твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{—Bi}_2\text{Se}_3$   
// Кристаллография. 1998. Т. 43, № 1. С. 104—108
93. Keawprak, N. Thermoelectric properties of  $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$  prepared by Bridgman method / N. Keawprak, S. Lao—Ubol, C. Eam- chotchawalit, Z. M. Sun // J. Alloys and Compounds. — 2011. — V. 509. P. 9296—9301
94. В.Т. Бублик, А.И. Воронин, Е.А. Выговская, В.Ф. Пономарев, Н.Ю. Табачкова, О.В. Торопова. Влияние условий выращивания слитков твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  на анизотропию физических свойств //Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. — 2010. — №. 1. — С. 58-62.
95. В.В. Аленков, Ю.М. Белов, В.Т. Бублик, А.И. Воронин, В.Ф. Пономарев, Н.Ю. Табачкова. Влияние условий кристаллизации на структуру пластин твердых растворов термоэлектрических материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , выращенных из расплава //Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. — 2008. — №. 2. — С. 22-25.
96. Алиева Т. Д., Ахундова Н. М., Абдинов Д. Ш. Влияние удельного сопротивления ветвей и сопротивления переходных контактов на термоэлектрические свойства термоэлементов //Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1997. — Т. 33. — №. 1. — С. 27.
97. Бублик В. Т. и др. Изменение структуры приконтактной области термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута при повышенных температурах //Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. — 2012. — №. 2. — С. 17-20.
98. Освенский В. Б. и др. Влияние процесса никелирования на структуру и адгезионные свойства поверхностных слоев термоэлектрического материала на основе халькогенидов Bi и Sb //Поверхность, дифрактометрические, синхротронные, нейтронографические исследования. — 2001. — №. 2. — С. 40.
99. Brostow W. et al. Copper viscoelasticity manifested in scratch recovery //Materials Chemistry and Physics. — 2010. — Т. 124. — №. 1. — С. 371-376.

100. Brostow W. et al. Copper viscoelasticity manifested in scratch recovery //Materials Chemistry and Physics. – 2010. – Т. 124. – №. 1. – С. 371-376.
101. DiSalvo F. J. Thermoelectric cooling and power generation //Science. – 1999. – Т. 285. – №. 5428. – С. 703-706.
102. Манякин С.М., Волков М.П., Сидоров А.А. Температурная устойчивость параметров термоэлементов с многослойными вакуумными покрытиями на основе теллуридов висмута и сурьмы //Сборник статей конференции ICT 2005.
103. Белов Ю. М., Бублик В. Т., Воронин А. И., Выговская Е. А., Пономарев В. Ф., Табачкова Н. Ю., Торопова О. В.. Определение глубины нарушенных слоев крупнозернистых слитков термоэлектрических материалов по характеру изменения текстуры поверхностных слоев //Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2009. – №. 2. – С. 32-35.
104. Hohenberg P. and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. Physical Review, 1964. 136(3B): p. B864-B871.
105. Kohn W. and L.J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Physical Review, 1965. 140(4A): p. A1133-A1138.
106. Perdew J.P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. Physical Review B, 1986. 33(12): p. 8822-8824.
107. Perdew J.P. and W. Yue. Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation. Physical Review B, 1986. 33(12): p. 8800-8802.
108. Kresse G. and J. Furthmüller. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. Computational Materials Science, 1996. 6(1): p. 15-50.
109. Kresse G. and J. Furthmüller Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. Physical Review B, 1996. 54(16): p. 11169-11186.



110. Blöchl P.E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1994. 50(24): p. 17953-17979.
111. Kresse G. and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 1999. 59(3): p. 1758-1775.
112. Ceperley D.M. and B.J. Alder. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. *Physical Review Letters*, 1980. 45(7): p. 566-569.
113. Perdew J.P., K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 1996. 77(18): p. 3865-3868.
114. Furche F. and T.V. Voorhis Fluctuation-dissipation theorem density-functional theory. *The Journal of Chemical Physics*, 2005. 122(16): p. 164106.
115. Gritsenko O. and E.J. Baerends A simple natural orbital mechanism of "pure" van der Waals interaction in the lowest excited triplet state of the hydrogen molecule. *J Chem Phys*, 2006. 124(5): p. 054115.
116. Grimme S., Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J Comput Chem*, 2006. 27(15): p. 1787-99.
117. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals // *The Journal of chemical physics*. – 1997. – T. 107. – №. 20. – C. 8554-8560.
118. Dion M., et al. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Physical Review Letters*, 2004. 92(24): p. 246401.
119. Román-Pérez G. and J.M. Soler. Efficient Implementation of a van der Waals Density Functional: Application to Double-Wall Carbon Nanotubes. *Physical Review Letters*, 2009. 103(9): p. 096102.
120. Likhacheva A. Y. et al. Thermal equation of state of solid naphthalene to 13 GPa and 773 K: in situ X-ray diffraction study and first principles calculations // *The Journal of chemical physics*. – 2014. – T. 140. – №. 16. – C. 164508.
121. Voronin A. I. et al. Structure of Profiled Crystals Based on Solid Solutions of  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  and Their X-Ray Diagnostics // *Journal of electronic materials*. – 2011. – T. 40. – №. 5. – C. 794-800.

122. Lee S. et al. Resonant bonding leads to low lattice thermal conductivity. – 2014.
123. Феодосьев В. И. Сопротивление материалов. Наука. -1986.
124. Барзов А. А. Эмиссионная технологическая диагностика. Библиотека технолога. – 2005.
125. Воронин А. И., Осипков А. С., Горбатовская Т. А. Механическая прочность ветвей термоэлементов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  при различных методах их получения //Нано-и микросистемная техника. – 2010. – №. 2. – С. 17.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А



### СВИДЕТЕЛЬСТВО

### О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» на основании Положения о порядке учета и передаче на хранение сведений об объектах интеллектуальной собственности, в отношении которых установлен режим коммерческой тайны, утвержденного приказом № 216 о.в. от 19 ноября 2002 г., выдано настоящее свидетельство о регистрации следующего объекта интеллектуальной собственности:

***Способ обработки поверхности термоэлектрических материалов для полного снятия нарушенного слоя***

Правообладатель: ***Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»***

Авторы: **Воронин А.И.**

М.П.



Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау  
Отдела защиты интеллектуальной собственности  
№ 29-339-2010 ОИС от «01» декабря 2010 г.

Проректор по науке и инновациям

М.Р. Филонов