

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»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Москва 2017

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор БУБЛИК Владимир Тимофеевич
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор НЕМОВ Сергей Александрович (Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» г. Санкт-Петербург)  кандидат физико-математических наук, доцент КЫТИН Владимир Геннадьевич (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», г. Москва)
Ведущее предприятие:	ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»

Защита диссертации состоится «26» декабря 2017 г. в \_\_\_\_\_ на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. К 212

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

Автореферат разослан «\_\_\_\_» ноября 2017 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

В.Г. Костишин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

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. Полупроводниковые твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы являются доминирующими низкотемпературными материалами, которые находят широкое применение в устройствах преобразования тепловой и электрической энергии в диапазоне температур 200 – 500 К. 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.

Структура ветвей термоэлементов из материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы оказывает заметное влияние на термоэлектрическую эффективность. Это связано со значительной анизотропией электро- и теплопроводности, свойственной этим материалам, а также с их склонностью к образованию концентрационных неоднородностей при кристаллизации. Неустойчивый рост поликристалла в процессе направленной кристаллизации является одной из важнейших проблем получения однородных по составу кристаллизованных материалов. При дендритном росте возникает химическая и фазовая микронеоднородность, которая будет сказываться на уровне и однородности термоэлектрических параметров, а также влиять на механические свойства получаемых слитков. Кроме этого дендритная кристаллизация приводит к возникновению случайно ориентированных кристаллитов в объеме материала, что негативно влияет на термоэлектрические свойства. Необходимо создание определенных условий кристаллизации для получения однородных объемных термоэлектрических материалов с благоприятной текстурой, позволяющей максимально реализовать анизотропию электрофизических свойств и обеспечить минимальные термоупругие напряжения между зернами. Решение задачи подавления ликвации в процессе направленной кристаллизации позволит контролировать фазовый состав во всем объеме материала, что важно для воспроизводимости термоэлектрических свойств в получаемых материалах.

Параметры реальных термоэлементов зависят не только от эффективности используемых материалов, но и от физико-химических явлений, происходящих на границе раздела термоэлектрический материал - контактный слой. При малых длинах ветвей термоэлементов существенную роль в термоэлектрической эффективности играет контактное сопротивление. Увеличение контактного сопротивления термоэлементов, может происходить вследствие диффузии примесей из коммутирующих материалов в пограничный слой термоэлементов. Достижение низкого контактного сопротивления и высокой адгезионной способности коммутационных слоев являются одной из важнейших задач технологии термоэлектрических преобразователей.

**Целью диссертации** является выявление физических закономерностей формирования однородной анизотропной структуры при направленной кристаллизации халькогенидов висмута и сурьмы модифицированным методом Бриджмена в плоской полости и приконтактного слоя термоэлемента, устойчивого при температуре эксплуатации.

**Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:**

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

**Научная новизна полученных результатов:**

- Экспериментально и с помощью математического моделирования показана возможность получения в плоской полости сильно анизотропного поликристаллического материала с ограниченной текстурой;
- Предложена рентгеноструктурная методика определения формы фронта кристаллизации материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы;
- Разработана методика оценки толщины и контролируемого удаления приповерхностного нарушенного слоя;
- 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;
- 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.

#### **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, 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 результатам работы 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 проведении работ по кристаллизации, отжигу, электроэрозионной резки, нанесении металлизации, измерении электрофизических и механических свойств и других технологических операций. Автором в процессе работы предложены методы повышения эффективности получения объемных термоэлектрических материалов, в частности, способ удаления нарушенного приповерхностного 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.

### **Объем и структура диссертации**

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

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **ВВЕДЕНИИ** показана актуальность темы диссертации, определены цели и задачи работы, показана ее научная новизна и практическая значимость, а также апробация и личный вклад автора.

**ГЛАВА 1** представляет собой аналитический обзор литературы, посвящённой структуре и свойствам твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы. Дана краткая справка об основных свойствах, определяющих термоэлектрическую эффективность твердых тел. Обоснованы требования к материалам, обеспечивающие эффективную работу конечных устройств и достижение максимальных значений эффективности. Описаны современные подходы и методы создания термоэлектрических материалов, приведены типы наиболее изучаемых в настоящий момент материалов. Проведен анализ структуры твердых растворов системы  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ , показана сильная анизотропия электрофизических свойств, свойственная изучаемому типу соединений. Проанализированы опубликованные результаты влияния диффузии различных элементов на эффективность термоэлектрического материала, а также способы обработки поверхности и металлизации.

В **ГЛАВЕ 2** дано описание технологии получения, методов исследования и методик расчета, использующихся в работе. Все работы по кристаллизации, электроэрозионной резке и нанесению антидиффузионных покрытий производились на технологическом оборудовании ООО НПО «Кристалл». Для получения поликристаллов и подбора режимов роста термоэлектрических материалов использовалось уникальное оборудование ООО НПО «Кристалл», позволяющее производить термоэлектрические материалы модифицированным

методом Бриджмена кристаллизацией в плоской полости по запатентованной компанией технологии. Все используемые в работе формообразователи и оборудование для кристаллизации принадлежат ООО НПО «Кристалл» и изложены в патентах, принадлежащих компании.

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

Для анализа кристаллографической анизотропии и связанной с ней анизотропии физических свойств были построены диаграммы анизотропии термоэлектрической эффективности для твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы.

Определение преимущественной ориентировки зерен в образце проводили с помощью анализа текстуры построением прямых полюсных фигур (ППФ). ППФ показывает распределение нормалей к плоскостям с заданными индексами по отношению к внешней системе координат. Распределение нормалей (полюсная плотность) характеризует объем зерен с данной ориентацией. С помощью построения ППФ (11.0) оценивали рассеяние ориентировки зерен относительно оси роста слитка, и таким образом определяли влияние рассеяния полюсов (11.0) на электрофизические параметры. С помощью построения ППФ (0001) оценивали отклонение плоскостей спайности от поверхности пластины, угловое расстояние между полюсами (0001) определяет величину термоупругих напряжений, вызванных анизотропией КТР в поликристаллическом материале.

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.

**ГЛАВА 3** посвящена моделированию температурного поля во время процесса кристаллизации модифицированным методом Бриджмена в плоской полости, исследованию формы фронта кристаллизации, структуры, состава полученных пластин и выбору режимов кристаллизации.

В процессе кристаллизации значительную роль в формировании текстуры играет распределение тепловых потоков в полости кристаллизации. От равномерности градиента температур зависит кривизна фронта кристаллизации. Для аналитического исследования процесса кристаллизации модифицированным методом Бриджмена была применена математическая модель, на основе которой проведено моделирование теплового поля. Функциональная схема теплового узла приведена на рисунке 1. Для приведенной схемы с помощью программного пакета FESOL 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:

$$\rho C_p \left[ \frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{V} \nabla) T \right] = \text{div}(\lambda \nabla T) + Q, \quad (1)$$

здесь:  $\mathbf{V} = (V_x, V_y)$  – 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:  $(k_k \nabla T_k)_n + a(T_k - T_0) + \varepsilon_k s(T_k^4 - T_{e,k}^4)$ , учитывающее два механизма теплообмена поверхности  $k$ , имеющей температуру  $T_k$ , и коэффициент теплопроводности  $\kappa_k$ . К ним относится: поверхностный теплообмен с внешней средой с коэффициентом  $a$  при температуре внешней среды  $T_0$  и радиационный теплообмен с “видимыми” окружающими поверхностями радиационной кюветы ( $\sigma$  – 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  $M$  сторонами вычисляются коэффициенты  $G_{ik}$ ,  $i = 1, 2, \dots, M$  путем решения линейных систем уравнений:

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

где матричные элементы и компоненты вектора:

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

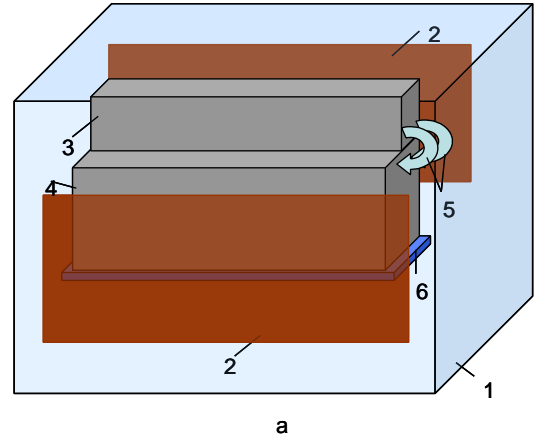


Рисунок 1 – Функциональная схема теплового узла: 1 – водоохлаждаемая камера; 2 – резистивный нагреватель; 3 – камера для плавления и конвективной гомогенизации исходной смеси; 4 – камера с кристаллизационными кассетами; 5 – трубки для переливания расплава из плавильной камеры в кассеты кристаллизационной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



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

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

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

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

На рисунке 2 приведены профили для начала кристаллизации. Сравнение фронта кристаллизации при различных градиентах температуры в момент, близкий к окончанию кристаллизации приведен на рисунке 3. 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 влиять на форму фронта кристаллизации. Полученные данные позволили проанализировать особенности процесса кристаллизации в плоской полости и хорошо согласовались с реальными режимами кристаллизации.

Исследование структуры и свойств поликристаллических пластин, выращенных при различных скоростях кристаллизации, было направлено на поиск оптимальных условий роста, при которых возможно формирование однородной анизотропной структуры твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы. Управление температурным градиентом проводили 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. На рисунке 4 представлен внешний вид поверхности пластин, выращенных при скоростях кристаллизации 0,15; 0,3 и 1,2 мм/мин соответственно. При уменьшении скорости кристаллизации структура пластин более крупнозернистая.

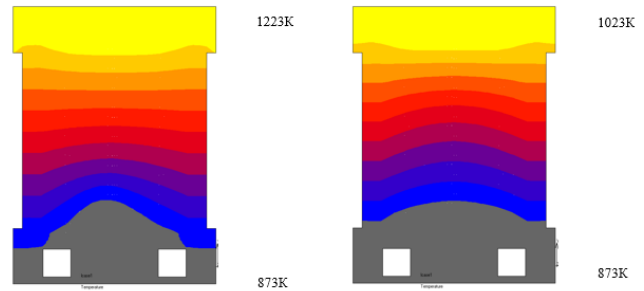


Рисунок 2 – Результат моделирования теплового поля в начальный момент кристаллизации. Серым цветом показана зона с температурой ниже температуры кристаллизации расплава

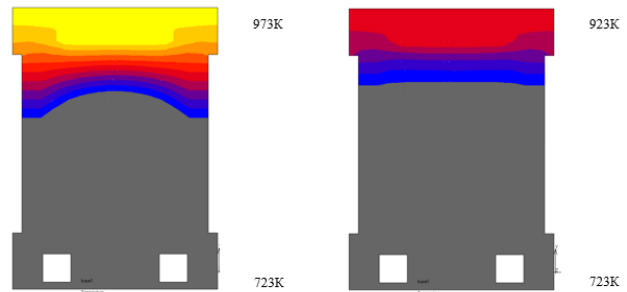


Рисунок 3 – Результат моделирования теплового поля в момент процесса, близкий к окончанию кристаллизации. Серым цветом показана зона с температурой ниже температуры кристаллизации расплава



Рисунок 4 – Типичный внешний вид поверхности пластин, выращенных при скоростях кристаллизации 0,15 мм/мин (а); 0,3 мм/мин (б) и 1,2 мм/мин (в)

Характер формирования структуры для материала n и p-типа проводимости в зависимости от условий кристаллизации был идентичен. В пластинах, выращенных при скорости кристаллизации 1,2 мм/мин, наблюдали дендритную микроструктуру. На рисунке 5 представлен внешний вид пластины, а на рисунке 6 данные по текстурному анализу.

Так как дендритный тип кристаллизации характеризуется случайными кристаллографическими ориентировками зерен по отношению к оси роста, данные по структуре хорошо согласуются с металлографическим изображением. Текстура по длине слитка принципиально не менялась.

При высокой скорости роста происходит искривление формы 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 плоскостей спайности зерен от оси роста.

С дендритным типом кристаллизации связана и химическая микронеоднородность, которая приводит к расслоению твердого раствора, что проявлялось в «размытии», а в отдельных случаях и в «расщеплении» дифракционных отражений, отвечающих двум твердым растворам различного состава (рисунок 7).



Рисунок 5 – Изображение структуры пластины, полученное в оптическом микроскопе. Скорость кристаллизации 1,2 мм/мин

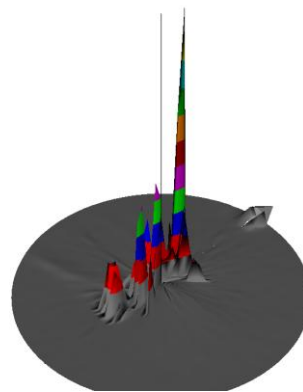


Рисунок 6 – ППФ (11.0) для пластины, выращенной при скорости кристаллизации 1,2 мм/мин

Изменение химического состава перед фронтом кристаллизации в результате ликвационных процессов также может менять соотношение скоростей роста дендритов с разной ориентировкой. При дендритном типе кристаллизации наблюдается химическая неоднородность и расслоение твердого раствора. Возможно, оси дендритов более тугоплавкие и имеют один 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.

Подавление дендритного типа кристаллизации, при увеличении скорости кристаллизации до 0,3 мм/мин, повысило химическую однородность твердого раствора в макро- и микрообъемах. Результаты исследования текстуры показали, что до середины пластины нормали к плоскостям (11.0) были ориентированы вдоль оси роста с небольшим рассеянием 3-4° 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 8 представлены ППФ от различных участков пластины. Нормали к плоскостям (11.0) отклонены от оси роста с одного края на 5° и 8°, с другого края до 10°. Подобное изменение текстуры свидетельствует об искривлении фронта кристаллизации.

При скорости кристаллизации 0,15 мм/мин наблюдали плоский фронт кристаллизации. При этом плоскости спайности зерен были параллельны не только оси роста, но и плоскости пластины. Анализ анизотропии свойств с помощью построения указательной поверхности коэффициента термоэлектрической эффективности показал, что рассеяние ориентировок в пределах 5 угловых градусов не будет сказываться на величине термоэлектрической эффективности.

Существует связь между радиальной микронеоднородностью состава твердого раствора и формой фронта кристаллизации. При плоской форме фронта кристаллизации не

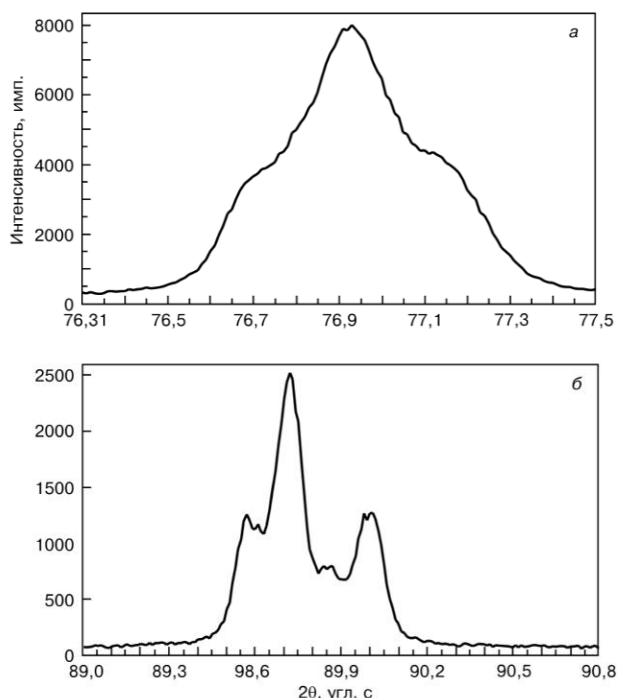


Рисунок 7 – Участки дифрактограмм в области отражений дифракционных максимумов (а) - (300) и (б) – (220) показывающие наличие в пластине двух твердых растворов различного состава

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 состава твердого раствора. На рисунке 9 приведено изменение параметра решетки по длине пластины при различных скоростях кристаллизации. Термоэлектрические свойства материалов п и р-типа проводимости, полученных при разных скоростях кристаллизации приведены в таблице 1.

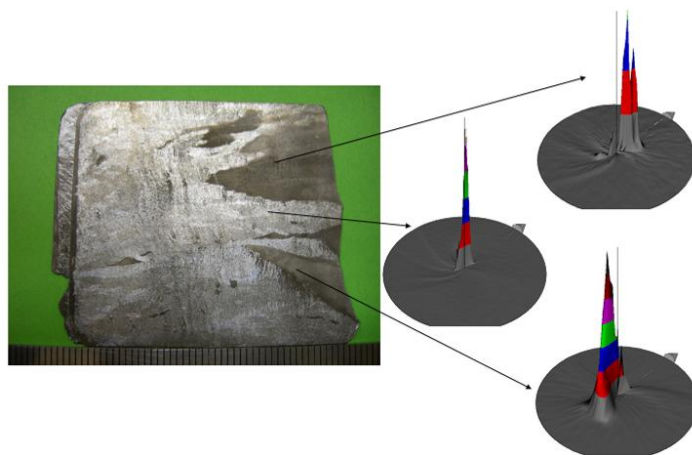


Рисунок 8 – Прямые полюсные фигуры для различных участков пластины, полученной при скорости кристаллизации 0,3 мм/мин

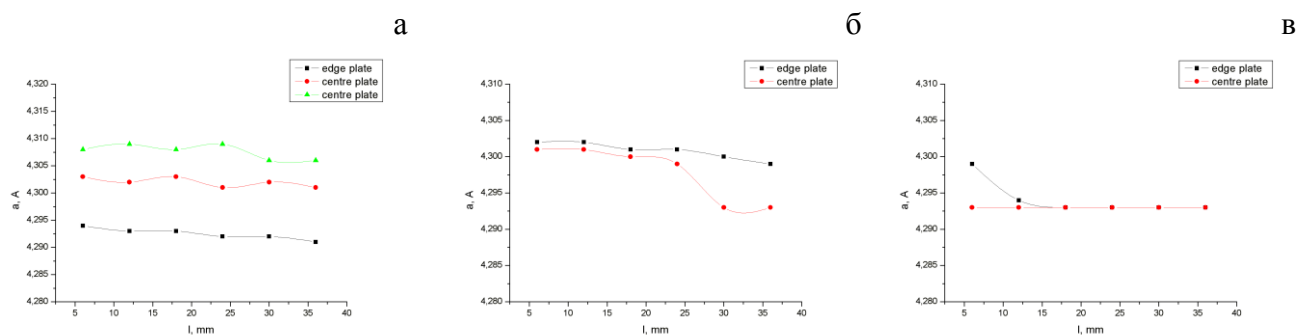


Рисунок 9 – Изменение параметра решетки твердого раствора по длине слитков р-типа проводимости, выращенных при скоростях кристаллизации: 1,2 мм/мин (а), 0,3 мм/мин (б) и 0,15 мм/мин (в)

Таблица 1 – Термоэлектрические свойства материалов п и р-типа проводимости

Скорость кристаллизации	$\sigma$ , $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\alpha$ , $\text{мкВ/К}$	$\sigma\cdot\alpha^2$ , $\text{мкВт}\cdot\text{К}^{-2}\cdot\text{см}^{-1}$	$Z\cdot 10^{-3}$ , $\text{К}^{-1}$
п-тип проводимости				
1.2 мм/мин	1130	175	34,6	2,65
0.3 мм/мин	1050	190	37,9	2,90
0.15 мм/мин	900	215	41,6	3,00
р-тип проводимости				
1.2 мм/мин	1230	180	39,8	2,65
0.3 мм/мин	1150	195	43,7	2,90
0.15 мм/мин	1030	210	45,4	3,05

Исследование ориентации плоскостей спайности относительно плоскости пластины в слитках, полученных при скорости кристаллизации 0,15 мм/мин, показало, что нормали к плоскостям спайности параллельны нормали к плоскости пластины либо отклонены от нее на угол не больше 3 угл. град. в плоскости перпендикулярной оси роста. Данная ориентация плоскостей спайности относительно плоскости пластины будет положительно сказываться на прочностных характеристиках материала. 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 с 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. Это можно представить в виде разности тензоров коэффициентов термического расширения двух сопрягающихся зерен:

$$\begin{aligned}\sigma_T &= (\delta^{(1)} - \delta^{(2)}) \\ \delta^1 &= \delta_{ij} n_i^1 n_j^1 \\ \delta^2 &= \delta_{ij} n_i^2 n_j^2\end{aligned}\quad (5)$$

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 10 и будут описываться как

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

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

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 11 приведена диаграмма

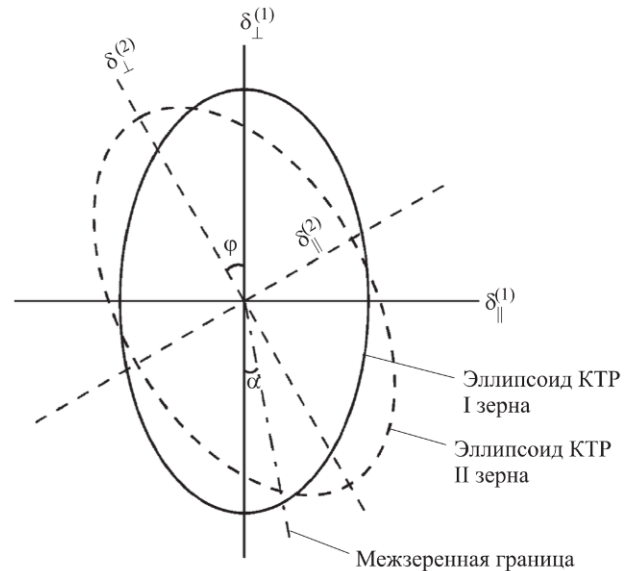


Рисунок 10 — Сечения эллипсоидов вращения двух соседних кристаллитов, разориентированных друг относительно друга на угол  $\varphi$



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 обработке, например, механической или электроэрозионной резке. Поэтому важно контролировать взаимное расположение плоскостей спайности в объеме слитка.

Таким образом, в работе 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. Показано, что при кристаллизации слитков в плоской полости формируется текстура, обеспечивающая минимальные термоупругие напряжения между зернами, что повышает механические свойства слитков.

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.

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

**ГЛАВА 4** посвящена установлению закономерностей формирования приконтактного слоя термоэлемента и физико-химическим процессам взаимодействия припоя с термоэлектрическим материалом, приводящим к разрушению термоэлемента.

Температурные режимы работы термоэлектрического модуля накладывают серьезные требования к качеству материала, его устойчивости к воздействию перепадов температур, качеству антидиффузионного покрытия. Технология получения термоэлементов как основы для производства термоэлектрических модулей многостадийна и после кристаллизации материала его подвергают обработке для получения термоэлементов заданного размера со

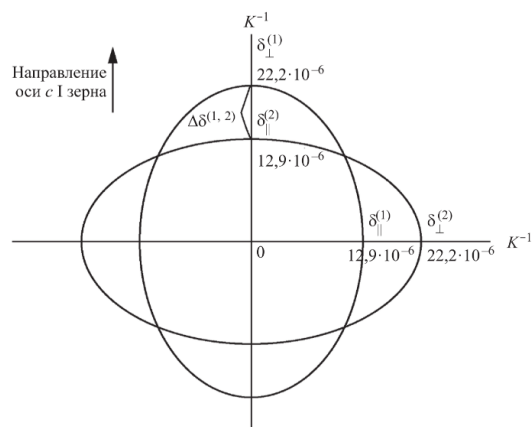


Рисунок 11 – Диаграмма анизотропии КТР двух соседних зерен с взаимно перпендикулярными плоскостями спайности

слоем металлизации. Первым этапом обработки материала является электроэрозионная или механическая резка. 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. При этом, адгезионная способность поверхностного нарушенного слоя также будет отличаться от адгезионных свойств поверхности кристалла без нарушений структуры. В процессе эксплуатации исследуемых в работе материалов в генераторных модулях, были выявлены случаи выхода из строя модулей при температуре эксплуатации 170 °С. Причиной отказа послужили необратимые изменения структуры приконтактного слоя. Было установлено, что разрушение объема материала 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, при формировании адгезионных свойств металлизации к термоэлектрическому материалу одну из основных ролей может играть состояние поверхности кристаллов и степень нарушенности их приповерхностного слоя.

В работе были определены глубины поверхностного нарушенного слоя твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы в зависимости от параметров электроэрозионной резки. Исследование материала п- и р-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. 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. Помимо напряжений, которые вносит нарушенный слой, термоэлектрические материалы испытывают другие механические нагрузки. С целью изучения причин разрушения материала и путей его устранения в процессе эксплуатации проведены теоретические оценки

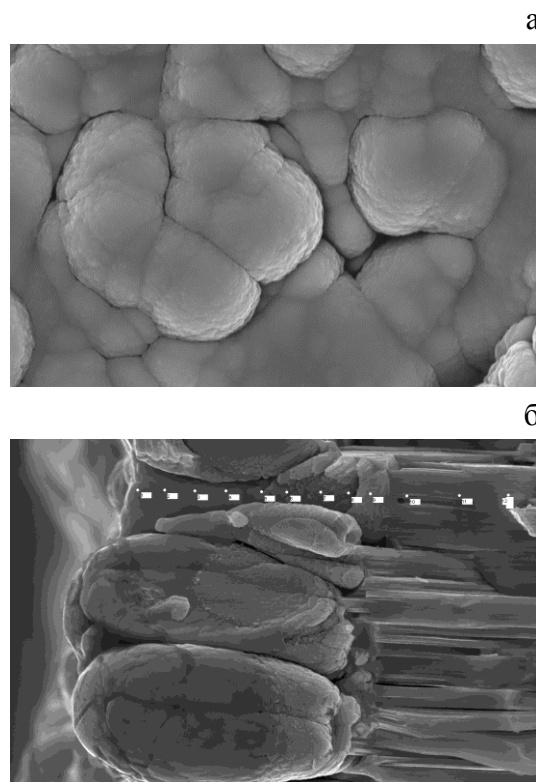


Рисунок 12 – Типичное изображение покрытия Ni, полученного методом магнетронного распыления (а) и структура излома образца после нанесения слоя Mo - 2 мкм, Ni - 5 мкм и Sn - 5 мкм (б)

напряжений и их сравнение с результатами экспериментального исследования прочности ветвей.

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 исследовали два метода создания антидиффузионных и коммутационных покрытий – магнетронное распыление и гальваническое осаждение.

В случае магнетронного распыления получали три слоя. Первым наносили слой молибдена для уменьшения коэффициента термического расширения между твердыми растворами халькогенидов висмута и сурьмы и антидиффузионным слоем. В качестве антидиффузионного слоя использовали никель. Далее наносили коммутационный слой олово-висмут, обеспечивающий требуемые условия для пайки термоэлементов. Гальваническое покрытие состояло из двух слоев – слой никеля и слоя сплава олово-висмут. Коммутацию между термоэлементами в модуле осуществляли через никелированные медные шины, что является наиболее распространенным и технологичным решением.

Для сравнения различных технологий нанесения покрытий применяли методы рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Исследовали морфологию поверхности, фазовый состав и распределение элементов по глубине на поперечных изломах антидиффузионных покрытий. В случае магнетронного распыления структура антидиффузионного покрытия крупнокристаллическая (размеры зерен порядка 2-4 мкм), сквозных пор не было обнаружено. Никель сплошным слоем покрывает поверхность термоэлектрического материала. Покрытие имеет развитый рельеф, что может приводить к неравномерности толщины. На рисунке 12 показана морфология поверхности слоя Ni и 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.

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. Существенных различий по сплошности и морфологии покрытия никеля от толщины обнаружено не было. Следующим слоем, который был нанесен

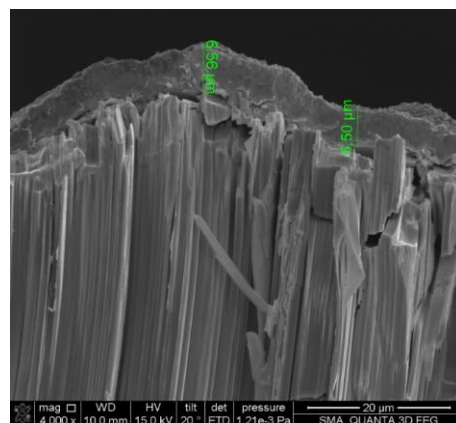
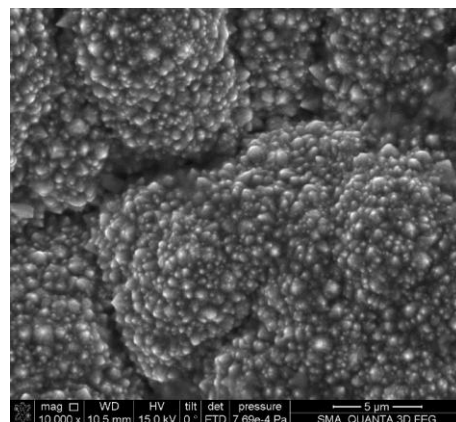


Рисунок 13 – Изображение структуры электролитических осадков никеля (а), и структуры излома образца с покрытием никеля (б)



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.

В случае нанесения антидиффузионного покрытия на термоэлектрический материал методом электрохимического осаждения также были исследованы серии образцов с различными толщинами слоев Ni и BiSn. Толщина слоя никеля варьировалась от 5 до 20 мкм, толщина покрытия висмут-олово была зафиксирована на уровне 5 мкм. На рисунке 13 приведено изображение поверхности никеля, полученное во вторичных электронах и структура излома образца после нанесения 10 мкм никеля. Исследования показали, что олово не проникает сквозь антидиффузионный слой никеля, поэтому способ создания покрытия электрохимическим методом является более технологичным благодаря более простому процессу, не требующему дорогостоящих компонентов и реактивов.

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 1,4x1,4x1,6 мм<sup>3</sup> с коммутационными и антидиффузионными покрытиями. Контрольные измерения термоэлектрической эффективности и электрического сопротивления проводили 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  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ .

В процессе отжига образцов n-типа проводимости при 170 °C были выявлены нарушения геометрии, в приконтактной области появились трещины, вследствие чего образцы деформировались. Наблюдали этот эффект исключительно на материале n-типа уже после 40 часов отжига. На рисунке 14 представлен внешний вид термоэлектрического материала в

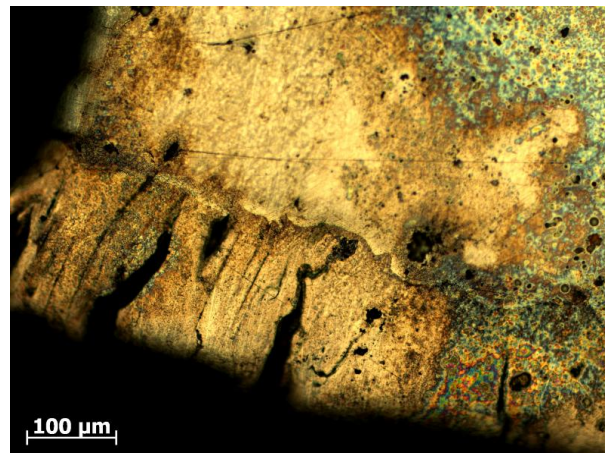


Рисунок 14 – Изображение внешнего вида термоэлемента n-типа после отжига

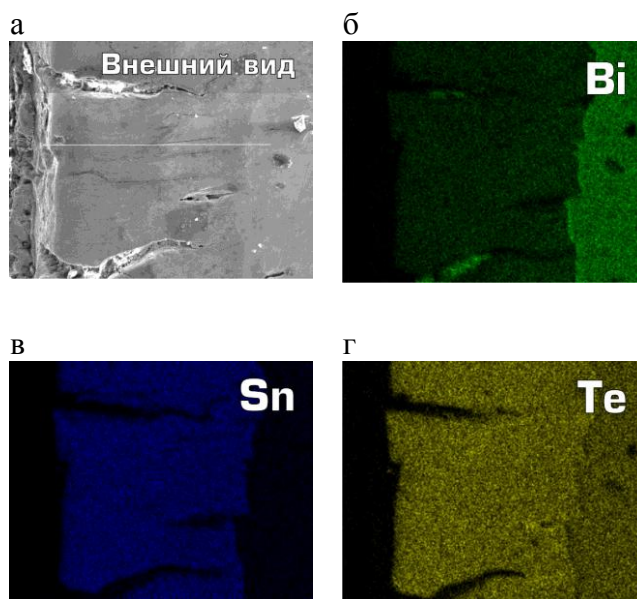


Рисунок 15 – Изображение с поверхности образца, полученное в растровом электронном микроскопе в лучах висмута, олова и теллура

области контакта с припоем, после отжига при температуре 170 °С. Визуально различима область, в которой структура и состав иные, чем в объеме материала. Микромодули, которые отжигали при температуре 150 °С, не были повреждены и выдержали полный 1000 часовой отжиг.

На рисунке 15 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.

Такое распределение свидетельствует о том, что разрушенный слой характеризуется изменением химического состава во всем объеме. Это говорит о химических причинах разрушений. Полученный в работе термоэлектрический материал обладает сильно выраженной текстурой, при которой плоскости спайности ориентируются не только параллельно оси роста, но и параллельно поверхности пластины. Трещины не могут развиваться перпендикулярно плоскостям спайности в недеформированной структуре, они развиваются вдоль нарушенного слоя, образованного в процессе электроэрозионной резки материала на термоэлементы.

На рисунке 16 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. Деформации возникают в процессе затекания припоя на боковую поверхность термоэлемента, а не путем проникновения сквозь антидиффузионное покрытие.

При температуре 170°С 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.

Сродство олова к теллуру более высокое, чем к висмуту. Стехиометрия переходной области нарушается из-за «вытягивания»  $\text{Te}$  из объема материала, происходит разложение соединения теллурида висмута с высвобождением  $\text{Bi}$ . Такие результаты позволяют предположить

следующий механизм процессов, приводящих к разрушению. Свободный  $\text{Bi}$  может взаимодействовать с оловом из припоя с образованием легкоплавкой эвтектики  $\text{BiSn}$  (58%  $\text{Bi}$  и 42%  $\text{Sn}$ ), 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.

С помощью первопринципных методов было исследовано поведение олова в материале n- и p-типа. Рассчитанная таким образом энергия замены в случае замещения висмута на олово

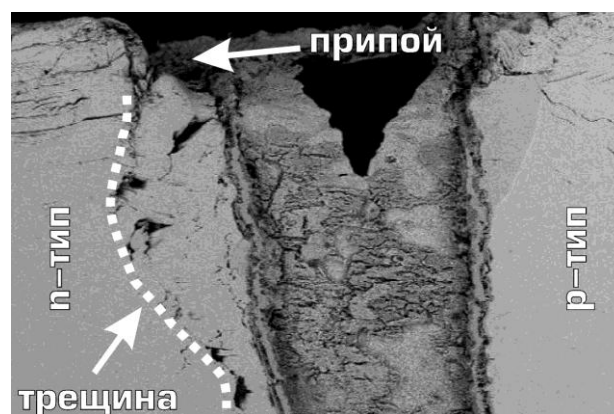


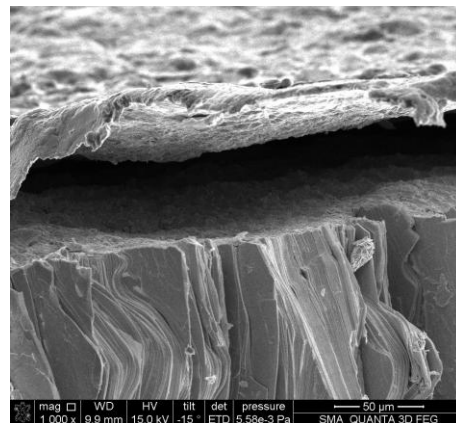
Рисунок 16 – Изображение внешнего вида термоэлемента n-типа после отжига

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.

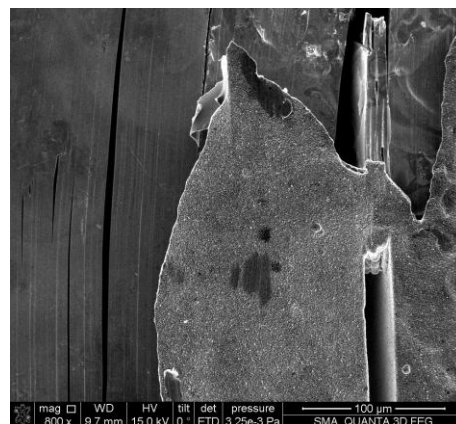
Анализ результатов позволяет предположить, что нарушения в материале происходят за счет взаимодействия термоэлектрического материала с припоем, который в процессе пайки затекает на незащищенную боковую поверхность термоэлемента. Это приводит, в процессе последующего отжига, к диффузии висмута из объема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

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. В результате такого травления образуется зеркальная поверхность с нарушениями, размером десятки и сотни нанометров. На снимках, сделанных с помощью сканирующей электронной микроскопии, видны выходы плоскостей спайности, которые расположены перпендикулярно к образцу с нанесенным антидиффузионным покрытием. Хорошо видно отслоение слоя Ni от термоэлектрического материала (рисунок 17).

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 происходило такого активного травления. Поверхность приобретала темный цвет и при этом происходило снятие слоя необходимой толщины (20-30 мкм). Исследования показывают, что темные участки поверхности представляет собой тройной раствор исходных компонентов. Адгезия антидиффузионного слоя никеля после гальванического осаждения заметно увеличивается. Визуально покрытие не имело отслоений от термоэлектрического материала (рисунок 18), что подтверждается эмпирическими измерениями адгезии.



а



б

Рисунок 17 – Изображение в внешнего вида образца после электрохимической полировки и нанесения антидиффузионного слоя

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 были случаи отрыва по покрытию. Среднее значение адгезии при стандартном процессе производства находится в пределах  $0,8-1,1 \text{ кг/мм}^2$ . В случае полного снятия нарушенного слоя значения адгезии составили в среднем  $1,8 \text{ кг/мм}^2$ . Таким образом, применение электрохимического травления значительно увеличивает значения адгезии покрытия к материалу, что является очень важным для серийного производства термоэлементов.

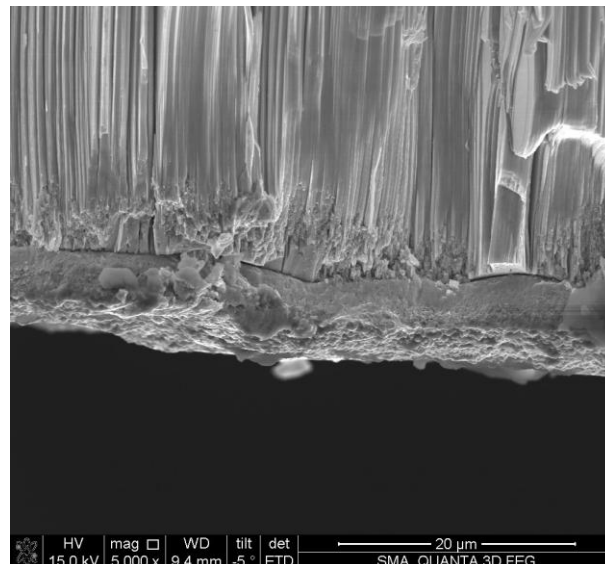


Рисунок 18 – Внешний вид приконтактной области материал – антидиффузионный слой

## ВЫВОДЫ

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.

**Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:**

1. 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
2. Ю.М. Белов, В.Т. Бублик, **А.И. Воронин**, Е.А. Выговская, В.Ф. Пономарев, Н.Ю. Табачкова, О.В. Торопова. 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
3. Ю.М. Белов, В.Т. Бублик, **А.И. Воронин**, Е.А. Выговская, В.Ф. Пономарев, Н.Ю. Табачкова, О.В. Торопова. Анализ текстуры в слитках халькогенидов Bi и Sb для определения формы фронта кристаллизации и глубины нарушенных резкой слоев //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75. – №. 5. – С. 28-31
4. V.T. Bublik, **A.I. Voronin**, E.A. Vygovskaya, V.F. Ponomarev, N.Yu. Tabachkova, and O.V. Toropova. Atomic Structure and Methods for Structural Investigations How Ingot Growth Conditions of  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  Solid Solutions Influence the Physical Properties of Anisotropy //Russian Microelectronics, 2011, Vol. 40, No. 8, pp. 634–640  
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
5. V.T. Bublik, **A.I. Voronin**, E.A. Vygovskaya, V.F. Ponomarev, N.Yu. Tabachkova, and O.V. Toropova. Analysis of Anisotropy of Properties on the Basis of Studies of Texture of Coarse Grained Ingots of Thermoelectric Materials //Inorganic Materials, 2011, Vol. 47, No. 14, pp. 1563–1568  
В.Т. Бублик, **А.И. Воронин**, Е.А. Выговская, В.Ф. Пономарев, Н.Ю. Табачкова, О.В. Торопова. Анализ анизотропии свойств на основе изучения текстуры крупнозернистых слитков термоэлектрических материалов //Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2010. – Т. 76. – №. 2. – С. 28-33.
6. В.Т. Бублик, **А.И. Воронин**, В.Ф. Пономарев, Н.Ю. Табачкова. 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
7. **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.
8. **Voronin A.I.**, Bublik V.T., Tabachkova N.Y., Belov Y.M. 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. – Т. 40. – №. 5. – С. 794-800

9. Ivanov O., Soklakova O., Lyubushkin R., **Voronin A.** Grain structure evolution at sintering of the bulk  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanomaterial under hot pseudo-isostatic pressure //Journal of materials science. – 2016. – Т. 51. – №. 7. – С. 3415-342
10. Демчегло В.Д., **Воронин А. И.**, Табачкова Н. Ю., Карпенков Д. Ю., Барышев Г. К., Божко Ю. В., Мельников А. А., Аленков В. В., Бублик В. Т. Анализ анизотропии свойств на основе изучения текстуры крупнозернистых слитков низкотемпературных термоэлектрических материалов  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$  // Краткие сообщения по физике ФИАН. – 2016. – Т. 43. – С. 41-43.
11. Demcheglo V.D. **A. I. Voronin**, N.Yu. Tabachkova, V.T. Bublik, V.F. Ponomaryov. 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.