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

На правах рукописи

Лаврентьев Михаил Геннадьевич

ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ АНИЗОТРОПНОЙ СТРУКТУРЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

Шифр и наименование научной специальности
1.3.11 Физика полупроводников

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Кандидат физико-математических наук, доцент
Табачкова Наталия Юрьевна

Москва, 2022

Содержание

Введение……... 4
Глава 1. Аналитический обзор литературы……... 8
1.1 Термоэлектрические эффекты…….. 9
1.2 Термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута…… 14
1.3 Основные способы получения термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы…….. 20
1.4 Способы повышения термоэлектрической эффективности…….. 25
1.5 Постановка задачи исследования……. 31
Глава 2. Методика получения и исследования материала……... 32
2.1 Методы получения ТЭМ……... 32
2.1.1 Горячая экструзия……... 32
2.1.2 Искровое плазменное спекание……. 40
2.2 Методы исследования структуры…… 43
2.2.1 Рентгеновская дифрактометрия…… 43
2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия……. 47
2.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия……... 47
2.3 Методы исследования электрофизических свойств……... 51
2.4 Методы исследования механических свойств…… 55
Глава 3. Влияние параметров экструзии на структуру и термоэлектрические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы…… 57
3.1 Результаты математического моделирования процесса горячей экструзии термоэлектрического материала $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ с различной геометрией фильеры…… 57
3.2 Влияние режимов процесса экструзии на структуру и термоэлектрические свойства $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$……. 74
3.3 Термоэлектрические свойства твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ в зависимости от гранулометрического состава исходного порошка …….. 86
3.4 Выводы по главе 3…… 97
Глава 4. Структура, термоэлектрические и механические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом горячего прессования и искрового плазменного спекания……... 98
4.1 Получение порошков твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ методом механоактивации……..... 98
4.2 Структура и свойства твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученных методом горячего

прессования…….. 101
4.3 Структура и свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом искрового плазменного спекания……... 107
4.4 Механические свойства горячепрессованных и ИПС-спеченных образцов……. 115
4.5 Выводы по главе 4……..... 117
Глава 5. Структура, термоэлектрические и механические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученные методом искровой плазменной экструзии……. 118
5.1 Технологический процесс получения термоэлектрических материалов с помощью искровой плазменной экструзии…… 118
5.2 Структура и термоэлектрические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом искровой плазменной экструзии из мелкодисперсной фракции исходного порошка……... 123
5.3 Структура и термоэлектрические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом искровой плазменной экструзии из крупнозернистой фракции исходного порошка …..……..... 132
5.4 Выводы по главе 5……..... 142
Заключение……... 143
Список использованных источников……. 144

Введение

Актуальность темы исследований и степень ее разработанности

Термоэлектрический материал (ТЭМ) и его свойства являются доминирующим фактором, определяющим параметры, а также надежность термоэлектрических охлаждающих и генераторных систем. Твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы являются основными термоэлектрическими материалами, используемыми компаниями, серийно производящими термоэлектрические охлаждающие и генераторные модули. Поэтому технология получения термоэлектрических материалов является ключевым аспектом при изготовлении термоэлектрических устройств, и его значение особенно возрастает при создании миниатюрных систем охлаждения для микроэлектроники, оптоэлектроники, лазерной техники, где предельно высоки требования к эффективности и надежности.

Современные промышленные методы получения термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута можно разделить на две группы: методы направленной кристаллизации и методы порошковой металлургии. Слитки, полученные методами направленной кристаллизации из расплава, обладают высокой термоэлектрической эффективностью, но плохими механическими свойствами и в процессе резки могут разрушаться из-за возникновения трещин по плоскостям спайности. Вторым недостатком материалов направленной кристаллизации является их термическая нестабильность. Эти причины ограничивают применение методов направленной кристаллизации при производстве материалов для сборки охлаждающих и генераторных микромодулей.

Среди методов порошковой металлургии наиболее распространенным способом получения низкотемпературных термоэлектрических материалов является горячая экструзия. Хотя метод известен давно, производство материалов в промышленных масштабах началось лишь с широким развитием производства микромодулей. Этот способ позволяет получать материалы с хорошей производительностью и высокой механической прочностью. В настоящее время серийно выпускаемый в мире экструдированный термоэлектрический материал имеет термоэлектрическую эффективность $Z= 3{,}2\cdot10^{-3}$ $К^{-1}$ и $2{,}8\cdot10^{-3}$ $К^{-1}$ для p- и n-типа соответственно. Для существенного расширения области применения термоэлектрических устройств этих значений недостаточно. Поэтому в научном сообществе с каждым годом возрастает интерес к разработке новых принципов и подходов к технологии получения термоэлектрических материалов. Интенсивность работ в направлении усовершенствования и создания новых технологий высококачественного термоэлектрического материала вполне объяснима. Компании-производители термоэлектрических модулей, обладающие технологией

производства высококачественных термоэлектрических материалов, имеют заметные конкурентные преимущества перед производителями, использующими стандартные материалы.

Поэтому в центре внимания данной диссертации находится изучение твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных различными методами порошковой металлургии, а также способы повышения термоэлектрической эффективности данных материалов.

На основании вышеизложенного **целью данной работы** является повышение термоэлектрических параметров твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ за счет оптимизации кристаллографической структуры.

Для достижения указанной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Определить условия пластического течения термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, приводящие к созданию однородной структуры в объеме экструдированного стержня, с помощью математического моделирования.

2. Определить влияние пластической деформации, возврата и рекристаллизации на формирование структуры экструдированных твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$.

3. Определить условия искрового плазменного спекания, приводящие к возникновению мелкозернистой структуры, уменьшающей теплопроводность твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$.

4. Разработать метод получения низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, основанный на сочетании искрового плазменного спекания и горячей экструзии в едином технологическом процессе.

Научная новизна полученных результатов

1.Впервые получен анизотропный высокоэффективный термоэлектрический материал на основе халькогенидов висмута и сурьмы методом искровой плазменной экструзии.

2. Установлено формирование острой аксиальной текстуры в твердых растворах $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ при пропускании импульсного тока в процессе искровой плазменной экструзии.

3. С помощью математического моделирования определены условия формирования однородной структуры по объему экструдированного стержня.

4. Определены параметры процессов экструзии и искрового плазменного спекания, приводящие к созданию оптимальной дефектной структуры твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы с повышенными термоэлектрическими свойствами.

Практическая значимость

1. На основе математического моделирования предложена геометрия экструдера для проведения процесса горячей и искровой плазменной экструзии.

2. Подобраны оптимальные параметры процессов экструзии и искрового плазменного спекания для получения твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ с высокими термоэлектрическими характеристиками.

3. Разработаны основы технологии метода искровой плазменной экструзии применительно к твердым растворам на основе халькогенидов висмута и сурьмы.

4. Получены твердые растворы $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ с термоэлектрической добротностью $Z=3{,}38\cdot10^{-3}$ K^{-1} и $Z=2{,}98\cdot10^{-3}$ K^{-1} соответственно.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Способ получения анизотропного термоэлектрического материала на основе халькогенидов висмута и сурьмы методом искровой плазменной экструзии.

2. Результаты математического моделирования пластического течения в экструдере, обеспечивающие формирование однородной структуры твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы.

3. Условия экструзии, при которых в результате конкуренции процессов рекристаллизации, пластической деформации и отжига возникает структура с высокими термоэлектрическими свойствами.

4. Параметры искрового плазменного спекания, приводящие к уменьшению теплопроводности за счет измельчения зерна при высоких температурах.

Личный вклад

Планирование работы и постановка задач проводились автором совместно с научным руководителем. Автор самостоятельно разработал технологическую схему получения термоэлектрического материала $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$, включающую операции синтеза, помола и консолидации методом искрового плазменного спекания и экструзии, измерял термоэлектрические свойства полученных образцов и анализировал результаты, участвовал в написании статей по теме исследования. Структурные исследования и математическое моделирование процесса экструзии термоэлектрических материалов выполнялись при его непосредственном участии.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием сертифицированного оборудования и аттестованных методик исследования свойств материалов. Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждается публикациями в рецензируемых российских и зарубежных научных изданиях.

Основные результаты данной работы докладывались на научных конференциях:

1. VII Международная Школа по термоэлектричеству, 16.07 – 19.07.2012, Яремча, Украина.
2. XIII Межгосударственный Семинар «Термоэлектрики и их применения», 13.11 – 14.11.2012, Санкт-Петербург, Россия.
3. 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 11.08 – 16.08.2013, Варшава, Польша.
4. XIV Межгосударственный Семинар «Термоэлектрики и их применения», 18.11– 19.11.2014, Санкт-Петербург, Россия.
5. The 38th International conference on Thermoelectrics and the 4th Asian Conference on Thermoelectrics (ICT/ACT 2019), 30.06 – 04.07. 2019, Кёнджу, Южная Корея.
6. 17th European Conference on Thermoelectrics (ECT 2019), 23.09 – 24.09.2019, Лимассол, Кипр.
7. XV Международный Российско-Китайский Симпозиум «Новые материалы и технологии», 16.10 – 19.10 2019 г., Сочи, Россия.
8. XVII Межгосударственная конференция «Термоэлектрики и их применения», 13.09 – 16.09. 2021, Санкт-Петербург, Россия.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 14 работ в российских и иностранных изданиях, в том числе цитируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы из 109 наименований. Диссертация содержит 152 страницы, включая 115 рисунков и 7 таблиц.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

Производство и преобразование энергии относятся к важнейшим направлениям развития современной науки и техники. В этом аспекте заметную роль играет термоэлектричество. В его основе лежит взаимопревращение тепловой и электрической энергии в месте контакта двух разнородных проводников.

Основными направлениями использования термоэлектрического преобразования энергии являются:

1) создание систем охлаждения и регулирования температуры;

2) генерирование электроэнергии.

В настоящее время основной областью применения термоэлектрических преобразователей энергии является термоэлектрическое охлаждение. Сфера применения термоэлектрического охлаждения весьма широка: холодильники бытового назначения, холодильные системы для электроники и телекоммуникаций, приборы медико-биологического назначения, холодильные системы для транспорта, лабораторное и научное оборудование с использованием термоэлектрических охладителей [1].

Доля производства и применения термоэлектрических генераторов (ТЭГ) пока относительно не велика, и они используют в основном тепло от сжигания органического топлива. Однако в ближайшей перспективе прогнозируется резкое возрастание объемов производства ТЭГ [2]. Связано это с тем, что использование не возобновляемых видов топлива уже не может обеспечить требуемое увеличение объемов выработки электроэнергии. При этом сдерживающими факторами являются ограниченность запасов органического топлива (они исчезнут через 80–150 лет), загрязнение окружающей среды отходами, тепловое загрязнение окружающей среды. Поэтому во всем мире возрастает заинтересованность в получении экологически чистых, максимально приближенных к потребителю, рассредоточенных альтернативных источников энергии не слишком большой мощности. К таким нетрадиционным источникам энергии относятся электрогенераторы, работающие на различных физических принципах: электродинамические (динамомашины), фотовольтаические (солнечные батареи), пьезоэлектрические и термоэлектрические (генераторы). Термоэлектрический генератор (ТЭГ) рассматривается как компенсирующее устройство, позволяющее за счет утилизации выделяемого бросового тепла энергетической установкой, повысить её общую эффективность.

Ключевыми преимуществами термоэлектрических генераторов является надежность, отсутствие движущихся частей, долговечность, простота управления, независимость от расположения в пространстве и т. д. Также, это практически безальтернативная технология, которая позволяет работать длительное время (десятки лет) без необходимости её

обслуживания, например в космосе [3-5]. История термоэлектричества насчитывает более 200 лет, но только во второй половине 20 века развитие термоэлектричества дало впечатляющие результаты. Применение термоэлектрических генераторов существенно способствовало созданию космической аппаратуры для изучения дальних планет Солнечной системы, и, в целом, освоению космического пространства; применение термоэлектрического охлаждения способствовали прогрессу в вычислительной технике, радиотехнике, метрологии и измерительной технике. Широкий круг областей применения приборов и устройств на основе термоэлектрических материалов подчеркивает актуальность данного направления.

1.1 Термоэлектрические эффекты

Началом термоэлектричества является открытие эффекта возникновения электродвижущих сил в проводниках при наличии разности температур в замкнутой электрической цепи (Рисунок 1.1). По сложившимся представлениям, он был впервые обнаружен немецким ученым Томасом Зеебеком в 1821 году [6].

ТермоЭДС, возникающая в материале, прямо пропорциональна градиенту температур и определяется формулой:

$$\Delta V = \int_{T_1}^{T_2} \alpha dT, \tag{1.1}$$

где α – коэффициент Зеебека.

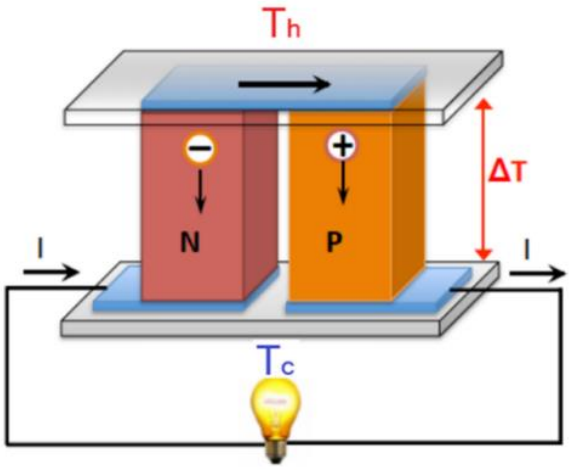


Рисунок 1.1 – Схема возникновения эффекта Зеебека

Возникающая при эффекте Зеебека термоЭДС имеет 3 основных составляющие:

1) Контактная составляющая, обусловленная разностью уровней Ферми в проводниках;

2) Диффузионная составляющая, определяемая градиентом температур и, соответственно, разностью средних энергий носителей заряда на горячей и холодной стороне.

3) Фононная составляющая, создаваемая в результате увлечения фононами носителей заряда.

Второй термоэлектрический эффект – выделение или поглощение тепла, дополнительное к теплу Джоуля, на границе двух разнородных проводников с током, был открыт Жаном Пельтье в 1834 г. (рисунок 1.2) [7].

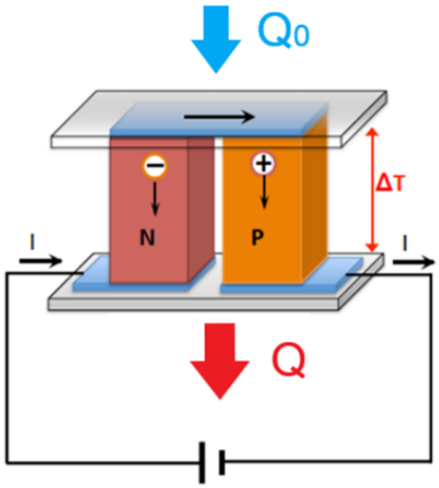


Рисунок 1.2 – Схема возникновения эффекта Пельтье

Эффект Пельтье обусловлен разницей средних энергий носителей заряда в контактирующих проводниках. Так, если электроны переходят из материала p-типа в материал n-типа через электрический контакт, им приходится преодолевать энергетический барьер и забирать для этого энергию у кристаллической решетки, в результате чего поглощается теплота на холодной спае. Наоборот, при переходе из материала n-типа в материал p-типа электроны отдают свою энергию решетке, и, соответственно, выделяется теплота [8].

Если рассмотреть термоэлектрический охлаждающий элемент – пара термоэлектрических материалов, соединенных коммутирующими пластинами, то в основе его работы лежит суперпозиция трех физических явлений [9,10]:

1) Эффект Пельтье с отводом теплоты Пельтье

$$Q_P = \alpha T I, \tag{1.2}$$

где T – температура контакта,

I – сила тока, протекающего через термоэлемент.

2) Эффект Джоуля с выделением теплоты во всем объеме

$$Q_J = I^2 R, \tag{1.3}$$

где R – электрическое сопротивление.

Половина теплоты Джоуля поступает к горячему спаю, половина – к холодному.

3) Передача теплоты от участка с более высокой температурой к участку с более низкой температурой в результате теплопроводности:

$$Q_T = K(T_h - T_c), \tag{1.4}$$

где K – полная теплопроводность элемента;

T_h – температура горячего спая;

T_c – температура холодного спая.

Тогда можно записать уравнение теплового баланса для холодного:

$$Q_0 = \alpha T_c I - \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c), \tag{1.5}$$

где Q_0 – холодопроизводительность термоэлемента,

и горячего спая термоэлемента:

$$Q = \alpha T_h I + \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c). \tag{1.6}$$

Тогда эффективность термоэлектрического охлаждения будет определяться холодильным коэффициентом:

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{A} = \frac{\alpha T_c I - \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c)}{I^2 R + \alpha I (T_h - T_c)} \tag{1.7}$$

Эта формула отражает тот факт, что эффективность преобразования будет происходить тем эффективнее, чем больше коэффициент Зеебека и чем ниже потери тепла в преобразователе: омические и за счет теплопроводности. Чтобы их минимизировать, нужны высокая проводимость и низкая теплопроводность материала [11].

В 1910 году Э. Альтенкирх ввел параметр термоэлектрической эффективности Z, которая зависит только от физических свойств термоэлектрического материала [12], а А.Ф. Иоффе дал Z однозначное определение [13]:

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{k}, \tag{1.8}$$

где α – коэффициент Зеебека, мкВ/К;

σ – электропроводность, $Ом^{-1}см^{-1}$;

k – теплопроводность, Вт/м·К.

Температурная зависимость термоэлектрических материалов характеризуется наличием четко выраженного максимума эффективности при определенной температуре с ниспадающими ветвями в сторону более низких и высоких температур, характеризующими его рабочий диапазон, поэтому выражение (1.8) часто представляет в безразмерном виде:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{k} T, \tag{1.9}$$

С учетом введенного параметра Z максимальный холодильный коэффициент определяется следующим выражением [14]:

$$\varepsilon_{max} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \frac{\sqrt{1+\frac{1}{2}Z(T_h+T_c)} - \frac{T_h}{T_c}}{\sqrt{1+\frac{1}{2}Z(T_h+T_c)}+1} \quad (1.10)$$

Аналогично это выражение можно записать для К.П.Д. генераторного термоэлемента:

$$\eta_{max} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1+\frac{1}{2}Z(T_h+T_c)}-1}{\sqrt{1+\frac{1}{2}Z(T_h+T_c)}+\frac{T_h}{T_c}} \quad (1.11)$$

Первый член выражения (1.11) представляет собой К.П.Д. идеальной тепловой машины Карно, а второй – составляющая К.П.Д., которая характеризует необратимые потери в цикле термоэлектрического преобразования энергии. Таким образом, К.П.Д. зависит от добротности термоэлектрического материала и рабочего диапазона температур, определяющего интенсивность теплового потока. На рисунке 1.3 представлена зависимость К.П.Д. от разности температур (T_h-T_c) для материалов с различной термоэлектрической эффективностью ZT.

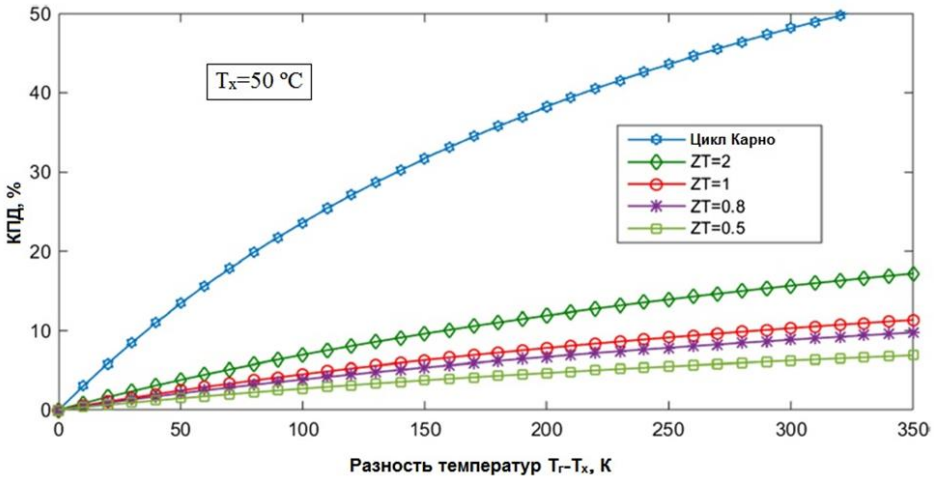


Рисунок 1.3 – Типичная зависимость К.П.Д. от разности температур для разных значений ZT

Как видно из рисунка 1.3, увеличение добротности термоэлектрического материала является ключевой проблемой в области термоэлектричества. Это подтверждает актуальность проведения данного исследования.

Однако повышение термоэлектрической эффективности является очень сложной задачей, так как параметры, входящие в выражение (1.8), являются функциями концентрации носителей заряда. Наиболее ясно это видно, из формул, относящихся к случаю вырожденного термоэлектрического материала.

Коэффициент Зеебека при параболическом законе дисперсии и преимущественном рассеянии на фононах определяется формулой:

$$\alpha = \pm \frac{8\pi^2 k^2 T}{3eh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}, \quad (1.12)$$

где m_d^* – эффективная масса плотности состояний;

n – концентрация носителей заряда.

Электропроводность прямо пропорциональная концентрации носителей заряда согласно выражению:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = en\mu, \quad (1.13)$$

где μ – дрейфовая подвижность.

Из формул (1.12) и (1.13) видно, что увеличение электропроводности сопровождается обычно падением коэффициента Зеебека.

В свою очередь общую теплопроводность термоэлектрического материала можно представить, как совокупность теплопроводности решетки k_L, которая определяется упругими колебаниями (фононами), и электронной составляющей теплопроводности k_e:

$$k = k_L + k_e \quad (1.14)$$

Следовательно, чтобы максимально увеличить термоэлектрическую эффективность, электронная проводимость должна быть максимальной при наименьшей теплопроводности. Однако закон Видемана - Франца показывает, что проводимость связана с электронной теплопроводностью:

$$\frac{k_e}{\sigma} = L_0 T, \quad (1.15)$$

где L_0 – постоянная Лоренца.

На рисунке 1.4 приведены концентрационные зависимости основных термоэлектрических параметров. Оптимальное значение термоэлектрической эффективности ZT соответствует концентрации n ~ 10^{19} $см^{-3}$, которая характерна для полуметаллов и сильнолегированных полупроводников.

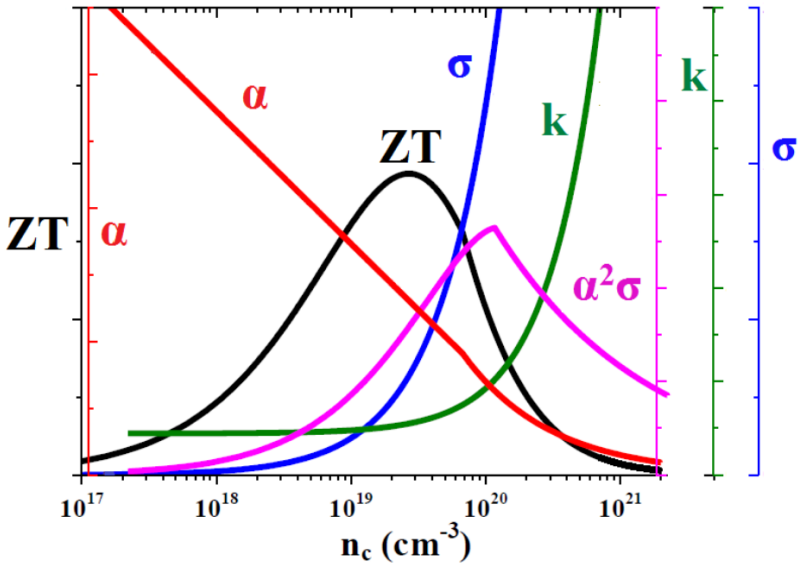


Рисунок 1.4 – Концентрационные зависимости основных термоэлектрических параметров

1.2 Термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута

Соединения на основе теллурида висмута являются основными термоэлектрическими материалами, используемыми компаниями, серийно производящими термоэлектрические охлаждающие и генераторные модули. Они обладают рядом специфических особенностей, которые затрудняют получение материала с высокими механическими и термоэлектрическими свойствами.

Соединение Bi_2Te_3 имеет ромбоэдрическую структуру типа тетрадимита (Bi_2Te_2S), группа симметрии $R\bar{3}m$ [15,16]. Для описания структуры обычно используется не ромбоэдрическая, а гексагональная элементарная ячейка с параметрами решетки a = 4,38 Å и c = 30,47 Å, состоящая из пятнадцати слоев или трех пятислойных квинтетов (рисунок 1.5) [17]. Каждый слой пакета состоит из атомов одного сорта. Слои чередуются в следующей последовательности: $Te^{(1)}$- Bi- $Te^{(2)}$ - Bi- $Te^{(1)}$.

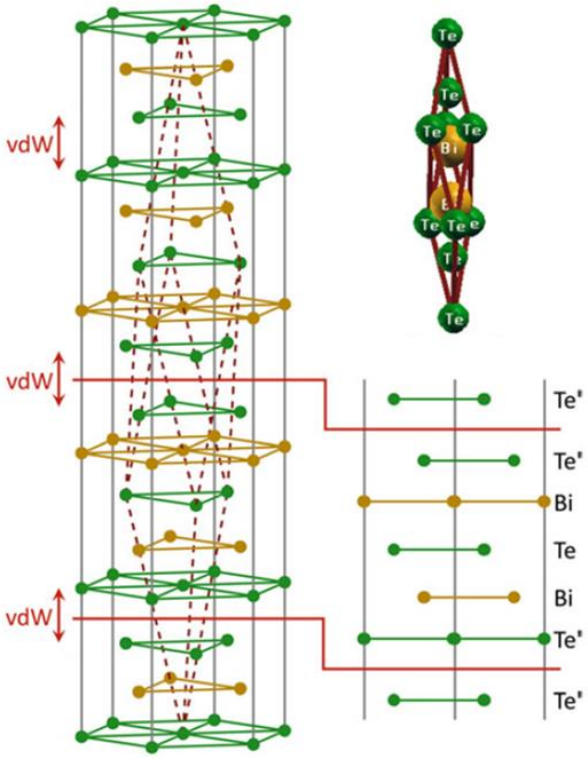


Рисунок 1.5 – Кристаллическая структура Bi_2Te_3 [17]

Индекс (1) и (2) показывает, что атомы теллура в кристаллической решетке занимают различное положение. В квинтете атомы связаны сильными ковалентными связями с небольшой долей ионности. Ионная компонента обусловлена разной валентностью теллура и висмута: 6-валентный теллур отдает электроны 5-валентному висмуту, поэтому слои висмута заряжены отрицательно, а слои теллура – положительно [16]. Граничащие между собой внешние слои квинтетов связаны слабыми ван-дер-ваальсовыми связями, поэтому кристаллы теллурида висмута легко раскалываются по границам квинтетов, образующих плоскости спайности. Это объясняет достаточно низкие механические свойства этих соединений [18].

Еще одной особенностью соединений на основе Bi_2Te_3 является то, что они относятся к классу так называемых бертоллидов – соединений, не имеющих фиксированного состава. На диаграмме состояния висмут-теллур в области соединения Bi_2Te_3 сингулярная точка (в которой твердая и жидкая фаза имеют одинаковый состав), смещена относительно стехиометрического состава в сторону избытка висмута (рисунок 1.6а). Поэтому при кристаллизации состава, взятого в стехиометрическом соотношении, соединение всегда будет обладать проводимостью дырочного типа из-за избыточных атомов висмута, которые образуют в подрешетке теллура антиструктурные дефекты [19]. Теллурид висмута стехиометрического состава кристаллизуется из расплава, содержащего примерно 63 ат. % Te, т.е. с трехпроцентным избытком теллура (рисунок 1.6б).

а б

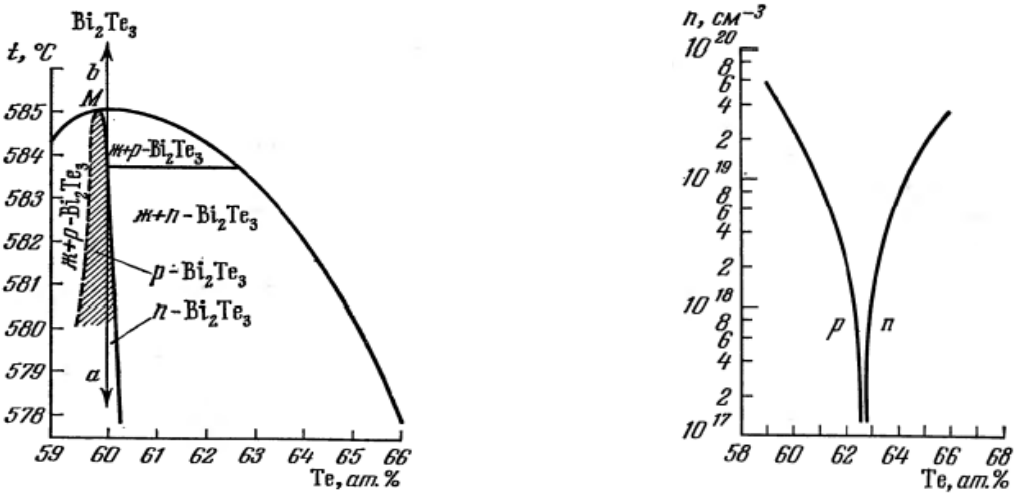


Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния Bi-Te (а); Зависимость концентрации носителей заряда от содержания Te в расплаве(б)

Еще в середине прошлого века для повышения Z А.Ф. Иоффе предложил метод твердых растворов. В этом методе повышение эффективности происходит за счет того, что длина волны электронов значительно превышает постоянную решетки, а длина волны коротковолновых фононов сравнима с постоянной решетки. Поэтому в твердых растворах введение атомов второго компонента будет приводить к сильному рассеянию фононов, а для электронов рельеф оказывается сглаженным и подвижность μ_0 не будет сильно снижаться. Уже в 60-х годах, основываясь на этом принципе, были получены направленной кристаллизацией твердые растворы n-$Bi_2(Te, Se)_3$ с $Z=3\cdot10^{-3}$ K^{-1} как за счет увеличения отношения μ/k_L , так и за счет роста ширины запрещенной зоны [20]. А материал p-типа $(Bi, Sb)_2Te_3$ имел при 300 К $Z = (3,0\div3,2)\cdot10^{-3}$ K^{-1} [21].

Bi_2Te_3 образует непрерывные изоморфные твердые растворы с Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3, причем в твердых растворах Bi_2Te_3- Sb_2Te_3 атомы Sb замещают места Bi, а в твердых растворах Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 до состава Bi_2Te_2Se атомы Se замещают места $Te^{(2)}$ [16, 22-24]. Подобно теллуриду висмута твердые растворы на его основе имеют схожую слоистую кристаллическую структуру с наличием слабых связей между плоскостями (0001), что объясняет невысокие механические свойства термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута и сурьмы, особенно при их получении кристаллизационными методами [25]. Подобная структура приводит к анизотропии свойств (электро- и теплопроводности), особенно сильно выраженной в материалах n-типа. Электро- и теплопроводность вдоль плоскостей базиса выше, чем поперек: $\sigma_{n||}/\ \sigma_{n\perp} = 6$; $\sigma_{p||}/\ \sigma_{p\perp} = 3$ [26-28]; $k_{L||}/\ k_{L\text{реш.}\perp} = 2,5$ [29]. В результате возникает анизотропия величины Z, т.е. $Z_{n||}/Z_{n\perp}=2$; $Z_{p||}/Z_{p\perp} = 1,5$, что приводит к меньшему значению Z в материале n-типа проводимости (рисунок 1.7) [30].

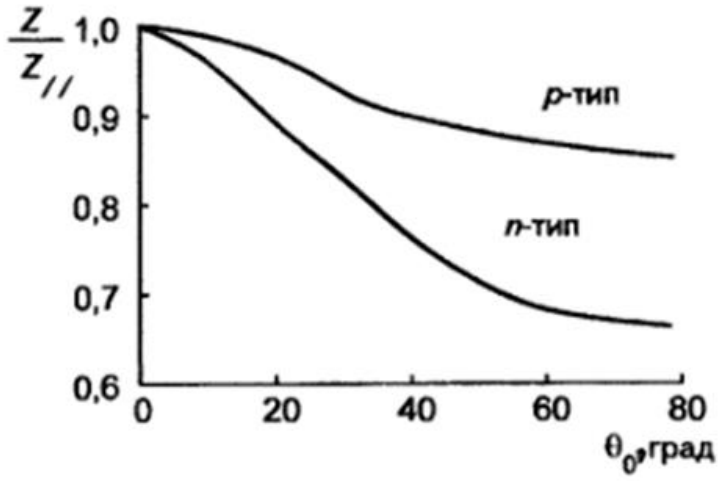


Рисунок 1.7 – Зависимость термоэлектрической эффективности от параметра разориентации [30]

Ширина запрещенной зоны Bi_2Te_3, измеренная по краю собственного поглощения, составляет 0,16 эВ при 0 К. Её отрицательный температурный коэффициент $–9\cdot10^{-5}$ эВ/К приводит к тому, что при комнатных температурах ширина запрещенной зоны составляет 0,13 эВ [31, 32]. Это означает, что переход от примесной к собственной проводимости в теллуриде висмута происходит при достаточно низких температурах (~ 350÷450 К). И, следовательно, при этих температурах начинается резкое падение значений термоэлектрической эффективности в результате появления неосновных носителей заряда и начала биполярной диффузии. Борьба с этим явлением является одним из основных условия для расширения диапазона применимости термоэлектрических материалов [33,34].

Переход от чистого теллурида висмута к его твердым растворам приводит к увеличению запрещенной зоны (рисунок 1.8) [31]. Наличие этой особенности определяет составы термоэлектрических материалов, которые обычно применяются в холодильных и генераторных модулях. Так в качестве генераторных используют твердые растворы с (15÷30) ат. % Bi_2Se_3 для ТЭМ n-типа и (82,5÷85) Sb_2Te_3 – для ТЭМ p-типа [35-40].

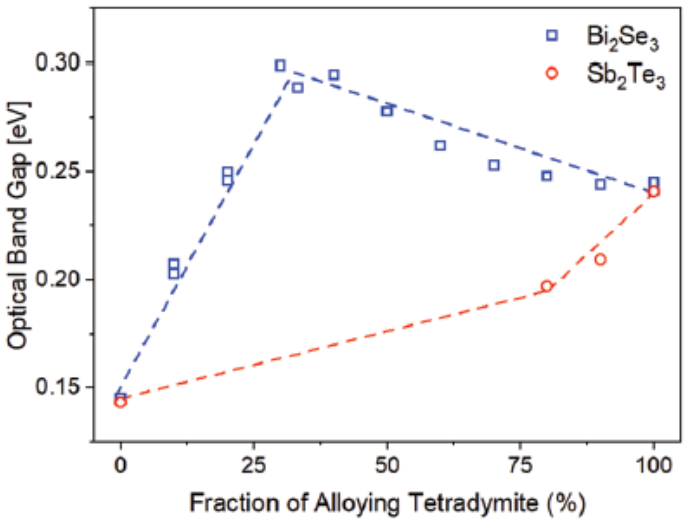


Рисунок 1.8 – Изменение ширины запрещенной зоны в твердых растворах $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ и $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ [31]

В качестве материала p-типа в охлаждающих термоэлектрических модулях обычно используется состав с общей формулой $Bi_xSb_{2-x}Te_3$, где *x* находится в диапазоне от 0,4 до 0,5. Система Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 образует ряд непрерывных твердых растворов. Однако, исходя из того, что в системе присутствует избыточный теллур, необходимо также рассматривать особенности тройной диаграммы Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 – Te (рисунок 1.9) [41]. Ее особенностью является наличие эвтектической линии в области близкой к чистому теллуру, следовательно, это приводит к возникновению теллуровой фазы при переохлаждении расплава при кристаллизации.

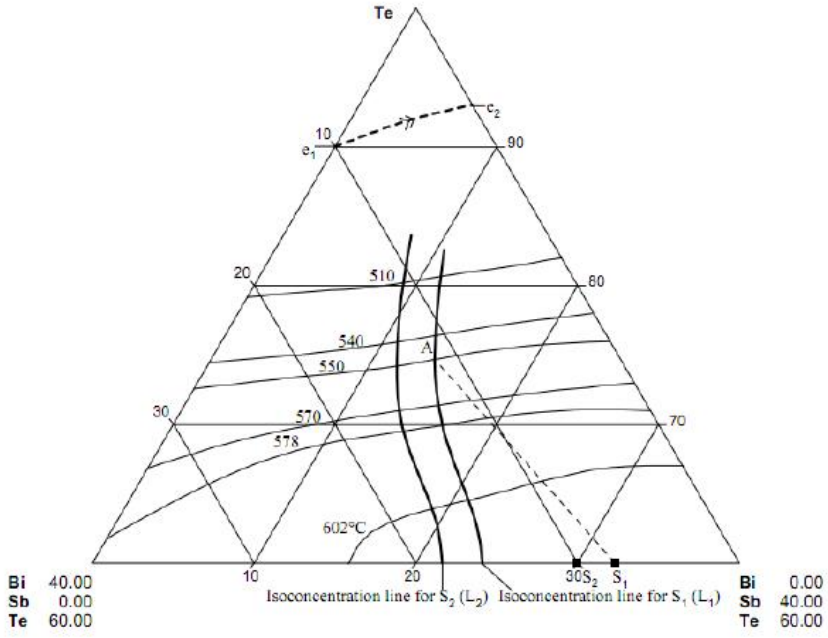


Рисунок 1.9 – Поверхность ликвидуса тройной диаграммы Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 – Te

Эвтектика на основе теллура выделяется по границам зерен твердого раствора Bi_xSb_{2-}

$_xTe_3$ (рисунок 1.10). В процессе горячей экструзии она может коагулировать и образовывать агломераты размером 10÷15 мкм [42].

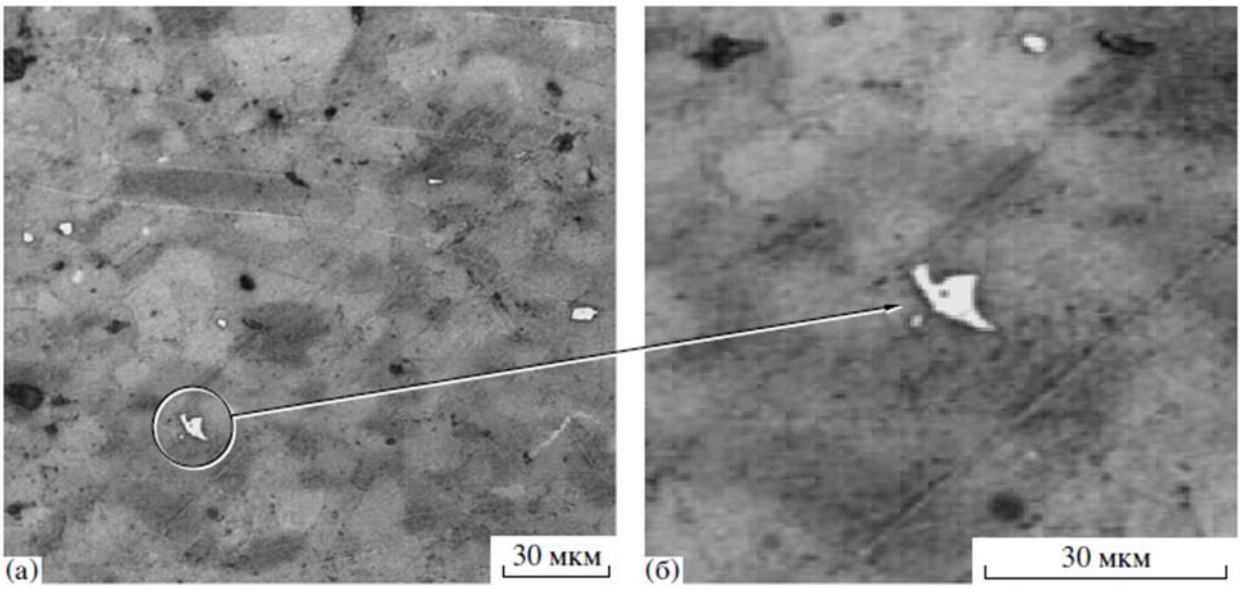


Рисунок 1.10 – Микроструктура экструдированных образцов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ [42]

Наличие эвтектики, выделяющейся по границам зерен, негативно сказывается на механических свойствах термоэлектрического материала. Во-первых, она облегчает процесс деформации методом зернограничного проскальзывания, выступая в качестве смазки, что приводит к снижению механической прочности на сжатие. Во-вторых, в процессе термической обработки слитков ТЭМ она может испаряться. Это приводит, соответственно, к образованию пор, что также приводит к снижению механической прочности материала. Для легирования ТЭМ p-типа на основе Bi_2Te_3 обычно используют элементы IV группы (главная подгруппа) таблицы Менделеева: германий, олово и свинец [43].

В качестве термоэлектрических материалов n-типа, ориентированных на работу при комнатных температурах, обычно используют твердые растворы состава $Bi_2Te_{3-x}Se_x$, где x = 0,15÷0,3. В качестве легирующих добавок применяются соединения хлора, брома и йода, в том числе и органические [44]. В данной работе акцент будет сделан на исследовании составов твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, которые широко используются в охлаждающих термоэлектрических модулях [45-50].

1.3 Основные способы получения термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы

Современные методы получения низкотемпературных термоэлектрических материалов можно разделить на две группы: методы направленной кристаллизации и методы порошковой металлургии.

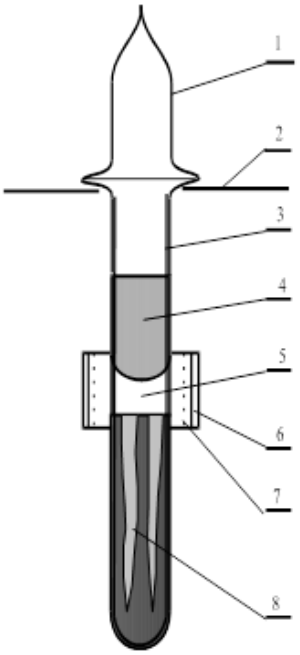
Наиболее распространенными кристаллизационными методами получения ТЭМ являются метод Чохральского [51], зонная плавка [52,53] и метод Бриджмена [54,55].

При выращивании методом Чохральского, особенно с использованием ориентированной затравки, благодаря возникновению благоприятной кристаллографической ориентации по всему сечению монокристалла величина Z оказывается максимальной (Z_p=3,3·10^{-3} K^{-1}, Z_n=3,2·10^{-3} K^{-1}). Однако это приводит и к неблагоприятным последствиям: монокристалл легко раскалывается по всей длине по плоскостям спайности. Именно плохие механические свойства одновременно с относительно высокой стоимостью оборудования, необходимостью системы для поддержания диаметра и однородного распределения компонентов и примесей по длине являются основной причиной того, что несмотря на очень высокие термоэлектрические свойства материала, метод Чохральского практически не используется для массового производства.

Наиболее широкое распространение при производстве низкотемпературных термоэлектрических материалов методами кристаллизации из расплава получил метод вертикальной зонной плавки (рисунок 1.11). Он заключается в одно- или многократном проходе зоны с кольцевым нагревателем по кварцевой ампуле, содержащей термоэлектрический материал. Данный метод позволяет получить материал с высокой термоэлектрической эффективностью. Wang и соавторам в [56] удалось достигнуть значений ZT=0,8 при 640 К в зонноплавленном $Bi_2(Te_{0,5}Se_{0,5})_3$ благодаря смещению состава твердого раствора в сторону увеличения Bi_2Se_3, позволяющему увеличить ширину запрещенной зоны и, одновременно, увеличить концентрацию носителей заряда. В [57] авторы достигли ZT=1 для зонноплавленного состава p-типа $Bi_{0,32}Sb_{1,68}Te_3$ + 3 масс.% Te при 375 К.

Поликристаллические слитки ТЭМ, полученные методом вертикальной зонной плавки, состоят из вытянутых в направлении роста крупных зерен, кристаллографическая ориентация которых естественно может различаться. Использование малых скоростей прохода зоны (~0,1 – 0,25 мм/мин) при достаточно высоких температурных градиентах на фронте кристаллизации (более 100 град/см) позволяет получать материал с хорошей текстурой. Однако слишком высокие градиенты температуры (до 150 град/см), хотя и способствуют достижению высокой Z, могут приводить к растрескиванию слитков из-за высоких термических напряжений [58].

Основными преимуществами метода являются его высокая производительность (одновременно в процессе используется большое количество ампул с загрузкой – до нескольких десятков) и простота и низкая стоимость оборудования, а сам процесс не требует активного участия человека.



1 – кварцевая ампула; 2 – подвижная металлическая плита; 3 – слой пироуглерода; 4 – подпитывающий термоэлектрический материал; 5 – расплавленная зона ТЭМ; 6 – неподвижный нагреватель сопротивления; 7 – спираль из нихромовой проволоки; 8 – слиток ТЭМ со столбчато-ориентированной микроструктурой.

Рисунок 1.11 – Метод вертикальной зонной плавки

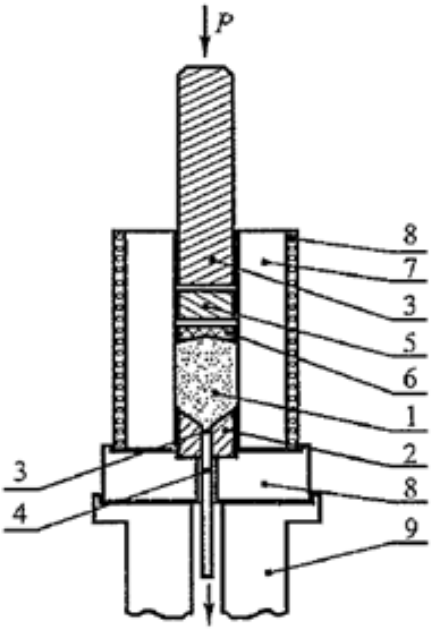
Одна из модификаций метода Бриджмена, а именно кристаллизация в узких щелях, серийно применяется при изготовлении термоэлектрического материала компанией «Кристалл». В данном методе расплав ТЭМ заливают между двумя узкими пластинами из графита, вдоль которых создают градиент температуры. Метод хорош тем, что дает возможность использовать одновременно большое количество щелевых прослоек между графитовыми пластинами и тем самым получать большое количество очень тонких пластин ТЭМ. Метод очень производителен и прост. Недостатком его является значительное количество брака, так как кристаллизация происходит неуправляемо. Однако это компенсируется легкостью повторного использования материала в процессах кристаллизации. Данным методом получен ТЭМ p-типа с $Z=3{,}2\cdot10^{-3}\,K^{-1}$ и n-типа с $Z=3\cdot10^{-3}\,K^{-1}$ [59-61].

Среди методов порошковой металлургии наиболее распространены горячее прессование, экструзия и искровое плазменное спекание.

Метод горячего прессования хорошо зарекомендовал себя в производстве ветвей для генераторных целей, в то время как для модулей охлаждения он не получил распространения. К сожалению, применению прессованных материалов в охлаждающих модулях препятствует низкая термоэлектрическая эффективность n-типа (на 15–20% ниже, чем у зонноплавленных материалов) [30]. Дело в том, что при горячем прессовании не удается получить более или менее четкую текстуру деформации. Это не имеет большого значения в случае ТЭМ p-типа, где величина Z слабо зависит от ориентировки зерен, но крайне важно для n-типа, поскольку в этом случае часть зерен оказывается ориентированной в направлении с низкой термоэлектрической эффективностью. Так еще в 1966 году А.Н. Воронин в [62] получил в мелкозернистом прессованном $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ при 300 К за счет рассеяния фононов по границам зерен термоэлектрическую эффективность $Z=3\cdot10^{-3}$ K^{-1}.

Наиболее эффективным методом получения низкотемпературных термоэлектрических материалов является горячая экструзия. В настоящее время экструдированные материалы лишь незначительно уступают по термоэлектрической добротности кристаллизованным материалам ($Z_P \approx 3.2 \cdot 10^3 K^{-1}$, $Z_N \approx 2.8 \cdot 10^3 K^{-1}$) [45–47]. Это достигается за счет формирования «волокнистой» структуры с вытянутыми вдоль направления пластического течения зернами, а также с высокой степенью текстуры деформации, что выгодно отличает этот метод от горячего прессования. В результате области со слабыми связями локализуются в небольших зернах, и механическая прочность материала значительно возрастает.

Наиболее простой формой экструзии (рисунок 1.12) является продавливание цилиндрической заготовки через коническую матрицу с круглым калибрующим отверстием и цилиндрическим каналом под давлением, создаваемым штоком через прокладку, в то время как пресс-форма с заготовкой разогревается нагревателем [63].



1 – цилиндрическая заготовка; 2 – коническая матрица; 3 – калибрующее отверстие;4 - цилиндрический канал; 5 – шток; 6 – прокладка; 7 – пресс-форма; 8 – нагреватель

Рисунок 1.12 – Схема экструзии термоэлектрических материалов [63]

Данный метод получения применительно к термоэлектрическим материалам начал активно исследоваться с середины 1970-х годов, когда С. С. Горелик и А.Н. Дубровина выпустили свои работы, посвященные формированию структуры и процессам термической обработки экструдированных твердых растворов на основе теллурида висмута [64-66]. В описанных выше методах для получения экструдированных материалов применялся метода синтеза со сплавлением исходных компонентов в кварцевых ампулах в вакууме или инертной среде. В Монреальском политехническом институте была разработана технология, сочетающая механохимический твердофазный синтез с последующей горячей экструзией субмикронных порошков. В итоге авторами были получены экструдированные материалы p-типа с ZT~1,05 при температуре ~100 ºС и n-типа с ZT=0,9 при 120 ºС [67-70].

Промежуточное положение между методами горячей экструзии и горячего прессования занимает метод горячей ковки (hot forging) [71-72]. Если при горячем прессовании размеры прессуемой заготовки близки к размерам пресс-формы, то при горячей ковке как минимум две боковые поверхности заготовки свободны, заготовка сплющивается и течет вплоть до стенок пресс-формы и допрессовывается в течение некоторого времени. Благодаря процессу пластического течения ориентация зерен при этом оказывается лучше, чем в методе прессования, но хуже, чем в методе горячей экструзии. Это приводит к тому, что термоэлектрическая эффективность получаемых образцов приближается к значениям экструдированных.

Еще одной разновидностью метода горячего прессования является равноканальное угловое прессование, при котором происходит течение материала при повышенной температуре через наклонный канал под углом 90 º (рисунок 1.13) [73,74].

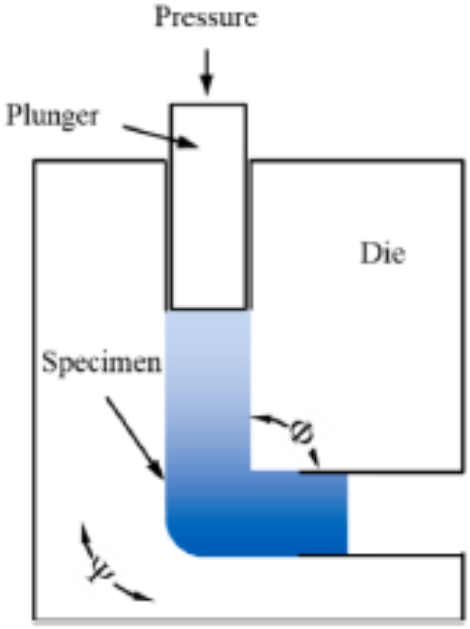


Рисунок 1.13 – Схема равноканального углового прессования [73]

Получаемый таким способом термоэлектрический материал может достигать термоэлектрической эффективности ZT=0,8 для материалов $Bi_2Te_xSe_{3-x}$ n-типа проводимости [73] и ZT=0,95 для материала $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$[74]. В работах [75,76] предложена схема равноканального углового прессования с двумя каналами. Показано, что при таком способе пластической деформации происходит сильное измельчение зерна, приводящее к улучшению механических характеристик с сохранением высоких термоэлектрических свойств ($Z_P \approx 3.3 \cdot 10^3 K^{-1}$, $Z_N \approx 2.8 \cdot 10^3 K^{-1}$) за счет получения структуры с благоприятной ориентацией зерен.

Начиная с 2000-х годов большую популярность получил метод искрового плазменного спекания (ИПС). Он заключается в спекании образцов под давлением при воздействии униполярного импульсного тока, пропускаемого через образец, пуансоны и матрицу пресс-формы. Схема технологического процесса ИПС представлена на рисунке 1.14.

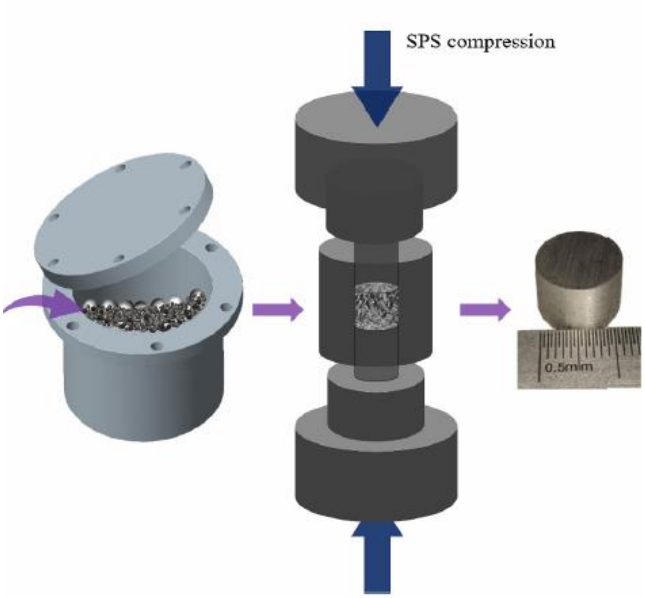


Рисунок 1.14 – Схема технологического процесса ИПС [77]

Основным отличием данного способа от горячего прессования является то, что нагрев пресс-заготовки происходит за счет Джоулева тепла при протекании тока через образец. Использование этого способа для консолидирования нанодисперсных порошков позволяет сохранить в объемном материале мелкодисперсную структуру, что положительно сказывается на значении термоэлектрической эффективности. Однако положительные результаты, в основном, были достигнуты на термоэлектрических материалах $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ p-типа проводимости ($ZT \approx 1{,}1–1{,}3$) [77-81].

Учитывая вышеизложенное, улучшение показателя текстуры является основным направлением исследований в повышении термоэлектрической эффективности твердых растворов $Bi_2Te_xSe_{3-x}$ n-типа, получаемых методами порошковой металлургии.

1.4 Способы повышения термоэлектрической эффективности

В настоящее время в литературе установилась точка зрения, что увеличение термоэлектрической эффективности в объемных термоэлектрических материалах в основном связано с уменьшением решёточной теплопроводности в результате возрастания рассеяния фононов на границах нанозерен и структурных дефектах внутри зёрен [82,83].

В работах [84,85] был проведен теоретический анализ влияния рассеяния фононов на решеточную теплопроводность в наноструктурированном объемном материале на основе $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, результаты которого удовлетворительно согласуются с экспериментальной зависимостью теплопроводности от размера зёрен. На рисунке 1.15 представлена полученная

расчётным путем зависимость относительного изменения решеточной теплопроводности k_p от размеров нанозерен ($k_p s$ – решеточная теплопроводность в отсутствие рассеяния на границах).

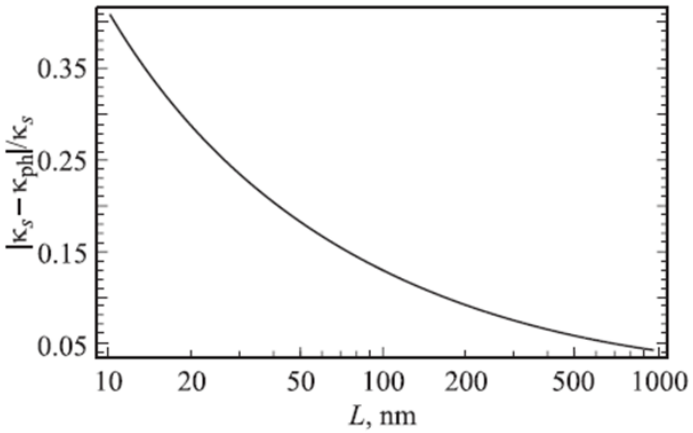


Рисунок 1.15 – Зависимость относительного изменения решеточной теплопроводности наноструктурированного материала $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ за счет рассеяния на границах от размера наночастиц L [84]

Для реализации этого механизма увеличения добротности в объемном наноструктурированном материале необходимы малые размеры нанозерен ~ 10 – 20 нм. Само по себе получение наноразмерных порошков не представляется задачей особой сложности. Для этого обычно используют высокоэнергетические планетарно-шаровые мельницы, в которых можно получать нанопорошки требуемых размеров.

Однако сохранение наноструктурного состояния в компактных образцах представляет собой серьёзную проблему, связанную с негативным влиянием рекристаллизации в процессе компактирования при высоких температурах, приводящих к укрупнению зерен. Использование метода искрового плазменного спекания позволяет уменьшить влияние этого процесса, в результате удалось достичь значения ZT=1,2 для материала p-типа [86,88] и ZT=0,8 для материала n-типа проводимости [87,89].

ИПС может использоваться для спекания дробленных, механо-активированных и спиннингованных термоэлектрических материалов. Именно комбинация методов спиннингования расплава и искрового плазменного спекания приобрела в последнее время большую популярность [90–92]. По данным [90], полученный объемный материал имеет при 300 К значение ZT=1,56. Однако эти результаты вызывают большое сомнение из-за неоднозначности проведения измерения, в частности не учёта анизотропии материала. В работах [93,94] описан процесс получения порошков методом быстрой закалки расплава на медном водоохлаждаемом диске, вращающемся с линейной скоростью более 40 м/с. Полученные частицы порошки в виде сферических частиц и чешуек подвергали дополнительному измельчению до среднего размера 50-100 мкм и компактировали методами

горячего прессования и экструзии, при этом значение термоэлектрической эффективности достигало значений ZT=1,2 для материала p-типа проводимости.

Еще одним способом снижения решеточной теплопроводности является использование нанокомпозитов.

Авторы [95] предлагали использовать механоактивационную обработку в планетарной шаровой мельнице твердых растворов на основе теллуридов висмута и сурьмы с добавлением размольного агента, и последующее спекание полученных порошков. В качестве размольного агента используют соединения слоистой структуры, выбранные из ряда: MoS_2, MoSe, WS_2, WSe, BN или графит. Компактирование полученного композита происходило с помощью методов порошковой металлургии. В результате в работе [95] с помощью разработанной технологии ZT материала удалось поднять до значений 1,1–1,2.

В отличие от описанного выше способа авторы статьи [96] из Монреальского Политехнического института использовали для компактирования композита метод горячей экструзии. В качестве вторичной фазы в матрицу на основе теллурида висмута вводились наночастицы дисульфида молибдена с помощью механоактивационной обработки. Это соединение входит в семейство дихалькогенидов переходных металлов, состоящих из слабо связанных слоев S-Mo-S. Каждая атомная плоскость Mo в MoS_2 зажата между двумя S-атомными плоскостями с сильной ковалентной связью между Mo и S. Взаимодействие сил Ван-дер-Ваальса между листами соседних атомов сульфида позволяет легко осуществлять межслоевое скольжение, что приводит к низкому коэффициенту трения в MoS_2, и делает его эффективной твердой смазкой. Авторы утверждают, что использование добавление частиц MoS_2 при помоле ТЭМ препятствует активному протеканию процессов рекристаллизации. В результате использования частиц MoS_2 эффект снижения теплопроводности в объемном материале достигает 15 % (рисунок 1.16).

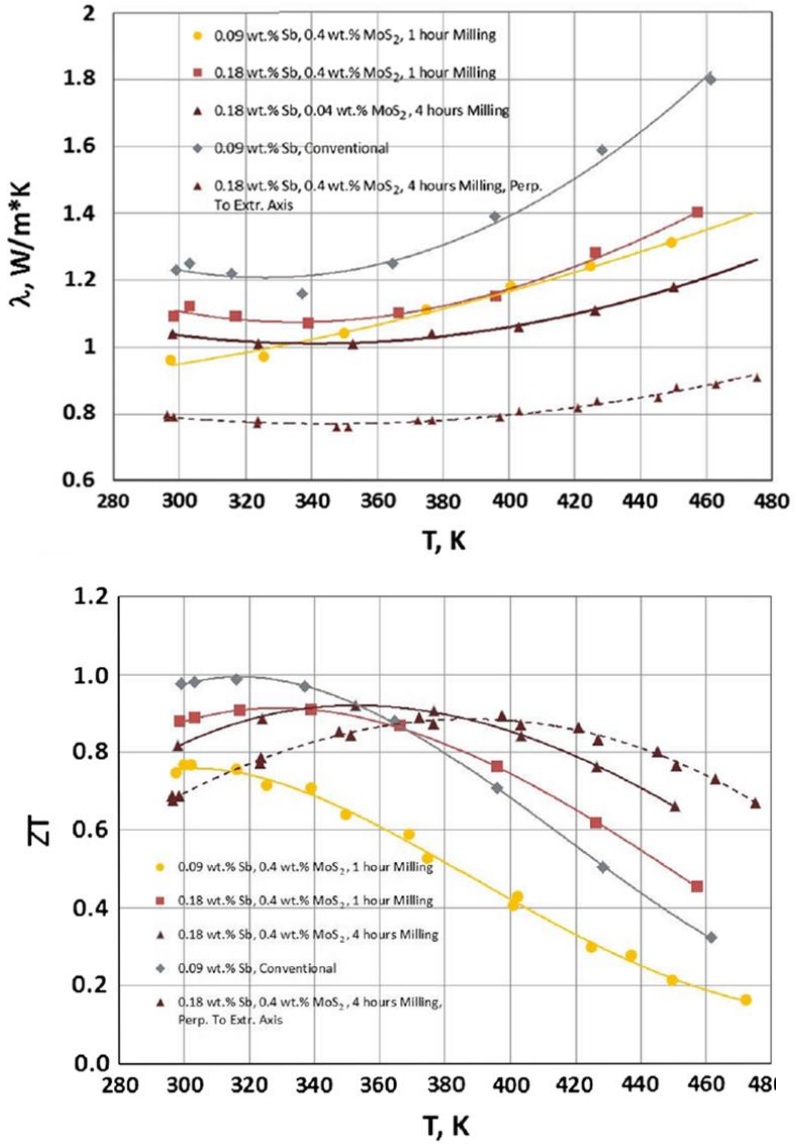


Рисунок 1.16 – Температурная зависимость теплопроводности и термоэлектрической эффективности [96]

Сотрудниками Физико-Технического института им. А.Ф. Иоффе в [97] предлагается получать нанокомпозитные термоэлектрики на основе $Bi_{0,45}Sb_{1,55}Te_{2,985}$ p-типа методом горячего прессования нанопорошков с добавлением микрочастиц SiO_2. Слитки твердого раствора с избытком висмута были изготовлены в компании «Криотерм» методом вертикального зонного выравнивания. Полученные слитки измельчались с помощью планетарно-шаровой мельницы с последующим компактированием методом горячего прессования по следующему режиму: T=653 K, P=500 МПа. Частицы SiO_2 представляли из себя микросферы диаметром 250 нм. На этих образцах получены значения ZT=1,0 (рисунок 1.17).

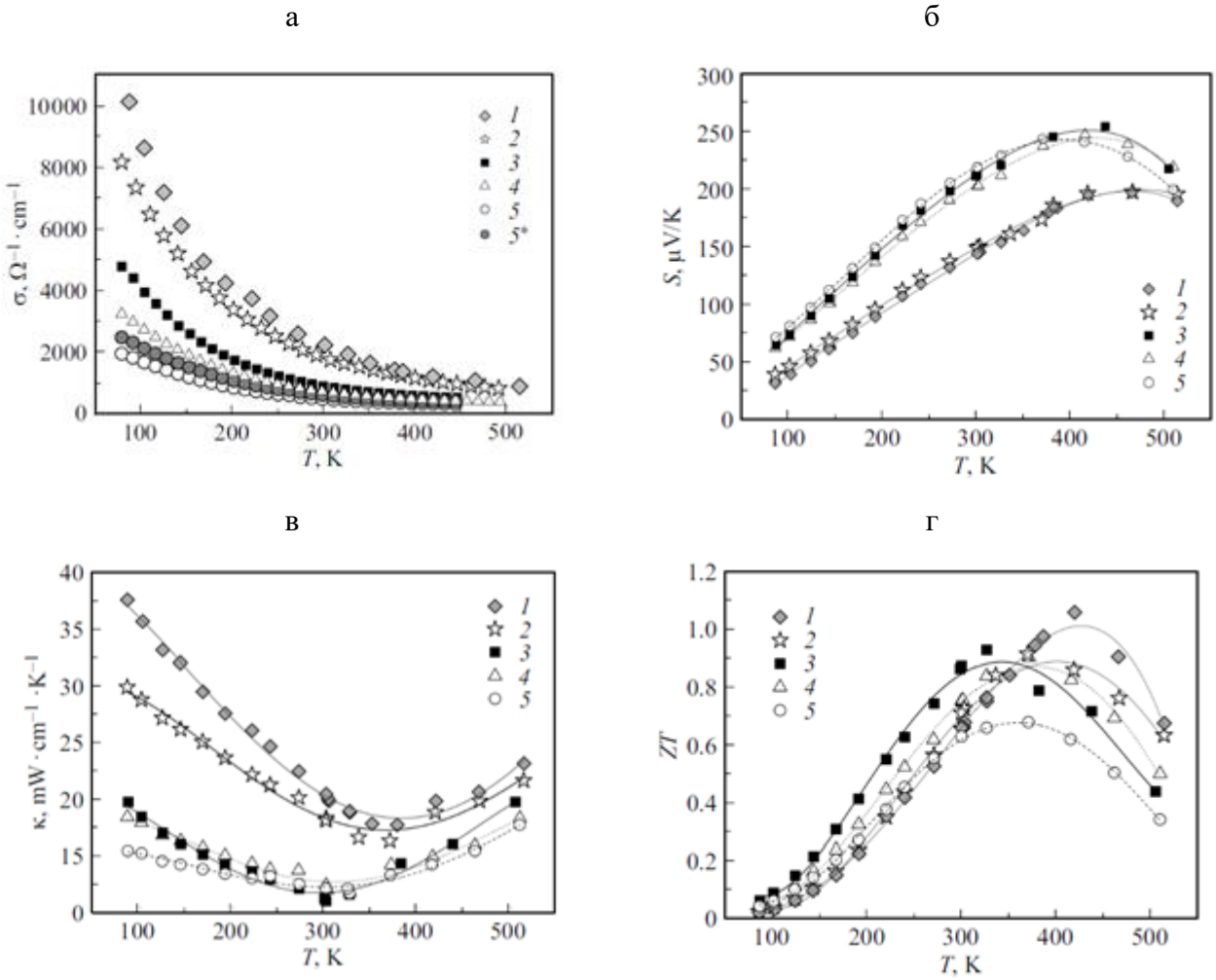
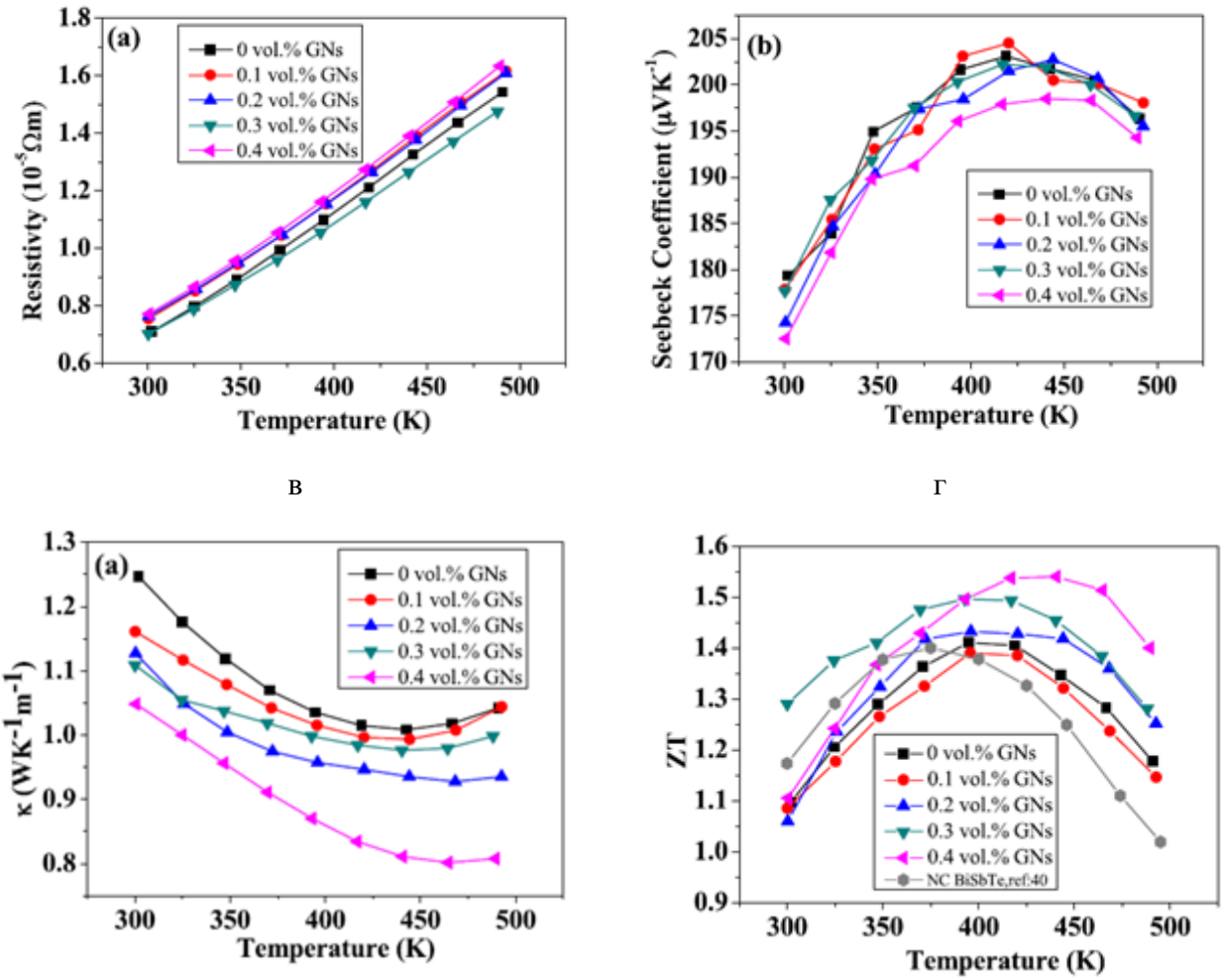


Рисунок 1.17 – Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента Зеебека (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической эффективности (г) [97]

За последние пять лет резко увеличилось количество публикаций, где в качестве наночастиц в матрицу термоэлектрического материала добавляют графен. В 2016 году авторы [98] из Китайского Института физики твердого тела предложили свой способ введения графена в матрицу ТЭМ. Синтез ТЭМ проводился методом прямого сплавления исходных компонентов в кварцевых ампулах. Полученный слиток измельчался в нанопорошок с помощью планетарно-шаровой мельницы (ПШМ). Отдельно от ТЭМ в стаканы ПШМ помещали 2 г графита и 300 мл ацетона и измельчали с помощью шаров из диоксида циркония при скорости вращения 180 об. /мин. в течение 10 часов. Далее полученная суспензия была подвергнута центрифугированию при скорости 4000 об./мин. в течение 5 минут для разрушения макроскопических агрегатов. В результате полученной обработки моно- и многослойные слои графена были гомогенно и стабильно суспендированы в ацетоновой среде. Далее в полученный раствор добавлялись порошки ТЭМ. С помощью нагрева и магнитного перемешивания в водяной бане были получены высушенные порошки ТЭМ/графен. Высушенные порошки нанокомпозита были скомпактированы методом горячего прессования в вакууме при температуре 350 ºС и давлении

600 МПа в течение 1 ч. Добавление 0,4 об.% композита в матрицу ТЭМ повысило добротность на 15 % (рисунок 1.18) по сравнению со стандартным материалом. Представленные результаты свидетельствуют о том, что включение графеновых слоев в термоэлектрический материал на основе теллурида висмута может быть эффективным путем повышения термоэлектрической эффективности.

а б



в г

Рисунок 1.18 – Температурные зависимости удельного сопротивления (а), коэффициента Зеебека (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической эффективности (г) [98]

Таким образом, можно констатировать, что на лабораторном уровне для материалов p-типа на основе Bi_2Te_3 достигнуто значение ZT=1,0-1,2 в максимуме температурной зависимости, для материалов n-типа ZT=0,8-1,0. Но нигде технология материала с таким уровнем термоэлектрической эффективности не вышла в промышленное производство.

1.5 Постановка задачи исследования

По результатам проведенного анализа литературных данных была установлена перспективность исследования термоэлектрических материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы. Исследование закономерностей формирования структуры и изучение ее влияния на термоэлектрические свойства позволит, в дальнейшем, получать термоэлектрический материал с повышенной термоэлектрической эффективностью. Для достижения указанной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Определить условия пластического течения термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, приводящие к созданию однородной структуры в объеме экструдированного стержня, с помощью математического моделирования.

2. Определить влияние пластической деформации, возврата и рекристаллизации на формирование структуры экструдированных твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$.

3. Определить условия искрового плазменного спекания, приводящие к возникновению мелкозернистой структуры, уменьшающей теплопроводность твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$.

4. Разработать метод получения низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, основанный на сочетании искрового плазменного спекания и горячей экструзии в едином технологическом процессе.

Глава 2. Методика получения и исследования материала

В данной главе описаны основные методики и подходы, использованные в ходе выполнения диссертационного исследования.

2.1 Методы получения ТЭМ

2.1.1 Горячая экструзия

Технологическая схема получения стержней ТЭМ методом горячей экструзии представлена на рисунке 2.1. Технологический процесс включает в себя достаточно много последовательных операций: синтез твердых растворов заданного состава, измельчение и рассеивание порошка, приготовление брикета методом холодного прессования порошка, отжиг брикета, собственно процесс горячей экструзии, отжиг экструдированных стержней и, наконец, измерение термоэлектрических параметров полученного материалах.



Рисунок 2.1 – Технологическая схема получения стержней ТЭМ методом горячей экструзии

В качестве исходного поликристаллического материала использовался материал, полученный синтезом с последующей закалкой расплава.

Технологическая схема получения синтезированного термоэлектрического материала $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ p-типа приведена на рисунке 2.2. Аналогично получали материал n-типа. Синтез твердого раствора $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ n-типа проводили по той же схеме за исключением того, что к

исходному сырью вместо сурьмы добавляли селен и лигатуру SbI_3. В качестве исходных компонентов при синтезе твердых растворов p-типа и n-типов использовали: теллур чистотой 99,999 % масс. висмут 99,999 % масс. сурьма 99,995% масс. селен 99,999% масс.

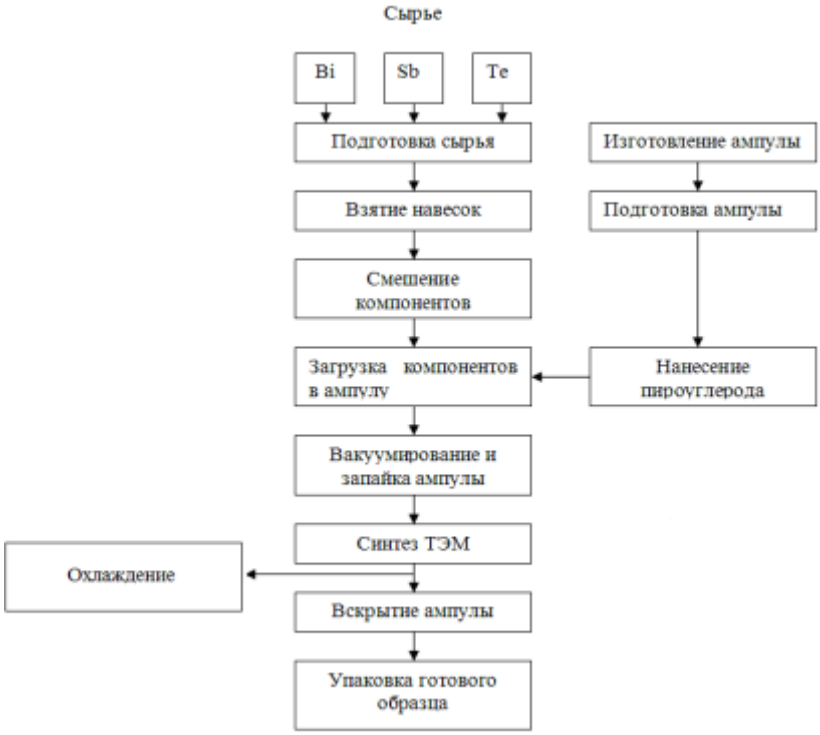


Рисунок 2.2 – Технологическая схема получения синтезированного тройного твердого раствора $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$

Взвешивание исходных компонентов осуществляли на аналитических весах с точностью ±0,01г. Взвешенные компоненты ссыпали в кварцевый тигель диаметром 152 мм и тщательно перемешивали. После смешения компонентов шихту через стеклянную воронку загружали в приготовленную для синтеза кварцевую ампулу внутренним диаметром ~10-15 мм, которая в свою очередь прошла соответствующую химико-термическую обработку (травление в царской водке, промывку в дистиллированной воде, сушку и прокалку при 1000÷1200 ^oC) с последующим нанесением защитного слоя пиролитического углерода на внутреннюю поверхность ампулы.

Ампулу с шихтой подсоединяли к вакуумному посту (рисунок 2.3), включали форвакуумный насос, медленно открывали вакуумную линию и откачивали ампулу до остаточного давления ~ 10^{-2}-10^{-3} мм рт. ст., затем перекрывали вакуумную линию, открывали газовую линию и наполняли ампулу аргоном до давления ~ 0,7-0,8 кгс/см^2 по мановакуумметру, после чего производили отпайку кварцевой ампулы, которую отправляли на процесс синтеза.

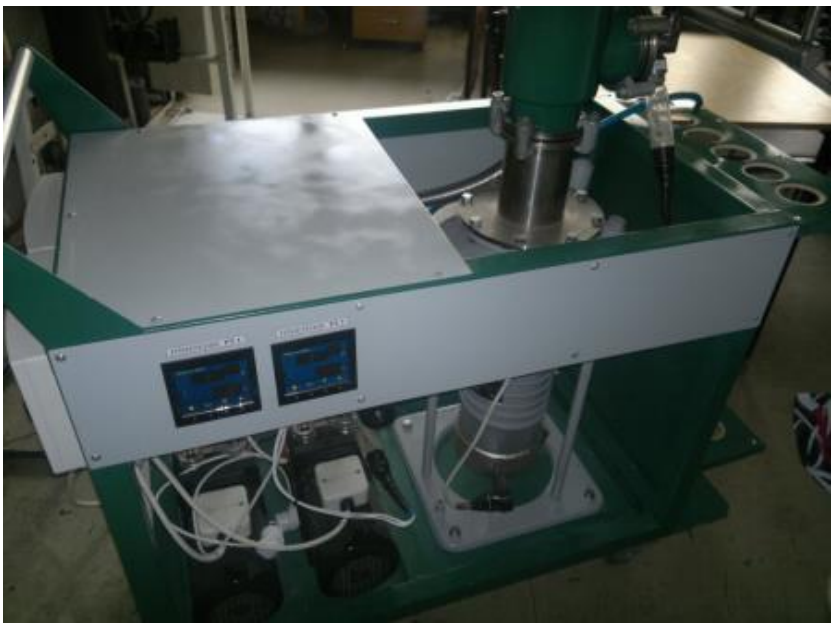


Рисунок 2.3 – Вакуумный пост

Установка синтеза была оборудована качающейся двухсекционной печью сопротивления (рисунок 2.4) для нагрева ампулы с загрузкой до температуры ~ 1100 °C. Каждая секция печи имела самостоятельное электропитание и систему стабилизации тока (или напряжения) с помощью ПИД-регуляторов типа ТРМ-10 фирмы ОВЕН (Россия), обеспечивающих поддержание температуры в каждой секции на уровне ±1 °C. Механизм плавного качания обеспечивал наклон печи с ампулами на ~ 10-15 °C относительно горизонтального положения с частотой 5-6 качаний/мин для эффективного перемешивания расплава. Предварительно снимали температурный профиль печи и устанавливали в ней плато с температурой 720 ± 1 °C на длине ~ 600 мм.



Рисунок 2.4 – Установка синтеза термоэлектрического материала

Синтез термоэлектрических материалов осуществляли прямым сплавлением взятых в формульном соотношении исходных компонентов для каждого состава (Bi, Sb, Se и Te) при температуре 720 ºС. Продолжительность синтеза составляла 2 часа. По окончании процесса ампулу с расплавом извлекали из печи. Средняя скорость охлаждения до температуры 100 °С составляла 200 °С/мин. После охлаждения ампулу вскрывали, извлекали синтезированный материал и отправляли его на измельчение до микропорошка с последующим его компактированием в объемный образец.

Измельчение синтезированного материала проводили в боксе Labstar фирмы Mbraun с помощью мельницы ножевого типа XS-10 (рисунок 2.5). В качестве инертной среды использовали аргон ОСЧ. Средний размер частиц после измельчения составлял <500 мкм.



Рисунок 2.5 – Вакуумный бокс Labstar фирмы Mbraun

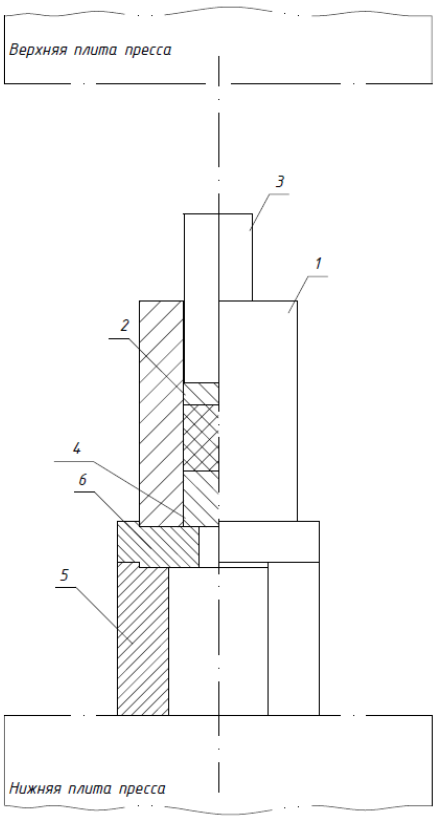
Для работы на прессе использовали оснастку из инструментальной стали ХВГ (процесс брикетирования при комнатной температуре) и 3Х2В8Ф (процесс экструзии). В её состав входят: контейнер для брикетирования (внутренний диаметр 85 мм), пресс-шайба (2 шт.), толкатель, нижняя и верхняя подставка (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Оснастка для брикетирования и экструзии

В контейнер (внутренним диаметром 85 мм) укладывали нижнюю пресс-шайбу и засыпали приготовленный порошок, а затем вставляли верхнюю пресс-шайбу и пуансон. Процесс брикетирования пресс-заготовок проводили на установке, на базе 250-тонного автоматизированного гидравлического пресса ИП-2500М авто.

Схема оснастки для получения брикетов на базе 250-тонного пресса показана на рисунке 2.7.



1 - контейнер для брикетирования; 2,4 - пресс-шайба; 3 - пуансон (толкатель);
5 - нижняя подставка; 6 - верхняя подставка

Рисунок 2.7 – Схема оснастки для брикетирования

Управление процессом нагружения производилось с помощью программы testIC PRESS. Интерфейс программы приведен на рисунке 2.8.

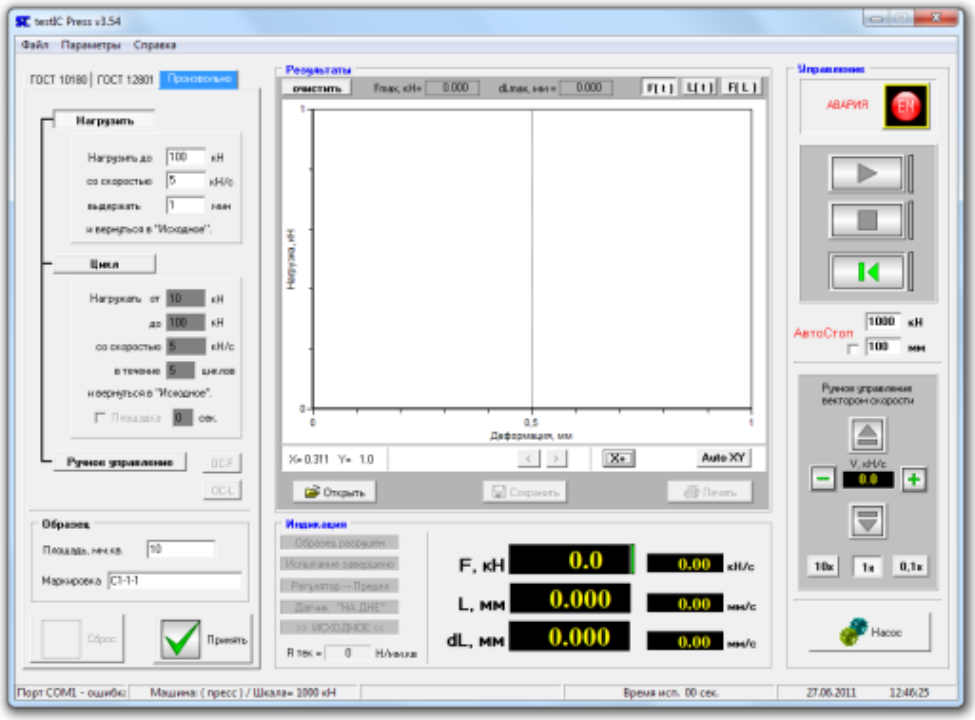


Рисунок 2.8 – Интерфейс программы управления прессом

В процессе брикетирования сначала включали движение нижней плиты пресса путём подачи масла из насосной станции в полость под плунжером и осуществляли предварительную подпрессовку порошка в контейнере с усилием ~ 5 т. После этого производили холодное прессование при комнатной температуре брикета диаметром 85 мм по режиму:

– нагрузка – 170 т;
– скорость нагружения 0,2 т/с;
– продолжительность прессования – 3 мин.

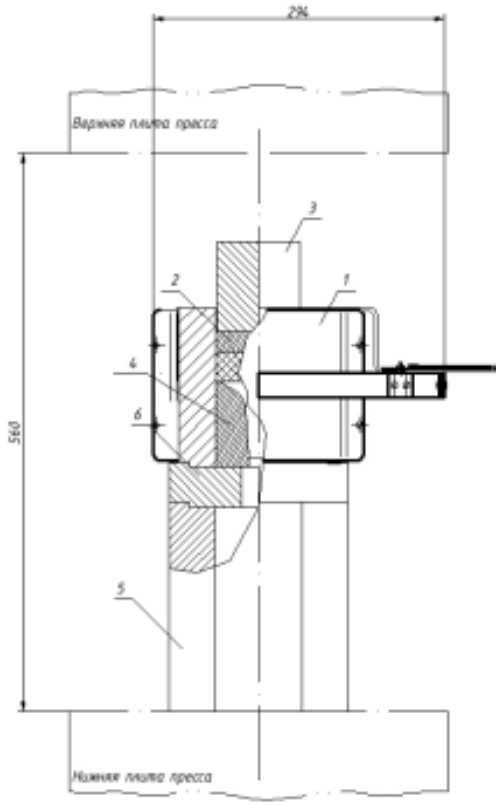
По окончании процесса брикет извлекали из контейнера. После выпрессовки брикет-заготовку отправляли на отжиг. Отжиг брикета проводили в кварцевой ампуле с квазигерметичным затвором, которую предварительно вакуумировали, наполняли аргоном до остаточного давления не более ~ $0{,}2 \cdot P_{атм}$, а затем помещали в горизонтальную печь сопротивления, имеющую плато с температурой 400 ºС. Продолжительность отжига брикетов составляла 24 часа.

Общий вид установки для получения экструдированных стержней термоэлектрического материала показан на рисунке 2.9.



Рисунок 2.9 – Установка для получения экструдированных стержней на базе 250-тонного пресса

Для работы на прессе используется технологическая оснастка, изготовленная из инструментальной стали 3Х2В8Ф. Схема оснастки для получения экструдированных стержней на базе 250-тонного пресса показана на рисунке 2.10.



1 – контейнер для экструзии; 2 – пресс-шайба; 3 – пуансон (толкатель);4 – фильера; 5 – нижняя подставка; 6 – верхняя подставка

Рисунок 2.10 – Схема оснастки экструдера для получения термоэлектрических материалов методом экструзии

Процесс экструзии заключается в продавливании материала брикета через калибрующее отверстие фильеры. Процесс нагрева проводили с помощью кольцевого керамического нагревателя.

Перед началом работы контейнер для экструзии разогревали до 110-130 °С и смазывали внутреннюю поверхность аквадагом (коллоидный раствор графита). После этого в контейнер вставляли фильеру, смазывали ее изнутри аквадагом и продолжали нагрев контейнера до 400-500 ºС. Затем в контейнер укладывали пресс-заготовку и вставляли верхнюю пресс-шайбу и пуансон и прогревали оснастку.

Управление процессом экструзии производилось с помощью программы testIC PRESS. Для управления температурным режимом получения стержня в процессе экструзии использовали систему автоматического управления, принципиальная электрическая схема которой представлена на рисунке 2.11.

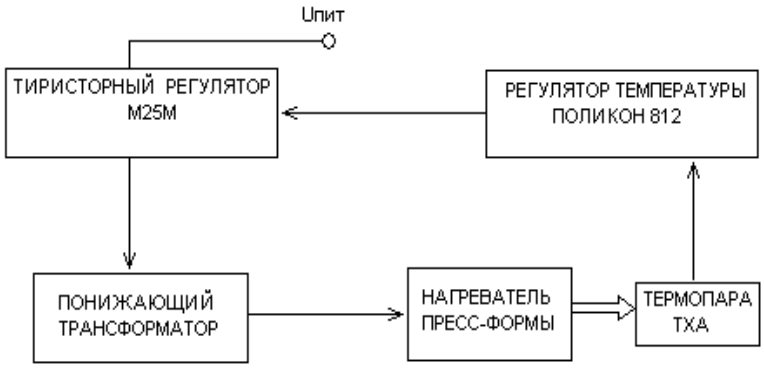


Рисунок 2.11 – Блок-схема системы автоматического управления температурным режимом процесса экструзии

Суть работы системы заключается в следующем. Сигнал с датчика температуры (кабельная термопара ТХА), размещенного в контейнере вблизи нагреваемого образца, подаётся на регулятор температуры ПОЛИКОН 812/4, представляющий собой современное микропроцессорное устройство, содержащее все необходимые пользователю опции: цифровую индикацию температуры с разрешением 0,1 ºС, ПИД-регулирование с возможностью автонастройки параметров регулятора, аналоговый выход для фазоимпульсного управления тиристорами. В свою очередь сигнал с выхода регулятора через дополнительный тумблер, обеспечивающий включение/отключение управления нагревом, подаётся на тиристорный модуль регулирования мощности М25, который выполнен в виде монолитного блока со встроенными силовыми оптотиристорами. Модуль регулирования мощности М25, силовой понижающий трансформатор и автомат питания образуют силовую часть разработанной

системы. С вторичной обмотки трансформатора ток нагрева подается на нагреватель, обеспечивающий необходимую температуру нагрева пресс-заготовки. Ток нагрева контролируется амперметром через трансформатор тока. Схема содержит также преобразователь напряжения, обеспечивающий питание регулятора мощности М25.

По достижению рабочей температуры процесса (~ 400-500 °С) включали пресс и начинали подавать на пуансон постоянно увеличивающуюся нагрузку, при этом визуально следили за выходом стержня из фильеры. Достигнув скорости деформации 0,1-0,5 мм/мин фиксировали нагрузку и продолжали процесс до того момента, пока материал брикета полностью не выдавится из контейнера через фильеру.

По окончании процесса экструзии стержень термоэлектрического материала отрезали от последней части материала, выдавленного из фильеры. После этого стержень разрезали на образцы длиной 5,5-6,0 см, которые отправляли на отжиг. Отжиг проводили в кварцевой ампуле с квазигерметичным затвором, которую предварительно вакуумировали, наполняли аргоном до остаточного давления не более ~ $0{,}2 \cdot P_{атм}$. Ампулы с разрезанными образцами стержней помещали в горизонтальную печь сопротивления, имеющую плато с температурой 400 ºС. Продолжительность отжига составляла 24 часа.

2.1.2 Искровое плазменное спекание

Процесс получения термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы методом искрового плазменного спекания содержал технологические операции, аналогичные операциям в процессе горячей экструзии: синтез ТЭМ заданного состава, измельчение синтезированного материала, брикетирование полученного порошка, спекание полученного компакта в установке искрового плазменного спекания. Синтез ТЭМ проводился аналогично схеме, описанной в разделе 2.1.1.

Измельчение синтезированного материала проходило в три стадии:

1. Предварительное дробление на щековой дробилке ЩД-6;
2. Измельчение на аналитической мельнице IKA-A11;
3. Измельчение материала в планетарно-шаровой мельнице РМ 400 МА в атмосфере аргона до наноразмерного порошка.

Все операции с мелкодисперсными порошками проводили в перчаточном боксе PlasLabs. Предварительно измельченный материал с размером частиц <2 мм помещали в стаканы мельницы объемом 500 мл (рисунок 2.12) вместе со стальными шарами диаметром 8 мм в пропорции по массе 8:1 таким образом, чтобы масса всех стаканов была одинаковой. Масса загрузки материала в 1 стакан составляла 50 г, масса шаров – 400 г. Загрузка материала в

стаканы проходила в перчаточном боксе в атмосфере азота, после чего стаканы закрывали крышкой с герметизирующим уплотнением. Стаканы размещали в держателях рабочей камеры мельницы. Измельчение проводили при следующем режиме: частота вращения диска – 400 об/мин, время измельчения – 60 минут.



Рисунок 2.12 – Планетарно-шаровая мельница Retsch PM 400 MA

Компактирование порошков методом искрового плазменного спекания проводили на установке SPS 511-S в АО «Гиредмет» (рисунок 2.13).

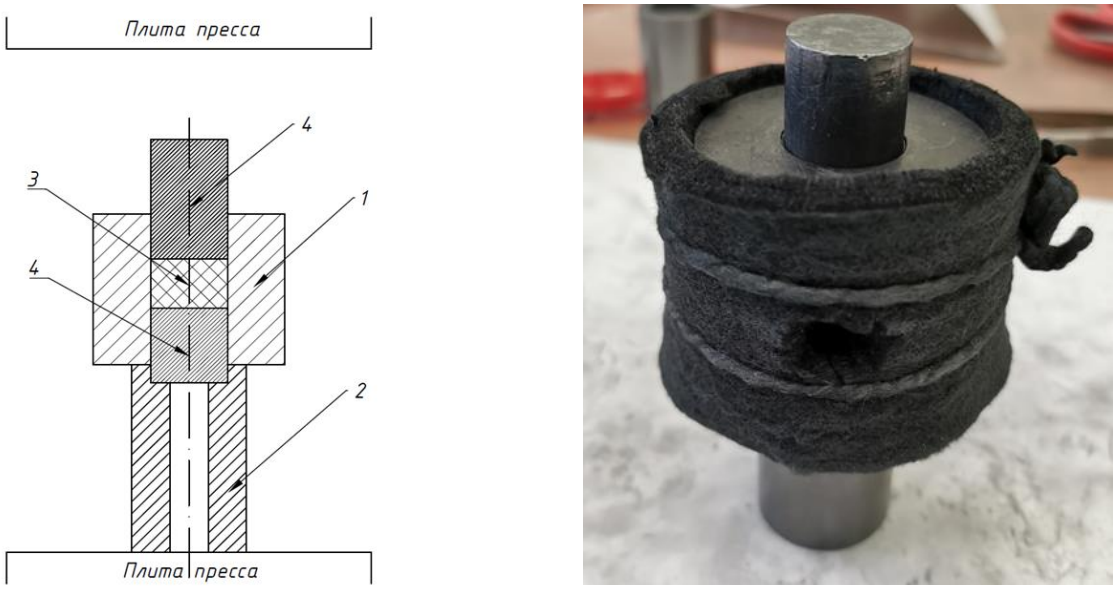


Рисунок 2.13 – Внешний вид установки SPS 511-S

Для получения экспериментальных образцов требуемой высоты для пресс-формы диаметром 20 мм готовилась навеска порошка массой 5 г для ТЭМ n-типа и 4,5 г для ТЭМ p-типа. Перед проведением процесса искрового плазменного спекания проводилась предварительная подпрессовка порошка для повышения плотности предварительного компакта. Для этой цели применялся ручной гидравлический пресс ПЛГ-20.

Затем последовательно собиралась графитовая оснастка для ИПС согласно схеме на рисунке 2.14.

а б



1 – контейнер; 2 – основание; 3 – пресс-заготовка; 4 – пуансон

Рисунок 2.14 – Схема сбора оснастки для ИПС(а) и графитовая оснастка в сборе (б)

Собранная оснастка помещалась между нижней и верхней стальными плитами пресса с последующим приложением давления 15-25 кН. После подпрессовки порошка ТЭМ оснастку размещали в установке ИПС. Нагрев вещества происходил путем пропускания импульсов электрического тока через пуансоны и через заготовку ТЭМ. Температура спекания контролировалась стандартной термопарой типа К с защитным эластичным кожухом (максимум 750 °С). Температура, атмосфера, усилие сжатия, скорость нагрева и охлаждения, время выдержки задавались оператором по следующему режиму:

- Температура процесса – 430-510 °С;
- Нагружение – 10-15 кН;
- Время нахождения на плато – 5 мин.

По окончанию рабочего цикла после полного остывания (температура ~ 22-40°С) и подачи аргона в камеру спекания графитовая пресс-форма извлекалась из камеры установки для

распрессовки. Далее на полученных образцах проводились исследования электрофизических и структурных свойств ТЭМ.

2.2 Методы исследования структуры

В качестве методов определения фазового и элементного составов были использованы рентгеновская дифрактометрия и энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Для проведения структурных исследований использовали сканирующую и просвечивающую электронную микроскопии.

2.2.1 Рентгеновская дифрактометрия

В работе метод рентгеновской дифрактометрии применяли для анализа фазового состава, определения параметров кристаллической решетки, размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), величины микродеформаций и анализа текстуры термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы.

Использование метода рентгеновской порошковой дифрактометрии для идентификации фазового состава основано на сравнении положений и интенсивностей пиков наблюдаемой дифракционной картины с известной картиной пиков от стандартного образца или вычислений. Для анализа фазового состава использовали базу данных PDF2. Измерения проводили на дифрактометре Bruker D8 в симметричной схеме съемки. Использовали характеристическое рентгеновской излучение с длиной волны Cu Kα: λ= 1.5418 Å.

Фазовый анализ проводили по стандартной методике, включающей в себя предварительный отбор фаз (предполагается, что элементный состав известен), построение теоретического спектра-дифрактограммы на основе данных о межплоскостных расстояниях и интенсивности дифракционных максимумов и проведение сравнения экспериментальных и теоретических дифрактограмм.

Низкотемпературные твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы p- и n-типа проводимости образуют ряд непрерывных твердых растворов между компонентами по способу замещения. Поэтому для таких твердых растворов можно воспользоваться правилом Вегарда, которое гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки сплава и концентрацией отдельных его элементов. Зная периоды решетки чистых компонентов, можно построить концентрационные зависимости периодов решетки для растворов, отвечающих псевдобинарным разрезам, и по параметрам решетки оценить состав твердого раствора. Параметры решетки *a* двухкомпонентных систем

теллурида висмута (Bi_2Te_3) и теллурида сурьмы (Sb_2Te_3) равны 0,4383(5) и 0,4264(5) нм соответственно. Для селенида висмута (Bi_2Se_3) параметр решетки *a* равен 0,4134(5) нм. Тогда для твердого раствора p-типа проводимости Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 концентрационные зависимости параметра решетки имеют вид:

$$a = 0{,}43835 \cdot (1 - 0{,}120x), \quad (2.1)$$

а для твердого раствора n-типа проводимости Bi_2Te_3-Bi_2Se_3 состав твердого раствора можно определить как:

$$a = 0{,}43835 \cdot (1 - 0{,}25x) \quad (2.2)$$

Для определения параметра решетки нужно измерить брэгговский угол θ и затем по формуле Вульфа-Брэгга найти межплоскостное расстояние. Периоды решетки легко рассчитать, если известна сингония и соответствующие индексы отражения. Относительную ошибку в определении межплоскостного расстояния находят из соотношения

$$\frac{\Delta d}{d} = -ctg(\theta_Б) \cdot \Delta\theta, \quad (2.3)$$

где $\Delta\theta$ - абсолютная ошибка в измерении $\theta_Б$.

Определение параметра решётки твердых растворов проводили с точностью не хуже 0,001%.

Размеры ОКР и величину микродеформаций определяли из анализа уширения дифракционных линий.

Могут быть три причины уширения дифракционных максимумов от кристаллических материалов: малые размеры ОКР, распределение микродеформаций в кристаллитах и инструментальное уширение. Для определения размеров ОКР использовали уравнение Шеррера:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta}, \quad (2.4)$$

где L – размеры ОКР;

β - ширина дифракционного максимума на половине высоты;

λ – длина волны рентгеновского излучения;

θ - угол дифракции.

Константа Шеррера *K* зависит от формы кристаллитов, поскольку в рентгеновской дифрактометрии измеряются средние величины по длине дифракционной колонки кристаллических плоскостей.

При хаотическом распределении дислокаций суперпозиция их полей смещений вызывает локальные изменения межплоскостных расстояний. Если все кристаллиты деформированы одинаково и изотропно, то дифракционные пики сдвигаются единообразно. Для вычисления влияния деформаций ε, которые изменяют межплоскостное расстояние от d до d(1+ε)

использовали уравнение Лауэ. При однородной деформации сдвигаются все дифракционные пики, при этом больший сдвиг наблюдается для дифракционных пиков большего порядка. В общем случае в образце существует некоторое распределение деформаций. Распределение деформаций вызывает уширение дифракционных пиков, которое больше для пиков больших порядков. Величину микродеформаций определяли по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4tg\theta}, \tag{2.5}$$

где β - ширина дифракционного максимума на половине высоты;

θ - угол дифракции.

При этом отношения ширины дифракционных максимумов разных порядков отражения будут пропорциональны отношению тангенсов их углов.

Сравнение относительной интенсивности дифракционных пиков для одной и той же фазы может дать информацию о предпочтительной ориентировке кристаллитов в поликристаллическом образце. Для одного и того же материала интенсивность каждого дифракционного максимума соответствует определенной ориентации зерен, а также пропорциональна количеству зерен с конкретной ориентацией. Наличие текстуры или анизотропного распределения ориентации зерен в твердых растворах на основе халькогенидов висмута или сурьмы может оказывать существенное влияние на термоэлектрические и механические свойства материала. Оценку текстуры проводили с помощью построения прямых и обратных полюсных фигур. Полюсные фигуры устанавливают соотношение между кристаллографическими элементами и внешними условными направлениями образца. Прямая полюсная фигура (ППФ) показывает распределение определенных плоскостей {hkl} во всем объеме поликристаллического образца и изображается на стандартной гномостереографической проекции. Под обратной полюсной фигурой (ОПФ) понимают стандартную проекцию, представляющую собой распределение ориентировки внешних осей образца относительно кристаллической решетки.

Оценить текстуру можно по дифрактограмме полученной при обычной симметричной схеме съемки 2θ-θ. Для каждой фазы проводят сравнение относительной интенсивности различных дифракционных максимумов наблюдаемых в анализируемом материале с соответствующими относительными интенсивностями для этого же эталонного материала без предпочтительной ориентации зерен. Более полное описание текстуры материалов можно получить с помощью построения ППФ для конкретных ориентаций зерен {hkl}, а затем использовать несколько полученных ППФ для построения ОПФ.

На рисунке 2.15 приведена схема эксперимента для оценки текстуры в образце с помощью ППФ.

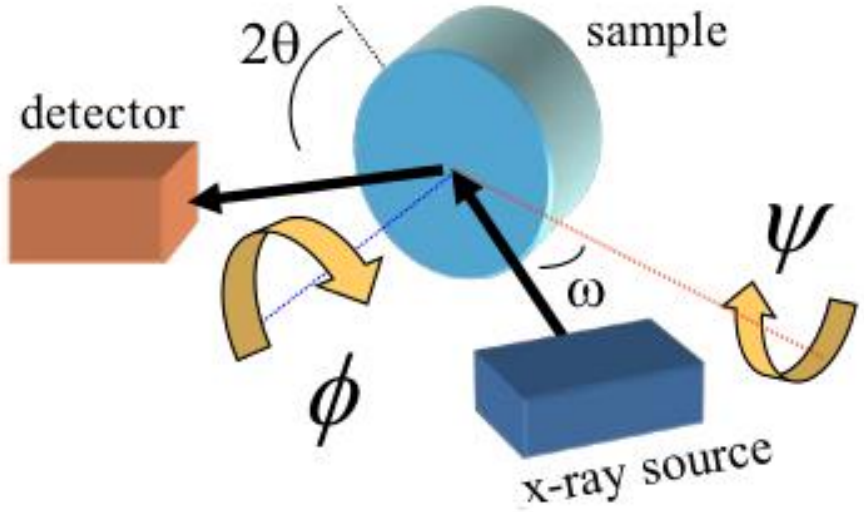


Рисунок 2.15 – Схема съемки для анализа текстуры

Исследуемый образец можно вращать вокруг нормали к его поверхности – N (угол вращения 360). Кроме того, его можно наклонять вокруг горизонтальной оси ψ. Начальное положение - ψ = 0, образец расположен вертикально в фокусирующем положении (фокусировка по Брэггу-Брентано). Ось падающего пучка составляет угол θ с поверхностью образца, находящейся на оси гониометра, а счетчик зафиксирован в положении 2θ для выбранных плоскостей. В этом положении интенсивность пропорциональна объему зерен, у которых полюса плоскости {hkl} перпендикулярны нормали N. Для того чтобы получить полюсную плотность тех же плоскостей в других направлениях, образец наклоняют на угол ψ и затем вращают образец вокруг нормали N по углу, изменяющемуся от 0 до 360. Интенсивность наносят на сетку Болдырева и строят линии одинаковой интенсивности и получают полную ППФ.

Одна полюсная фигура показывает распределение зерен для определенной ориентации зерен. Получение несколько полюсных фигур, показывающих другие ориентации, соответствующие основным направлениям в кристалле, могут быть использованы для получения более полной информации обо всей структуре материала. Результаты полюсных фигур, полученные из анализа различных ориентаций, комбинируются с помощью компьютерного алгоритма для получения ОПФ, что дает долю распределения ориентации зерен по всем направлениям в кристалле.

2.2.2 Сканирующая электронная микроскопия

Для исследования размеров структурных элементов, наблюдения пор и трещин в твердых растворах $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ использовали сканирующую электронную микроскопию. Для проведения исследования на объемных материалах, полученных экструзией, горячим прессованием или искровым плазменным спеканием, из образцов готовили сколы при комнатной температуре. Так как халькогениды на основе висмута или сурьмы легко скалываются по плоскостям спайности, морфология поверхности сколов отражает зеренную структуру материала. Исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-5910LV с аналитической системой INCA ENERGY для микрорентгеноспектрального микроанализа. Изображения частиц порошка или поверхности сколов получали во вторичных электронах при ускоряющем напряжении – 20 кВ. Изображения во вторичных электронах отображают свойства структуры поверхности, так как глубина выхода вторичных электронов составляет несколько нм. Для достижения наилучшего разрешения при съемке материала использовали рабочее расстояние (расстояние от образца до объективной линзы) не больше 10 мм с минимально возможным размером пучка.

Качественный и количественный элементный анализ выполняли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. Большим преимуществом данного метода является скорость получения данных благодаря тому, что производится одновременная регистрация и анализ рентгеновского излучения в широком диапазоне энергии. Метод энергодисперсионного анализа в сочетании с растровой электронной микроскопией позволяет определять элементный состав в объеме ~ 1 мкм^3 посредством регистрации характеристического рентгеновского излучения, возникающего вследствие взаимодействия пучка первичных электронов с поверхностью образца. Энергия фотонов, попадающих в детектор, преобразуется в электрический сигнал, который формирует спектр рентгеновского излучения, где каждому элементу соответствует строго определенный набор пиков, позволяющий идентифицировать элементный состав с проведением количественного анализа. Разрешение детектора рентгеновского излучения составляет 133 эВ, что позволяет надежно разрешить пики сурьмы и теллура в низкотемпературных термоэлектрических материалах.

2.2.3 Просвечивающая электронная микроскопия

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) использует свойства электронов, как частицы, так и волны для исследования структуры материала. Данный метод позволяет получить изображения, дифракционные картины, а также данные рентгеновской

энергодисперсионной спектроскопии с небольшой области образца. В основном контраст на ПЭМ-изображениях формируется упруго рассеянными электронами, и они же вносят большой вклад в интенсивность рефлексов на дифракционной картине. Дифракционная картина является основой формирования всех изображений в ПЭМ, а также всего кристаллографического анализа. По электронограмме можно определить вектор дифракции g и сопоставить с вектором обратной решетки h для определенных кристаллических плоскостей, найти индексы оси зоны кристалла, которая параллельна направлению падающего луча. Дифракционный контраст возникает при брэгговском рассеянии электронов. Данный контраст в ПЭМ является одной из форм амплитудного контраста, так же как контраст, возникающий из-за разной толщины образца или атомной массы элементов. Методика получения светлопольных или темнопольных изображений в дифракционном контрасте идентична. Для формирования дифракционно-контрастного изображения в режиме светлого поля диафрагмой объективной линзы выделяется прямо прошедший луч электронов, а для получения темнопольных изображений – дифрагированный луч. В дифракционном контрасте, области образца, которые участвуют в формировании дифрагированных лучей, выглядят темными на светлопольных изображениях и светлыми на темнопольных изображениях. Области с большей толщиной или содержащие элементы с большим атомным номером сильнее рассеивают электроны (суммарно) и поэтому так же проявляются как более темные на светлопольных изображениях и более яркие на темнопольных.

Фазовый контраст возникает, если в формировании изображения учувствует более одного луча. Фазовый контраст широко используют для получения изображений, которые непосредственно относятся к структурной периодичности кристаллического образца. Но фазово-контрастные эффекты возникают не только при формировании изображения с высоким разрешением. Фазовый контраст всегда присутствует в изображениях, в которых проявляются полосы Муара или контраст Френеля.

Исследование структуры твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ выполняли на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. В данном приборе в качестве источника электронов используется электронная пушка с катодом из LaB_6. Разрешение микроскопа по точкам составляет - 0,23 нм. При исследовании структуры термоэлектрических материалов использовали держатель, позволяющий наклонять образец в двух ортогональных направлениях, чтобы ориентировать разные плоскости кристалла параллельно электронному лучу. Светлопольные или темнопольные изображения получали при увеличениях в основном от 10000 до 30000, изображения высокого разрешения при увеличениях 400000–600000. Длина камеры в режиме дифракции составляла 30 см. Для

получения изображений высокого разрешения использовали диафрагмы конденсорной и объективной линз равные 50 и 40 мкм соответственно.

Приготовление образцов для просвечивающей электронной микроскопии проводили с помощью локального ионного травления фокусированным ионным пучком. Полный цикл подготовки ламеллы осуществляется внутри камеры сканирующего ионного микроскопа. Предварительно микроскоп выводится на стандартный режим работы колонны: напряжение экстрактора 7,2 кВ, ток эмиссии источника ионов 2,2 мкА. Исследуемый образец помещается в камеру микроскопа (вместе со специальной полусеткой для приготовления образцов на ПЭМ), после чего камера откачивается до остаточного давления 4×10^{-6} Торр, а ускоряющее напряжение пучка повышается до 30 кВ.

Далее выставляется механическая диафрагма, соответствующая току пучка 180 пкА, открывается бланкер и в режиме наблюдения выбирается место на поверхности образца, с которого будет приготовлена ламелла для исследования в ПЭМ (рисунок 2.16). Приготовление ламеллы включает следующие этапы:

Формирование ламеллы в массиве образца с помощью ионного травления:

1. Нанесение платинового слоя размером 30 мкм×2 мкм×2 мкм на выбранный участок с целью защиты поверхности образца при дальнейшем формировании ламеллы ионным пучком (ток пучка 180 пкА).

2. Предварительное формирование ламеллы. Вытравливание двух областей размером 30 мкм×8 мкм×7 мкм по бокам от платинового слоя (ток пучка 2700 пкА).

3. Полировка стенок вытравленных областей до толщины ламеллы около 1 мкм. В режиме построчного травления (ток пучка 1800 пкА).

4. Наклон столика на 45 градусов и формирование перевернутого П-образного паза с целью подготовки ламеллы к переносу (ток пучка 1800 пкА).

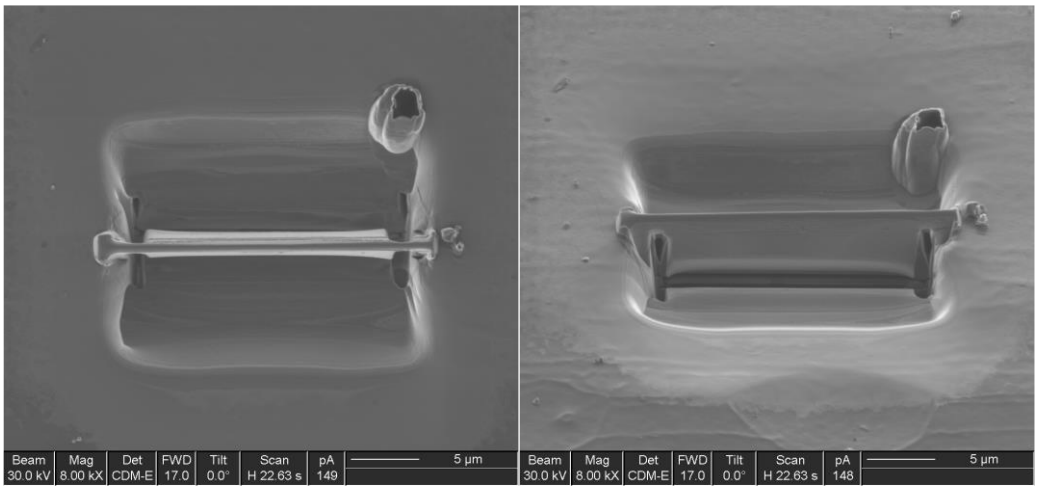


Рисунок 2.16 – Вырезанная ламелла в массиве образца

Перенос ламеллы на предметную полусетку (рисунок 2.17):

1. Подвод иглы микроманипулятора к стенке ламеллы (ток пучка 180 пкА).

2. Припаивание иглы микроманипулятора к ламелле с помощью нанесения платинового слоя толщиной 400 нм в месте касания острия иглы и ламеллы (ток пучка 180 пкА).

3. Стравливание перемычек, соединяющих ламеллу с массивом образца (ток пучка 1800 пкА), в результате чего образец остается свободно висеть на игле микроманипулятора.

4. Перенос образца на зубец специальной трехмиллиметровой полусетки ПЭМ. Образец прислоняется к зубцу полусетки и прикрепляется с помощью нанесения слоя платины толщиной 400-900 нм в месте касания.

5. Стравливание слоя платины, соединяющего манипулятор с ламеллой (ток пучка 1800 пкА). Отвод манипулятора, от образца, размещенного на полусетке.

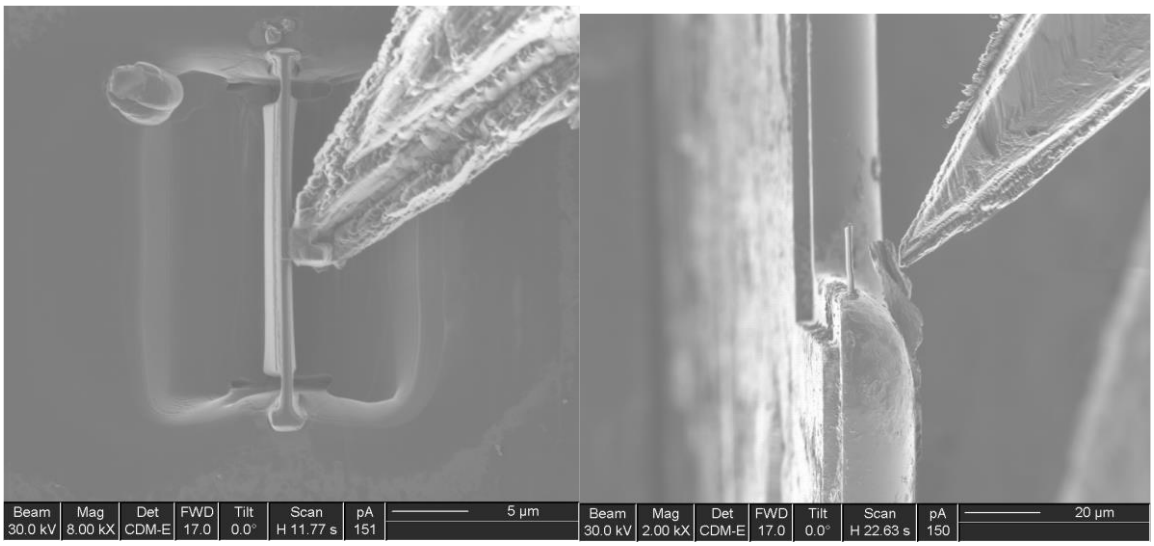


Рисунок 2.17 – Перенос ламеллы на полусетку ПЭМ

Обточка ламеллы до толщины прозрачной для электронного пучка (рисунок 2.18):

Утонение края ламеллы (10 мкм) в режиме построчного травления до толщины около 50 нм. Параметры области травления подбираются, исходя из особенностей материала, и корректируются во время процесса утонения с конечной целью получения искомой толщины. Ток пучка в начале процесса 180 пкА, далее уменьшается до 70 пкА. Контроль толщины образца производится по микроскопическому изображению.

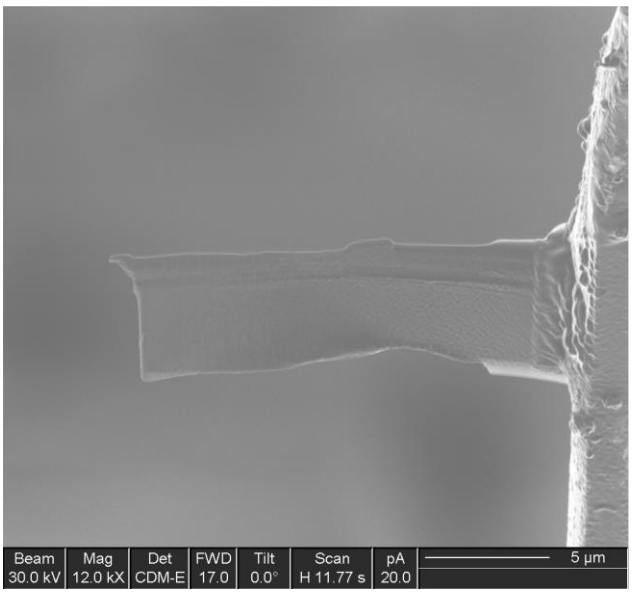


Рисунок 2.18 – Ламелла на полусетке ПЭМ после утонения

2.3 Методы исследования электрофизических свойств

Измерения транспортных свойств проводились на установке DX8080 (Рисунок 2.19), предназначенной для определения коэффициента Зеебека α, электропроводности σ, термоэлектрической эффективности Z и теплопроводности k термоэлектрических материалов на основе $(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3$ методом Хармана.



1 – блок управления, 2 – турбомолекулярный насос, 3 – вакуумный стол,
4 – кольцевая прокладка, 5 – блок управления

Рисунок 2.19 – Установка DX8080

Классический метод Хармана был разработан в 1960-х годах. Метод не предусматривает непосредственные измерения параметров α, σ и k для определения эффективности термоэлектрического материала, т.к. это сопряжено с большими погрешностями, в частности, при измерениях коэффициента теплопроводности k.

Установка DX8080 позволяет проводить измерения термоэлектрических свойства с помощью модифицированного метода Хармана.

Модификация данного метода заключается в измерении напряжения образца на переменном токе, представленном последовательностью прямоугольных импульсов. Из-за тепловой инерции составляющая U_α не будет изменять свою полярность, в отличие от омической составляющей напряжения U_R. В результате составляющие можно разделить.

В основном используется биполярный вариант метода, при котором производятся замеры на прямом и обратном постоянном токе. Необходимость этого заключается в устранении дисбаланса нулевого смещения и влияния термоЭДС. Таким образом, параметр эффективности, пропорциональный отношению величин U_α/U_R, находится через измерение напряжения на постоянном (прямом и обратном) токе и переменном токе:

$$Z \sim \frac{U_- + U_+}{2U_\sim}; \tag{2.6}$$

где знаками «+» и «-» обозначены полярности для прямого и обратного тока соответственно.

Расчетная формула для вычисления эффективности имеет следующий вид:

$$Z = \left(\frac{U_- + U_+}{2U_\sim} - 1\right) \times \frac{1}{T}; \tag{2.7}$$

где U_-, U_+ и $U_\sim$ - напряжение на постоянном отрицательном, положительном и переменном токе соответственно; T температура окружающей среды.

Следует отметить, что измерения Z методом Хармана производят в вакууме с использованием относительно небольших величин тока (единиц или десятков миллиампер).

Для проведения измерений образцы должны быть соответствующим образом подготовлены. Из шайб исследуемых материалов на электроэрозионном станке были вырезаны образцы размером 2,1×2,1×2,0 мм. На торцевые поверхности этих образцов гальваническим осаждением были нанесены слои Ni и Sn толщиной 3 мкм каждый.

К торцевым поверхностям припаиваются концентраторы, к каждому из которых припаиваются две медные проволоки ∅0,08мм длиной 40±2 мм и проволока константан (термостабильный сплав на основе Cu (около 59%) с добавкой Ni (39—41%) и Mn (1—2%)) ∅0,075мм длиной 40±2 мм (рисунок 2.20).

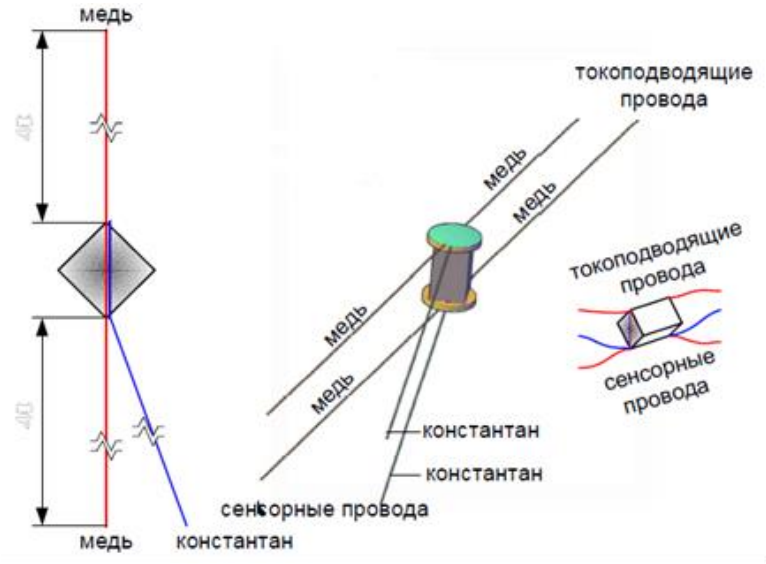


Рисунок 2.20 – Схема монтажа образцов термоэлектрических материалов

Для пайки образцов используется припой ПОС-61. Вид образца с концентраторами представлен на рисунке 2.21.

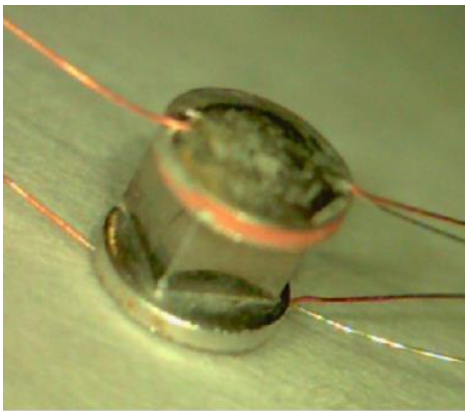


Рисунок 2.21 – Вид образца с концентраторами и припаянными проводами

Подготовленные к монтажу образцы монтируются на испытательный столик. После распайки образцы оказывались подвешенными за проволоки на испытательном столике вблизи термостабилизированного основания, но без контакта с ним (рисунок 2.22). Испытательный столик накрывался колпаком и производилась откачка вакуумного объема до 10^{-3} мм рт.ст.

Основание нагревалось до необходимой температуры, и производилась выдержка для того, чтобы температура образца сравнялась с температурой основания. Через образец пропускался сначала переменный, затем постоянный электрический ток силой 60 мА, и измерялись падение напряжения и температура холодной и горячей стороны образца. Установка позволяет производить измерения термоэлектрических свойств в диапазоне температур 240 К – 360 К.

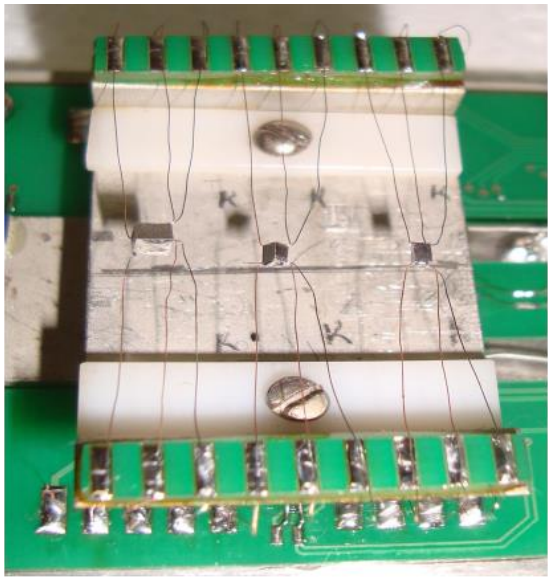


Рисунок 2.22 – Фотография образцов ТЭМ, размещенных на испытательном столике

Коэффициент Зеебека образца находится как:

$$\alpha = \frac{U_\alpha}{\Delta T}, \tag{2.8}$$

где U_α =U-U_R, U - падение напряжение на образце на постоянном токе I, U_R - падение напряжение на образце на переменном токе I, $\Delta T=T_2-T_1$, где T_1, T_2 –температура на торцах образца.

Удельная электропроводность σ ТЭ материалов оценивается по формуле:

$$\sigma = \frac{L}{R \cdot S} = \frac{L \cdot I}{U_R S}, \tag{2.9}$$

где L – длина образца;

S – площадь поперечного сечения.

Термоэлектрическая эффективность рассчитывается как:

$$Z = \frac{U_\alpha}{U_R \bar{T}} = \frac{U_\alpha \cdot 2}{U_R (T_1 + T_2)} \tag{2.10}$$

Величина удельной теплопроводности материала рассчитывается по трем измеренным величинам:

$$k = \frac{\alpha^2 \sigma}{Z} \tag{2.11}$$

Диапазоны значений определяемых параметров и погрешность измерения приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Погрешность измерения параметров ТЭМ в установке DX8080

Измеряемый параметр	Размерность	Диапазон	Погрешность, %
Коэффициент Зеебека	мкВ/К	100…300	3,5
Электропроводность	$Ом^{-1}см^{-1}$	300…2000	5
Термоэлектрическая эффективность	$10^{-3}\,К^{-1}$	0…4	7

2.4 Методы исследования механических свойств

Оценку механических свойств термоэлектрических материалов проводили с помощью определения предела механической прочности на одностороннее сжатие. Объектом испытаний были образцы размером 5×5×6 $мм^3$, вырезанные вдоль оси прессования. Для механических испытаний на одноосное сжатие использовали универсальную испытательную машину «Instron» модель 5982, работающую под управлением программы «Bluehill Materials Testing Software» (рисунок 2.23).



Рисунок 2.23 – Универсальная испытательная машина Instron 5982

Погрешность определения нагрузки на образец не превышала 0,4% от текущего значения, а погрешность измерения перемещения траверсы составляла ±0,001 мм. Испытания проводились со скоростью перемещения траверсы 0,05 мм/мин. Для нагрева образцов использовали разъемную навесную электропечь, температуру образца измеряли термопарой ХА.

Определение прочности на сжатии проводят в соответствии с ГОСТ 25.503–80. Расчет предела прочности при сжатии проводится по формуле:

$$\sigma_b = P/a \cdot b, \quad (2.12)$$

где P – разрушающая нагрузка;

a, b – ширина и толщина образца (принято a=b).

Критерием разрушения образца является падение нагрузки на 10% от текущего значения. За результат испытания принимается среднее арифметическое значение результатов пяти измерений пределов прочности.

Глава 3. Влияние параметров экструзии на структуру и термоэлектрические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы

Метод экструзии характеризуется рядом особенностей, которые могут отрицательно сказаться на электрофизических свойствах экструдированных ветвей. В экструдированном материале в связи с большой степенью деформации возникают процессы, которые могут привести к нестабильности свойств ветвей и ухудшению их характеристик.

Условия проведения процесса экструзии (форма фильеры, температура и скорость деформации, величина деформации, структура исходной заготовки) влияют на конечную структуру и свойства экструдированного материала. Одним из эффективных способов изучения влияния параметров пластического течения на характеристики термоэлектрического материала является математическое моделирование процесса экструзии в сочетании с экспериментальными исследованиями структурных и электрофизических свойств.

3.1 Результаты математического моделирования процесса горячей экструзии термоэлектрического материала $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ с различной геометрией фильеры

Математическое моделирования процесса горячей экструзии (ГЭ) позволяет определить такие характеристики процесса, которые не удается установить экспериментально: поле напряжений, деформаций и скоростей деформации не только на конечной стадии, но и их эволюцию в процессе выдавливания стержня. Появляется возможность сопоставления этих характеристик с развитием структуры и выявления стадий процесса, которые оказываются наиболее критичными в формировании структуры экструдированного стержня. Проведение виртуальных процессов экструзии при различных граничных условиях (особенно при различной конструкции фильеры для заданного диаметра стержня) позволяет существенно сократить объем работы, связанной с изготовлением дорогостоящей оснастки.

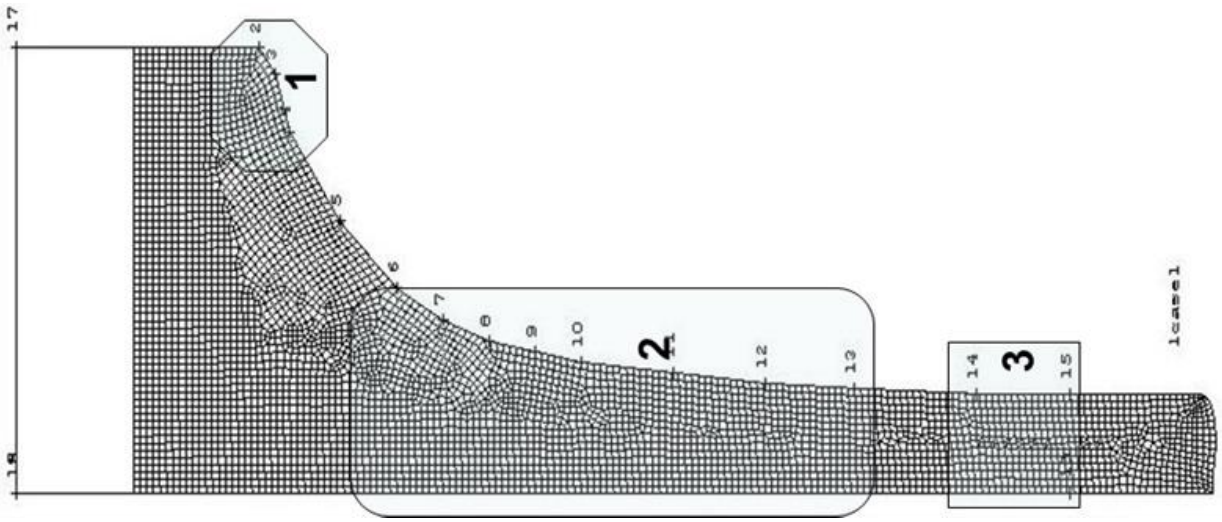
На основе совместного использования приближений упругопластического тела [99] рассмотрены основные особенности процесса горячей экструзии стержней термоэлектрического материала $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ [100-102].

Процесс экструзии проводили при температуре 420 °C. Скорость экструзии во всех расчетах составляла V=0,1 мм/с. В расчете варьировалось значение угла раскрытия фильеры θ (100 и 120 °) и выходного диаметра d (20 и 30 мм). Физико-механические параметры выбраны согласно работе [103]: E=40 ГПа - модуль Юнга, ν=0.3 - коэффициент Пуассона, σ_0=102 МПа - критическое напряжение перехода из упругого в пластическое состояние. Расчеты проводили без учета коэффициента трения образца и фильеры (f = 0,04), так как в рассматриваемом

процессе экструзии используется графитовая прокладка, обеспечивающая проскальзывание образца. Математическое моделирование проводили в конечно-элементном комплексе CRYSTMO/MARC, разработанном А.И. Простомолотовым [104].

Разработанная математическая модель позволила провести виртуальные процессы экструзии, в результате которых были выдавлены цилиндрические образцы диаметром 20 мм и 30 мм длиной 220 мм. В процессе расчета происходило изменение лагранжевой сетки и формы пресс-заготовки от времени на различных временных шагах во время процесса экструзии.

Для стадии начала выхода образца из фильеры (рисунок 3.1) показывает основные участки пресс-заготовки в процессе экструзии.



1 – высокое сжатие, 2 – формирование структуры, 3 – зона, где могут возникать продольные трещины

Рисунок 3.1 – Основные зоны напряженно-деформированного состояния образца

Первый вариант геометрии фильеры (θ = 120 °, d = 20 мм)

На рисунке 3.2 представлены изолинии скорости пластического течения V. Из распределений изолиний скорости пластического течения V видно, что в начале процесса (t = 60 сек) скорость у стенки фильеры больше (рисунок 3.2а). Это объясняется тем, что более существенный вклад дает боковое выдавливание материала к центру из зоны 1, где имеется наибольшее сжатие. Однако на стадии выхода образца из фильеры (t = 180 сек, рисунок 3.2б) радиальный профиль течения меняется так, что скорость течения в центре становится больше, чем вблизи стенки фильеры.

а б

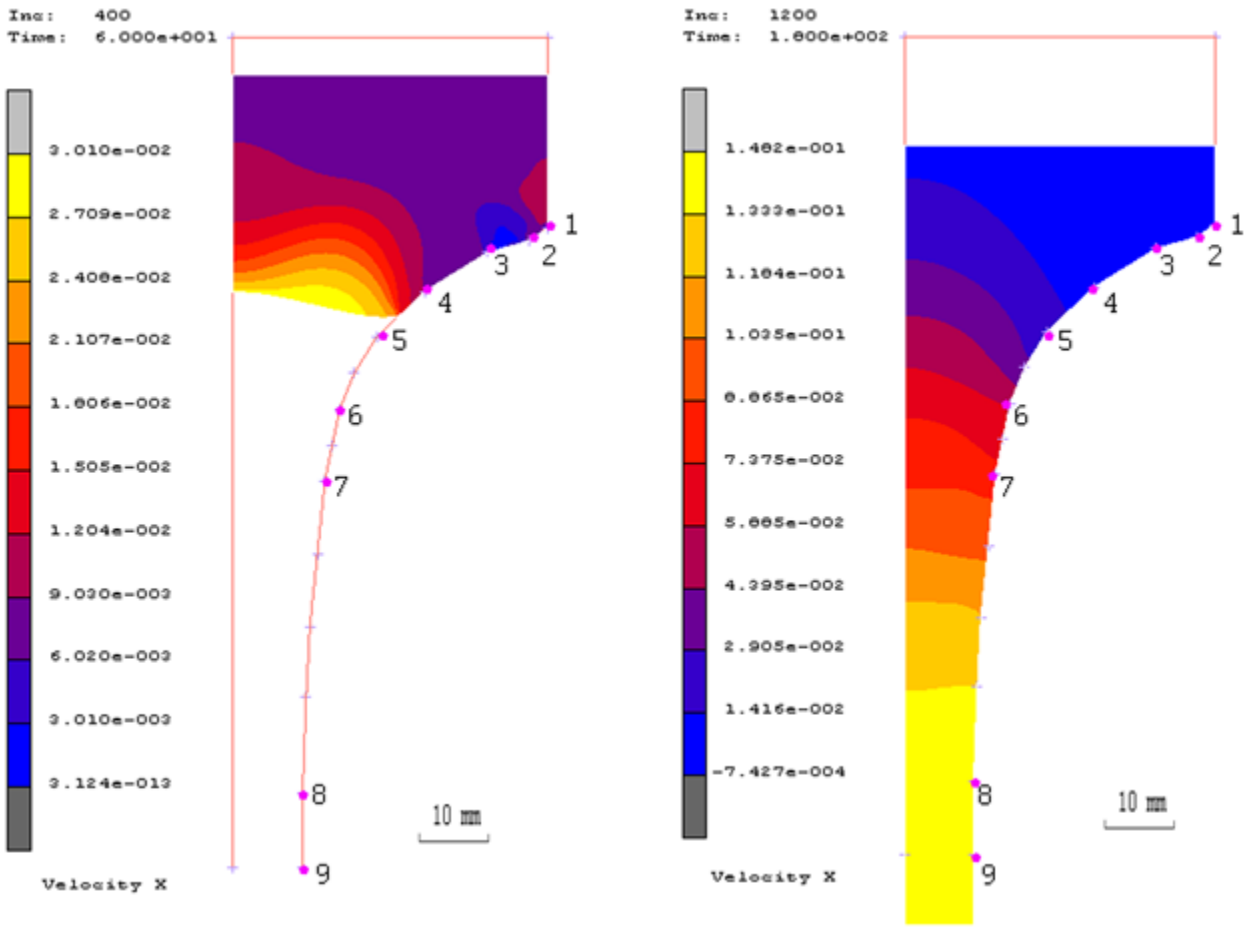
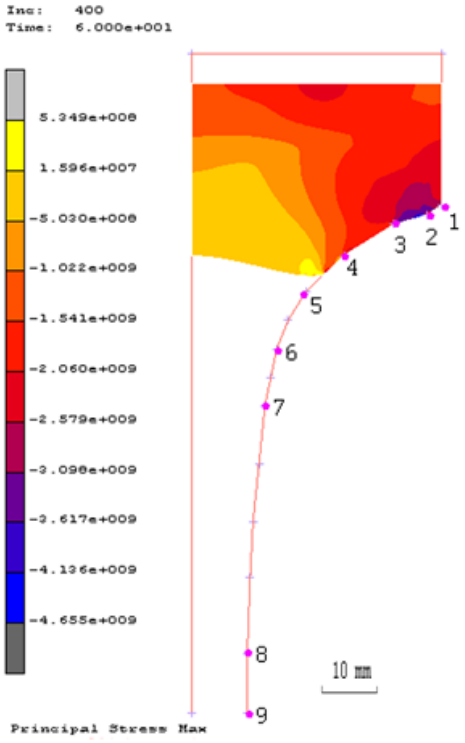


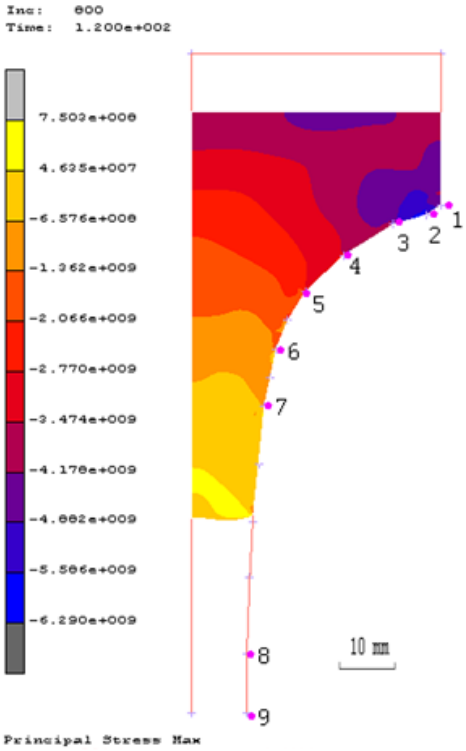
Рисунок 3.2 – Изолинии скорости пластического течения V (фильера θ = 120 °, d=20 мм): а - в начале процесса (t = 60 сек); б - при выходе образца из фильеры (t = 180 сек). Значения для цветных изополос соответствуют скорости массопереноса V×10 мм/с

Для анализа напряженно-деформированного состояния образца используются главные максимальные напряжения σ и суммарные максимальные деформации s, возникающие в образце во время экструзии. На рисунке 3.3 приведено распределение главных максимальных напряжений σ с начала движения верхнего пуансона пресса до окончания процесса ГЭ с интервалом времени 60 сек. На рисунке 3.4 приведено распределение главных суммарных максимальных деформаций s с начала движения верхнего пуансона пресса до окончания процесса ГЭ с интервалом времени 60 сек.

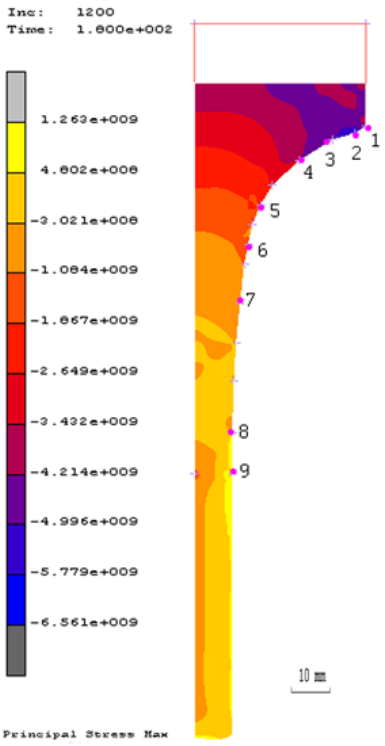
а



б



в



г

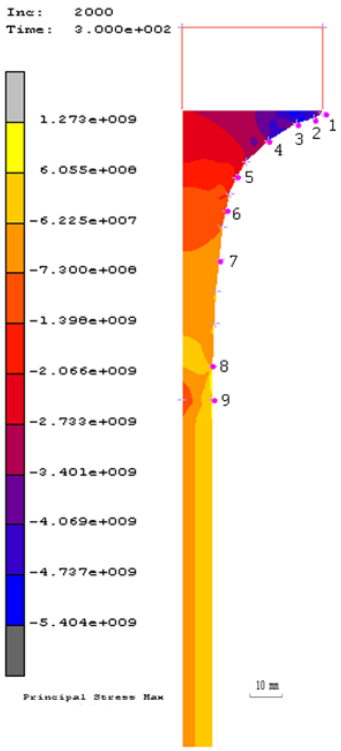
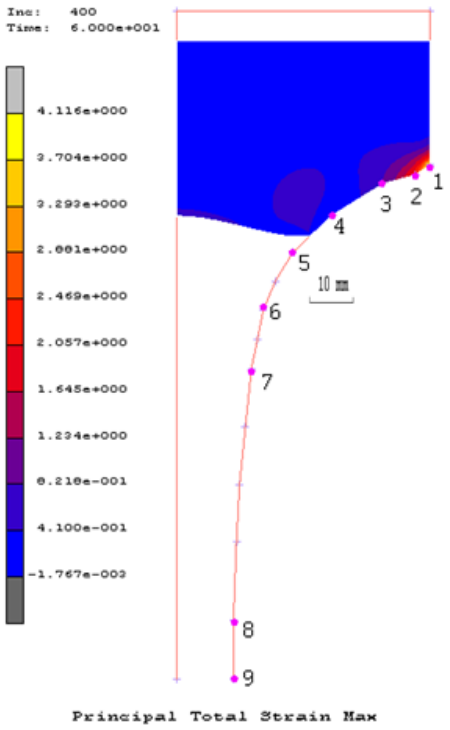
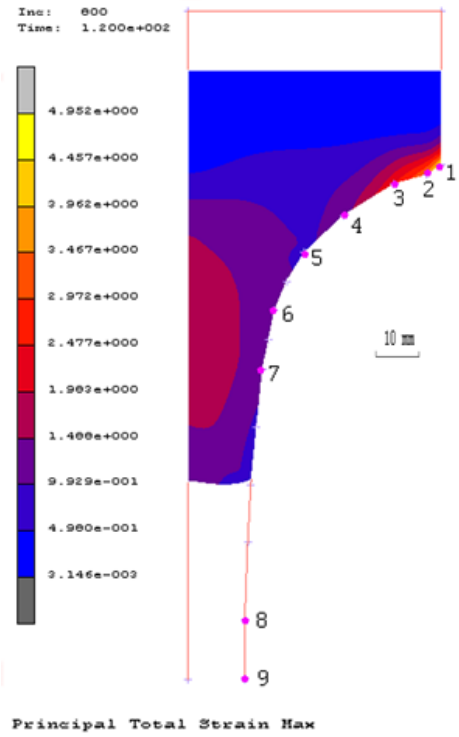


Рисунок 3.3 – Распределение главных максимальных напряжений σ в процессе ГЭ (фильера θ = 120 °, d=20 мм) для различного времени от начала процесса:
а) 60 с; б) 120 с; в) 180 с; г) 300 с

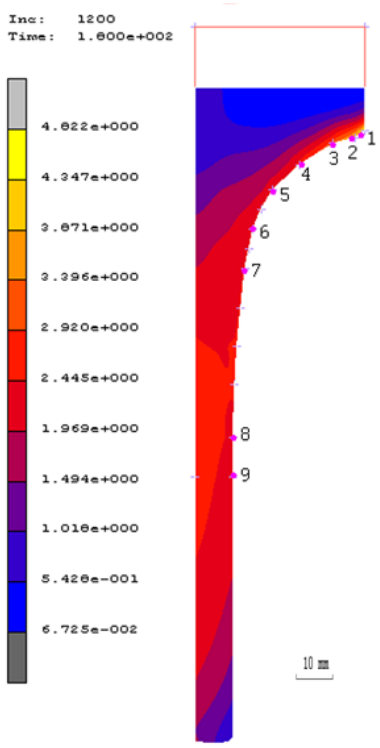
а



б



в



г

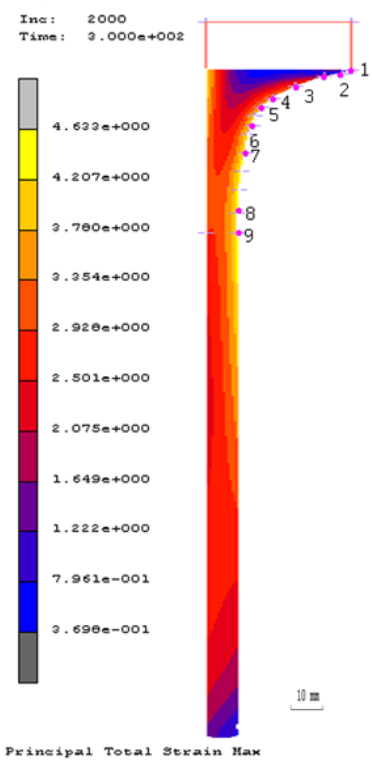


Рисунок 3.4 – Распределение главных суммарных максимальных деформаций s в процессе ГЭ (фильера θ = 120 °, d=20 мм) для различного времени от начала процесса: а) 60 с; б) 120 с; в) 180 с; г) 300 с

Из распределения напряжений в момент времени t=120 с, приведенных на рисунке 3.3б, видно, что в горловине фильеры от боковой метки 2 до метки 7 их значения отрицательные и

меняются от −620 до −67 МПа. Такое изменение значений соответствует снижению напряжения сжатия при удалении от траверсы пресса. Далее вниз от метки 7 их значения меняют знак, и соответствующее напряжение растяжения достигает ~75 МПа. Ниже метки 8—9 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее (в свободном образце) наблюдается радиальная неоднородность напряжения: от 130 МПа в случае растяжения (на стенке фильеры) до −70 МПа в случае сжатия (в центре образца). Такая радиальная неоднородность может быть причиной возникновения продольных трещин, когда эти значения превысят соответствующие критические значения. Эта же тенденция сохраняется и в последующие моменты времени. Максимальное значение деформации 4,5 достигается у стенок фильеры (метка 2, рисунок 3.4а, 3.4б). От метки 3 до метки 7 происходит снижение деформации до ε = 1,8. Ниже метки 8—9 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее в свободном образце заметно снижение деформации до 0,9. На этом участке наблюдается радиальная неоднородность деформации, соответствующая аналогичным изменениям напряженного состояния на этом участке образца. По мере продолжения процесса выдавливания (Рисунок 3.3г и 3.4г) значения напряжений и деформаций значительно уменьшаются, особенно в свободной части образца, и составляют 60 МПа и 2,5, соответственно [105].

Второй вариант геометрии фильеры (θ = 100 °, d = 20 мм)

Из распределений изолиний скорости пластического течения V, приведенным на рисунке 3.5, видно, что в начале процесса (t=60 сек) скорость массопереноса носит более однородный характер - возмущения скорости наблюдаются вблизи точки 3. Суммарное продавливание материала при одинаковом времени во втором варианте по сравнению с первым происходит на меньшую длину. Это связано с большим объёмом начального части фильеры при угле раствора фильеры θ=100 °. С дальнейшим продавливанием материала характер распределения скорости массопереноса по сечению и оси фильеры носит характер аналогичный варианту №1: в начале процесса скорость у стенки фильеры больше, на стадии выхода образца из фильеры скорость течения в центре становится больше, чем вблизи стенки фильеры. В ходе последующего процесса характер распределения скорости массопереноса не меняется. Максимальные скорости движения материала при экструзии при использовании второго варианта фильеры (θ=100 °) выше, чем в первом (θ=120 °).

а б

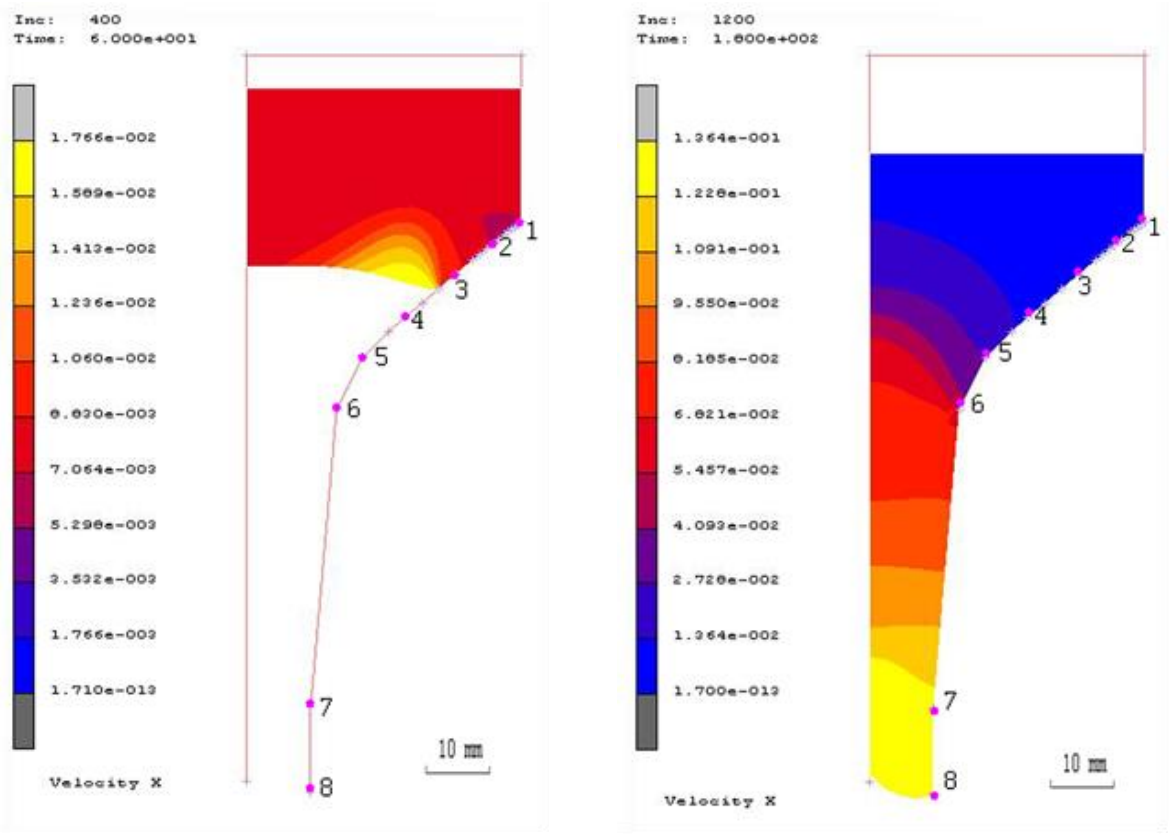
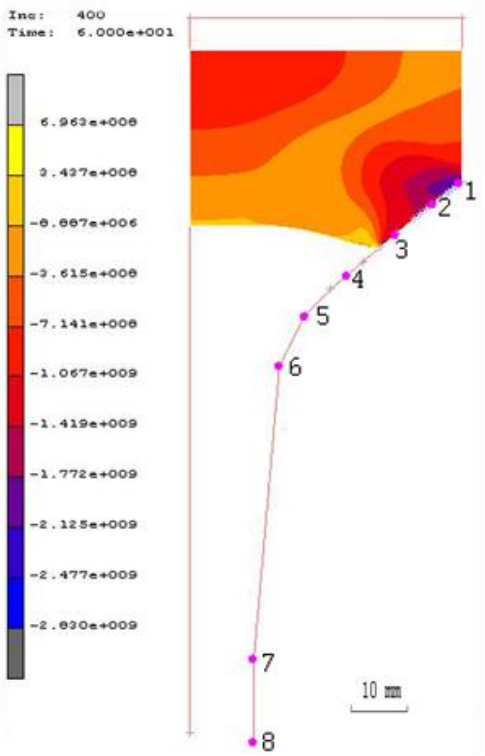


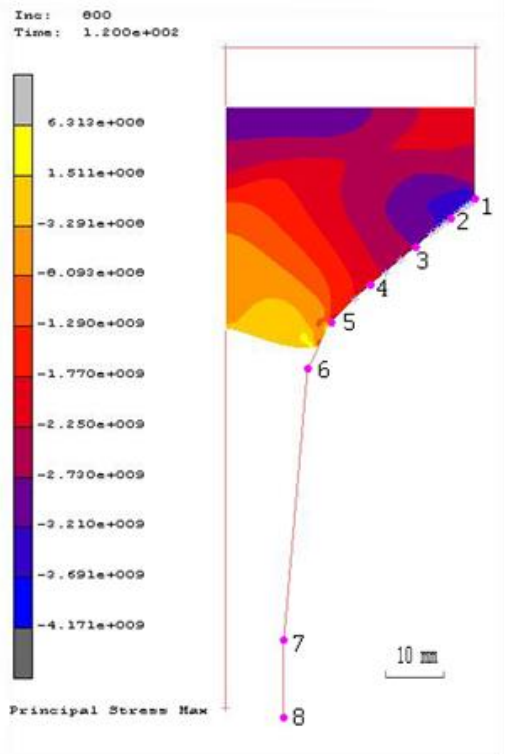
Рисунок 3.5 – Изолинии скорости пластического течения V (фильера θ = 100 °, d=20 мм): а - в начале процесса (t = 60 сек), б - при выходе образца из фильеры (t = 180 сек). Значения для цветных изополос соответствуют скорости массопереноса V×10 мм/с

На рисунке 3.6 и рисунке 3.7 приведено распределение главных максимальных напряжений σ и главных суммарных максимальных деформаций с начала движения верхнего пуансона пресса до окончания процесса ГЭ с интервалом времени 60 сек.

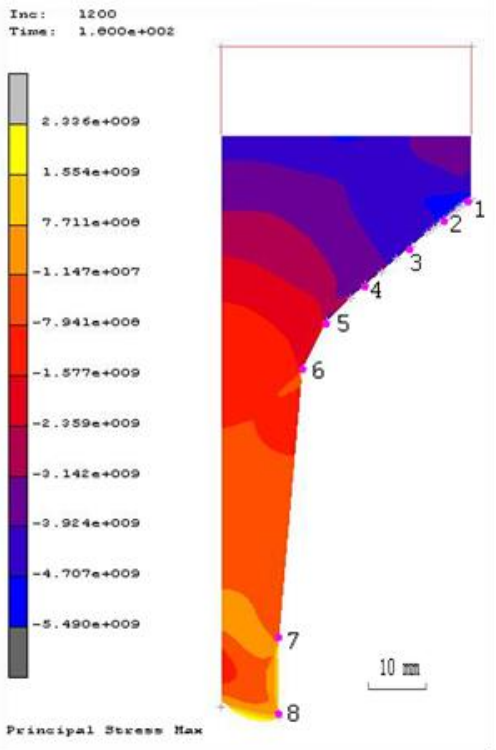
а



б



в



г

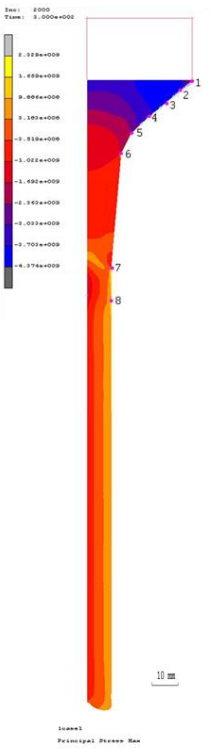
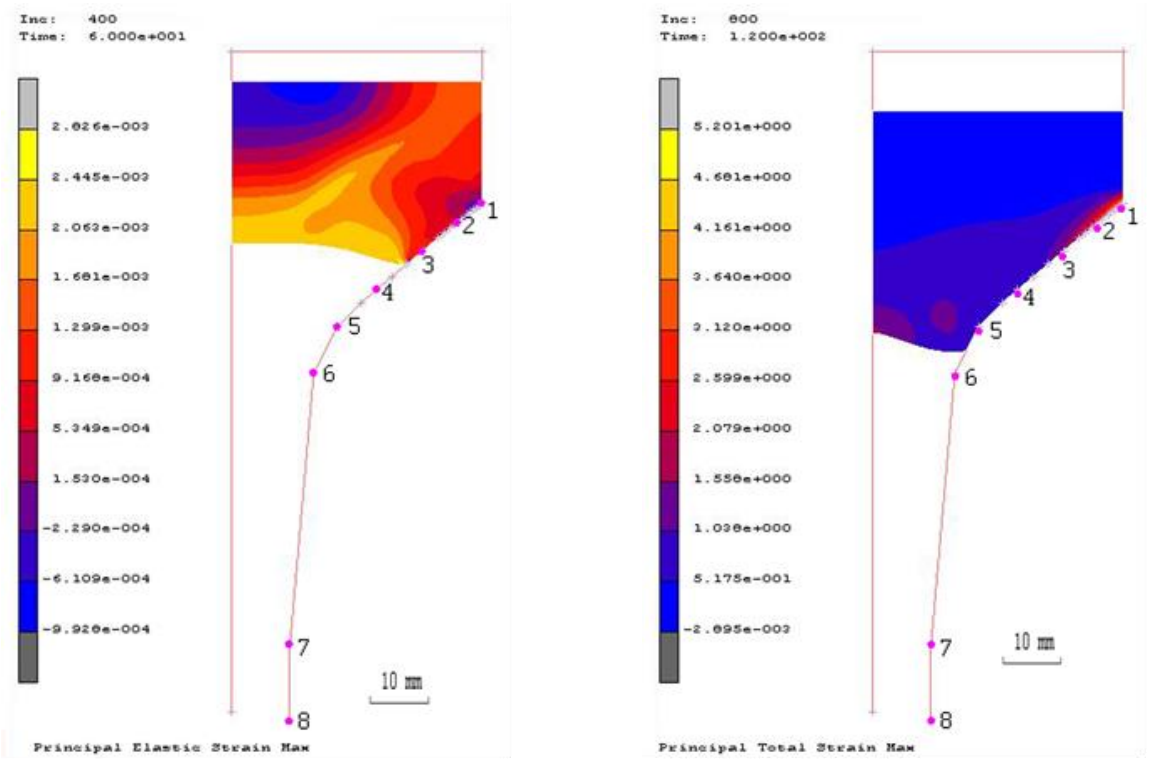


Рисунок 3.6 – Распределение главных максимальных напряжений σ в процессе ГЭ (фильера θ = 100 °, d=20 мм) для различного времени от начала процесса:
а) 60 с; б) 120 с; в) 180 с; г) 300 с.

а б



в г

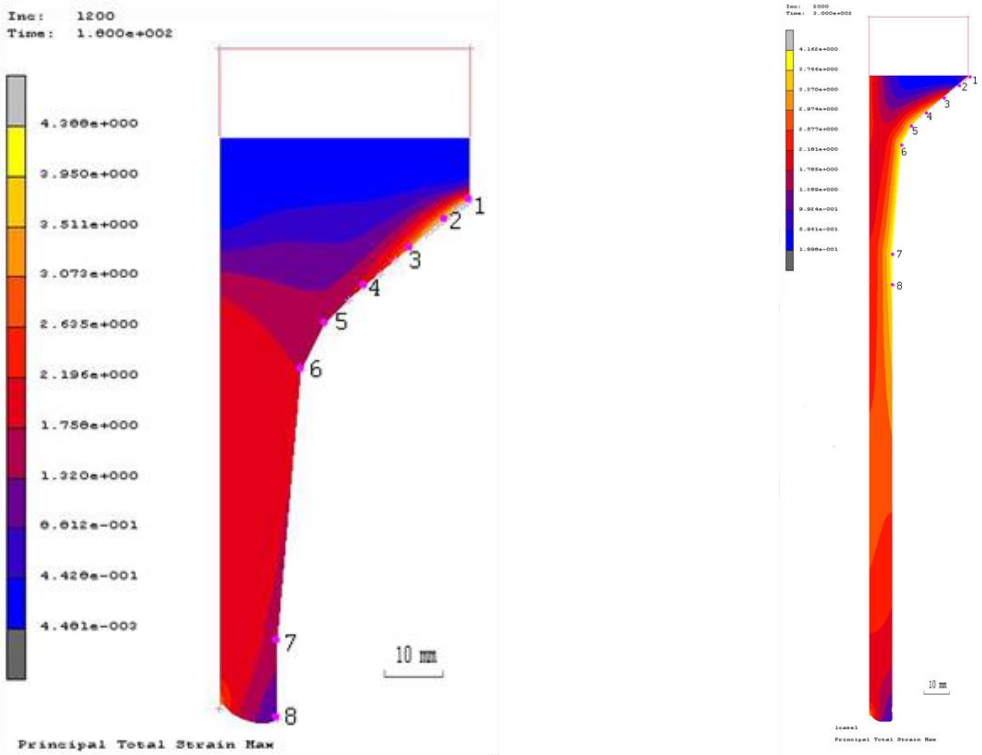


Рисунок 3.7 – Распределение главных суммарных максимальных деформаций s в процессе ГЭ (фильера θ = 100 °, d=20 мм) для различного времени от начала процесса: а) 60 с; б) 120 с; в) 180 с; г) 300 с

Из распределения напряжений в момент времени при t=120 с (рисунок 3.6б) видно, что в горловине фильеры от боковой метки 2 до 5 их значения отрицательные и меняются от –417 до 0 МПа, что соответствует снижению напряжения сжатия при удалении от траверсы пресса. Далее вниз от метки 5 их значения меняют знак, и соответствующая величина напряжений растяжения достигает примерно 63 МПа. Ниже метки 7–8 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее (в свободном образце) (рисунок 3.6в) наблюдается радиальная неоднородность напряжения: от 220 МПа растяжения (на стенке фильеры) до – 120 МПа сжатия (в центре образца).

Из распределения деформации видно, что её наибольшее значение 5,2 достигается в угловой точке фильеры (метка 2) (рисунок 3.7б). От метки 3 до 7 происходит снижение величины деформации до величины 1,3 (рисунок 3.7в). В большей части свободного образце (за пределами фильеры) деформации падают до значения 2,5 (рисунок 3.7г). На этом участке наблюдается радиальная неоднородность деформации, соответствующая аналогичным изменениям напряженного состояния на этом участке образца.

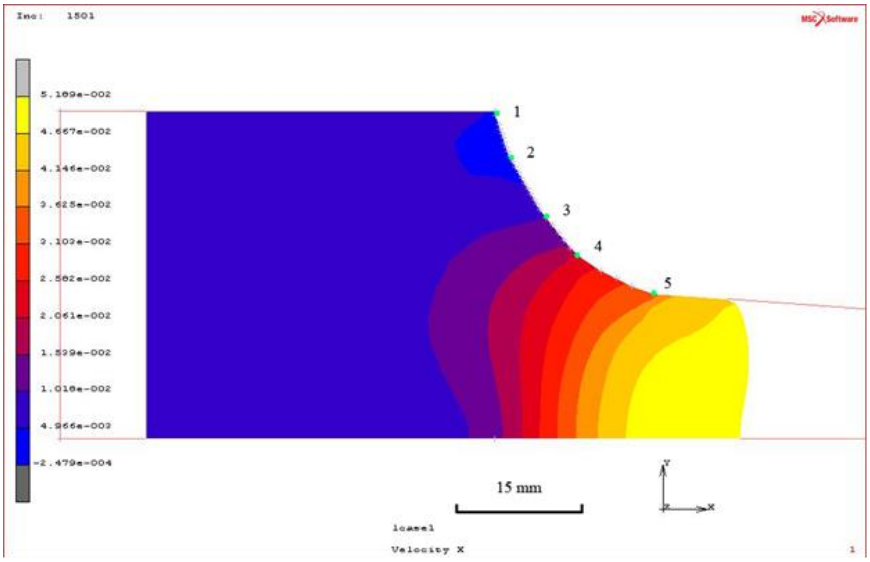
По мере продолжения процесса выдавливания величина напряжений и деформаций значительно уменьшаются, особенно в свободной части образца, и составляют 300 МПа и 2,9, соответственно.

Характер распределения напряжений и деформаций аналогичен первому варианту конструкции фильеры. Однако уменьшение угла раскрытия фильеры приводит к двукратному увеличению значений напряжений и деформаций. Поэтому для проведения процесса экструзии стержней диаметром 20 мм оптимальным будет первый вариант конструкции фильеры с углом раскрытия 120°.

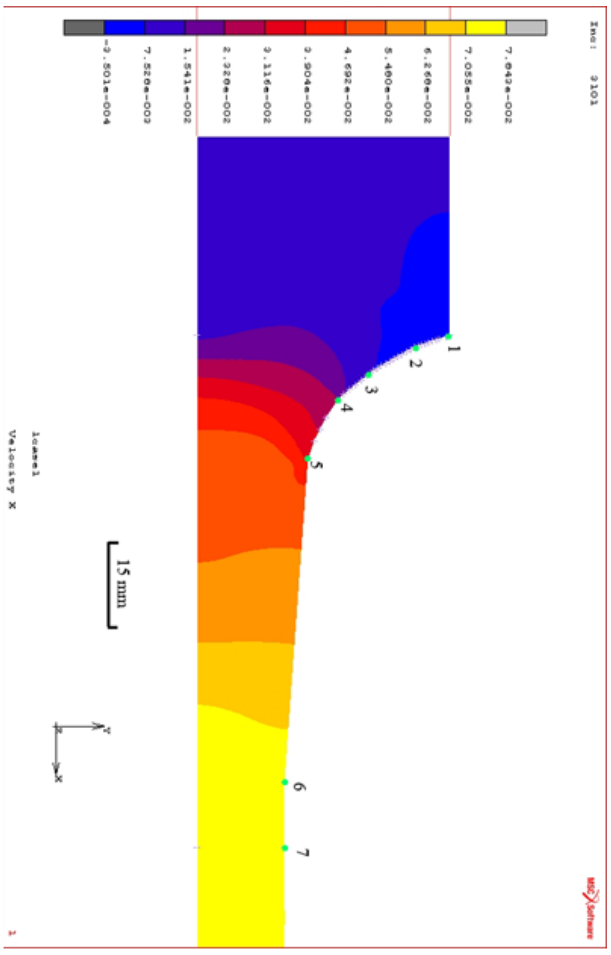
Третий вариант геометрии фильеры (θ = 120 °, d = 30 мм)

Для экструдированного стержня диаметром 30 мм характер распределения скорости не меняется по сравнению с моделированием процесса экструзии стержня диаметром 20 мм (рисунок 3.8). Абсолютная скорость массопереноса в конической части фильеры равна 0,78 мм/с. Для процесса экструзии стержня диаметром 20 мм это значение составляет 1,8 мм/с. Однако данный вариант имеет существенную особенность по сравнению с ранее рассмотренным вариантом. В экструдируемом материале при заходе в фильеру (метки 1 и 2) у стенок наблюдается обратное течение материала. Зона этого встречного течения расширяется по мере экструзии материала вплоть до самого конца процесса.

а



б



в

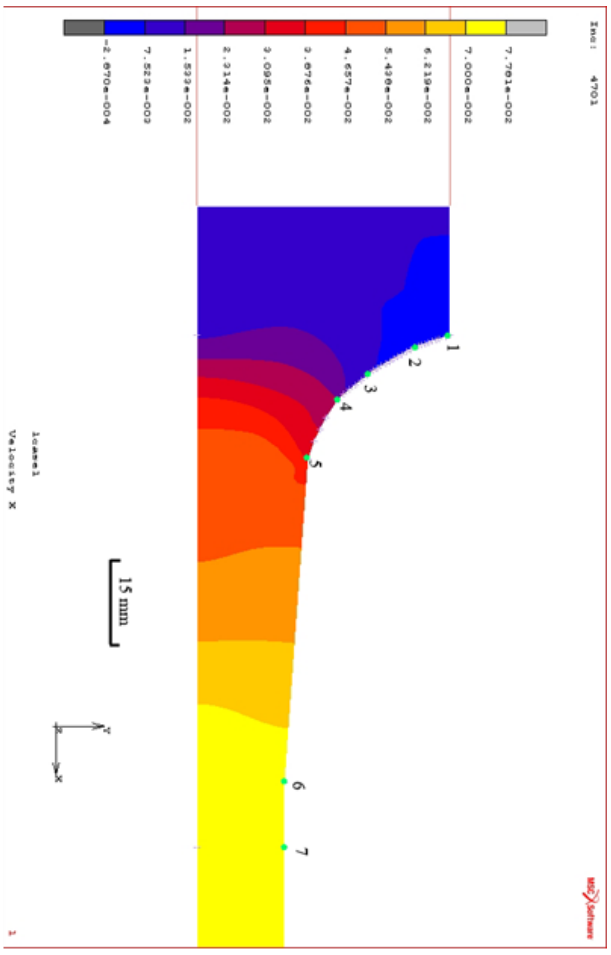
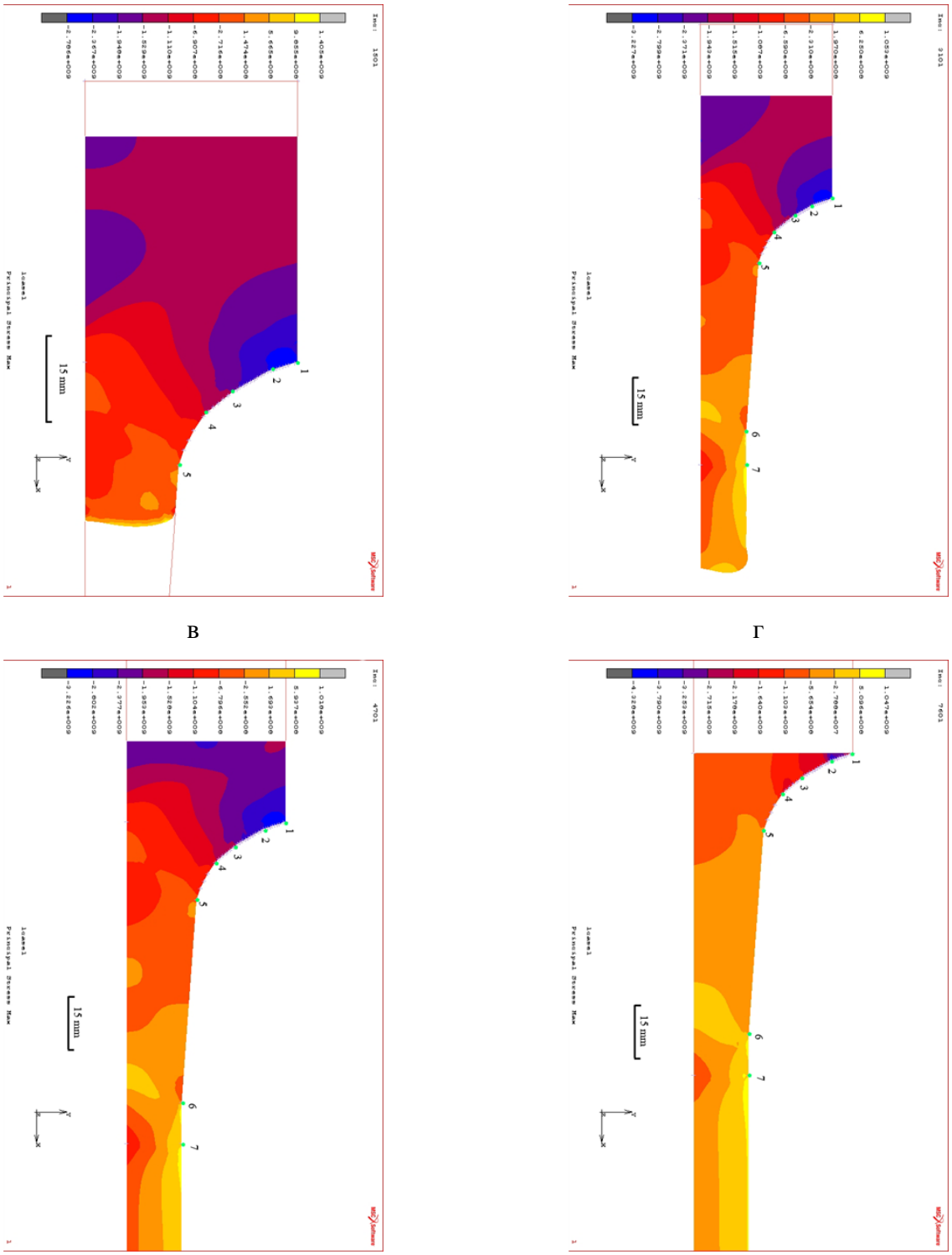


Рисунок 3.8 – Изолинии скорости пластического течения V (фильера θ = 120 °, d=30 мм): а) 120 с, б) 240 с, в) 360 с. Значения для цветных изополос соответствуют скорости массопереноса V×10 мм/с

На рисунке 3.9 и рисунке 3.10 приведено распределение главных максимальных напряжений σ и главных суммарных максимальных деформаций s с начала движения верхнего пуансона пресса до окончания процесса ГЭ с интервалом времени 60 сек.

а б



в г

Рисунок 3.9 – Распределение главных максимальных напряжений σ в процессе ГЭ (фильера θ = 120 °, d=30 мм) для различного времени от начала процесса: а) 120 с; б) 240 с; в) 360 с; г) 600 с

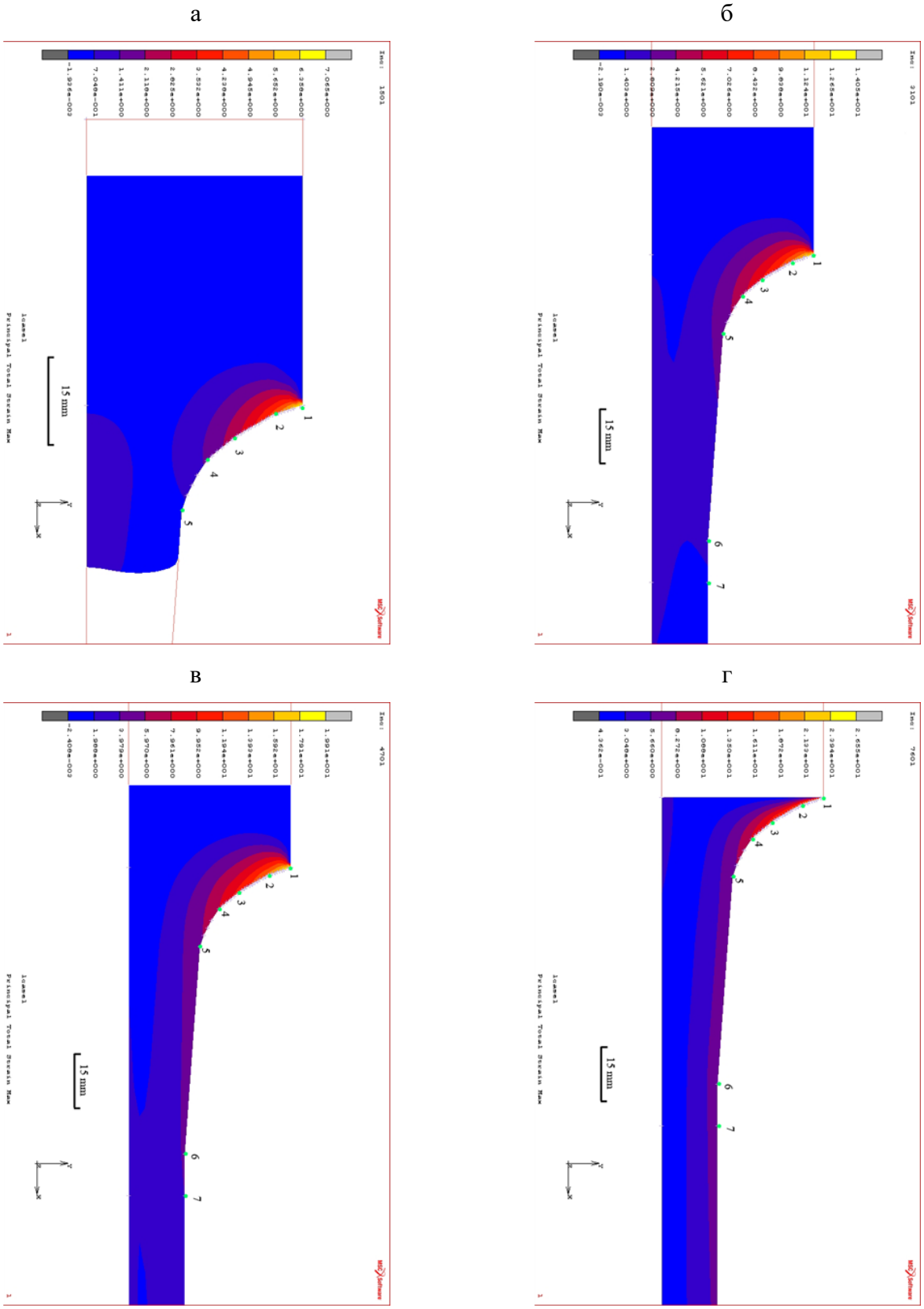


Рисунок 3.10 – Распределение главных суммарных максимальных деформаций s в процессе ГЭ (фильера θ = 120 °, d=30 мм) для различного времени от начала процесса: а) 120 с; б) 240 с; в) 360 с; г) 600 с

Из распределения напряжений (рисунок 3.9а) видно, что в горловине фильеры от боковой метки 1 до метки 4 их значения отрицательны и меняются от -280 до -27 МПа. Это

соответствует снижению напряжения сжатия при удалении от траверсы пресса. Далее вниз от метки 4 их значения меняют знак, и соответствующее напряжение растяжения достигает ~75 МПа. Ниже метки 6—7 (на цилиндрическом участке фильеры) и далее (в свободном образце) наблюдается радиальная неоднородность напряжения: от 67 МПа в случае растяжения (на стенке фильеры) до -70 МПа в случае сжатия (в центре образца). Суммарный радиальный перепад напряжений в образце на выходе из фильеры составляет ~70 % аналогичной величины для процесса экструзии стержня диаметром 20 мм.

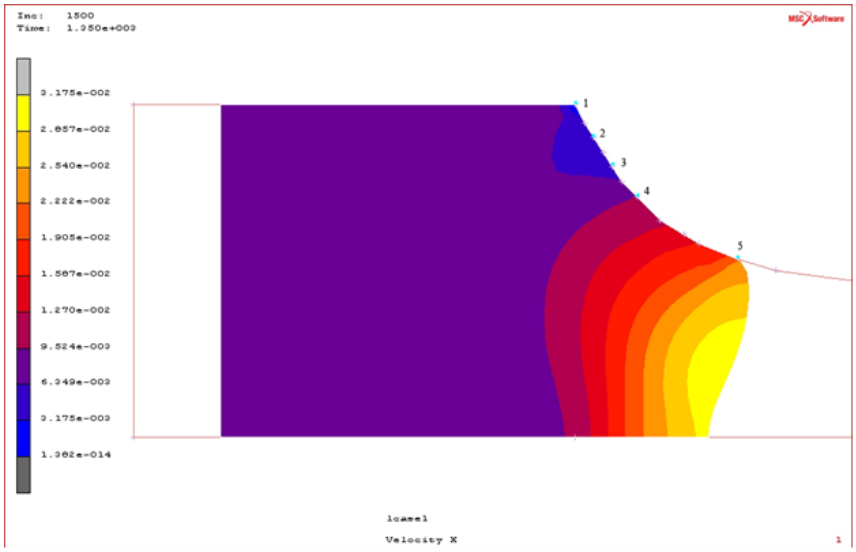
Из распределения деформации видно, что её наибольшее значение 7,0 и 14 достигается в угловой точке фильеры (рисунок 3.10а и 3.10б, метка 1-2) в моменты времени 120 и 240 с, соответственно. От метки 2 до метки 5 происходит снижение значений деформации до 0,7. Ниже метки 6—7 и далее в свободном образце заметно снижение деформации до 1 (рисунок 3.6в).

Сравнение напряжений и деформаций в твердом растворе $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ при экструзии через фильеры диаметром 20 и 30 мм показало, что при экструзии через фильеру диаметром 30 мм возникает более однородная деформация, чем при экструзии через фильеру 20 мм [105].

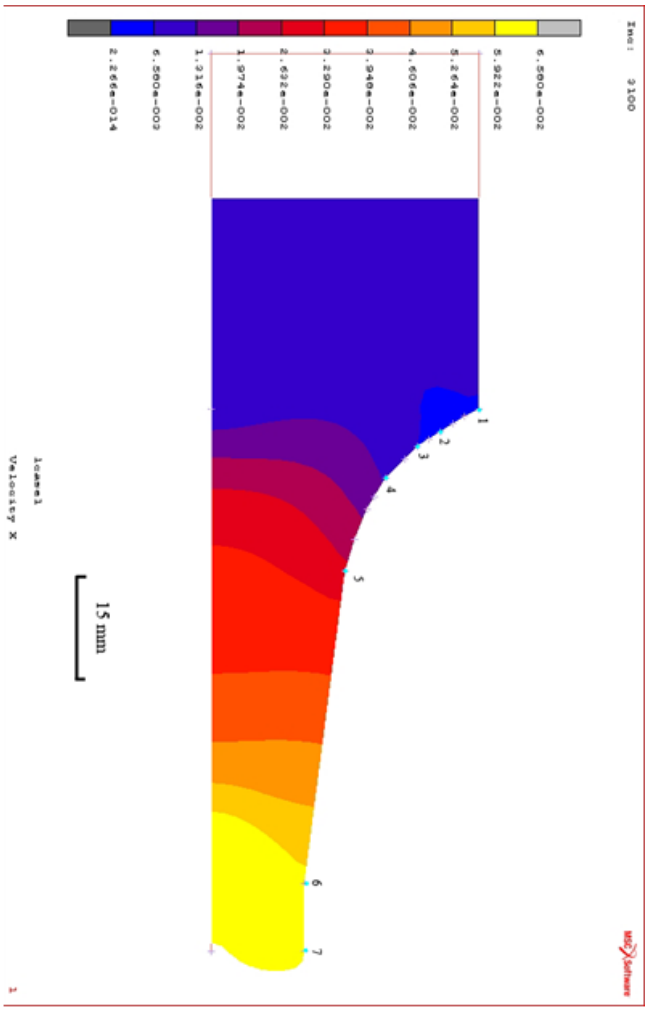
Четвертый вариант геометрии фильеры (θ = 100 °, d = 30 мм)

Уменьшение угла раскрытия до 100° для экструдированного стержня диаметром 30 мм привело к исчезновению областей с отрицательным значением скорости массопереноса (рисунок 3.11).

а



б



в

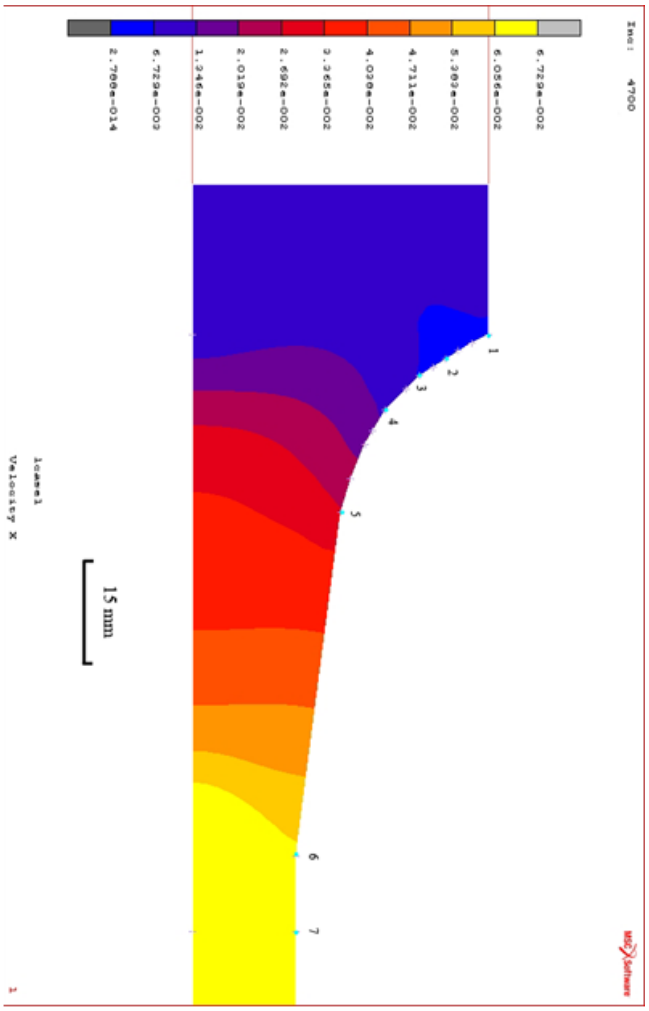


Рисунок 3.11 – Изолинии скорости пластического течения V (фильера θ = 100 °, d=30 мм): а) 120 с, б) 240 с, в) 360 с. Значения для цветных изополос соответствуют скорости массопереноса V×10 мм/с

Распределение напряжений (рисунок 3.12) и деформаций (рисунок 3.13) аналогичны третьему варианту конструкции фильеры.

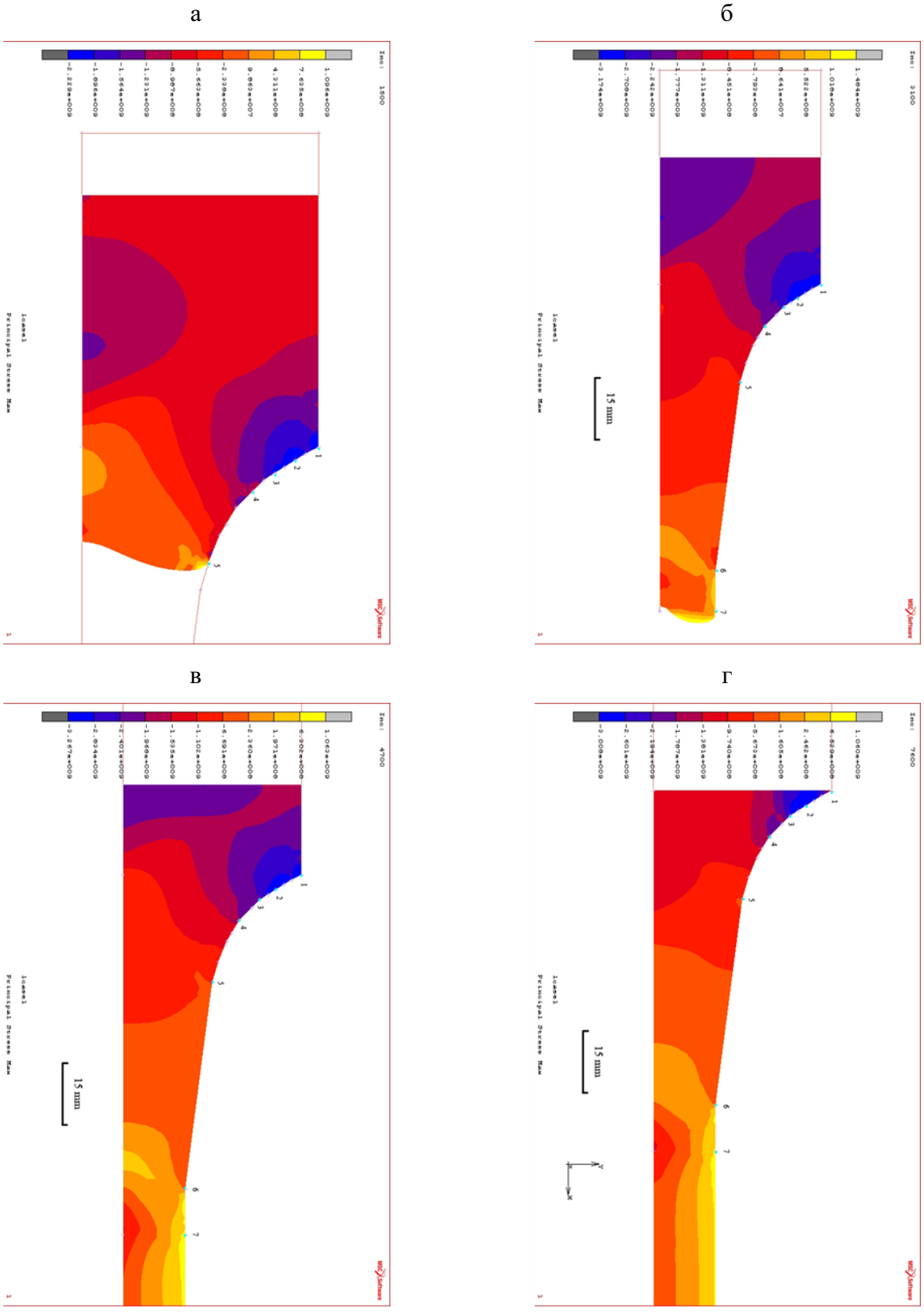


Рисунок 3.12 – Распределение главных максимальных напряжений σ в процессе ГЭ (фильера θ = 100 °, d=30 мм) для различного времени от начала процесса:
а) 120 с; б) 240 с; в) 360 с; г) 600 с

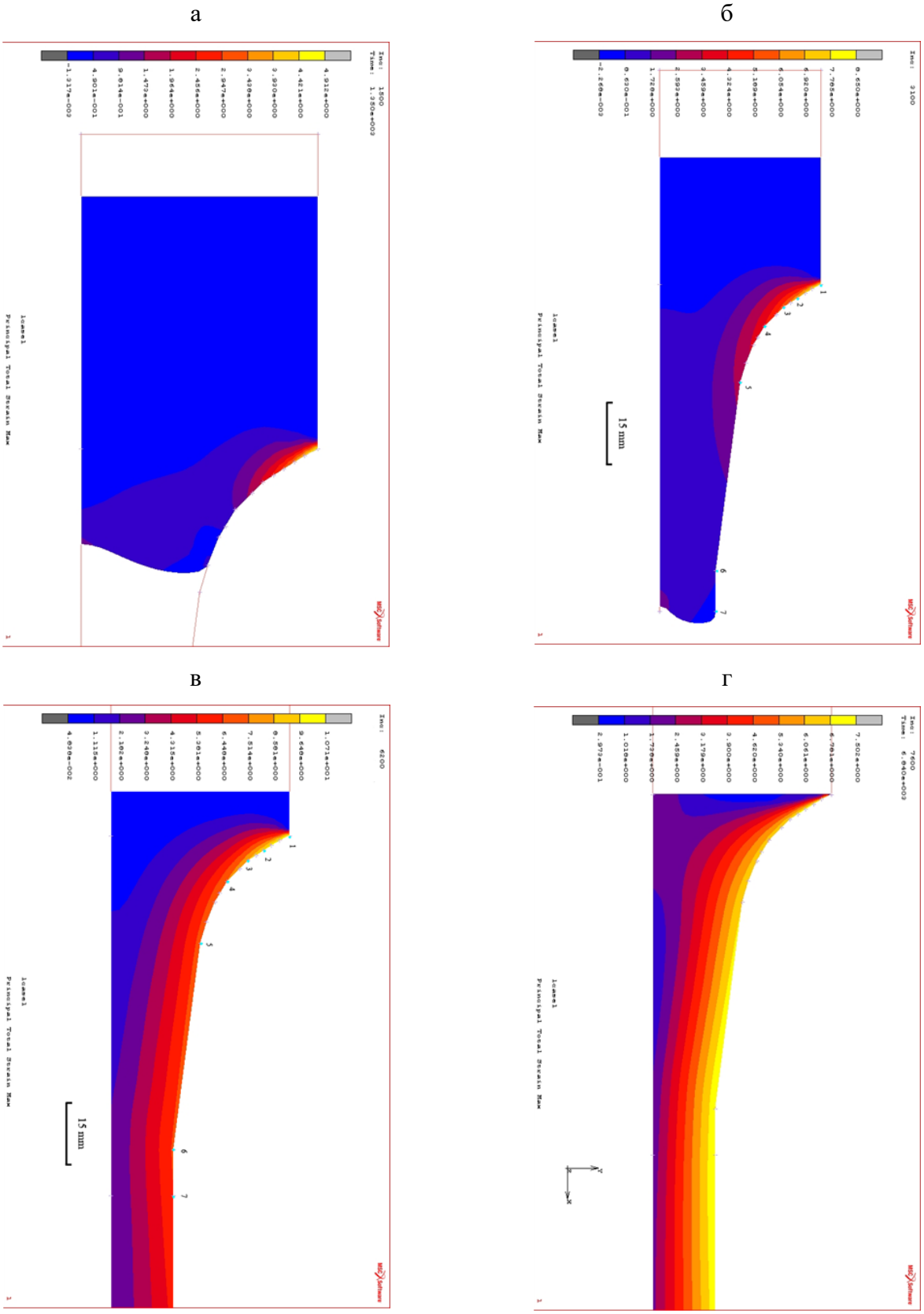


Рисунок 3.13 – Распределение главных суммарных максимальных деформаций s в процессе ГЭ (фильера θ = 100 °, d=30 мм) для различного времени от начала процесса: а) 120 с; б) 240 с; в) 360 с; г) 600 с

Уменьшение угла раскрытия фильеры с 120 до 100° при диаметре фильеры 30 мм практически не влияет на уровень напряжений и деформаций в конечной части образцов

теллурида висмута, но улучшает однородность истечения материала в процессе экструзии. Поэтому именно этот вариант конструкции фильеры был выбран для проведения процессов горячей экструзии.

3.2 Влияние режимов процесса экструзии на структуру и термоэлектрические свойства $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$

Исследование структуры по длине экструдированного стрежня, полученного при использовании выбранной по результатам моделирования геометрии фильеры (диаметр стержня 30 мм, угол раскрытия фильеры 100°), проводили на материалах n и p-типа проводимости $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ и $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ соответственно. Порошок для пресс-заготовок получали с помощью механического измельчения в аттриторе. Использовали фракцию порошка <500 мкм. Пресс-заготовки готовили методом холодного прессования порошка. Для проведения металлографических исследований экструдированный слиток доставали из составной пресс-формы и разрезали вдоль оси экструзии. Существенного различия в формировании структуры в зависимости от типа проводимости материала обнаружено не было. В материале $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ и $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ текстура деформации начинает формироваться на выходе из фильеры, в исходном холоднопрессованном брикете текстуры не наблюдали. На рисунке 3.14 приведены изображения микроструктуры начальной части экструдированного стержня для твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$. На изображении макроструктуры видны вытянутые зерна или группы зерен вдоль оси экструзии. В середине экструдированного стержня виден канал, в котором течение материала значительно сильнее, чем в других частях начальной части экструдированного стержня. Такой характер деформации, возможно, связан с обратным выдавливанием материала внешними слоями.

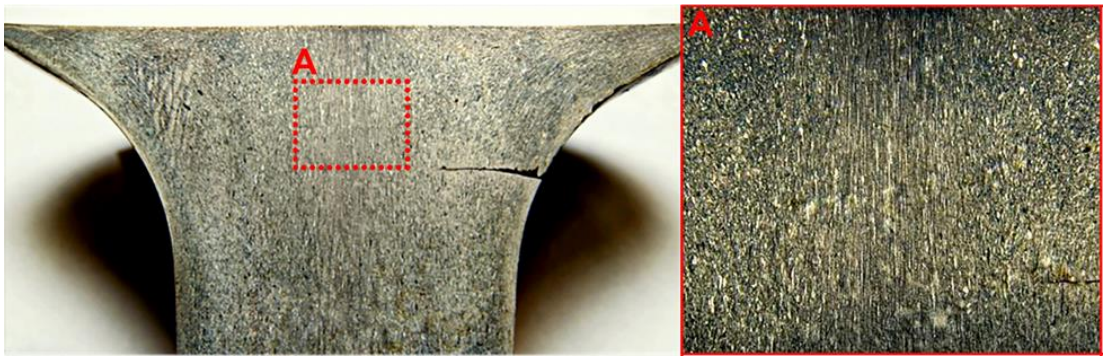


Рисунок 3.14 – Изображение макроструктуры начальной части экструдированного стержня

По длине рабочей части экструдированного стержня структура однородная. На рисунке 3.15 приведена микроструктура и обратные полюсные фигуры, полученные на шайбах, вырезанных перпендикулярно оси экструзии из рабочей части стержня твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$. На изображении микроструктуры хорошо видны вытянутые вдоль оси деформации зерна или группы зерен с близкой ориентировкой. Вытянутость и ориентация сечений зерен отражает характер пластического течения и его однородность по сечению. Исследования текстуры, проведенные на шайбах, вырезанных из различных участков экструдированного стержня показали, что текстура не меняется, наблюдается преимущественная ориентация зерен, у которых плоскости спайности параллельны оси экструзии.

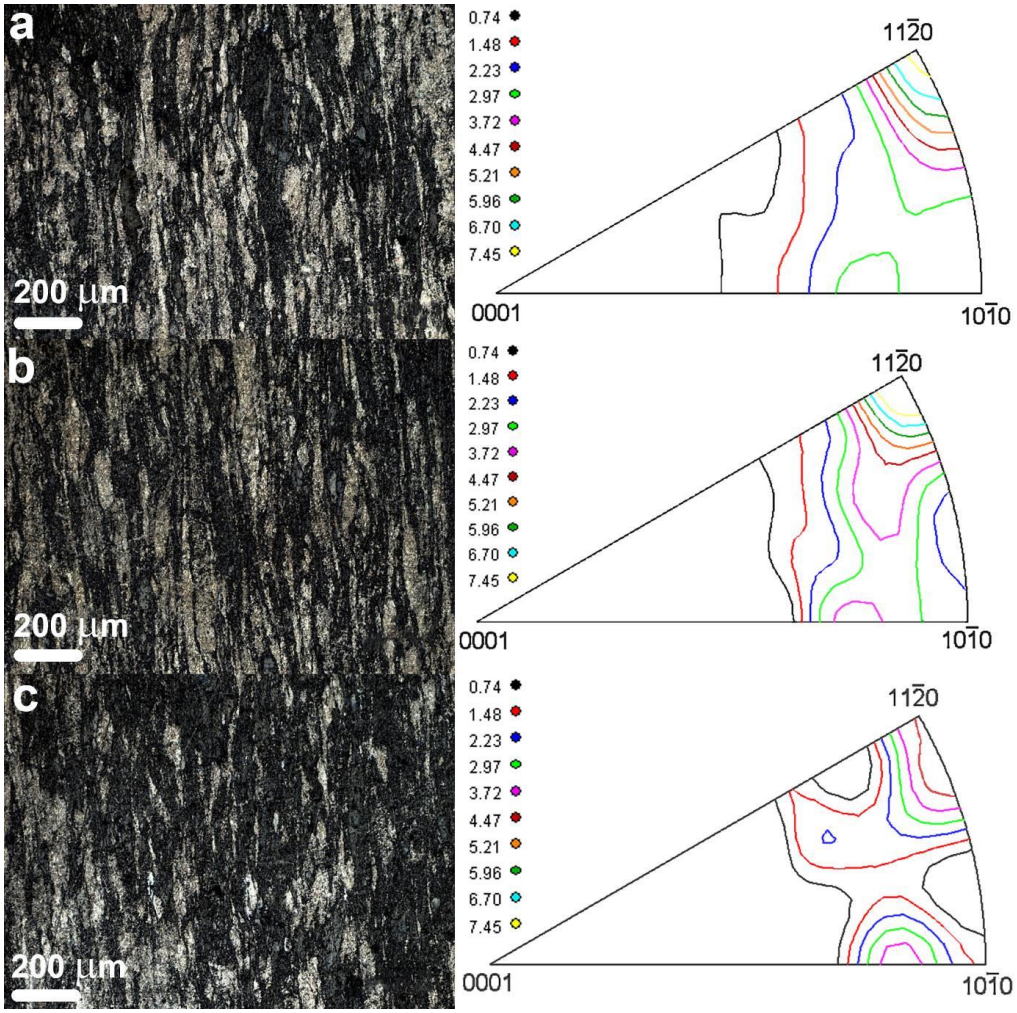


Рисунок 3.15 – Изменение характера текстуры и микроструктуры вдоль экструзии:
(а) – 1см от начала фильеры, (б) – 3 см от начала фильеры и (в) – 5 см от начала фильеры

По уширению дифракционных максимумов была проведена оценка дефектности зерен по длине экструдированного стержня. Уширение дифракционных максимумов при исследовании всех образцов, вырезанных перпендикулярно оси экструзии связано с

микродеформациями, вызванными наличием дислокаций. Изменение величины микродеформации для образцов, вырезанных из разных участков по длине экструдированного стержня, приведено на рисунке 3.16 [106].

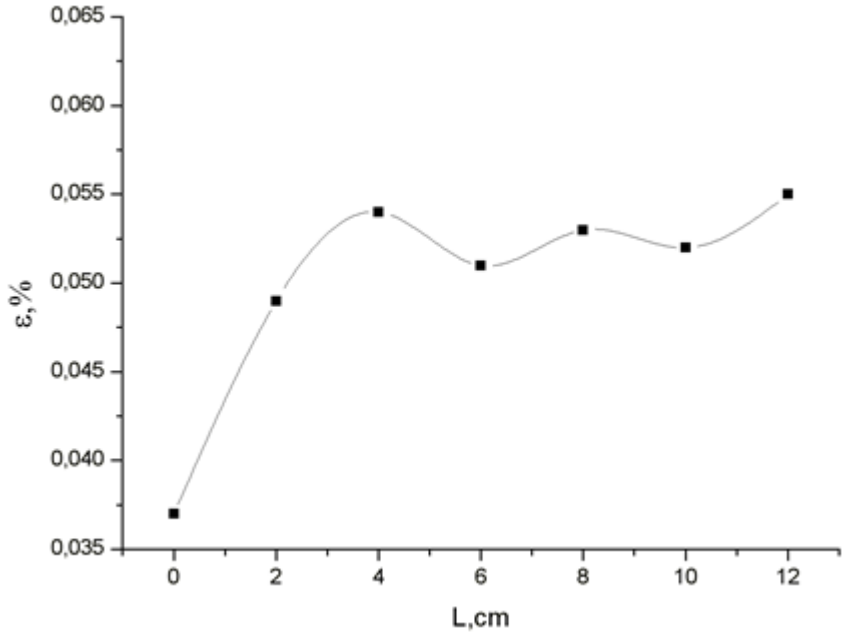


Рисунок 3.16 – Изменение величины микродеформации для плоскостей среза, расположенных вдоль экструдированного стержня

Пластическая деформация в данном случае характеризуется непрерывным возрастанием плотности дислокаций в области до 4 см от верхней части фильеры. По достижении данной степени деформации напряжение течения не зависит от степени деформации: достигается стадия установившегося течения. При данной скорости экструзии максимально деформированными оказываются участки первыми вышедшие из фильеры, так как преобладает процесс деформирования растущих зерен над отжигом.

Для твердых растворов n-типа $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ микроструктура и характер формирования текстуры по длине стержня принципиально не отличались от материала p-типа проводимости.

Таким образом, при пластическом течении твердых растворов $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ формируется текстура деформации. При этом ориентация зерен преимущественно такова, что параллельно оси экструзии устанавливаются с наибольшей вероятностью плоскости спайности. Так как температура экструзии низкотемпературных термоэлектрических материалов достаточно высокая (400-500 °С) одновременно с пластическим течением могут протекать процессы возврата и рекристаллизации. При рекристаллизации текстура деформации разрушается. При проведении горячей экструзии итоговая структура твердых растворов $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$ будет являться результатом нескольких конкурирующих процессов и поэтому заранее сложно предсказать свойства экструдированного материала. Отсюда вытекает

актуальность экспериментального исследования влияния пластической деформации, процессов возврата и рекристаллизации на формирование структуры и свойств низкотемпературных термоэлектрических твердых растворов в зависимости от температуры и скорости экструзии.

При выборе температурных режимов экструзии ориентировались на температуры ~ $0{,}75T_{пл.}$, где $T_{пл.}$ – температура плавления. Для материалов р-типа проводимости $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ температура плавления составляет 610÷615 °С, потому экструзию проводили при температурах 430, 450 и 470 °С. Скорость перемещения плиты пресса изменяли от 0,1 до 0,5 мм/мин.

На рисунке 3.17 приведены дифрактограммы от шайб, вырезанных из середины экструдированных стержней, полученных при разной температуре экструзии. По данным фазового анализа все исследуемые материалы были однофазными. На дифрактограммах наблюдали только отражения от твердого раствора $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$. Но соотношение интенсивностей дифракционных максимумов изменяется в зависимости от температуры экструзии. На рисунке 3.17 для наглядности приведено соотношение интенсивности линии (110), при которой плоскости спайности параллельны оси экструзии к наиболее интенсивной линии для безтекстурного материала (105). При увеличении температуры текстура материала ухудшается. При увеличении температуры от 430 до 450 °С наблюдается незначительное изменение в соотношении интенсивностей дифракционных максимумов. При увеличении температуры экструзии до 470 °С наблюдается заметное ухудшение текстуры. В зависимости от скорости экструзии текстура материала заметно не изменялась. Увеличение скорости экструзии привело к уменьшению дефектности зерен. В таблице 3.1 приведены характеристики тонкой структуры материала [107].

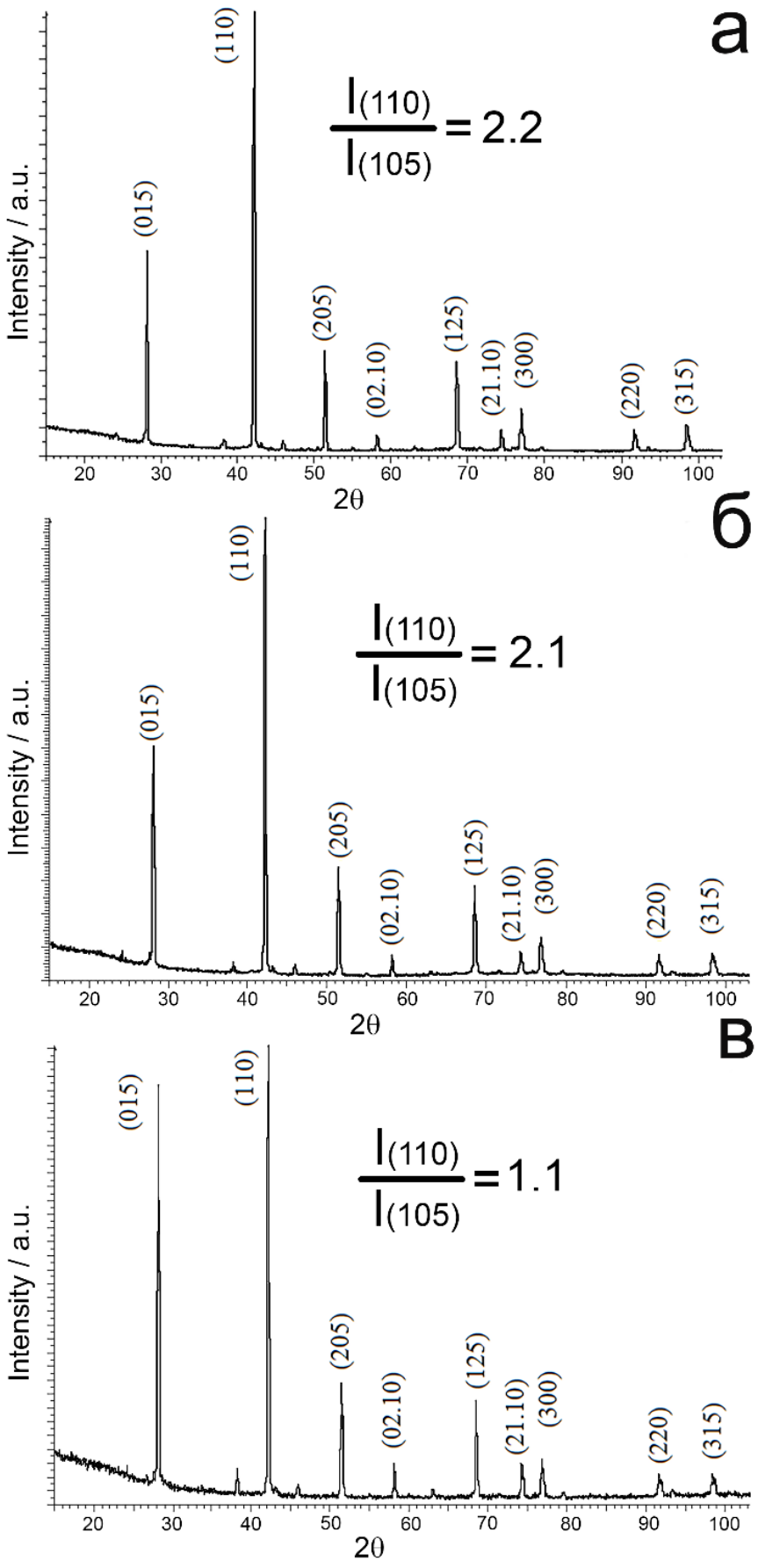


Рисунок 3.17 – Изменение интенсивности дифракционных максимумов в зависимости от температуры экструзии: 430 °C (a), 450 °C (b) и 470 °C (c)

Таблица 3.1 – Размеры ОКР и величина микродеформации твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ в зависимости от скорости экструзии

Скорость экструзии, мм/мин	Размеры ОКР, нм	Микродеформации, %
0,1	120 ± 5	0,16 ± 0,02
0,3	115 ± 5	0,12 ± 0,02
0,5	125 ± 5	0,08 ± 0,02

Как следует из данных, приведенных в таблице 3.1, величина микродеформации уменьшается при увеличении скорости экструзии. Размеры ОКР в образцах, полученных при разной скорости экструзии, не изменяются.

Исследование структуры экструдированных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что в объеме зерен содержится достаточно большое количество дислокаций. На рисунке 3.18 приведены изображения дефектной структуры зерен в образцах, полученных при разной скорости экструзии. При скорости экструзии 0,1 мм/мин внутри зерен наблюдали хаотически расположенные дислокации и достаточно часто сетки дислокаций (рисунок 3.18а). При увеличении скорости экструзии внутри зерен чаще наблюдали параллельные линии дислокаций, залегающие в базисных плоскостях.

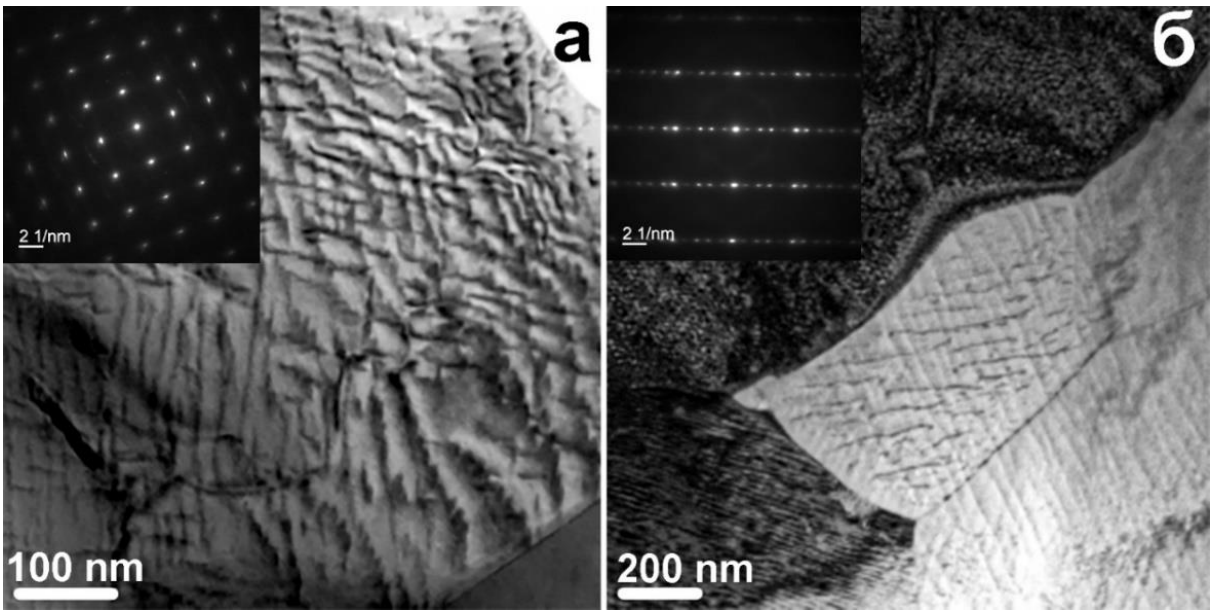


Рисунок 3.18 – Изображение дислокаций в экструдированных образцах, полученных при скорости экструзии 0,1 мм/мин (а) и 0,5 мм/мин (б)

На рисунке 3.19 приведены изображения структуры поверхности сколов образцов, полученных при разной температуре экструзии. Для исследования размеров зерен и морфологии поверхности для экструдированных материалов не применяли травление, а готовили сколы. Из-за слабых ван-дер-вальсовых связей между плоскостями спайности

возникает особый рельеф на поверхности скола и размеры зерен достаточно легко оценить по изображениям, полученным во вторичных электронах. Для экструдированного материала, полученного при разной температуре экструзии, размеры структурных элементов заметно не изменяются и составляют порядка 5 мкм. Только на изображении поверхности скола материала, полученного при температуре экструзии 470 °С видны поры субмикронного размера (рисунок 3.19в). Форма пор изотропная. В основном поры хорошо видны по границам зерен.

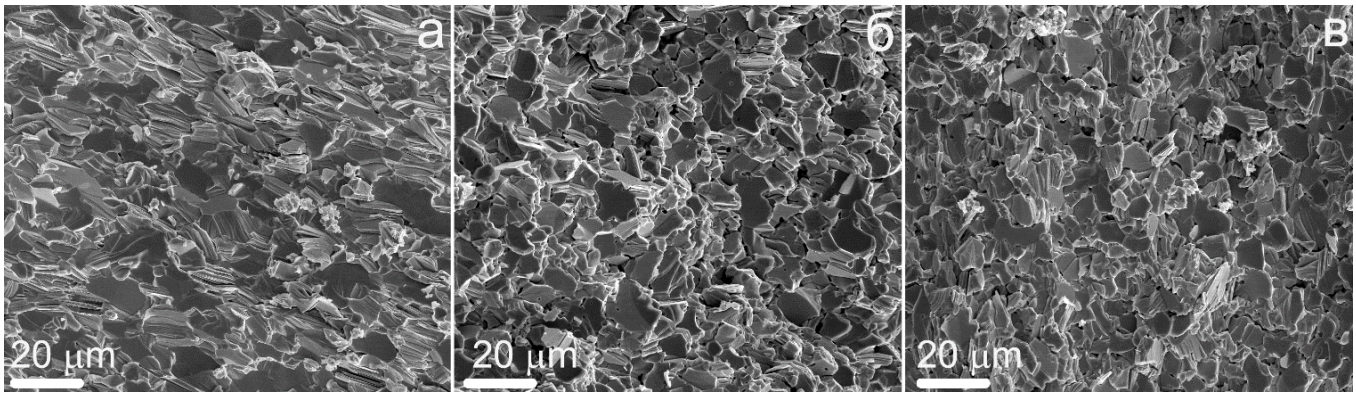


Рисунок 3.19 – Изображения образцов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ во вторичных электронах, полученных при разной температуре экструзии: 430 °С (а), 450 °С (б) и 470 °С (в)

На рисунке 3.20 приведены графики зависимости коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности и термоэлектрической эффективности $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ от температуры экструзии для разной скорости экструзии.

Как видно из представленных на рисунке 3.20 данных при увеличении температуры экструзии электропроводность твердых растворов увеличивается. Для каждой температуры экструзии характерно уменьшение значений электропроводности при увеличении скорости экструзии. Можно предположить, что пластическая деформация, при которой реализуется, в основном, базисное скольжение дислокаций не приводит к генерации собственных точечных дефектов. При скорости экструзии 0,1 мм/мин происходит множественное скольжение дислокаций, которое сопровождается образованием электрически активных дефектов. При увеличении скорости экструзии и реализации в основном базисных систем скольжения концентрация электрически активных дефектов будет уменьшаться.

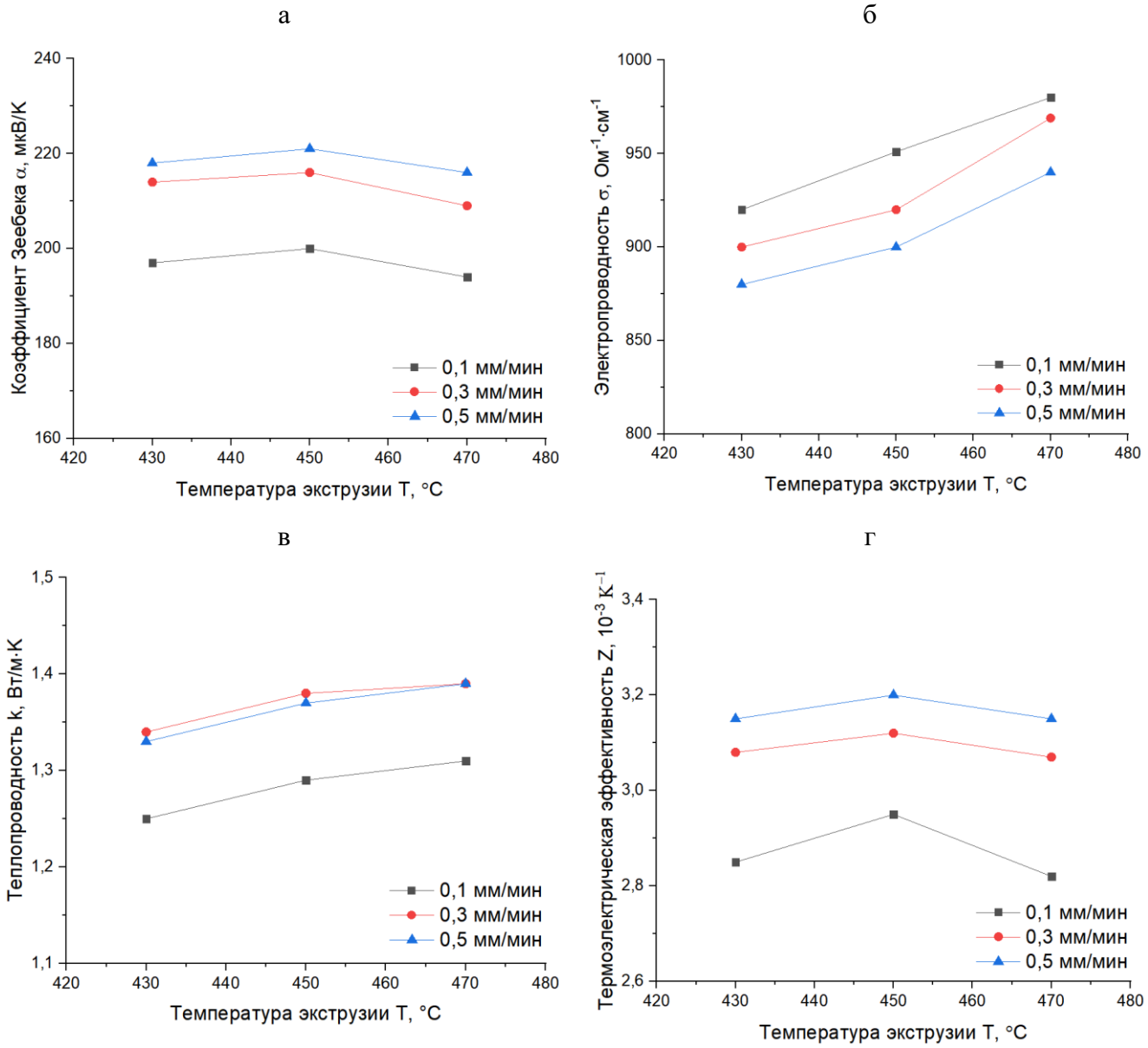


Рисунок 3.20 – Изменение коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической эффективности (г) $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ в зависимости от температуры экструзии

Коэффициент Зеебека незначительно увеличивается при увеличении температуры экструзии от 430 до 450 °С и заметно уменьшается при увеличении температуры экструзии до 470 °С. Зависимость теплопроводности от температуры экструзии хорошо коррелирует с кривыми электропроводности. Минимальное значение теплопроводности имеет образец, полученный при скорости экструзии 0,1 мм/мин. Это связано с тем, что при малом значении скорости экструзии процесс уплотнения протекает с образованием множества структурных дефектов. Теплопроводность образцов, полученных при скорости экструзии 0,3 и 0,5 мм/мин, имеет близкие значения. При сопоставимых температурах экструзии при увеличении скорости экструзии коэффициент Зеебека увеличивается. Значение термоэлектрической эффективности изменяется немонотонно с увеличением температуры экструзии и имеет хорошо выраженный

максимум при температуре экструзии 450 °С. Увеличение скорости экструзии приводит к увеличению термоэлектрической эффективности. Максимальным значением термоэлектрической эффективности $Z=3,2\cdot10^{-3}$ K^{-1} обладают образцы, полученные при температуре экструзии 450 °С и скорости экструзии 0,5 мм/мин [107].

При изменении температуры экструзии от температуры 430 °С до 450 °С одновременно увеличиваются значения электропроводности и коэффициента Зеебека, а исследование тонкой структуры показывает уменьшение величины микродеформаций при температуре 450 °С. Такое изменение электрофизических параметров, вероятно, связано с уменьшением дефектности зерен и увеличением подвижности основных носителей заряда.

Анализ текстуры и морфологии поверхности сколов твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ в зависимости от температуры экструзии позволяет предположить, что при температурах экструзии 430 и 450 °С структура экструдированного материала сформировалась в процессе пластической деформации и возврата. При данных температурах экструзии не наблюдали пор. При увеличении температуры экструзии от 430 до 450 °С текстура твердых растворов не ухудшается, не увеличиваются размеры элементов структуры, но уменьшается величина микродеформаций. Это говорит об уменьшении дефектности зерен и изменении внутренней субструктуры зерен, что свойственно для процессов возврата. Данное предположение подтверждает и анализ термоэлектрических свойств. При увеличении температуры экструзии от 430 до 450 °С коэффициент Зеебека практически не изменяется, а увеличение электропроводности может быть связано с увеличением подвижности носителей заряда из-за уменьшения дефектности структуры. Так же уменьшение дефектности структуры будет сказываться на увеличении теплопроводности. При температуре 470 °С начинается процесс первичной рекристаллизации. Об этом свидетельствует резкое ухудшение текстуры экструдированного материала, появление пор, а также увеличение концентрации основных носителей заряда, что сказывается на уменьшении коэффициента Зеебека и увеличении электропроводности. В процессе первичной рекристаллизации происходит движение высокоугловых границ, что может приводить к генерации точечных дефектов. Образование вакансий теллура в процессе первичной рекристаллизации будет приводить к увеличению концентрации основных носителей заряда.

Таким образом, анализ электрофизических параметров образцов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученных при разной температуре экструзии и сопоставление полученных результатов со структурными исследованиями показал, что из анализируемого диапазона температур наилучшей является температура ~ 450 °С. При данной температуре экструзии в материале отсутствуют поры, формируется мелкодисперсная структура с хорошей аксиальной текстурой.

Для материалов n-типа проводимости $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ экструзию проводили при температурах 450, 470 и 490 °С. Так же, как и в материалах p-типа проводимости диапазон температур выбирали вблизи ~ $0,75T_{пл.}$, где $T_{пл.}$ – температура плавления. Скорость перемещения плиты пресса изменяли от 0,1 до 0,5 мм/мин.

Данные по структурным исследованиям показали, что также как в материале p-типа проводимости, при увеличении скорости экструзии наблюдается уменьшение величины микродеформаций. В таблице 3.2 приведены размеры ОКР и величина микродеформаций для твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ в зависимости от скорости экструзии.

Таблица 3.2 – Размеры ОКР и величина микродеформации твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ в зависимости от скорости экструзии

Скорость экструзии, мм/мин	Размеры ОКР, нм	Микродеформации, %
0,1	115 ± 5	0,15 ± 0,02
0,3	110 ± 5	0,10 ± 0,02
0,5	110 ± 5	0,07 ± 0,02

Таким образом, в материалах n- и p-типа при увеличении скорости экструзии уменьшается степень дефектности материала. Текстура в твердых растворах $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ в зависимости от скорости экструзии изменяется незначительно. При увеличении температуры экструзии наблюдается заметное ухудшение текстуры только при температуре 490 °С. На рисунке 3.21 приведены изображения поверхности сколов твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ полученных при разной температуре экструзии. Размеры структурных элементов от температуры экструзии практически не зависят и составляют порядка ~ 15 мкм. Только при высокой температуре экструзии (490 °С) в материале видны поры. При более низких температурах экструзии видимых дефектов, пор или трещин, в материале не наблюдали.

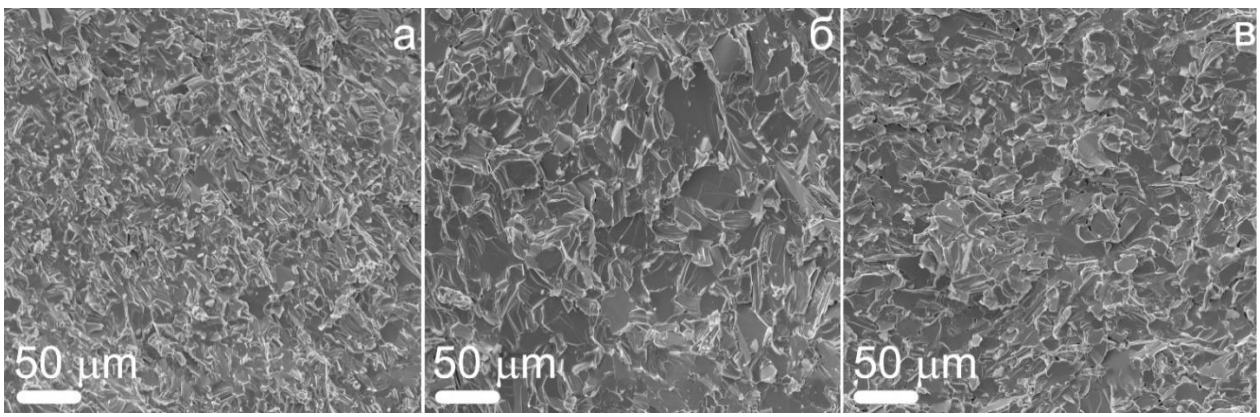


Рисунок 3.21 – Изображения образцов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ во вторичных электронах, полученных при разной температуре экструзии: 450 °С (а), 470 °С (б) и 490 °С (в)

На рисунке 3.22 приведены графики зависимости коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности и термоэлектрической эффективности $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ от температуры экструзии для разной скорости экструзии.

При сопоставимых температурах экструзии увеличение скорости экструзии приводит к уменьшению электропроводности твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ и увеличению коэффициент Зеебека, что хорошо согласуется с уменьшением дефектности структуры и соответственно уменьшением концентрации основных носителей заряда. Минимальные значение теплопроводности имеет образец, полученный при скорости экструзии 0,1 мм/мин. При увеличении скорости экструзии значения теплопроводности твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ увеличиваются.

При увеличении температуры экструзии от 450 до 470 °С значения электропроводности и коэффициента Зеебека изменяются незначительно. Одновременное увеличение электропроводности и коэффициента Зеебека при данных температурах может быть связано с увеличение подвижности носителей заряда. При температуре экструзии 490 °С заметно увеличивается электропроводность и уменьшаются значения коэффициента Зеебека при всех анализируемых скоростях экструзии. Сопоставляя данные со структурными исследованиями, можно предположить, что в материале n-типа проводимости первичная рекристаллизации наступает при температуре 490 °С. При данной температуре ухудшается текстура, образуются поры и происходит интенсивная генерация точечных дефектов, что характерно для процесса первичной рекристаллизации.

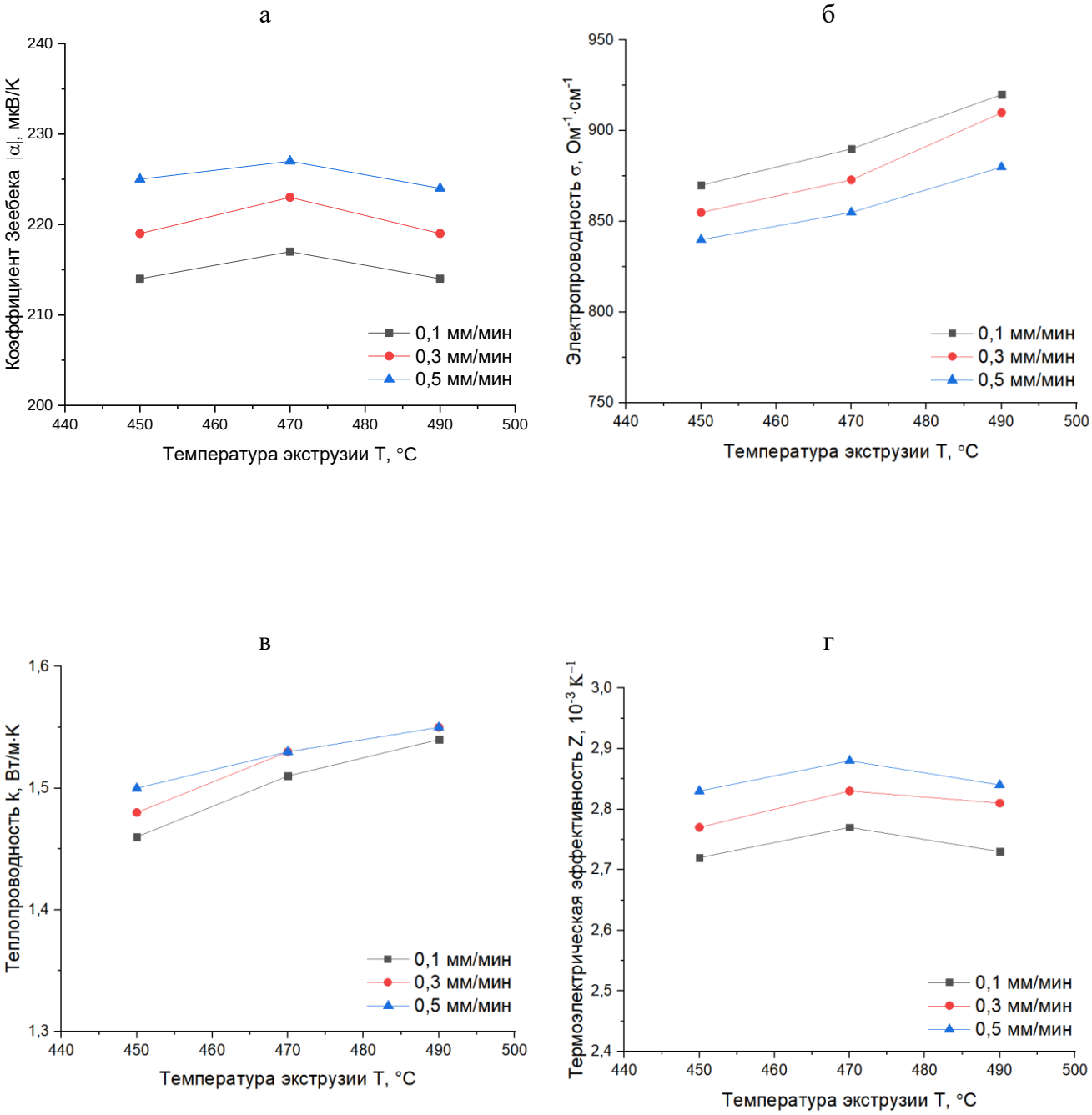


Рисунок 3.22 – Изменение коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической эффективности (г) в зависимости от температуры экструзии $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$

При увеличении температуры экструзии значения термоэлектрической эффективности изменяются немонотонно и имеют максимум при температуре 470 °С. Для материала n-типа проводимости максимальным значением термоэлектрической эффективности $Z=2,87*10^{-3}$ K^{-1} обладают образцы, полученные при температуре экструзии 470 °С и скорости экструзии 0,5 мм/мин.

Таким образом, для материалов n- и p-типа проводимости максимальные значения термоэлектрической эффективности были получены при температурах, предшествующих

первичной рекристаллизации, а именно при 450 и 470 °С для твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ соответственно.

3.3 Термоэлектрические свойства твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ в зависимости от гранулометрического состава исходного порошка

Одной из задач данной работы является создание оптимальной среды для горячей экструзии, для этого важно определить влияние гранулометрического состава исходного порошка на особенности процессов рекристаллизации и генерации точечных дефектов и соответственно на структуру и свойства твердого раствора $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$. С целью снижения теплопроводности экструдированных образцов и изучения влияния добавления мелкодисперсной фракции в исходный крупнозернистый порошок микронного размера были приготовлены две фракции порошков и разным размеров частиц. Одну фракцию порошка для пресс-заготовок получали с помощью механического измельчения в аттриторе. Средний размер частиц исходного порошка данной фракции составлял ~ 200 мкм. На рисунке 3.23 приведено изображение частиц исходного порошка данной фракции.

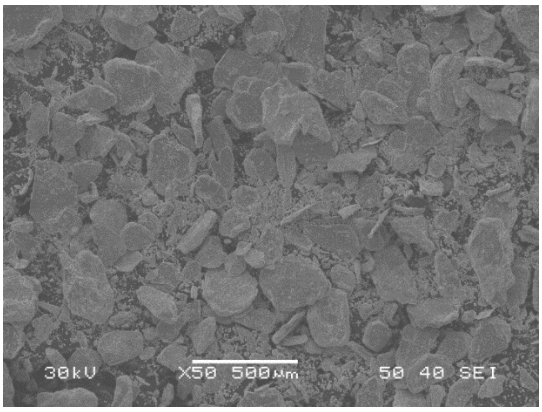


Рисунок 3.23 – Изображение частиц исходного порошка крупной фракции, полученной измельчением в аттриторе

По данным рентгеновской дифрактометрии данные порошки обладали незначительными микродеформациями (~ 0.05%) и достаточно крупными размерами ОКР (~ 150 нм). Сопоставляя данные размеров ОКР со средним размером частиц порошка по данным сканирующей электронной микроскопии и учитывая величину микронапряжений, можно сказать, что измельчение синтезированного материала в аттриторе приводит к получению малодефектных порошков.

Вторую фракцию порошка – мелкодисперсную, получали измельчением синтезированного материала в планетарно-шаровой мельнице. Частицы порошка твердых

растворов n- и p-типа проводимости, полученные из исходного синтезированного материала, были однофазные и сохраняли состав исходного материала. На рисунке 3.24 приведена дифрактограмма от порошка $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ после помола в течение 1 ч. Дифракционные максимумы сильно уширены, что говорит о малом размере областей когерентного рассеяния (ОКР) и присутствии микродеформаций.

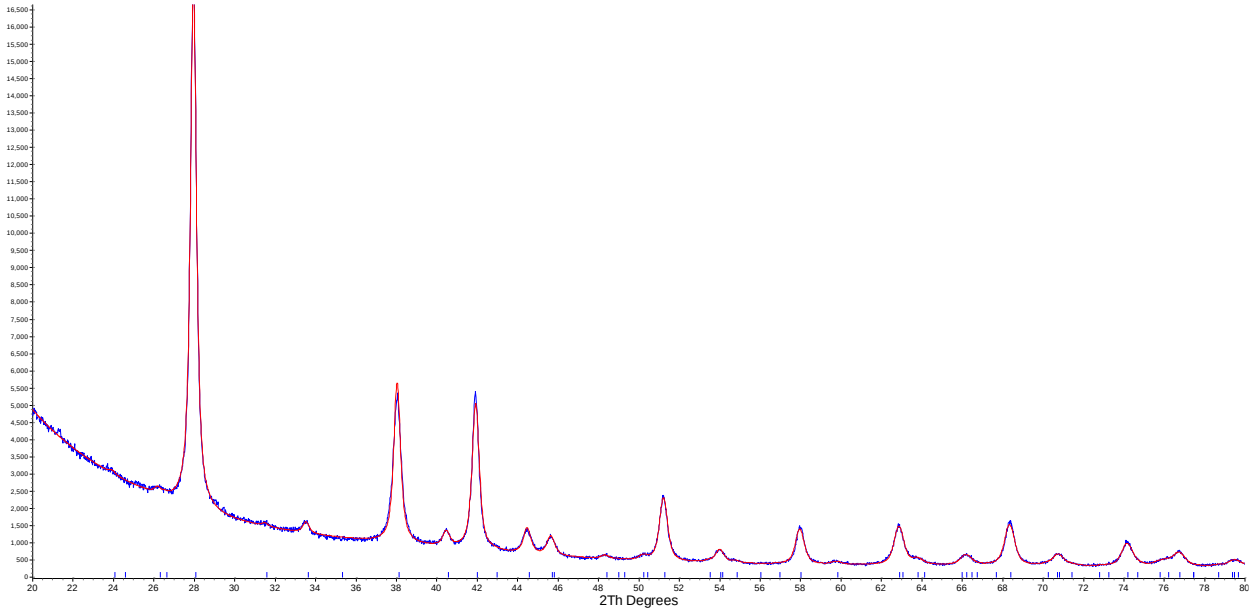


Рисунок 3.24 – Дифрактограмма от образца $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ после помола в планетарно-шаровой мельнице

Оценка величины микродеформации и размеров ОКР и по уширению дифракционных линий показала, что в порошках после помола присутствуют большие микродеформации ~ 1,07% в отличие от порошков, полученных измельчением в аттриторе. Средний размер ОКР составлял ~ 15 нм.

На рисунке 3.25 приведено изображение частиц исходного порошка после помола в планетарно-шаровой мельнице.

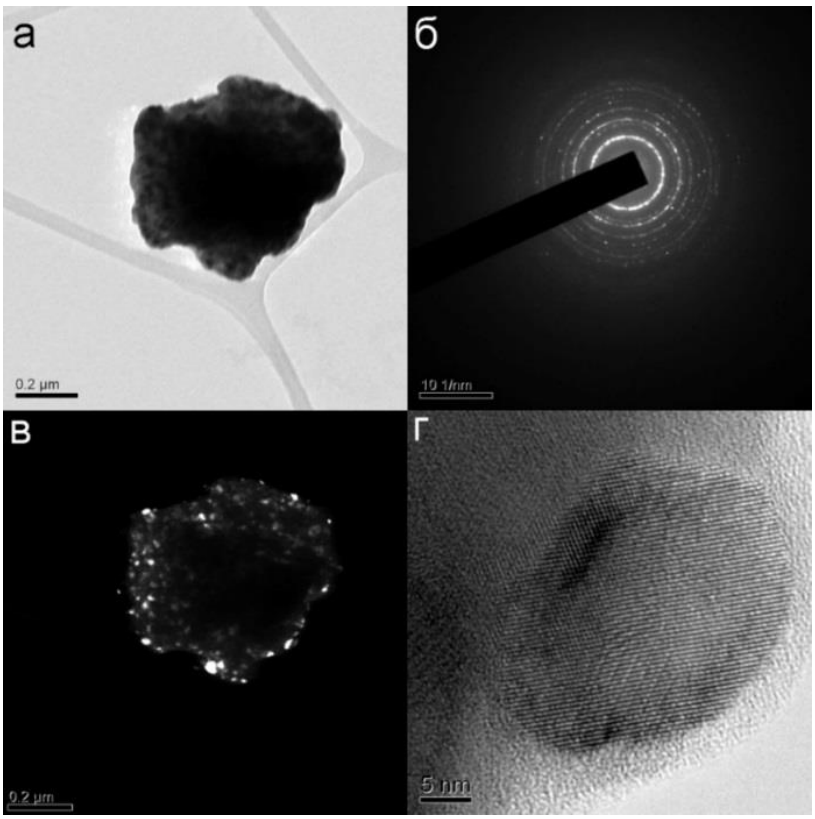


Рисунок 3.25 – Изображения нанопорошка после механоактивационной обработки: а – светлопольное изображение агломератов порошка; б – дифракционная картина, соответствующая данной области агломератов; в – темнопольное изображение агломератов; г – изображение частицы агломерата

Средний размер частиц порошка составил 10÷20 нм, что совпадает с размером ОКР, определенным по уширению рентгеновских линий. Порошок был агломерирован. Размер агломератов в зависимости от условий помола изменялся от 0,2 до единиц микрометров. Размытость колец на электронограмме свидетельствует о мелкодисперсной структуре агломератов.

Из полученных двух фракций порошка были приготовлены смеси в различном весовом соотношении, которые в дальнейшем были использованы для приготовления пресс-заготовок для экструзии. В таблице 3.3 приведен гранулометрический состав смесей, полученных из крупнозернистого и мелкодисперсного порошка.

Таблица 3.3 – Гранулометрический состав смесей исходного порошка в весовом соотношении

Исходная смесь порошков	Количество крупнозернистой фракции: «микропорошок» вес. %	Количество мелкодисперсной фракции: «нанопорошок» вес. %
№1	100	0
№2	80	20
№3	70	30
№4	60	40

Оценку размеров частиц и однородность структуры после экструзии проводили методом сканирующей электронной микроскопии. Изображения поверхности сколов экструдированных образцов, полученных из смесей исходных порошков разного гранулометрического состава, приведены на рисунке 3.26. Также на данном рисунке приведено распределение элементов структуры по размерам.

Распределение элементов структуры для образца, полученного из исходной смеси №1 имеет два максимума в области ~ 5 и 25 мкм. Размеры зерен находятся в интервале от 1 до 30 мкм. Добавление мелкодисперсной фракции при приготовлении исходных смесей приводит к незначительному смещению максимумов бимодального распределения в сторону меньших размеров. Количество зерен размером 2-5 мкм, соответствующих первому максимуму на распределении элементов структуры по размерам, увеличивается при увеличении количества мелкодисперсной фракции в исходном порошке.

Текстура в экструдированных материалах, полученных из смесей порошков разного гранулометрического состава, заметно не отличалась. При увеличении мелкодисперсной фракции в исходной смеси наблюдали тенденцию уменьшения количества зерен, у которых плоскости спайности ориентированы вдоль оси экструзии или имеют небольшое рассеяние текстуры.

В материалах n- и p-типа проводимости исследование структуры исходных порошков, а также текстуры и морфологии поверхности сколов не показало заметных отличий структурных характеристик в зависимости от состава твердых растворов.

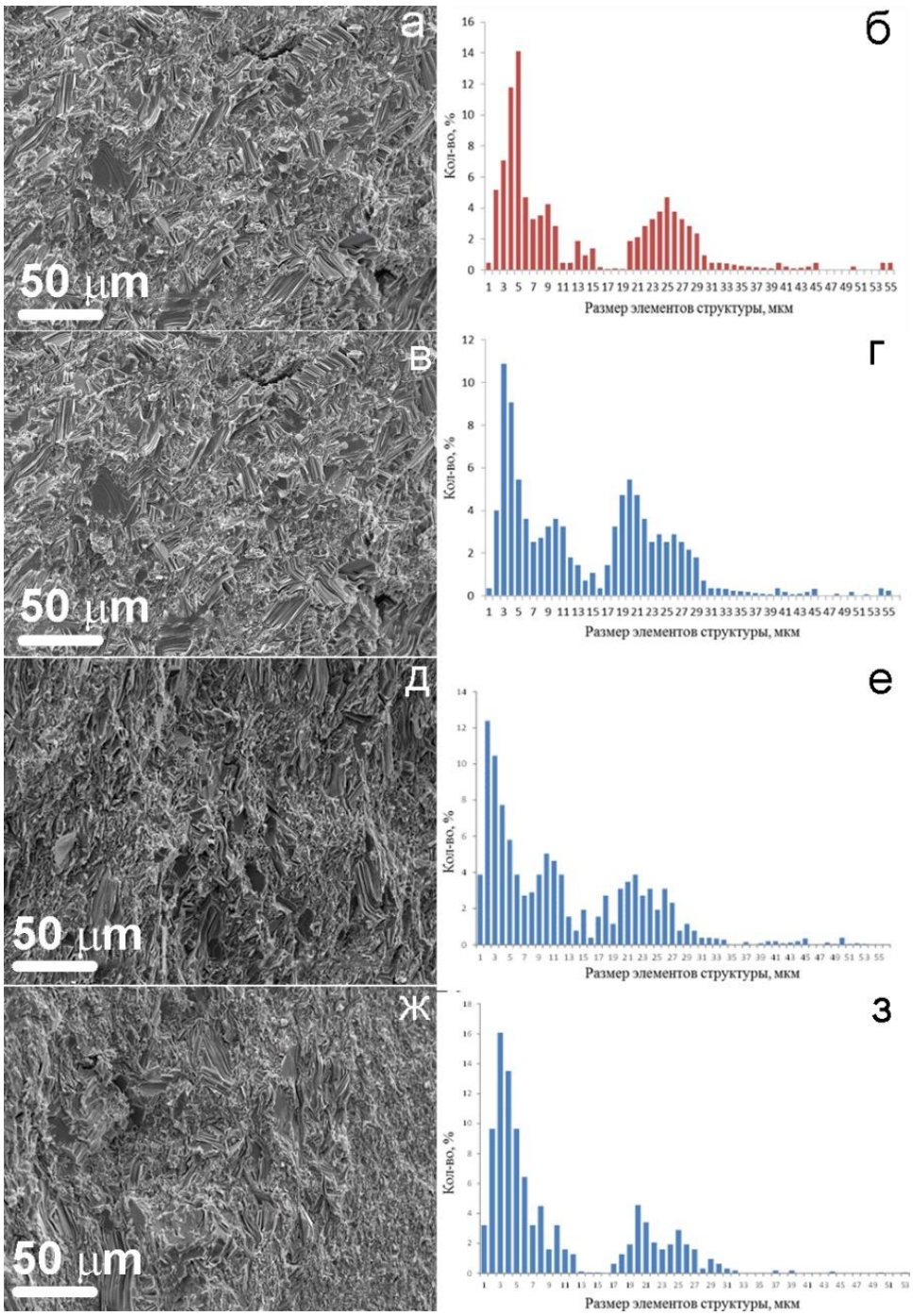


Рисунок 3.26 – Изображения поверхности сколов образцов после экструзии (а, в, д, ж) и распределение элементов структуры по размерам (б, г, е, з): а, б – состав исходного порошка №1; в, г – состав исходного порошка №2; д, е – состав исходного порошка №3; ж, е – состав исходного порошка №4

На рисунке 3.27 приведены термоэлектрические свойства для твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ в зависимости от содержания мелкодисперсной фракции в смеси исходных порошков разного гранулометрического состава.

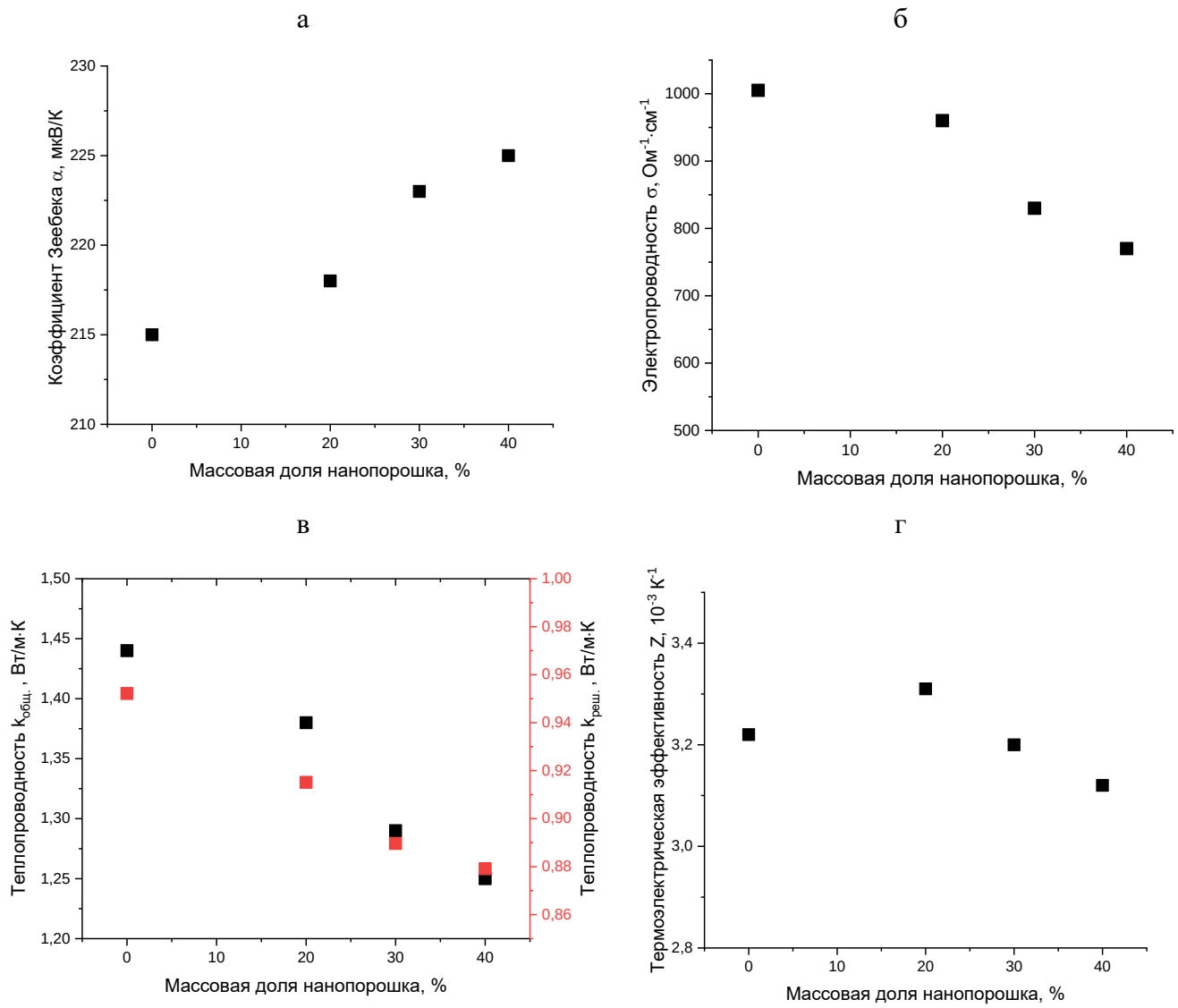


Рисунок 3.27 – Термоэлектрические свойства экструдированных стержней $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученных из смеси порошков разного гранулометрического состава: а – коэффициент Зеебека, б – электропроводность, в – теплопроводность, г – термоэлектрическая эффективность

Как видно из данных, представленных на рисунке 3.27 добавление мелкодисперсной фракции в состав исходных порошков, привело к уменьшению решеточной теплопроводности твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$. Но судя по данным об изменении электропроводности и коэффициента Зеебека введение мелкодисперсной фракции в исходные порошки приводит и к изменению концентрации основных носителей заряда. Как было показано выше в отличие крупных порошков, полученных в аттриторе, мелкодисперсные порошки после помола в планетарно-шаровой мельнице обладают значительными микродеформациями. Поэтому увеличение мелкодисперсной фракции в исходных порошках при экструзии может усиливать влияние пластической деформации на генерацию точечных дефектов донорного типа. В материалах р-типа проводимости это будет приводить к уменьшению концентрации основных носителей заряда. Уменьшение теплопроводности с одной стороны и изменение концентрации

носителей заряда с другой стороны привело к тому, что значение термоэлектрической эффективности экструдированных материалов p-типа проводимости сначала увеличиваются и достигают значения $Z = 3{,}3 \times 10^{3}\ K^{-1}$ при содержании в исходных порошках 20 вес.% мелкодисперсной фракции, но при дальнейшем увеличении содержания мелкодисперсной фракции в составе смесей исходных порошков, значения термоэлектрической эффективности уменьшаются.

В материале n-типа проводимости увеличение мелкодисперсной фракции в исходных порошках при экструзии также усиливает влияние пластической деформации на генерацию точечных дефектов донорного типа. В твёрдых растворах $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ это приводит к увеличению электропроводности и уменьшению коэффициента Зеебека при увеличении содержания мелкодисперсной фракции в исходных порошках. На рисунке 3.28 приведены термоэлектрические свойства для твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ в зависимости от содержания мелкодисперсной фракции в смеси исходных порошков разного гранулометрического состава.

В материалах n-типа проводимости увеличение электронной составляющей теплопроводности при увеличении содержания мелкодисперсной фракции в исходных порошках превалирует над уменьшением решеточной теплопроводности, поэтому общие значения теплопроводности также увеличиваются. Изменение гранулометрического состава исходных порошков для твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ привело к уменьшению значений термоэлектрической эффективности. Максимальные значения $Z = 2{,}87 \times 10^{3}\ K^{-1}$ наблюдали при использовании исходного порошка <200 мкм без добавления мелкодисперсной фракции.

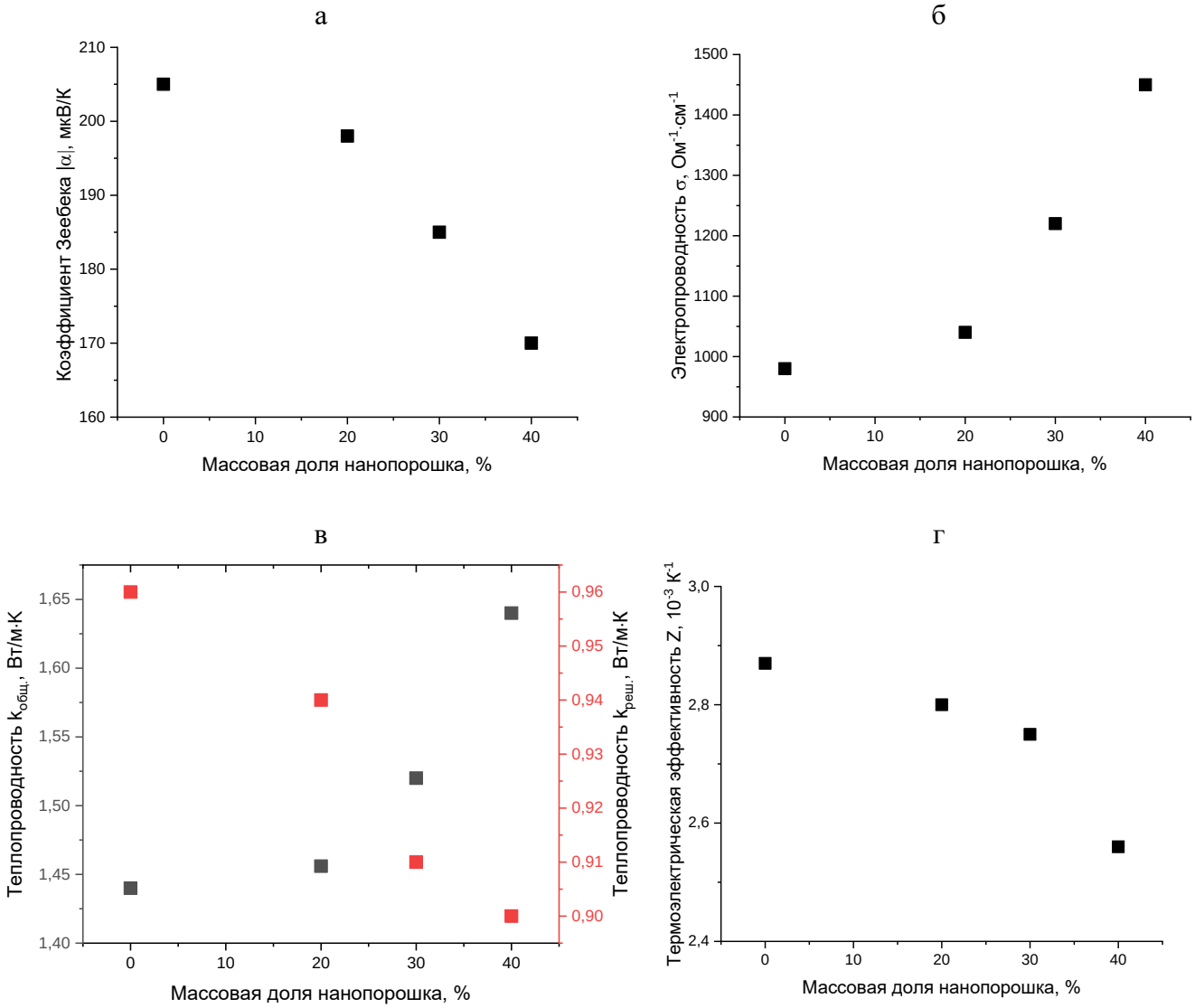


Рисунок 3.28 – Термоэлектрические свойства экструдированных стержней $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученных из смеси порошков разного гранулометрического состава: а – коэффициент Зеебека, б – электропроводность, в – теплопроводность, г – термоэлектрическая эффективность

На рисунке 3.29 приведены температурные зависимости предела прочности экструдированных образцов n- и p-типа проводимости, полученных из порошков разного гранулометрического состава.

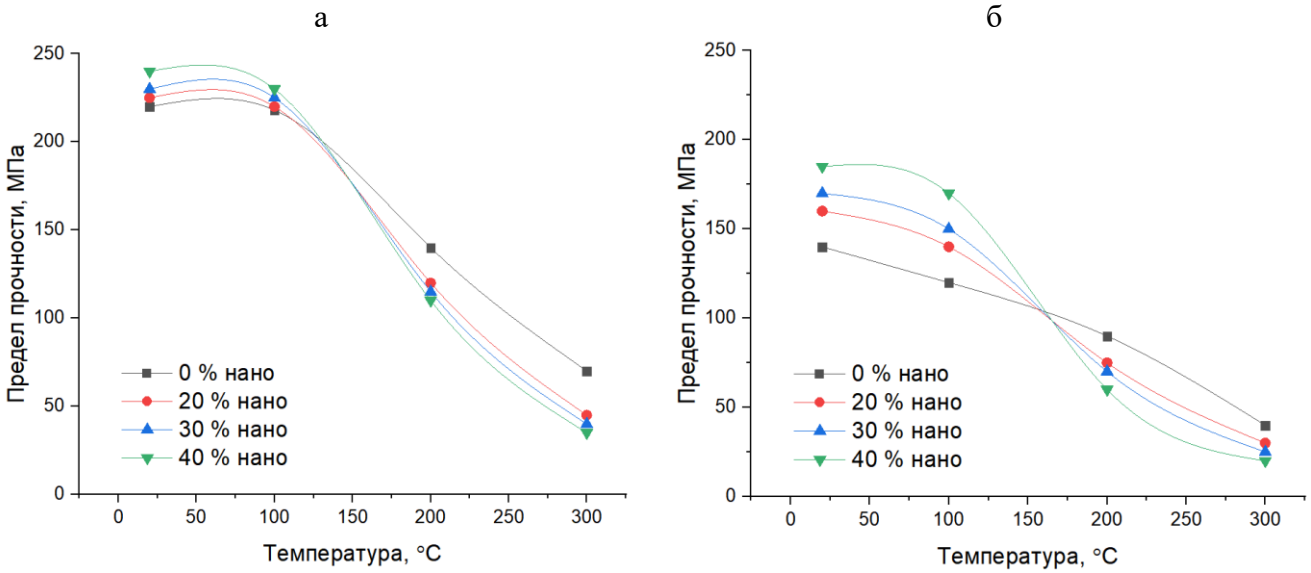


Рисунок 3.29 – Температурные зависимости предела прочности экструдированных образцов n- (а) и p-типа (б) проводимости, полученных из порошков разного гранулометрического состава

Независимо от исходного гранулометрического состава прочность образцов n-типа заметно выше, чем у образцов p-типа проводимости, особенно при комнатной температуре. Прочность материалов при комнатной температуре составляет 210–240 МПа для материалов n-типа проводимости и 130–180 МПа для материалов p-типа проводимости. При увеличении температуры прочность термоэлектрических образцов снижается. Проведение испытаний на одноосное сжатие при температуре 300 °С показало снижение прочности образцов в ~ 4 и 7 раз по сравнению с прочностью при комнатной температуре для образцов n- и p-типа проводимости соответственно. При увеличении содержания мелкодисперсной фракции в исходном порошке, прочность экструдированного материала при комнатной температуре увеличивается. Однако данные температурной зависимости предела прочности на сжатие показывают, что чем больше мелкодисперсной фракции в исходном порошке, тем быстрее снижается прочность материала при повышении температуры.

Анализ данных рентгеновской дифрактометрии образцов после проведения испытаний на одноосное сжатие при различных температурах показал, что фазовый состав материала не меняется. На дифрактограммах образцов после механических испытаний наблюдали только дифракционные максимумы от твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ и $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ для материалов n- и p-типа проводимости соответственно. В качестве примера на рисунке 3.30 приведены дифрактограммы от образов p-типа проводимости с содержанием 20 вес. % нанопорошков после проведения испытаний на одноосное сжатие при 25, 200 и 300 °С.

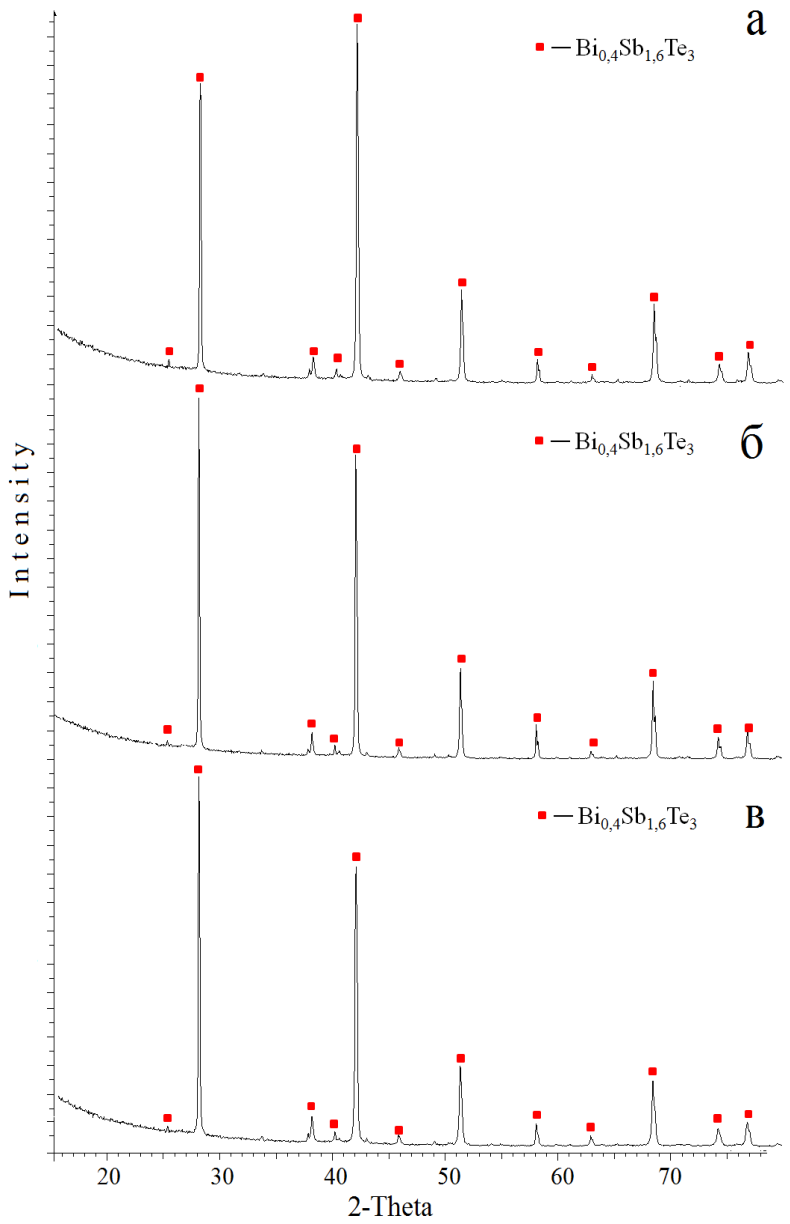


Рисунок 3.30 – Фазовый состав образцов p-типа проводимости после испытаний на одноосное сжатие при температурах 25 °С (а), 200 °С (б) и 300 °С (в)

Несмотря на то, что методом рентгеновской дифрактометрии изменений в фазовом составе образцов обнаружено не было, при исследовании структуры методом просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено выделение теллура по границам зерен. На рисунке 3.31 приведено изображение границы зерен в высоком разрешении и данные энергодисперсионного анализа в области границы и в объеме зерна.

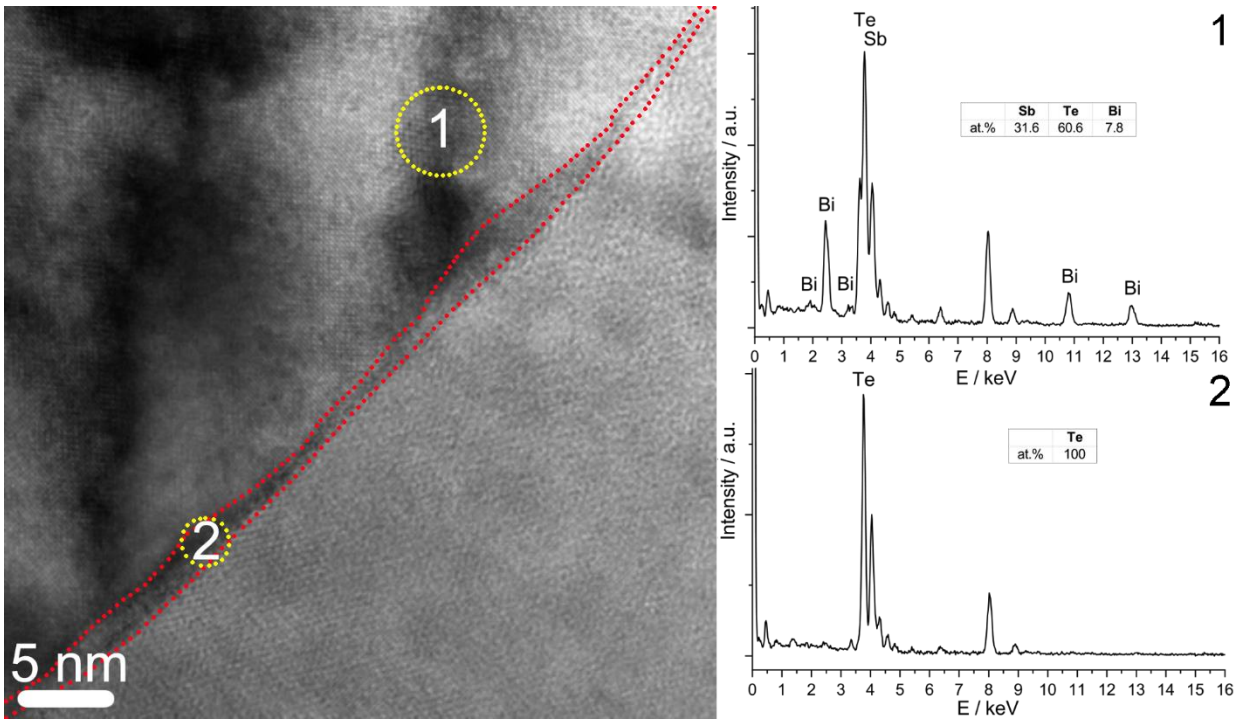


Рисунок 3.31 – Изображение границы зерен в образце $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ после механических испытаний при температуре 300 °С, данные энергодисперсионного анализа в области границы и в объеме зерна

Как следует из данных, приведенных на рисунке 3.31, состав в объеме зерен соответствует составу твердого раствора $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, а в тонком слое по границе зерен наблюдается область ~ 2 нм выделения чистого Te. Выделение фазы Te по границам зерен может приводить к ухудшению прочностных характеристик твердых растворов при повышенных температурах.

Таким образом, добавление мелкодисперсной фракции в состав исходных порошков приводит к уменьшению решеточной теплопроводности для экструдированных материалов n- и p-типа проводимости, но также и к изменению концентрации основных носителей заряда. Увеличение содержания мелкодисперсной фракции в составе исходных порошков для экструзии увеличивает концентрацию электрически заряженных дефектов донорного типа при пластической деформации, что проявляется в увеличении электропроводности экструдированных образцов n-типа и уменьшении электропроводности в образцах p-типа проводимости. При гранулометрическом составе исходных порошков, содержащих 20 вес. % мелкодисперсной фракции термоэлектрическая эффективность твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ увеличивается до значений $Z = 3{,}3 \cdot 10^{-3}$ K^{-1} за счет уменьшения теплопроводности и оптимизации концентрации носителей заряда. Введение нанопорошков в исходный гранулометрический состав твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ n-типа проводимости привело к уменьшению термоэлектрической эффективности из-за усиления «донорного эффекта» при

пластической деформации. Добавление мелкодисперсной фракции в состав исходных порошков положительно отразилось на прочностных характеристиках экструдированных образцов. При комнатной температуре предел прочности образцов n- и p-типа проводимости увеличился на 15 и 35 % соответственно. Обнаружено выделение теллура по границам зерен в образцах после испытаний на одноосное сжатие при повышенных температурах, что может являться причиной снижения прочностных характеристик термоэлектрических твердых растворов при увеличении температуры.

3.4 Выводы по главе 3

1. С помощью математического моделирования пластического течения определены условия формирования однородной структуры по объему экструдированного стержня.

2. Найдены условия экструзии, при которых генерация и отжиг дефектов, возникающих при пластической деформации и рекристаллизации приводит к созданию структуры с оптимальными термоэлектрическими свойствами. Показано, что уменьшение скорости экструзии приводит к реализации небазисных систем скольжения и возрастанию дефектности структуры.

3. Предложено использовать смеси порошков с разным гранулометрическим составом для улучшения функциональных характеристик экструдированных материалов. Показано, что увеличение мелкодисперсной фракции в смеси исходных порошков приводит практически к линейному увеличению механических свойств экструдированного материала. Найден гранулометрический состав исходных порошков, который приводит к увеличению термоэлектрической эффективности материалов p-типа проводимости.

4. Методом горячей экструзии получен термоэлектрический материал с термоэлектрической добротностью $Z = 3{,}30 \times 10^{3}\ K^{-1}$ и $Z = 2{,}87 \times 10^{3}\ K^{-1}$ для материалов p- и n-типа проводимости соответственно.

Глава 4. Структура, термоэлектрические и механические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом горячего прессования и искрового плазменного спекания

Причины, вызывающие рост термоэлектрической эффективности (ZT) в материалах p-типа на основе халькогенидов сурьмы и висмута, полученных прессованием из нанопорошков до сих пор остаются неясными. В настоящее время нет четких представлений о том, связан ли рост ZT с эффектами внутри зерен за счет большого количества дефектов, образующихся при помоле и прессовании порошка, или с влиянием межзеренных границ. Самой распространенной точкой зрения является та, что в наноструктурных образцах рассеяние фононов на границах зерен происходит сильнее, чем рассеяние электронов, благодаря чему теплопроводность убывает быстрее электропроводности. Однако сравнение длин свободного пробега электронов и фононов с размерами зерен не подтверждают эту точку зрения.

В данной главе рассмотрена возможность получения мелкодисперсной структуры и сохранения наноразмерных структурных элементов в объемных материалах при компактировании методом горячего прессования и искрового плазменного спекания.

Исследование структуры и термоэлектрических свойств проводили на образцах n- и p-типа проводимости, чтобы разделить вклад электрически активных дефектов в термоэлектрические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы.

Поскольку свойства объемного материала в большой мере зависят от его структуры, было проведено исследование образцов на различных стадиях их получения от порошка до спеченного объемного материала.

4.1 Получение порошков твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ методом механоактивации

Синтез твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ p и n-типа проводимости соответственно проводили методом прямого сплавления компонентов. Состав полученных твердых растворов контролировали методом рентгеновской дифрактометрии и энергодисперсионной спектроскопии. На рисунке 4.1 приведены дифрактограммы и данные энергодисперсионного анализа для синтезированных образцов. Обработку дифрактограмм проводили полнопрофильным анализом на основе метода Ритвельда. Параметр решетки *a* для материалов p-типа проводимости составлял *a* = 4.288(1) Å, что соответствует составу твердого раствора 80 мол% Sb_2Te_3 – 20 мол% Bi_2Te_3. Для материалов n-типа проводимости параметр

решётки «*a*» был равен 4.371(1) Å, что соответствует составу твердого раствора 5 мол% Bi_2Se_3 – 95 мол% Bi_2Te_3.

Данные элементного анализа так же подтверждают, что состав синтезированных твердых растворов отвечал составу исходной шихты, а именно $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ для материалов p- и n-типа проводимости соответственно.

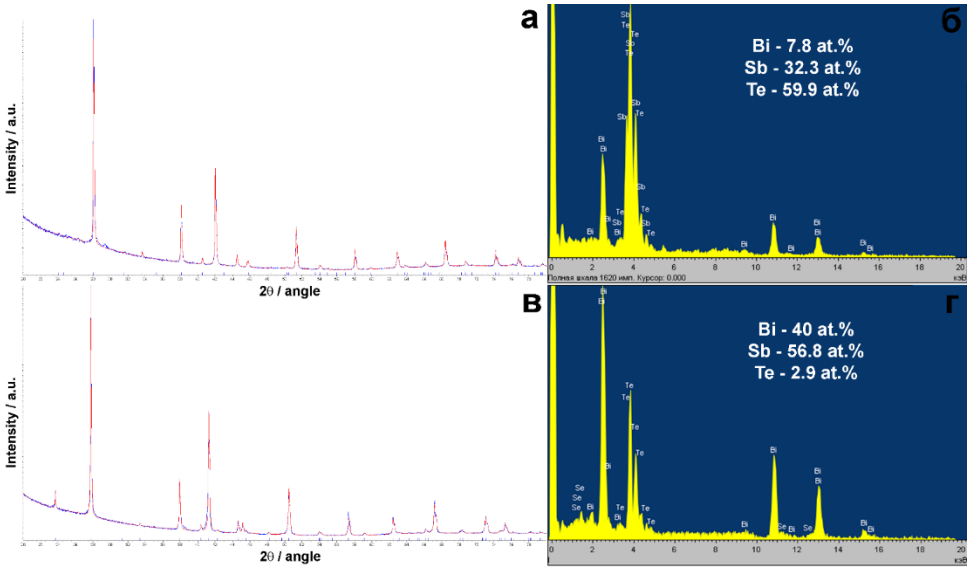


Рисунок 4.1 – Дифрактограммы (а, в) и спектры энергодисперсионного анализа (б, г) для твердых растворов p-типа (а, б) и n-типа (в, г) проводимости

Порошки получали измельчением исходного синтезированного материала в планетарной шаровой мельнице. В ходе подбора оптимальной методики помола было установлено, что как увеличение скорости вращения мельницы, так и времени помола приводит к увеличению температуры реакционной смеси. Согласно проведенным исследованиям, оптимальное время помола составило 30 минут в реверсивном режиме вращения с одноминутной паузой после каждых 5 минут, оптимальная скорость вращения диска – 300 об/мин. При этом температура реакционной смеси по окончанию помола не превышала 100 °C.

Методами рентгеновской дифрактометрии и ПЭМ было установлено, что частицы порошка твердого раствора $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ сохраняли состав исходного синтезированного материала, средний размер частиц порошка в материалах n- и p-типа проводимости составлял ~10 нм. На рисунке 4.2 приведена дифрактограмма от порошка p-типа проводимости после помола в планетарно-шаровой мельнице. Дифракционные максимумы сильно уширены, что говорит о малом размере областей когерентного рассеяния (ОКР) и присутствии микродеформаций.

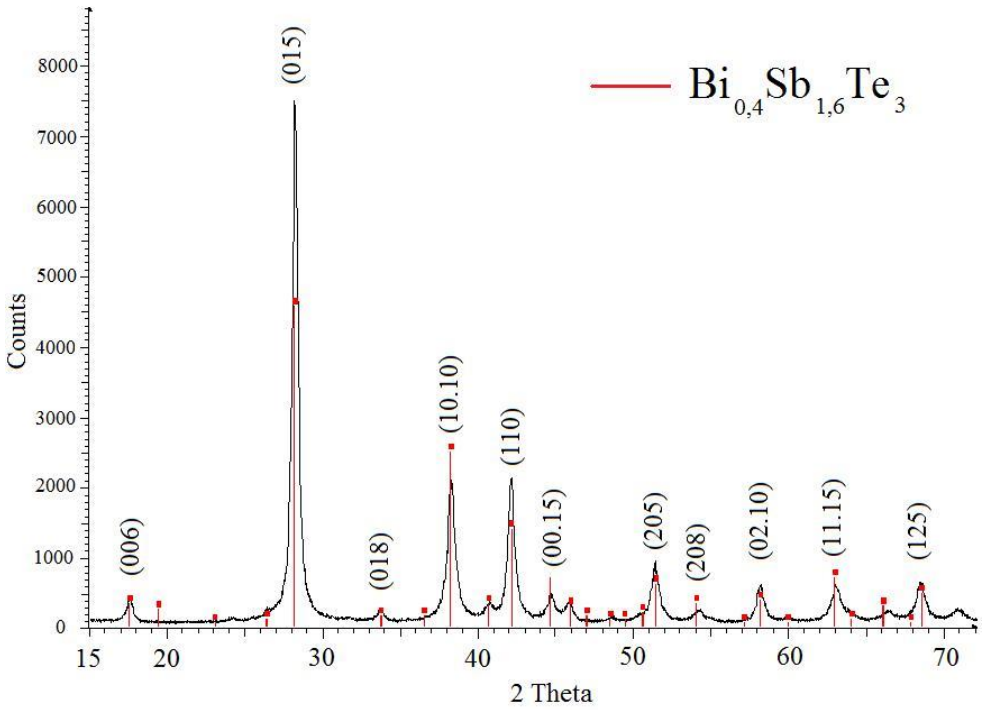


Рисунок 4.2 – Дифрактограмма от порошка $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ после помола

Данные о тонкой структуре и параметрах кристаллической решетки порошков n- и p-типа проводимости после помола приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Фазовый состав и параметры кристаллической структуры образцов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ после помола

Образец	Размеры ОКР, нм	Величина микродеформации ε, %	Параметр решетки, Å	Состав твердого раствора
$Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$	10 ± 2	1,05 ± 0,05	a = 4,288 ± 0,001 c = 30,474 ± 0.001	80 мол% Sb_2Te_3 – 20 мол% Bi_2Te_3
$Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$	12 ± 2	0,95 ± 0,05	a = 4,371 ± 0,001 c = 30,389 ± 0,001	5 мол% Bi_2Se_3 – 95 мол% Bi_2Te_3

Метод просвечивающей электронной микроскопии показал, что порошок агломерирован, а агломераты состоят из частиц размером ~ 10 нм. На рисунке 4.3а и 4.3б приведено светлопольное и темнопольное изображение отдельного агломерата, состоящего из мелкодисперсных частиц. А на рисунке 4.3в приведено изображение высокого разрешения отдельной частицы в агломерате. Таким образом, после механоактивационной обработки размеры ОКР совпадали с размером зерна, частицы порошка были монодоменные.

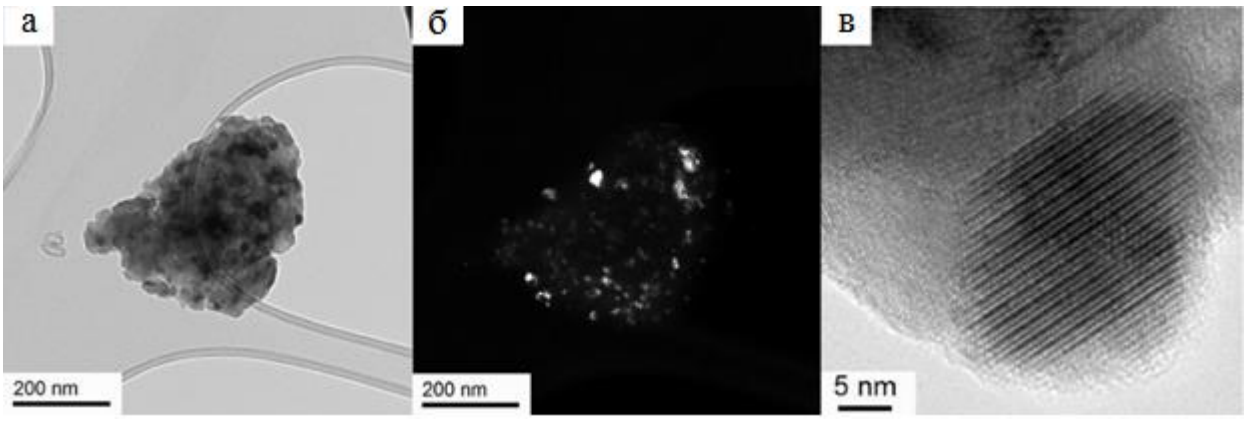


Рисунок 4.3 – Электронно-микроскопическое изображение отдельного агломерата порошка: (а) – светлое поле, (б) – темное поле, (в) – изображение высокого разрешения отдельной частицы в агломерате

Компактный объемный материал получали двумя способами: методом горячего прессования и методом искрового плазменного спекания. Горячее прессование проводили при температурах 200-400 °С при давлении 35 и 350 МПа в течение 20 мин. Для ИПС-спекания порошок компактировали в защитной атмосфере при комнатной температуре в таблетки диаметром 20 мм и толщиной 5 мм под давлением 1 ГПа.

4.2 Структура и свойства твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученных методом горячего прессования

Для исследования изменения структуры материала в зависимости от температуры был проведен отжиг холоднопрессованного термоэлектрического материала в термокамере дифрактометра. Отжиг твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ проводили в интервале температур от 25 до 400 °С с шагом 25 °С. При всех исследуемых температурах отжига фазовый состав и параметры решетки твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ не изменялись. Однако с увеличением температуры отжига уменьшалась ширина дифракционных линий. Анализ размеров ОКР и величины микродеформаций показал, что наиболее существенно с увеличением температуры отжига меняются размеры ОКР. На рисунке 4.4 приведена зависимость размеров ОКР от температуры отжига в термокамере дифрактометра.

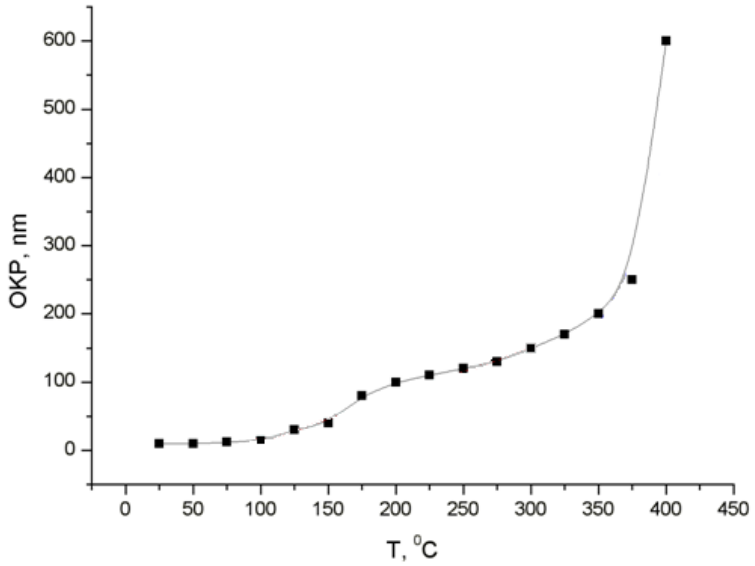


Рисунок 4.4 – Изменение размеров ОКР твердого раствора $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ в зависимости от температуры отжига в термокамере дифрактометра

Как видно из данных, представленных на рисунке 4.4 при температуре ниже 150 °С размер областей когерентного рассеяния растет медленно и не превышает 100 нм, выше 150 °С размеры ОКР возрастают и при температуре 350 °С составляют порядка 200 нм. При дальнейшем увеличении температуры отжига наблюдается резкое увеличение размеров ОКР.

Консолидация порошков методом горячего прессования при температурах 200-300 °С и при давлении 35 МПа не позволила получить компактные образцы без трещин. Поэтому недопрессованный низкотемпературный материал обладал плохими механическими свойствами, в результате чего происходило скалывание и расслоение образцов в процессе резки при подготовке их к измерениям. Горячее прессование в диапазоне температур 350-400 °С привело к получению механически прочных образцов без трещин, прочность при сжатии составляла более 100 МПа. Но полностью избавиться от пор не удалось даже при температуре 400 °С.

На рисунке 4.5 приведено изображение поверхности скола образца во вторичных электронах, полученного горячим прессованием при Т=400 °С. Размер пор составляет около 0,5 мкм, форма пор изотропная. Но встречаются так же и крупные поры размером 10 - 20 мкм. При большом увеличении хорошо видна огранка кристаллитов, это свидетельствует о том, что прошли диффузионные процессы роста зерен. Фрагменты излома, в основном имеют форму пластин, что характерно для слоистой структуры исследуемых твердых растворов. Средний размер элементов структуры, оценённый методом секущих, равен ~ 1,5 мкм.

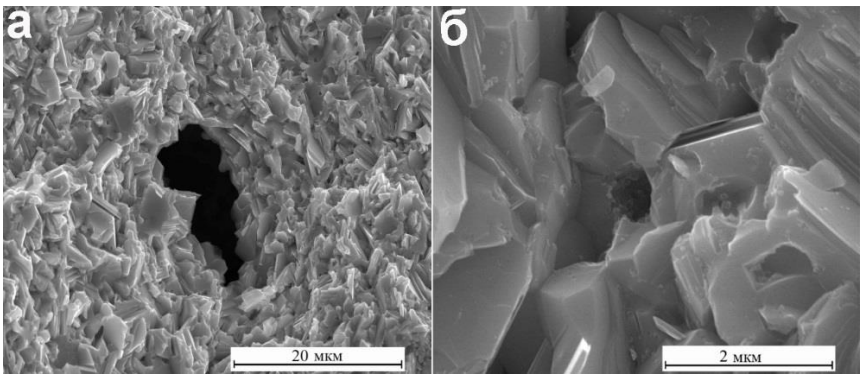


Рисунок 4.5 – Изображение поверхности скола образца, полученного методом горячего прессования при температуре 400 °С и давлении 35 МПа

Горячее прессование при давлении 35 МПа приводит к уменьшению среднего размера ОКР по сравнению с образцом, отожжённым в камере дифрактометра при сопоставимых температурах. При температурах горячего прессования от 200 до 400 °С размеры ОКР изменяются от 80 до 400 нм. При температуре 400 °С наблюдается резкий рост размеров ОКР, т. е. при этой температуре протекают интенсивные процессы, изменяющие структуру и возможно определяющие механические свойства.

Увеличение давления прессования до 350 МПа приводит к уменьшению размеров ОКР (рисунок 4.6). При температурах горячего прессования от 200 до 400 °С и давлении прессования размеры ОКР изменяются от 60 до 300 нм.

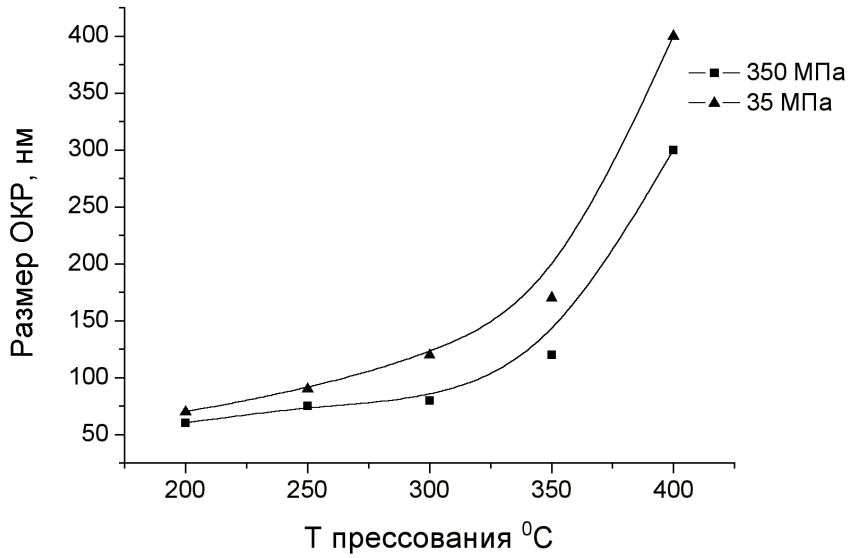
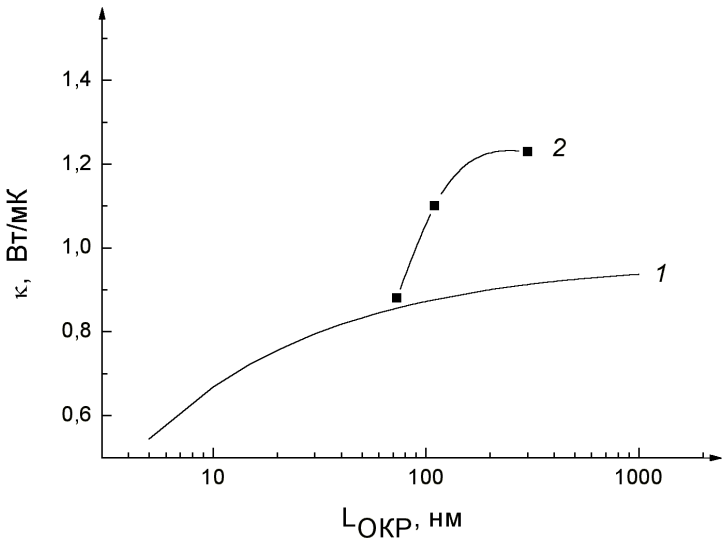


Рисунок 4.6 - Зависимость размеров ОКР от температуры горячего прессования при давлении Р=35 МПа и 350 МПа

При сравнении образцов, полученных при давлении прессования 35 и 350 МПа при сопоставимых температурах размеры структурных элементов на поверхности сколов образцов, заметно не изменились. Размеры ограненных частиц на изображениях, полученных во вторичных электронах, составляют приблизительно 1-2 мкм. По сопоставлению данных о размерах фрагментов поверхности на изломах, полученных методом растровой электронной микроскопии и данных о размерах ОКР можно сказать, что ОКР меньше размера зерен и являются частью внутренней структуры зерна. Так как при увеличении давления прессования наблюдается уменьшение размеров ОКР, а размеры структурных элементов практически не изменяются можно предположить, что давление прессования оказывает более заметное влияние на размеры субзерен, чем на размер зерна.

Таким образом, при получении компактных образцов термоэлектрического материала методом горячего прессования можно добиться уменьшения размера элементов субструктуры (ОКР), например, увеличением давления прессования, но получить механически прочные образцы удавалось только при температуре прессования выше 350 °С. Однако при данной температуре размеры ОКР уже достаточно велики.

Несомненный интерес представляет установление взаимосвязи термоэлектрических свойств от размеров элементов субструктуры. На рисунке 4.7 приведено сопоставление значений теплопроводности образцов, полученных методом горячего прессования при давлении 350 МПа и температурах от 300 до 400 °С, с расчетными значениями фононной теплопроводности для твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, приведёнными в работе [108].



1 – расчет фононной теплопроводности [108]; 2 – экспериментальные значения теплопроводности для образцов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученных методом горячего прессования.

Рисунок 4.7 – Зависимость теплопроводности от размеров элементов субструктуры

Как видно из данных, представленных на рисунке 4.7, экспериментальные и расчетные значения теплопроводности, совпадают при размерах элементов субструктуры порядка 80 нм. При увеличении размеров ОКР экспериментальные значения теплопроводности заметно выше, чем расчетные значения фононной теплопроводности при сопоставимых размерах ОКР, что возможно связано с увеличением вклада электронной теплопроводности.

На рисунке 4.8 приведены температурные зависимости значений электропроводности, коэффициента Зеебека, теплопроводности, а также отношения электропроводности к общей теплопроводности (σ/k) для образцов полученных методом горячего прессования при температурах 350 и 400 °С.

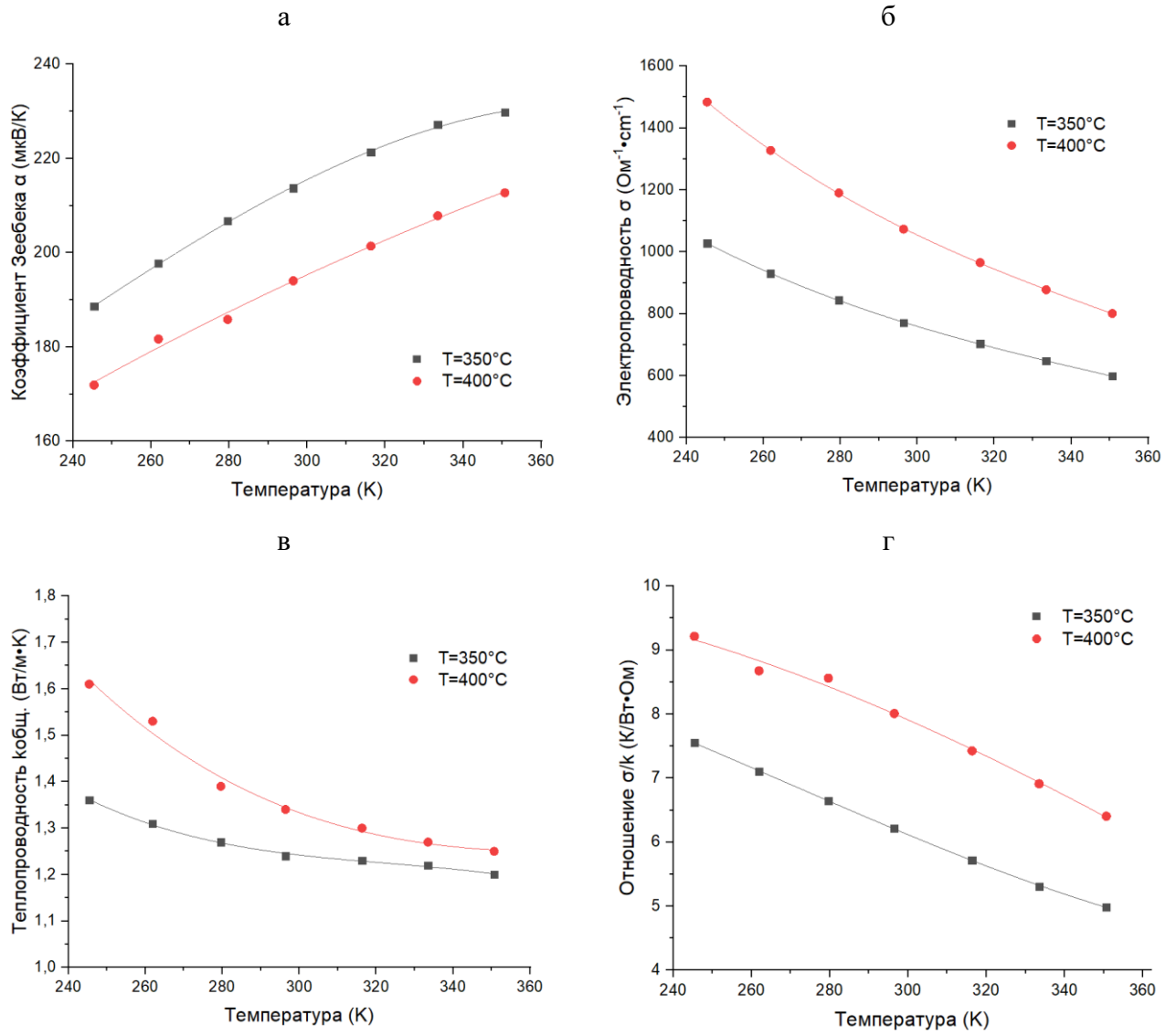


Рисунок 4.8 – Температурные зависимости электропроводности (а), коэффициента Зеебека (б), теплопроводности (в) и отношения σ/k (г)

Как видно из данных, представленных на рисунке 4.8, повышение температуры горячего прессования приводит к увеличению значений удельной электропроводности. Это, скорее

всего, связано с повышением плотности компакта и увеличением размеров ОКР при увеличении температуры спекания. Наклон кривой коэффициента Зеебека в области температур 340÷360 К для образца, спеченного при температуре 350 °С, говорит о постепенном переходе к собственной проводимости. Сопоставление экспериментальных значений теплопроводности с расчетными значениями в зависимости от размеров субструктуры показывает, что при данном способе компактирования не получается уменьшить общую теплопроводность материалы без уменьшения электропроводности. При увеличении размеров ОКР отношение σ/k увеличивается. Это означает, что для термоэлектрической эффективности одним из основных показателей является отношение значений электропроводности к теплопроводности. Поэтому нельзя связывать термоэлектрическую эффективность только с величиной теплопроводности, необходимо также учитывать изменение электропроводности материала. Максимальные значения σ/k получены для образца, спрессованного при температуре 400 °С. Температурная зависимость термоэлектрической эффективности для образцов, полученных при температуре прессования 350 и 400 °С приведена на рисунке 4.9 и в целом отражает зависимость отношения σ/κ. Максимальные значения термоэлектрической эффективности при комнатной температуре составляют ~ $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ $К^{-1}$, и получены для образцов, спрессованных при температуре 400 °С.

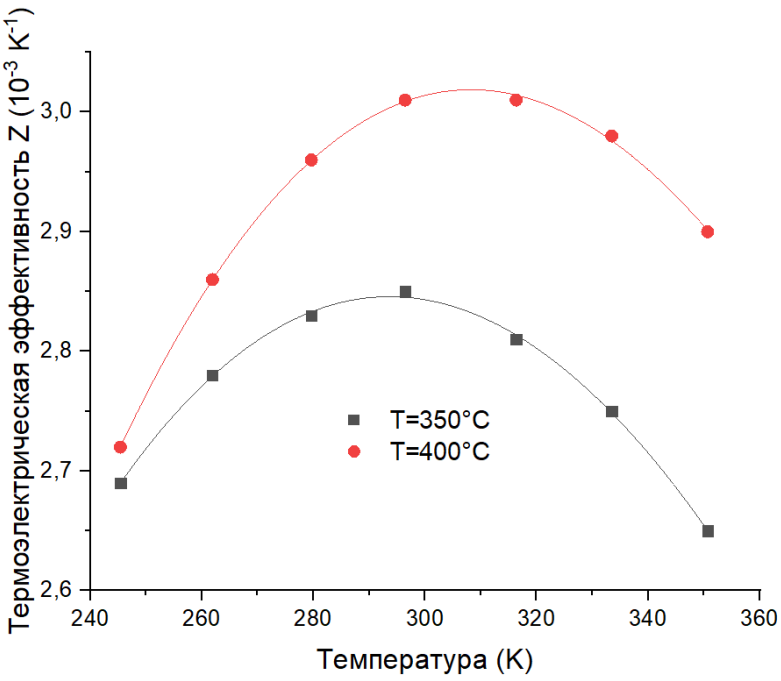


Рисунок 4.9 – Температурная зависимость термоэлектрической эффективности для образцов, полученных при температуре прессования 350 и 400 °С

Таким образом, установлено виляние размеров ОКР на физические свойства термоэлектрических материалов. При наноразмерах области когерентного рассеяния совпадают с размерами зерен, а при образовании в процессе рекристаллизации крупных зерен более 200

нм, зерна состоят из нескольких ОКР, но размеры областей когерентного рассеяния влияют на теплопроводность. Отжиг холоднопрессованного материала показал, что размер областей когерентного рассеяния меньше 100 нм наблюдается только до температуры 150 °С, выше 150 °С размеры ОКР резко возрастают. Показано, что имеется возможность сохранения наноструктурного состояния при получении объемного термоэлектрического материала из нанодисперсных порошков. Замедление роста размеров ОКР наблюдается при увеличении давления прессования. Увеличение давления до 350 МПа приводит к существенному снижению размеров ОКР при фиксированных температурах прессования.

Анализ термоэлектрических свойств показал, что с понижением температуры спекания наблюдается уменьшение электропроводности компактированных наноструктурных образцов. Низкие значения электропроводности могут быть связаны с высокой концентрацией собственных структурных дефектов внутри зерен. Рассеяние носителей заряда, приводящее к уменьшению их подвижности, происходит преимущественно на этих дефектах, поскольку длина свободного пробега дырок по оценкам, проведенным в работе [108], во много раз меньше размеров ОКР. Мы предполагаем, что точечные структурные дефекты в большом количестве образуются при механоактивационной обработке порошка. С повышением температуры спекания происходит частичный отжиг этих дефектов, что и приводит к некоторому возрастанию электропроводности.

Следует также отметить, что в наноструктурированном спеченном материале с размером ОКР ~ 100 нм теплопроводность находится на уровне 0,9-1,1 Вт/м-К, что примерно в 1,5 раза ниже, чем в поликристаллическом материале, полученном методами зонной плавки или экструзии. Этот эффект, по-видимому, связан с уменьшением решеточной теплопроводности, хотя нельзя исключать вклада электронной теплопроводности, которая зависит от концентрации собственных структурных дефектов. Роль внутризеренных точечных структурных дефектов, образующихся при измельчении частиц порошка, должна проявляться и в наноструктурированном материале, получаемом горячим прессованием. По-видимому, с этим связано увеличение электропроводности с повышением температуры горячего прессования.

4.3 Структура и свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом искрового плазменного спекания

Применение для компактирования материала метода искрового плазменного спекания (ИПС-спекание) может позволить использовать более высокую температуру спекания за счет очень кратковременных нагревов. Для материала p- и n-типа проводимости ИПС-спекание

проводили в диапазоне температур от 250 до 550 °С. Давление прессования составляло 50 МПа, а время спекания 5 мин.

Исследование фазового состава компактных образцов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученных методом ИПС-спекания при различных температурах показало, что все образцы были однофазные. Выделения вторых фаз или изменения состава твердого раствора после спекания не наблюдали. В качестве примера на рисунке 4.10 приведена дифрактограмма от твердого раствора $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ после ИПС-спекания. Преимущественной ориентировки зерен в образцах полученных ИПС-спеканием не наблюдали. На рисунке 4.11 приведена ОПФ для данного материала.

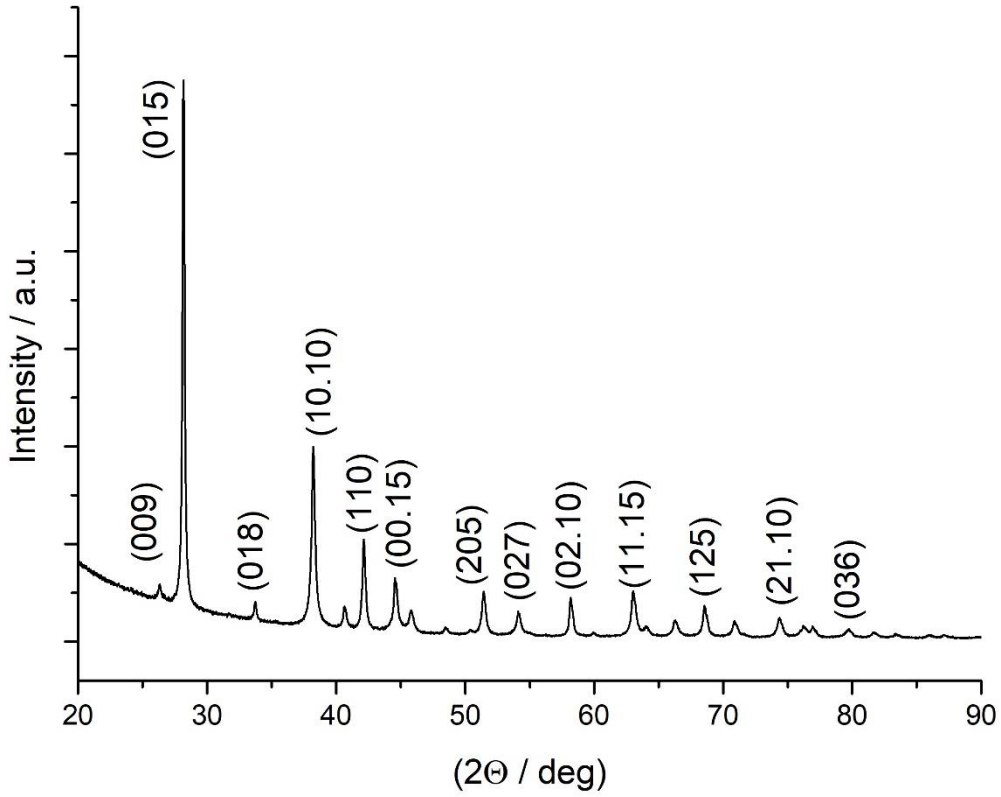


Рисунок 4.10 – Дифрактограмма от образца твердого раствора $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ после ИПС-спекания

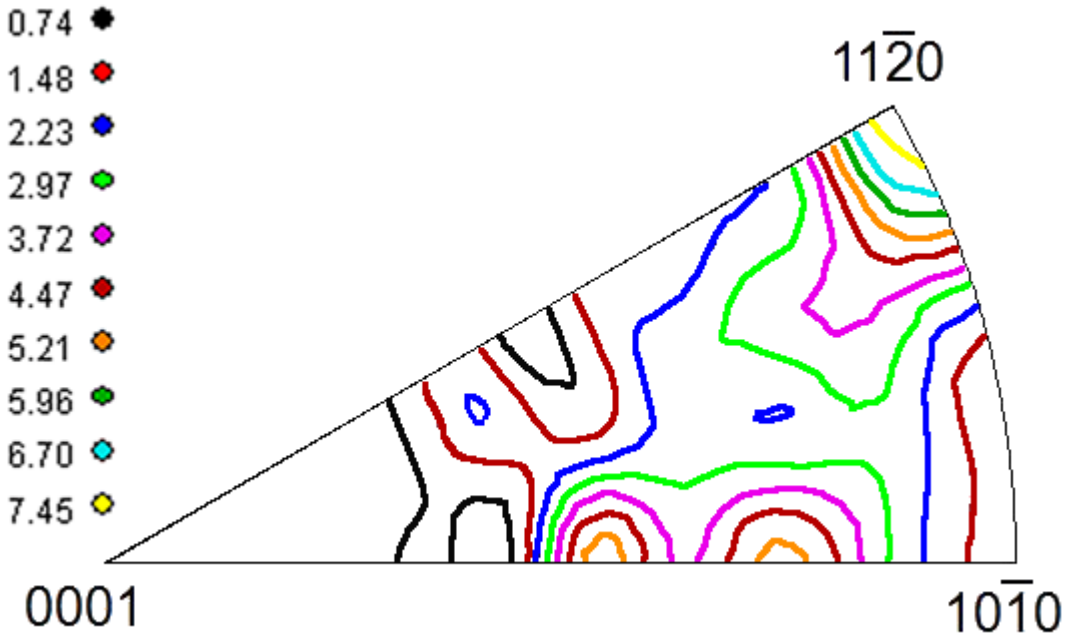


Рисунок 4.11 – ОПФ для твердого раствора $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученного методом ИПС-спекания

По уширению дифракционных линий было обнаружено немонотонное изменение размеров ОКР от температуры спекания для материалов p и n-типа проводимости.

В таблице 4.2 приведено изменение размеров ОКР в образцах p и n-типа проводимости, полученных методом ИПС-спекания при различных температурах.

Таблица 4.2 – Изменение размеров ОКР и величины микродеформаций в зависимости от температуры ИПС-спекания

Температура ИПС-спекания	$Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$		$Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$	
	Размеры ОКР, нм	Микродеформация, %	Размеры ОКР, нм	Микродеформация, %
250 °C	120	0,035	115	0,045
300 °C	150	0,023	140	0,030
350 °C	200	0,018	180	0,015
400 °C	250	0,005	230	0,005
450 °C	55	0,007	270	0,003
500 °C	70	0,012	60	0,010
550 °C	115	0,008	80	0,015

При увеличении температуры спекания размеры ОКР увеличиваются до температуры спекания 400 и 450 °C в твердых растворах $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ соответственно. При

этом микродеформации уменьшаются в материалах p и n-типа. При температуре 450 °С для твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и 500 °С для твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ наблюдается резкое уменьшение размеров ОКР, величина микродеформаций при этом незначительно увеличивается.

Для получения более полного представления о структуре образцов и выяснения причин немонотонного изменения размеров ОКР было проведено исследование образцов p и n-типа проводимости методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рисунке 4.12 приведены изображения структуры при различных температурах спекания, характерные для твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$.

Уже при 250 ºС зерна имеют размер на порядок больше исходных частиц порошка и продолжают расти по мере повышения температуры спекания до 400 ºС. Для образцов, спеченных при температурах от 250 до 350 ºС, характерен разброс зерен по размерам, который уменьшается при температуре спекания 400 ºС. По данным просвечивающей электронной микроскопии, в образцах, спеченных при 400 ºС увеличивается количество межзеренных стыков, приближающихся к равновесным (рис. 4.12в) и внутренняя структура зерен становится более совершенной. При температуре спекания 450 ºС картина на изображениях ПЭМ резко меняется. В структуре появляется большое количество наноразмерных зерен (~10–20нм), расположенных преимущественно внутри объема зерна (рис. 4.12г). Размеры ОКР при этой температуре спекания уменьшаются. При температуре спекания 500 ºС количество новых зерен существенно возрастает, а сами они увеличиваются в размерах и имеют хорошую огранку (рис. 4.12д). В объеме «старого» зерна наблюдаются зерна разного размера: вновь зародившиеся и успевшие вырасти в процессе спекания. В некоторых случаях вновь выросшие мелкие зерна занимают весь объем «старого» зерна. В структуре спеченных при 500 ºС образцов наблюдаются поры, размер и количество которых значительно больше, чем при температуре 450 ºС. При температуре спекания 550 ºС выросшие мелкие зерна занимают весь объем «старых» зерен, в результате чего формируется новая структура, состоящая из сравнительно крупных зерен (рис. 4.12е).

Для твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ закономерность изменения структуры в зависимости от температуры ИПС-спекания была аналогичной. Но образование мелких зерен внутри объема «старого» зерна происходит при более высокой температуре спекания, а именно при 500 °С.

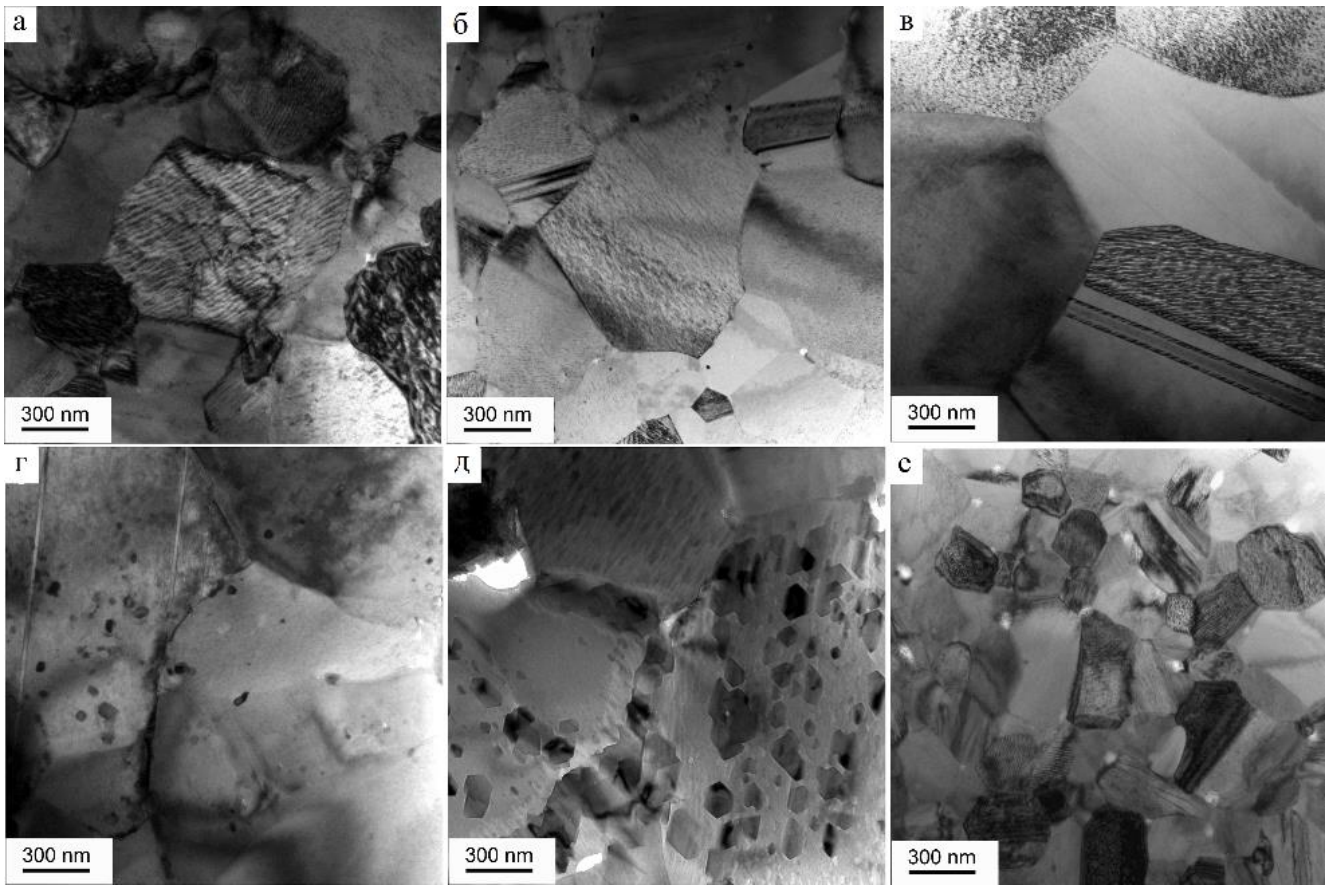


Рисунок 4.12 – Изображения структуры твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученных при разных температурах спекания: (а) – 250 ºС; (б) – 300 ºС; (в) – 400 ºС; (г) – 450 ºС; (д) – 500 ºС; (е) – 550 ºС

Рассмотрим возможную связь термоэлектрических свойств материала, полученного методом искрового плазменного спекания при различных температурах, с соответствующими изменениями структуры. Возрастание электропроводности с повышением температуры спекания (рисунок 4.13а) может быть обусловлено двумя факторами. С одной стороны, при низких температурах спекания (по крайней мере, до 350 ºС) образцы являются недоспеченными, о чем свидетельствует низкая относительная плотность материала. С увеличением температуры спекания до 350–400 ºС уменьшается доля межзеренных границ с высоким электрическим сопротивлением. С другой стороны, возрастание электропроводности при увеличении температуры спекания может быть связано с перераспределением и изменением формы нахождения неравновесных собственных точечных дефектов.

При температуре спекания до 400 ºС теплопроводность возрастает в результате увеличения электронного вклада (рисунок 4.13в). Однако при температурах спекания выше 400 ºС, при которых происходит образование новых мелких зерен в объеме старого зерна, наблюдается уменьшение теплопроводности. Такое снижение теплопроводности может быть обусловлено только уменьшением решеточной (фононной) теплопроводности.

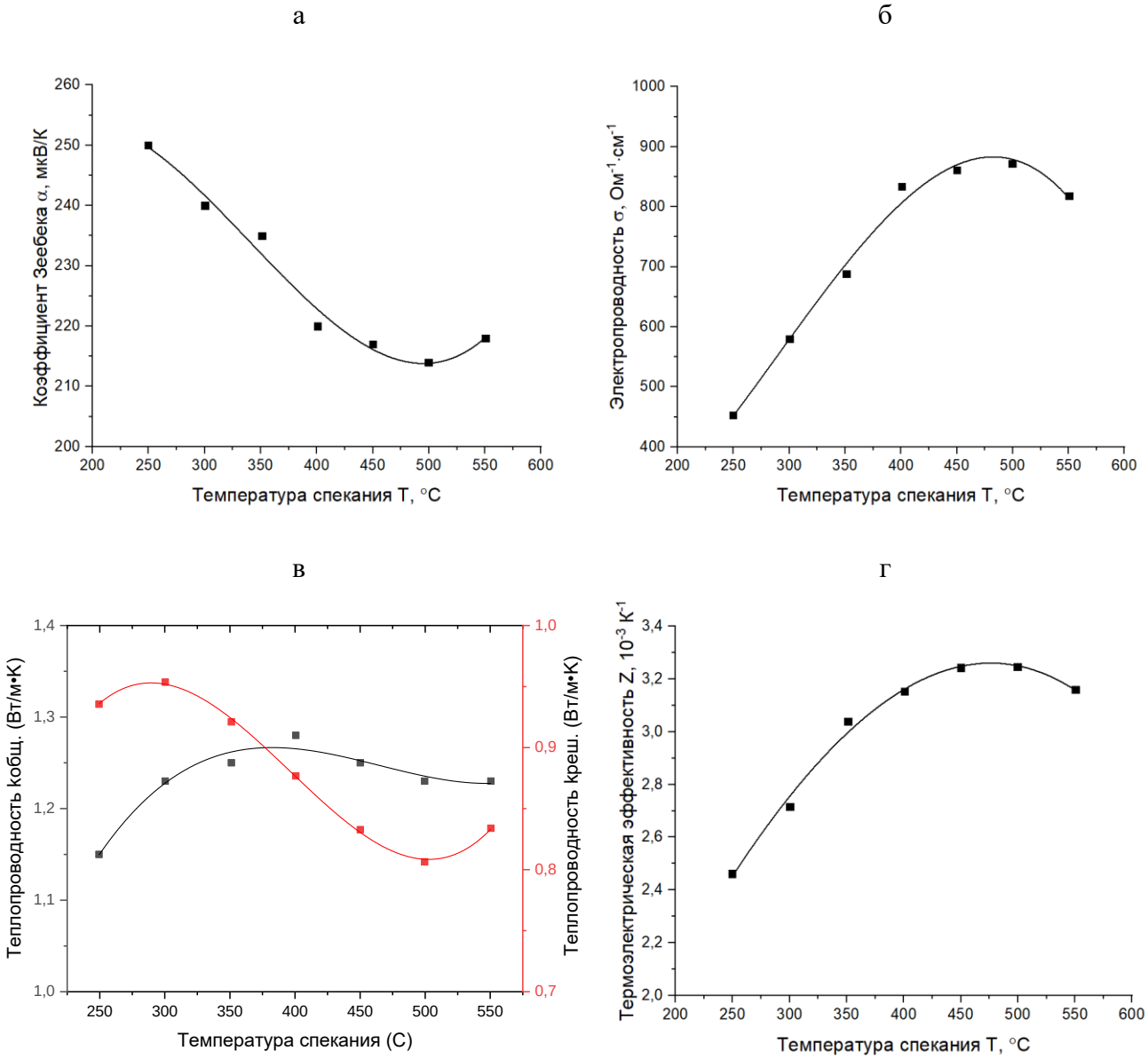


Рисунок 4.13 – Изменение коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической эффективности Z (г) в зависимости от температуры искрового плазменного спекания $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$

На рисунке 4.14 приведены значения коэффициента Зеебека, электропроводности, теплопроводности и термоэлектрической эффективности Z в зависимости от температуры искрового плазменного спекания для твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$.

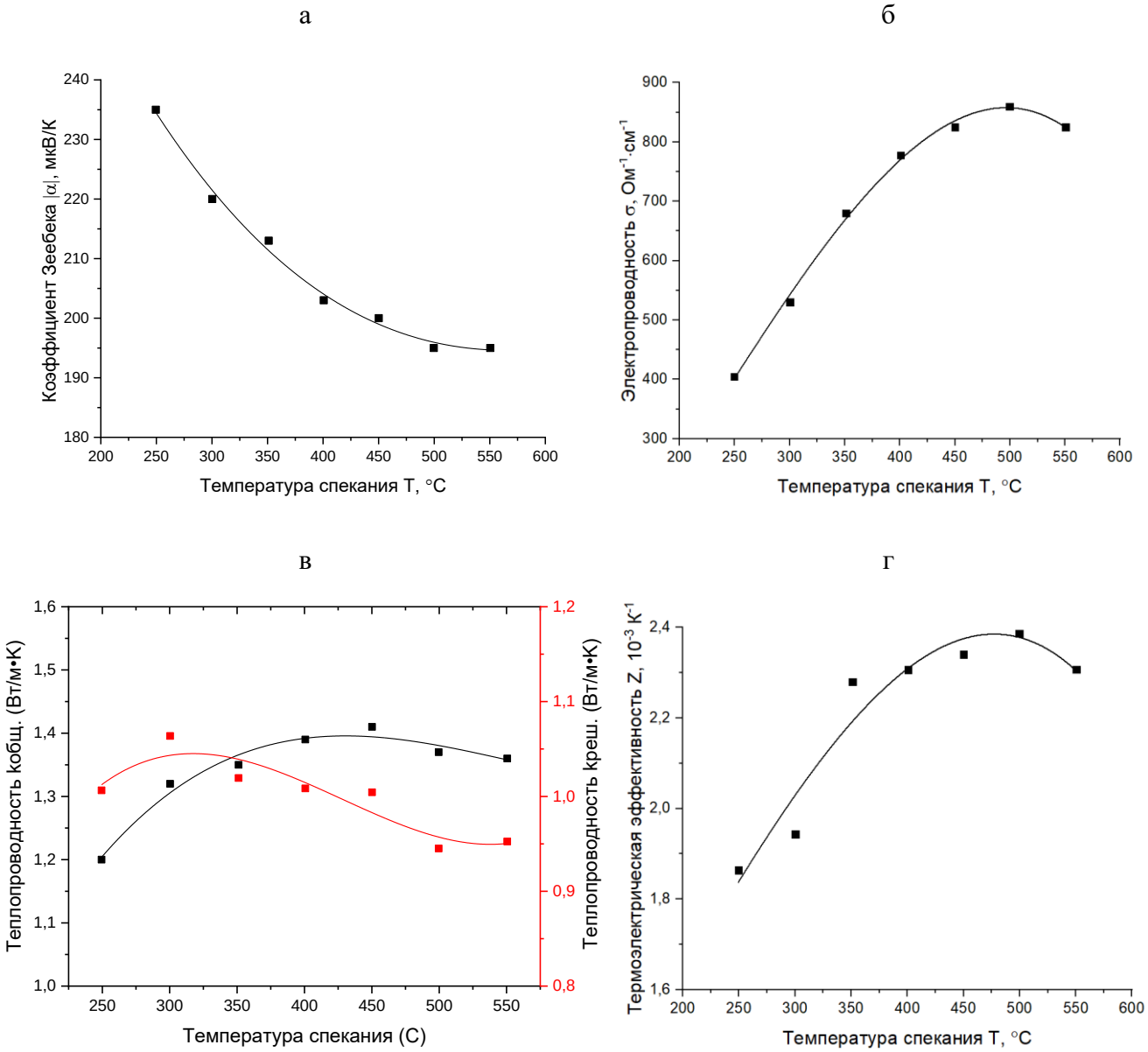


Рисунок 4.14 – Изменение коэффициента Зеебека (а), электропроводности (б), теплопроводности (в) и термоэлектрической эффективности Z (г) в зависимости от температуры искрового плазменного спекания $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$

При увеличении температуры ИПС-спекания ТЭМ n-типа электропроводность увеличивается, а коэффициент Зеебека уменьшается, что может быть связано с увеличением плотности материала и уменьшением доли межзеренных границ с высоким электрическим сопротивлением, так же, как и в материалах p-типа проводимости. При температуре 500 °С наблюдается уменьшение теплопроводности. Такое снижение теплопроводности, при продолжающемся возрастании электропроводности, может быть связано только с уменьшением решеточной составляющей теплопроводности. Максимальные значения термоэлектрической эффективности ~ $3{,}2 \cdot 10^{-3}$ K^{-1} были получены для образцов p-типа проводимости при температурах ИПС-спекания 450÷500 °С. При этих температурах наблюдали образование мелкодисперсных зерен в структуре твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$. Несмотря на аналогичную

структуру в образцах n-типа проводимости, а именно уменьшение теплопроводности при температуре ИПС-спекания 500 °С, в твердых растворах $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ не удалось получить значение термоэлектрической эффективности выше $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}.

Соотношения времени нагрева в импульсах к времени отключения тока может позволить выявить роль процессов диффузии отдельных точечных дефектов с одной энергией активации и кооперативных процессов движения дислокаций и границ зерен с другой энергией активации. На рисунке 4.15 приведены изображения структуры в зависимости от соотношения времени нагрева в импульсах к времени отключения тока [109]. За каждым пакетом из 12 (рисунок 4.15а), 6 (рисунок 4.15б), 3 (рисунок 4.15в) импульсов следовало 2 периода отключения тока. При уменьшении эффективного времени нагрева уменьшается средний размер зерен. Но количество мелких частиц внутри зерен тоже уменьшается. Значит процессы, связанные с кооперативным смещением дефектов (дислокаций и границ зерен) преобладают над диффузией точечных дефектов. Зарождение частиц, связанное с диффузией точечных дефектов внутри зерен, подавляется при уменьшении соотношения времени нагрева в импульсах к времени отключения тока. Увеличение количества импульсов в пакете усиливает роль процессов индивидуальной диффузии точечных дефектов приводящих к образованию новых зерен.

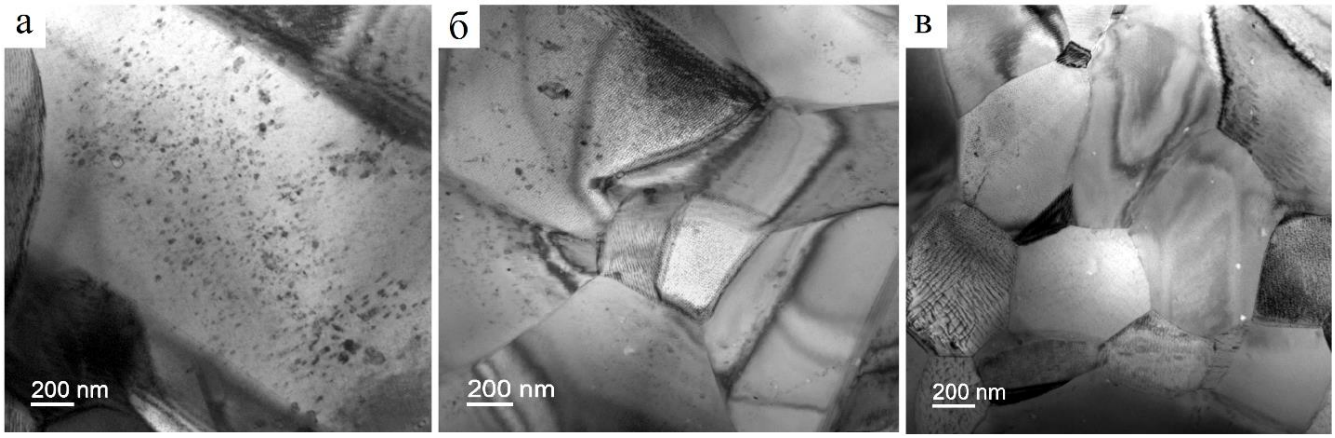


Рисунок 4.15 – Изображения структуры в зависимости от количества импульсов в пакете. За каждым пакетом из 12 (а), 6 (б), 3 (в) импульсов следовало 2 периода отключения тока [109]

Увеличение скорости нагрева при искровом плазменном спекании не повлияло на структуру полученных образцов. Средний размер зерен и внутренняя структура зерна при увеличении скорости нагрева от 50 до 400 ^{0}С/мин не изменилась, но появились крупные поры по границам зерен. Появление пор преимущественно по границам зерен говорит о том, что в данном случае существенную роль играет зернограничная диффузия.

Таким образом, в искровом плазменном спекании на формирование структуры оказывает существенное влияние кратковременный локальный перегрев в объёме зерен, опережающий

диффузию к границам зерен. В данных условиях эксперимента варьируя температурный режим, скорость нагрева и создание градиента температуры между центром и границей зерен с помощью чередования импульсов и их отключения не удалось подавить рост зерен, связанных с рекристаллизацией. Но удалось разделить диффузионные процессы с разными энергиями активации, формирующие структуру и выявить образование локальных частиц того же материала внутри объема зерен. Увеличивая градиент температуры между центром и границей зерна возможно влиять на структурные превращения, связанные с участием индивидуальных точечных дефектов приводящих к зарождению новых частиц внутри объема зерен [109].

4.4 Механические свойства горячепрессованных и ИПС-спеченных образцов

В образцах, полученных методом горячей экструзии, в которых размер зерен составляет ~20÷30 мкм, поведение материала при деформации может быть описано в рамках известных представлений о скольжении дислокаций вдоль кристаллографических плоскостей в отдельных зернах. При этом в процессе деформации происходит зарождение и интенсивное размножение дислокаций в объеме зерна в результате действия различных источников. Это могут быть как стационарные источники Франка-Рида, так и движущиеся дислокации (в результате поперечного скольжения винтовых сегментов дислокационной петли). В любом случае для начала интенсивного размножения дислокаций требуется наличие в объеме зерна достаточно развитой дислокационной структуры, обеспечивающей создание эффективных дислокационных источников.

Ситуация существенно изменяется при уменьшении размера зерен до нано (менее 100 нм). В этом случае дислокации в нанозернах отсутствуют или их количество чрезвычайно мало. В результате практически отсутствуют источники гетерогенного зарождения и размножения дислокаций, а для гомогенного зарождения дислокаций в кристалле требуется напряжение $\tau \approx G/30$ (G – модуль сдвига). Следствием этого является также невозможность образования скоплений дислокаций у границ для осуществления эстафетного механизма транскристаллитной деформации.

В этом случае механические свойства материала определяются механизмами деформации, связанными с границами зерен (зернограничное проскальзывание, миграция, динамическая рекристаллизация). При повышении температуры и увеличении нагрузки в образце происходит согласованный сдвиг в поликристаллическом материале по границам нанозерен без нарушения сплошности материала.

Зернограничное проскальзывание под действием высоких сдвиговых напряжений является альтернативой классическому дислокационному течению при низких температурах и

реализуется тем легче, чем меньше размер зерен. Характерными для наноматериалов являются увеличение прочности, переход от ограниченной пластичности (или почти полного ее отсутствия) к ярко выраженному проявлению пластичности при более высоких температурах (рисунок 4.16). В этом случае важную роль играет диффузионная подвижность границ зерен [25].

Особенностью наноструктурного материала является также интеркристаллитный (межзеренный) тип хрупкого разрушения. Это связано с тем, что размер нанозерен намного меньше зародыша трещины Гриффитса, что практически исключает транскристаллитное разрушение (последнее реализуется при увеличении размере зерен до ≥10 мкм). Катастрофическое хрупкое разрушение, обусловленное слиянием нанотрещин под действием нагрузки, происходит при напряжении, незначительно превышающем критическое напряжение образования нанотрещины в отдельной благоприятно ориентированной межзеренной границе.

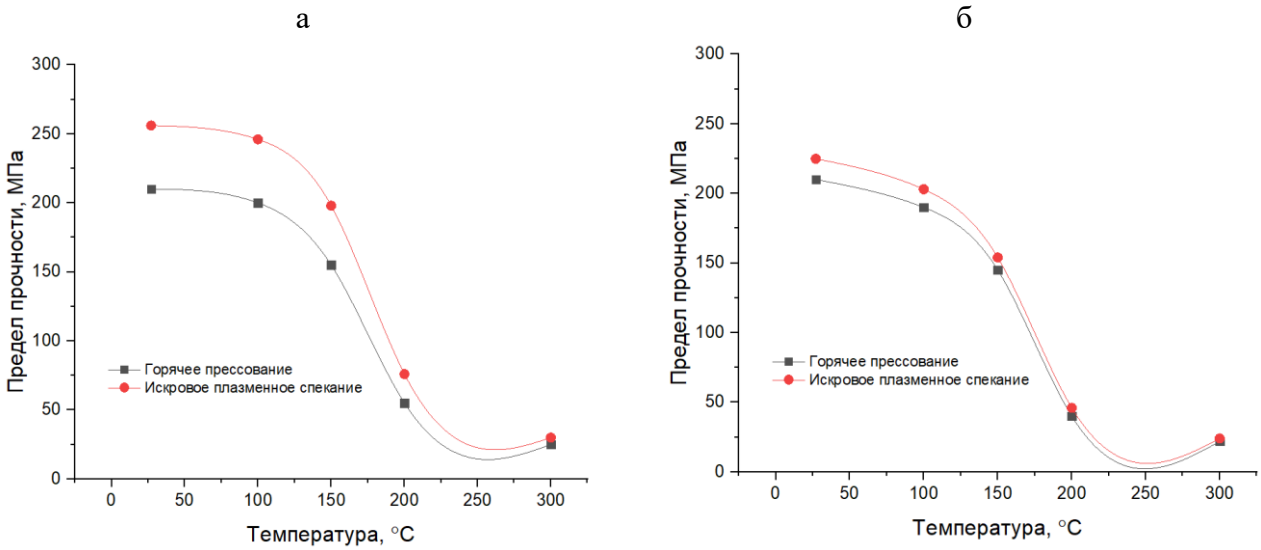


Рисунок 4.16 – Температурные зависимости предела прочности горячепрессованных и ИПС-спеченных образцов n- (а) и p-типа (б) проводимости

Как следует из рисунка 4.16 прочность наноструктурных образцов, полученных методом ИПС, при комнатной температуре составляет 260 МПа для материала n-типа проводимости и 225 МПа – для ТЭМ p-типа. Горячепрессованные образцы p-типа показывают сопоставимые значения предела прочности с ИПС-спеченными образцами. Для материала n-типа проводимости это значение на 17 процентов ниже.

Низкая степень текстуры и меньший размер зерна у наноструктурных образцов, полученных методами горячего прессования и искрового плазменного спекания, по сравнению с экструдированным материалом позволяет получать образцы с более высоким пределом прочности на одноосное сжатие.

4.5 Выводы по главе 4

1. Рассмотрены особенности формирования структуры термоэлектрического материала на основе твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученных методом горячего прессования и искровым плазменным спеканием.

2. Обнаружен эффект измельчения зерна в твердых растворах $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ при высоких температурах искрового плазменного спекания. Показано, что образование новых зерен при искровом плазменном спекании обусловлено неоднородным нагревом по сечению зерна.

3. Показано, что уменьшение теплопроводности в термоэлектрических материалах n-типа проводимости без использования анизотропии не позволяет получить материал с удовлетворительными термоэлектрическими свойствами.

4. Методом искрового плазменного спекания получены образцы твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ с механической прочностью 260 МПа и 225 МПа соответственно.

Глава 5. Структура, термоэлектрические и механические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученные методом искровой плазменной экструзии

В данной главе изучена возможность получения низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ методом искровой плазменной экструзии (ИПЭ). Этот метод представляет собой сочетание методов искрового плазменного спекания и горячей экструзии в едином технологическом процессе. Разработка технологии получения материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы методом ИПЭ позволит использовать при получении материала преимущества, как метода горячей экструзии, так и метода искрового плазменного спекания. Основным преимуществом метода экструзии является создание анизотропной кристаллографической структуры в материале. Как было показано в главах 3 и 4, наличие текстуры в твердых растворах на основе халькогенидов висмута является необходимым условием для получения эффективных термоэлектрических материалов n-типа проводимости. Твердые растворы $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученные методом искрового плазменного спекания, не обладали термоэлектрической добротностью больше $Z = 2{,}4 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}, несмотря на полученную мелкодисперсную структуру и низкие значения решеточной теплопроводности. Преимуществом метода искрового плазменного спекания является получение механически прочных образцов: проведение испытаний на одноосное сжатие показало, что предел прочности образцов, полученных методом искрового плазменного спекания, выше, чем в образцах, полученных горячим прессованием или экструзией. Другим преимуществом искрового плазменного спекания является получение твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ с мелкодисперсной структурой и более низкими значениями решеточной теплопроводности, чем в методе экструзии.

Таким образом, использование метода ИПЭ для получения термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы позволит создать текстурованный, механически прочный материал с низкими значениями решеточной теплопроводности.

5.1 Технологический процесс получения термоэлектрических материалов с помощью искровой плазменной экструзии

На рисунке 5.1 представлена блок-схема технологического процесса получения экспериментальных образцов термоэлектрических материалов. Технологический процесс включал в себя следующие операции: синтез твердых растворов заданных составов, получение

порошков ТЭМ методом помола в планетарно-шаровой мельнице, приготовление брикета методом холодного прессования порошка, компактирование методом ИПЭ.



Рисунок 5.1 – Блок схема получения экспериментальных образцов ТЭМ

В качестве исходных компонентов при синтезе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы использовали: теллур чистотой 99,999 масс. %, висмут 99,999 масс. %, сурьма 99,999 масс. %, селен 99,999 масс. %. Для получения ТЭМ синтезировали твердые растворы следующих составов:

– $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ для материала p-типа;

– $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ для материала n-типа.

Легирующей добавкой для материала n-типа служил SbI_3, для материала p-типа – Pb.

Синтез термоэлектрического материала осуществляли прямым сплавлением исходных компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, для каждого состава (Bi, Sb, Se и Te) при температуре 720 °C. Продолжительность синтеза составляла 2 часа.

После охлаждения ампулу вскрывали, извлекали синтезированный материал и отправляли его на операцию получения порошка.

Измельчение синтезированного материала проходило в три стадии:

– Предварительное дробление на щековой дробилке ЩД-6;

– Измельчение на роторной мельнице IKA-A11;

– Измельчение материала в планетарно-шаровой мельнице РМ 400 МА в атмосфере аргона до наноразмерного порошка.

Поэтому все операции с мелкодисперсными порошками проводили в перчаточном боксе PlasLabs. Предварительно измельченный материал с размером частиц <2 мм помещали в стаканы мельницы объемом 500 мл вместе со стальными шарами диаметром 8 мм в пропорции по массе 8:1 таким образом, чтобы масса всех стаканов была одинаковой. Масса загрузки материала в 1 стакан составляла 50 г, масса шаров – 400 г. Загрузка материала в стаканы проходила в перчаточном боксе в атмосфере азота, после чего стаканы закрывали крышкой с герметизирующим уплотнением. Стаканы размещали в держателях рабочей камеры мельницы. Измельчение проводили при следующем режиме: частота вращения диска – 400 об/мин, время измельчения – 60 минут.

Компактирование порошков методом искровой плазменной экструзии проводили на установке SPS 511-S.

Для получения экспериментальных образцов требуемой высоты для пресс-формы диаметром 20 мм готовилась навеска порошка массой 10 г для ТЭМ n-типа и 9,5 г для ТЭМ p-типа. Перед проведением процесса искрового плазменного спекания проводилась подпрессовка порошка для повышения плотности предварительного компакта. Для этой цели применялся ручной гидравлический пресс ПЛГ-20.

Для компактирования порошков методом искровой плазменной экструзии был спроектирован комплект оснастки для получения экструдированных стержней малого диаметра, состоящий из контейнера (внутренний диаметр 20 мм), пресс-шайб и фильер с диаметром выходного отверстия 5 и 8 мм.

С помощью математической модели, описанной в разделе 3.1, было проведено моделирование процесса ИПЭ для двух разных диаметров фильеры 5 и 8 мм. На рисунке 5.2 приведена адаптивная сетка (слева от оси) и векторы пластического течения (справа от оси).

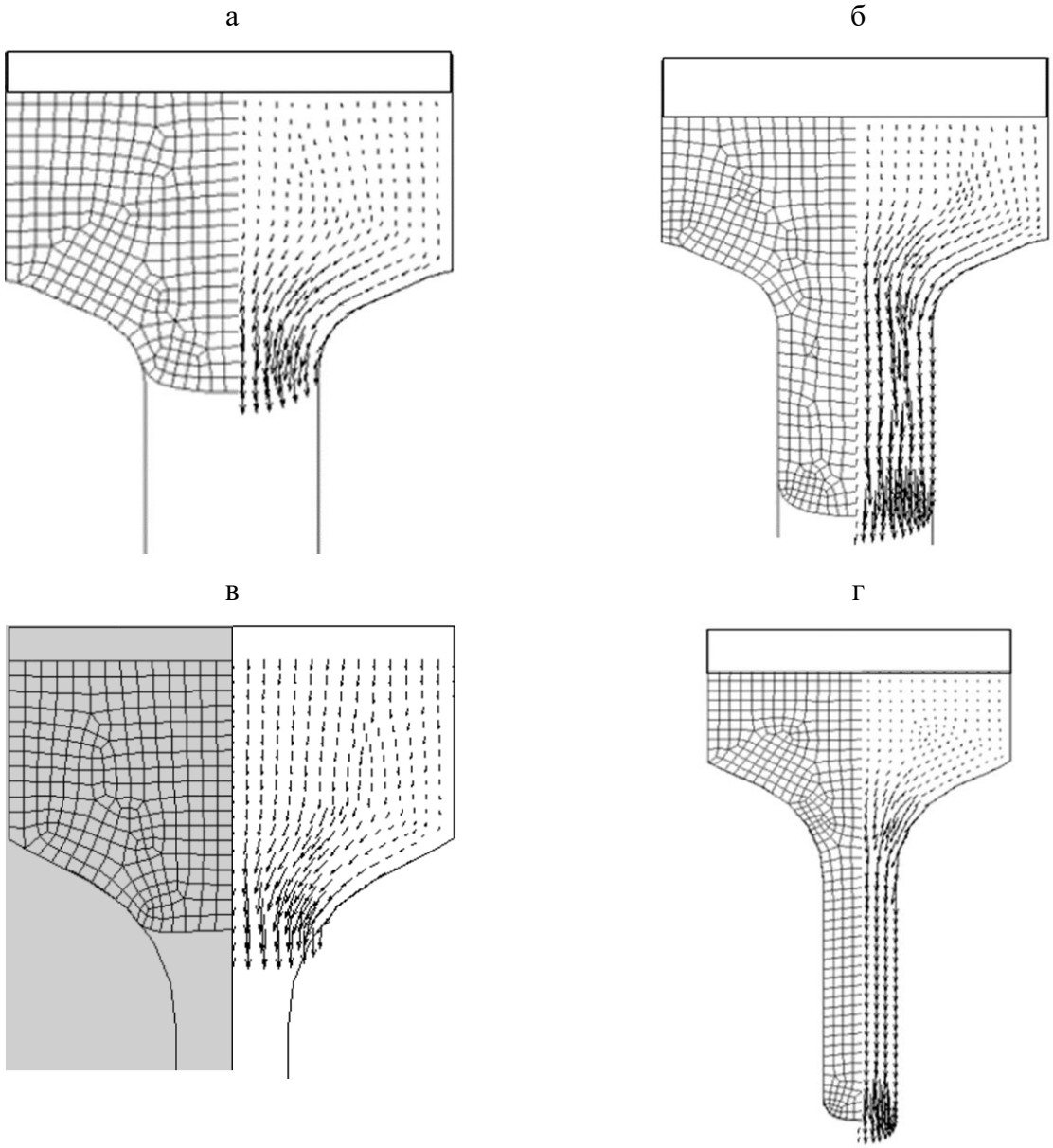


Рисунок 5.2 – Адаптивная сетка (слева от оси) и векторы пластического течения (справа от оси): для фильер с выходным диаметром 8 мм (а,б) и 5 мм (в,г): а, в – после 10 мин и б, г – после 20 мин при скорости пресса 0,5 мм/мин.

На рисунке 5.3 показаны изолинии пластической деформации для этих фильер. Сравнение показывает, что максимум пластической деформация примерно на 20% выше в фильере с меньшим диаметром (5 мм) из-за большего объема сдавливаемой массы материала. При этом большая пластичность способствует большей скорости пластического течения. Поэтому для изготовления была выбрана конструкция фильеры с диаметром 8 мм (Рисунок 5.4).

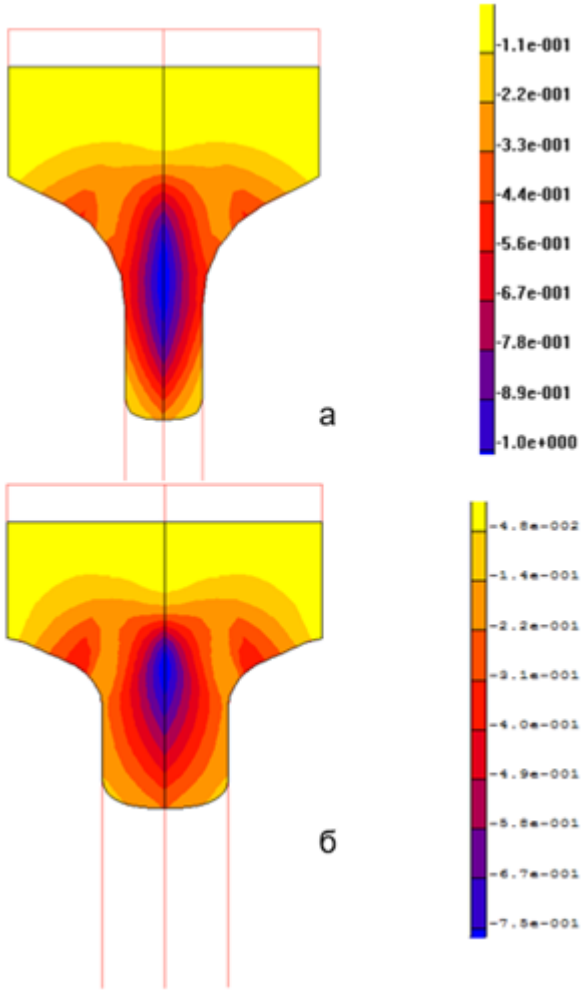
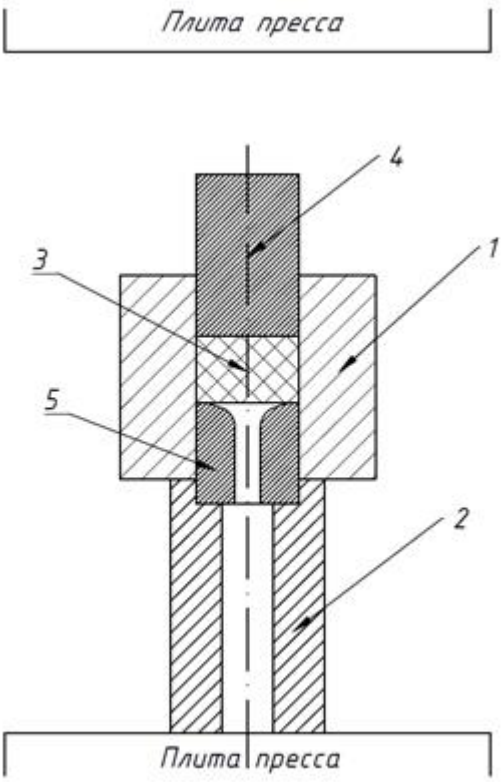


Рисунок 5.3 – Величины пластической деформации через 12 мин процесса в фильерах разного выходного диаметра: а – 5 мм, б – 8 мм.



Рисунок 5.4 – Комплект оснастки для проведения ИПЭ

Собранная, согласно рисунку 5.5, оснастка помещалась между нижней и верхней стальными плитами пресса с последующим приложением давления 15-25 кН.



1 – контейнер; 2 – основание; 3 – пресс-заготовка
4 – пуансон; 5 – фильера
Рисунок 5.5 – Схема сбора оснастки для ИПЭ

После подпрессовки порошка ТЭМ оснастку размещали в установке ИПС. Нагрев вещества происходил путем пропускания импульсов электрического тока через пуансоны и через заготовку ТЭМ. Температура спекания контролировалась стандартной термопарой типа К с защитным эластичным кожухом (максимум 750 °С).

Разрабатываемый технологический процесс искровой плазменной экструзии должен обеспечивать получение однородного экструдированного ТЭМ, не содержащего трещин. При отработке технологии искрового плазменного спекания температуру процесса изменяли в диапазоне от 430-470 °С и 470-510 °С для материалов p- и n-типа соответственно, скорость экструзии от 0,5 до 2 мм/мин и нагружение от 15 до 30 кН.

5.2 Структура и термоэлектрические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом искровой плазменной экструзии из мелкодисперсной фракции исходного порошка

Исходный порошок для пресс-заготовок для проведения процесса искровой плазменной экструзии получали с помощью измельчения синтезированных твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ в планетарной шаровой мельнице. Режимы помола использовали такие же, как и при приготовлении порошка для метода искрового плазменного спекания: время помола – 30

минут в реверсивном режиме вращения с одноминутной паузой после каждых 5 минут; скорость вращения диска – 400 об/мин.

После помола состав синтезированных твердых растворов не изменился. Порошок представлял собой агломераты размером в основном от 0,5 до 10 мкм. Отдельные агломераты состояли из мелкодисперсных частиц размером порядка 10 нм. На рисунке 5.6 приведены обзорные изображения агломератов твердого раствора $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученные методом сканирующей электронной микроскопии изображения отдельного агломерата, состоящего из мелкодисперсных частиц. Размеры агломератов и отдельных частиц для твердого раствора p-типа проводимости $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ принципиально не отличались от твердых растворов n-типа проводимости.

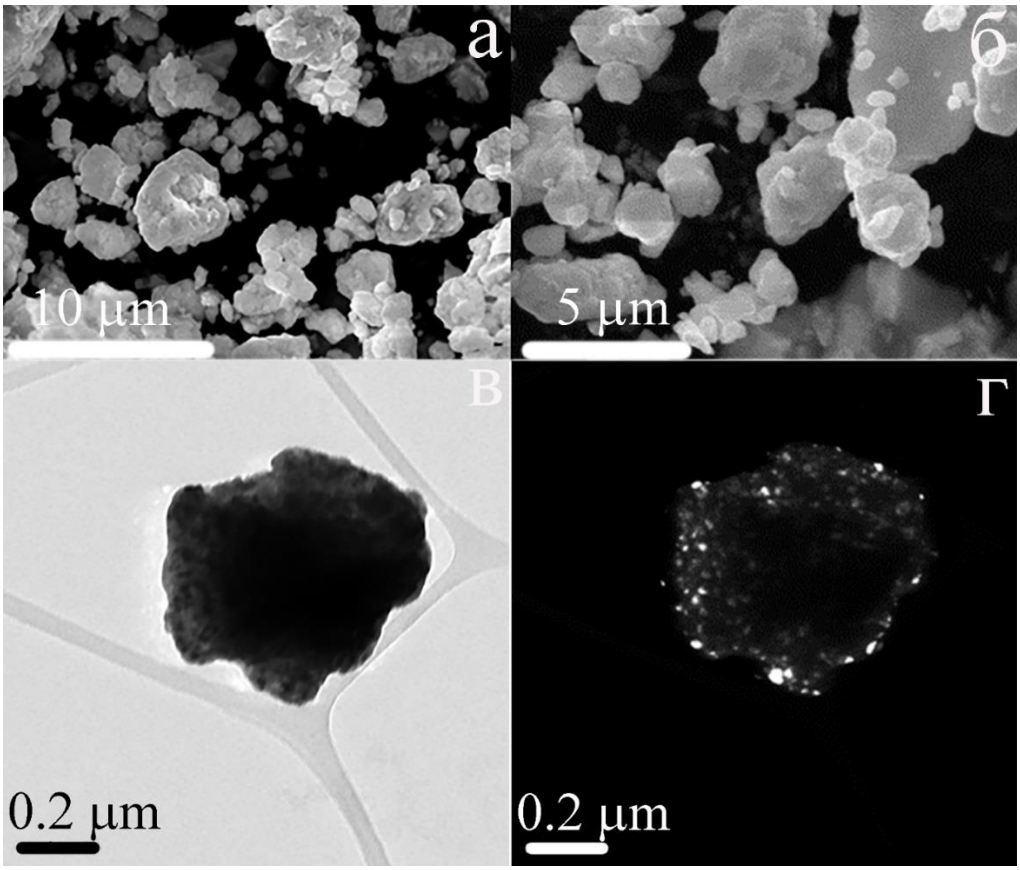


Рисунок 5.6 – Изображения агломератов порошка $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ после помола в планетарно-шаровой мельнице, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (а, б) и изображения ПЭМ отдельных частиц, составляющих агломераты (в, г)

Процесс искровой плазменной экструзии проводили при давлении 25 кН и температуре 450 и 500 °С для твердых растворов p- и n-типа проводимости соответственно. Внешний вид экструдированного слитка приведен на рисунке 5.7.



Рисунок 5.7 – Внешний вид слитка, полученный методом ИПЭ из исходного мелкодисперсного порошка

Слиток, полученный методом искровой плазменной экструзии, был однородным, блестящим, однако в начальной части экструдированного слитка видны мелкие трещины, располагающиеся перпендикулярно оси экструзии.

Для исследования фазового состава и текстуры, из разных частей полученного слитка были вырезаны шайбы толщиной 5 мм перпендикулярно оси экструзии.

На рисунке 5.8 приведена дифрактограмма от поверхности шайбы, вырезанной из центральной части слитка твердого раствора $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$.

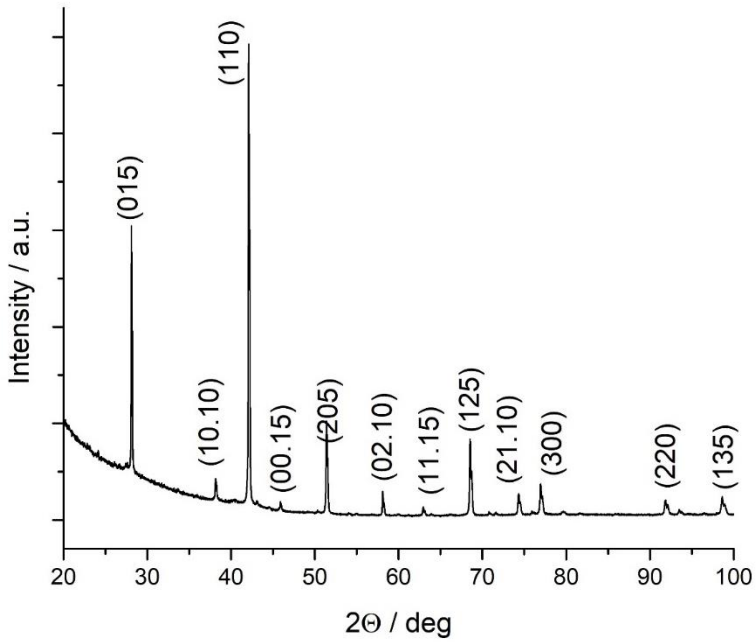


Рисунок 5.8 – Дифрактограмма от поверхности шайбы $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, вырезанной из центра слитка

На дифрактограмме хорошо видно перераспределение интенсивности дифракционных максимумов относительно интенсивности характерной для безтекстурного порошкового образца. На рисунке 5.9 приведена ОПФ, построенная по дифрактограмме, приведенной на

рисунке 5.8.

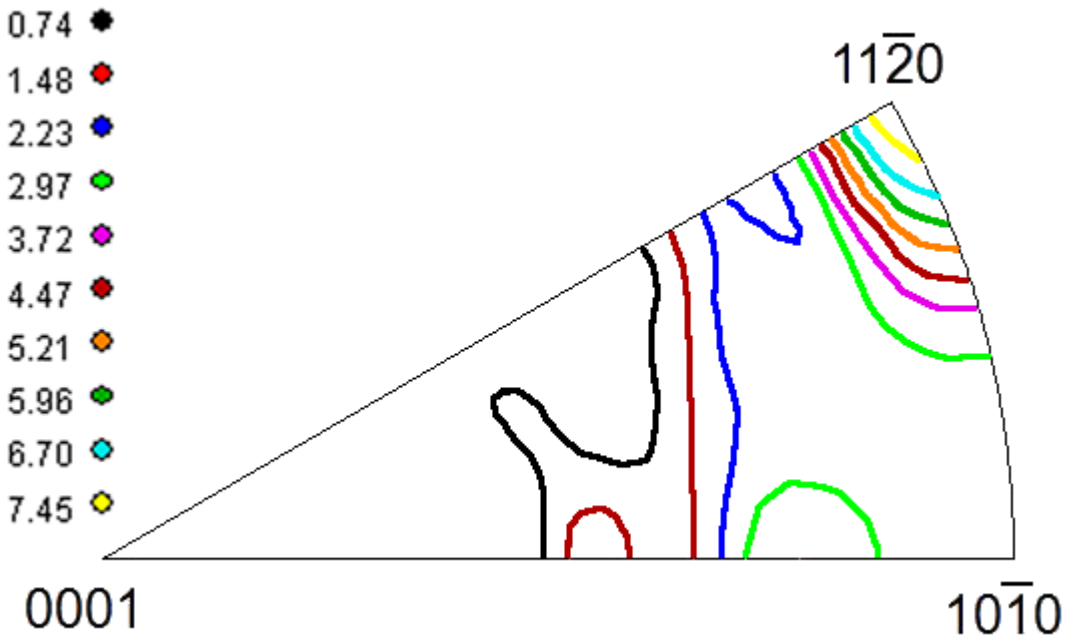


Рисунок 5.9 – ОПФ для образца, вырезанного из средней части экструдированного слитка

Образцы, полученные методом искровой плазменной экструзией, обладали ярко выраженной аксиальной текстурой. В данном образце порядка 50% зерен, у которых плоскости спайности совпадают с внешним направлением (0001) или имеют небольшой угол наклона к оси экструзии. Оценка полюсной плотности у образцов, вырезанных из разных частей слитка, показала, что принципиально текстура по длине стержня не отличается.

На рисунке 5.10 приведены изображения поверхности сколов образцов, полученных методом искровой плазменной экструзии. Скол сделан перпендикулярно поверхности образца. Поверхность скола параллельна оси экструзии.

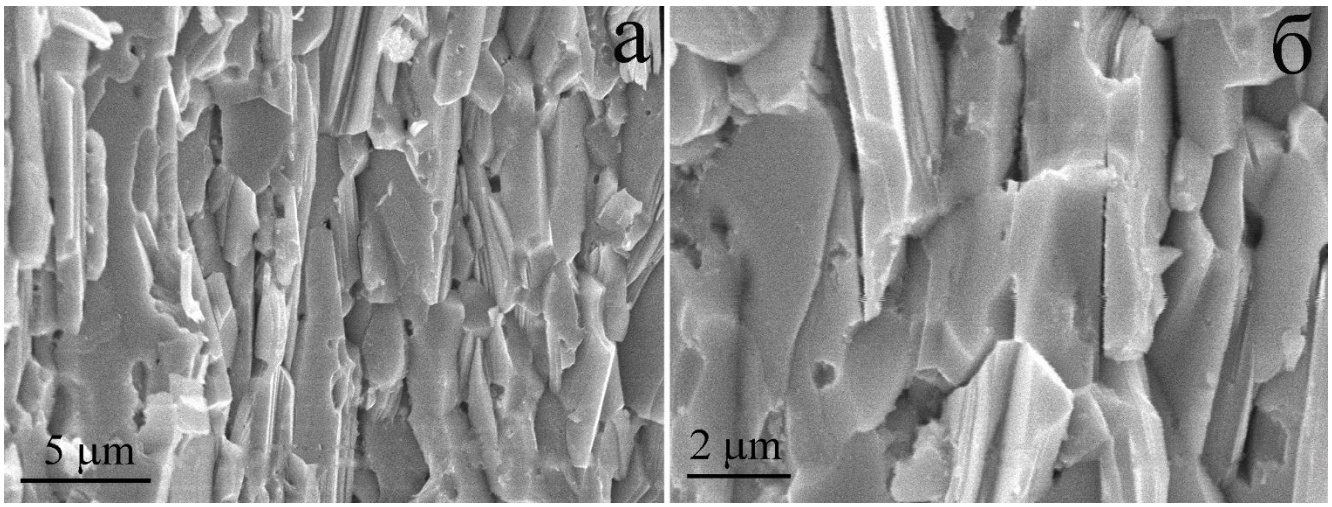


Рисунок 5.10 – Изображения поверхности сколов образцов, полученных методом ИПЭ из мелкодисперсного порошка

На изображениях поверхности скола хорошо видна вытянутость зерен в направлении оси экструзии. При больших увеличениях видна огранка отдельных кристаллитов. Такой вид скола позволяет полагать, что в материале прошла рекристаллизация, или, во всяком случае, процессы перераспределения дислокаций при возврате прошли достаточно полно. Хорошо видны также микротрещины и поры, размером порядка 200 нм. Поры располагаются как по границам зерен, так и внутри зерен.

На рисунке 5.11 приведены ПЭМ-изображения структуры твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученных методом ИПЭ.

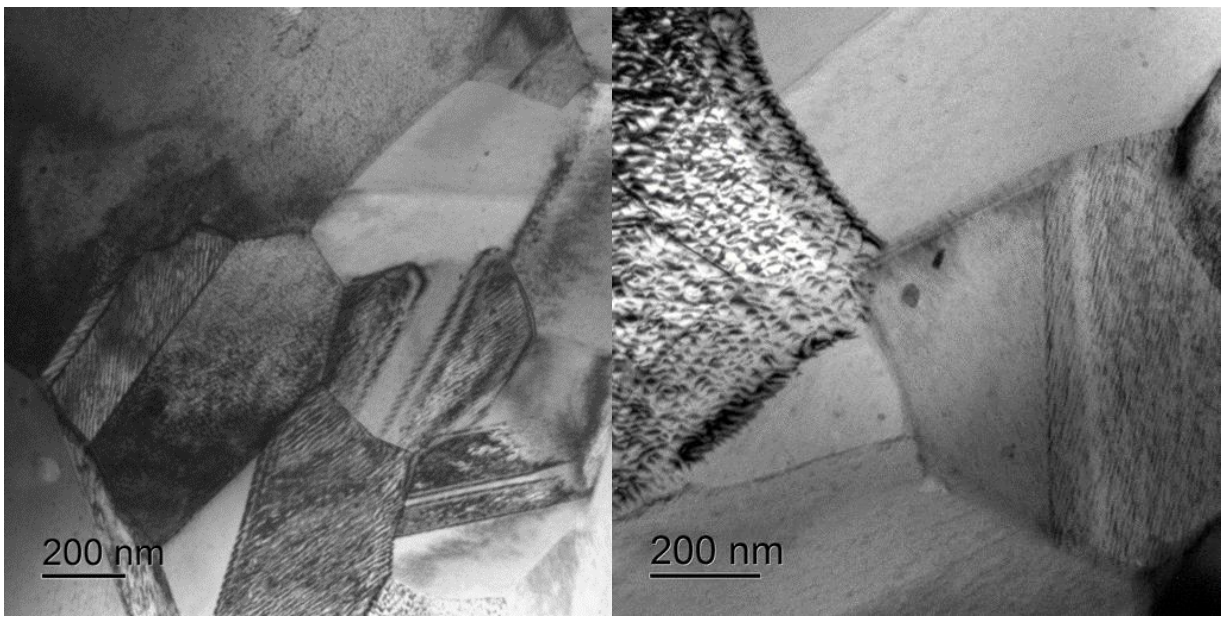


Рисунок 5.11 – ПЭМ-изображения структуры твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученных методом ИПЭ

По сравнению с методом горячей экструзии в образцах полученных методом ИПЭ хаотически расположенных дислокаций или дислокационных сеток практически не наблюдали,

что может быть связано с неоднородным нагревом по сечению зерна при импульсном нагреве. В структуре присутствовало большое количество двойников. В отдельных зернах, также как в методе искрового плазменного спекания, наблюдали зарождение мелкодисперсных зерен. Но данный эффект при ИПЭ был выражен слабее.

Твердые растворы $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ n-типа проводимости обладали сопоставимой остротой текстуры с материалами p-типа проводимости. На рисунках 5.12 и 5.13 приведены дифрактограмма и ОПФ для твердого раствора $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$.

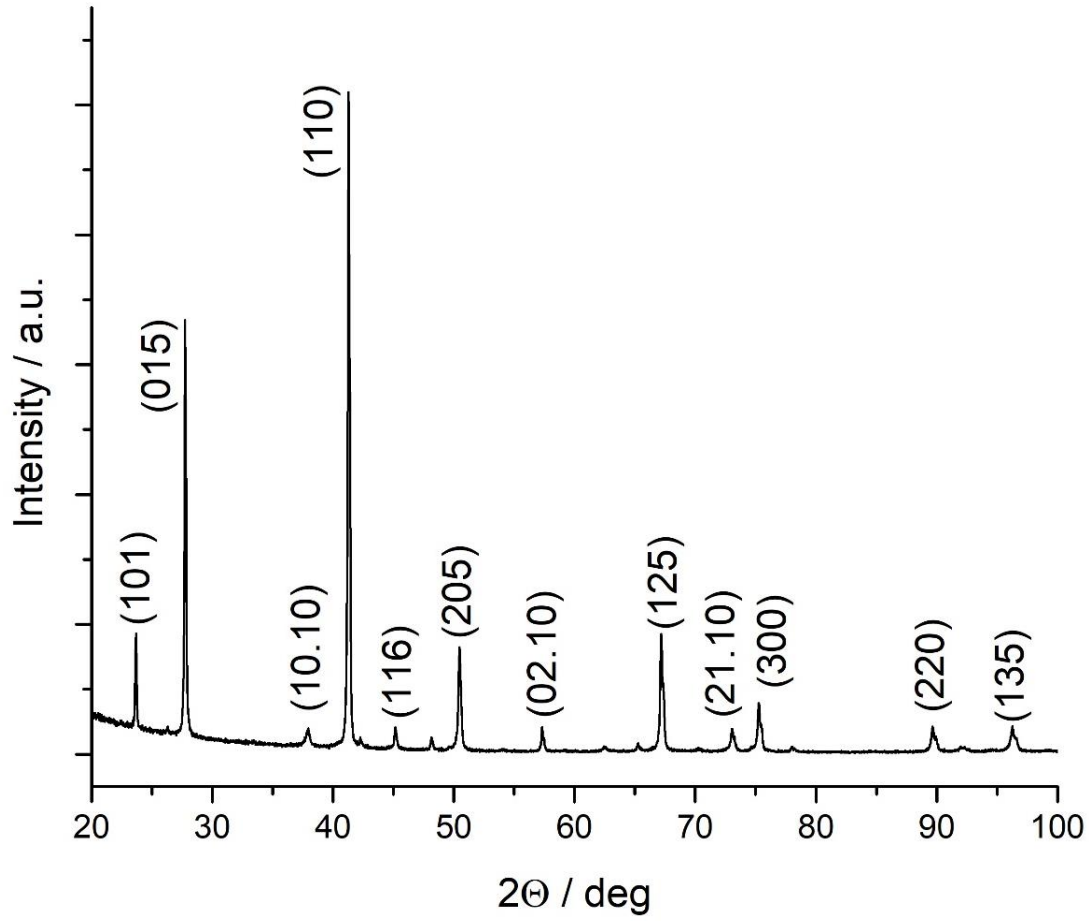


Рисунок 5.12 – Дифрактограмма от поверхности шайбы, вырезанной перпендикулярно оси экструзии

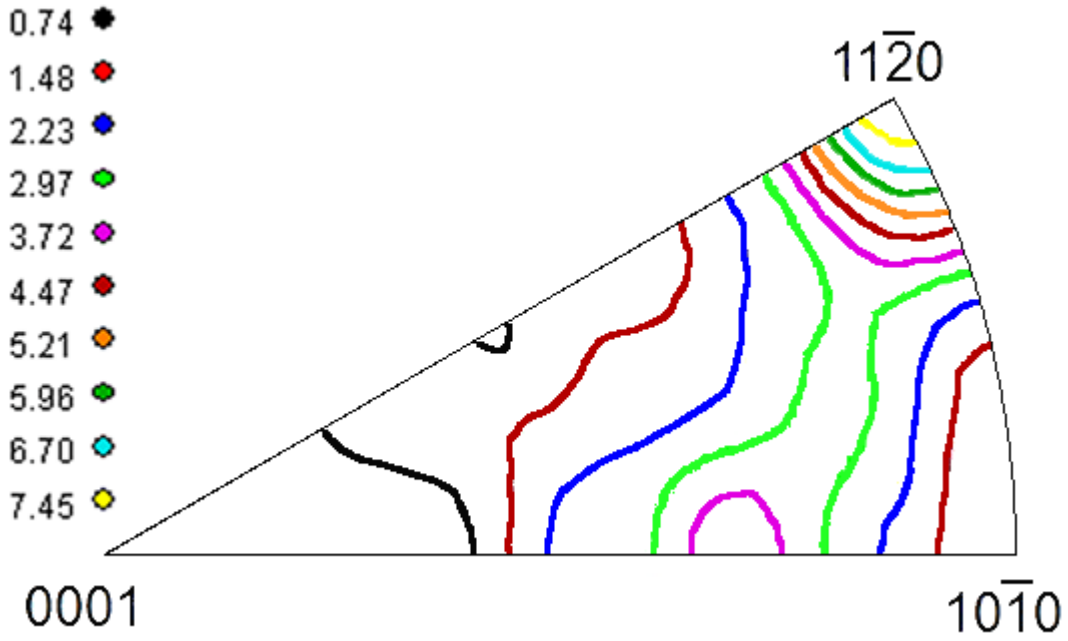


Рисунок 5.13 – ОПФ для твердого раствора $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученного методом ИПЭ

Слитки твердых растворов n-типа проводимости, экструдированные из мелкодисперсного порошка, также обладали низкой плотностью из-за повешенной пористости и наличия микротрещин. На рисунке 5.14 приведены изображения поверхности сколов для экструдированных твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$.

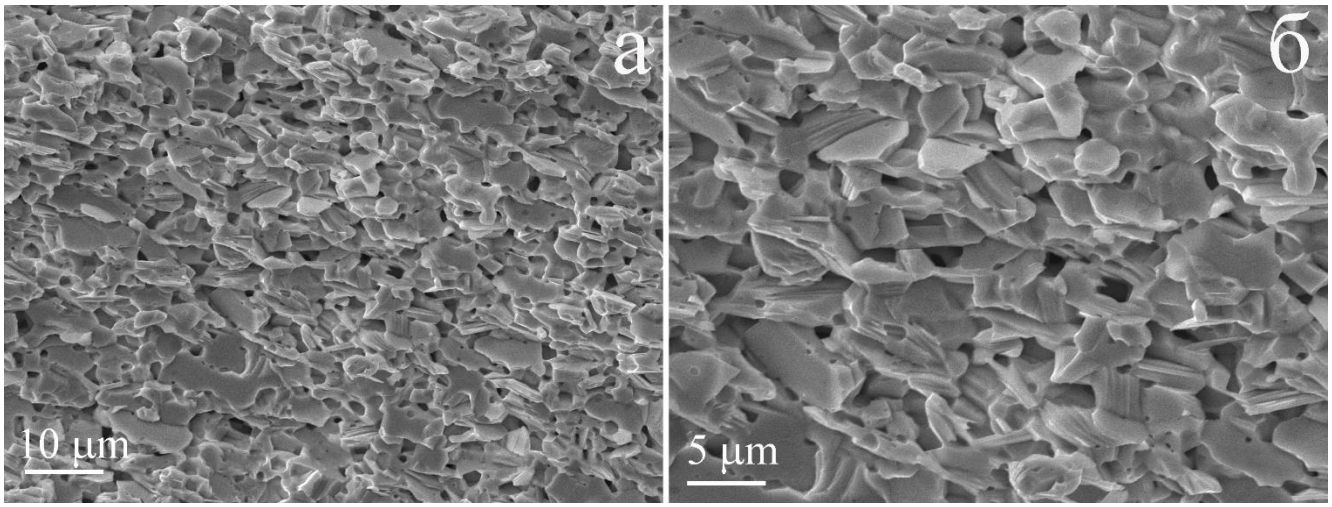


Рисунок 5.14 – Изображения поверхности сколов образцов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученных методом ИПЭ из мелкодисперсного порошка

Наличие высокой пористости и микротрещин не позволило получить образцы с хорошей механической прочностью. Но термоэлектрические свойства материала n- и p-типа проводимости, полученного методом искровой плазменной экструзии, были сопоставимы с термоэлектрическими свойствами для материала, полученного методом горячей экструзии.

На рисунке 5.15 приведены температурные зависимости термоэлектрических параметров для образцов p-типа проводимости, полученных методом искровой плазменной экструзии из мелкодисперсного порошка.

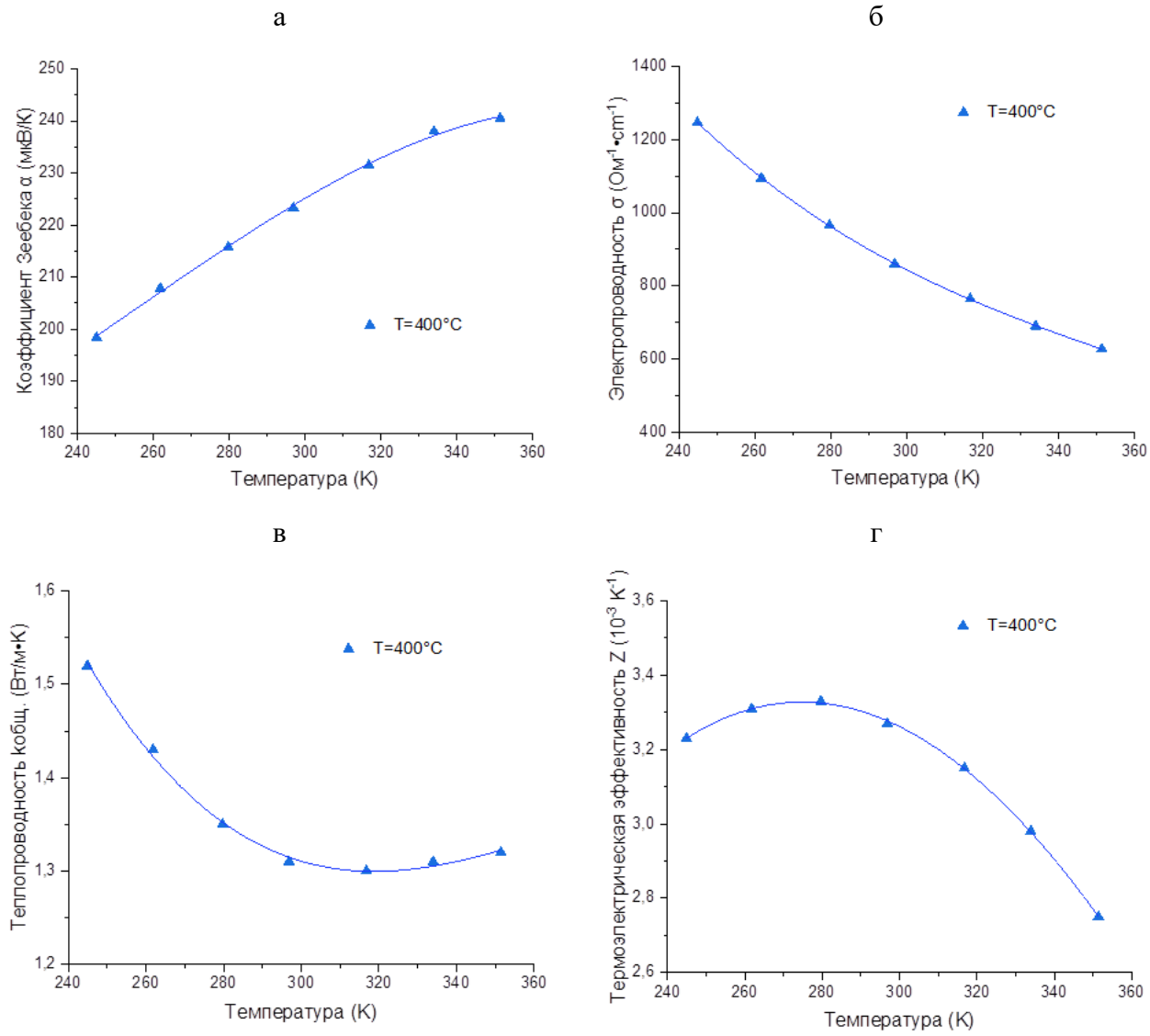


Рисунок 5.15 – Температурные зависимости (а) коэффициента Зеебека, (б) электропроводности, (в) теплопроводности и (г) термоэлектрической эффективности твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученных методом ИПЭ из мелкодисперсного порошка

Как видно из приведенных графиков значения электропроводности при увеличении температуры уменьшаются, а коэффициента Зеебека увеличиваются. При комнатной температуре коэффициент Зеебека равен ~ 220 мкВ/К, что сопоставимо со значениями для материала, полученного методом горячей экструзии или искрового плазменного спекания. Значения теплопроводности для образцов полученных методом искровой плазменной экструзии при комнатной температуре ниже, чем для образцов, полученных горячей экструзии, но немного выше, чем для образцов, полученных искровым плазменным спеканием. Из-за наличия

низкой плотности и большой пористости электропроводность образцов, полученных искровой плазменной экструзией ниже, чем в экструдированных образцах и при комнатной температуре составляет ~ 900 $Ом^{-1}$ $см^{-1}$. Значения термоэлектрической эффективности для твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ составили ~ $3,2 \cdot 10^{-3}$ $К^{-1}$, что сопоставимо со значениями для материалов p-типа проводимости, полученных методом горячей экструзии или искровым плазменным спеканием.

На рисунке 5.16 приведены температурные зависимости термоэлектрических параметров для образцов n-типа проводимости, полученных методом искровой плазменной экструзии из мелкодисперсного порошка.

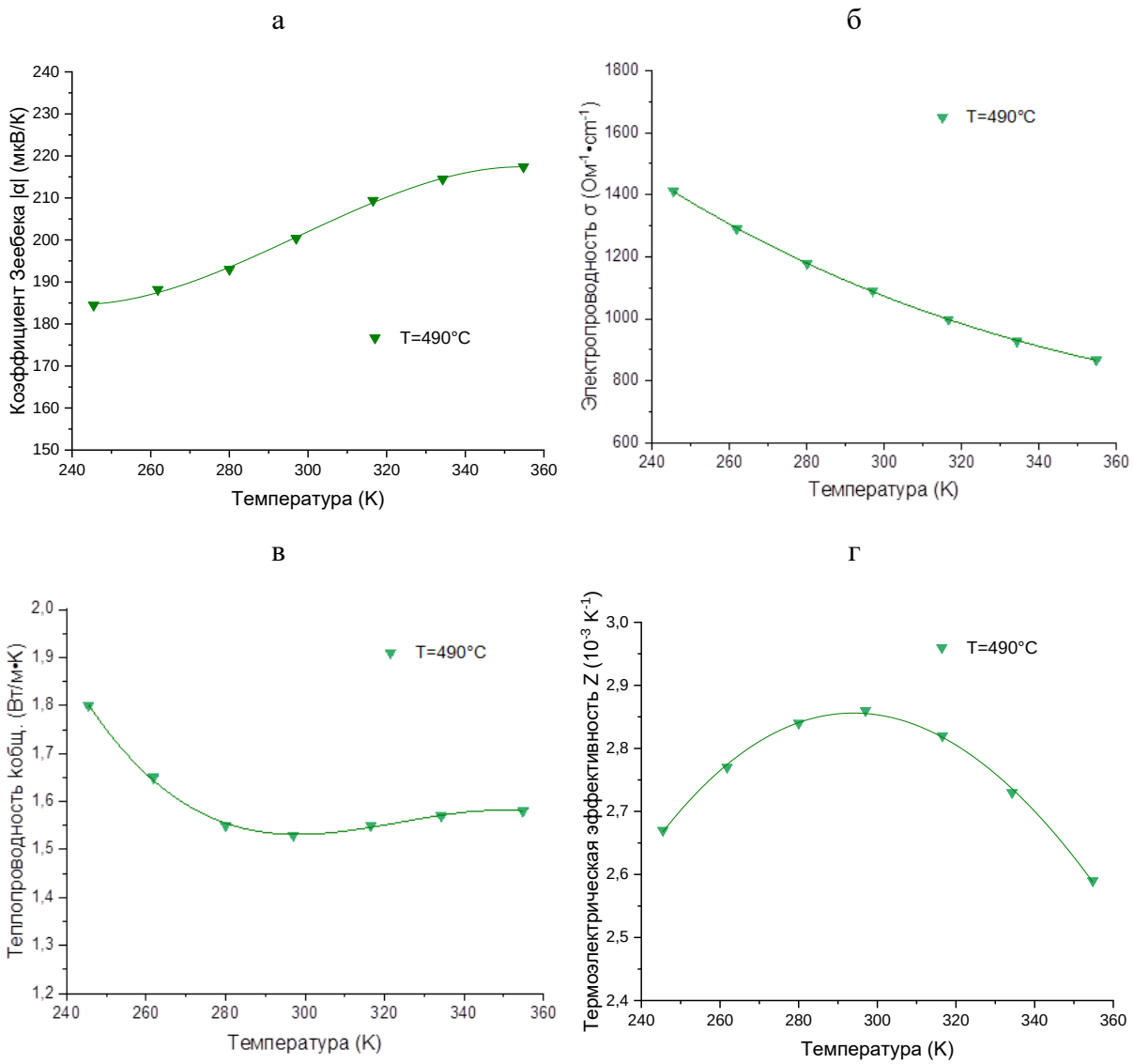


Рисунок 5.16 – Температурные зависимости (а) коэффициента Зеебека, (б) электропроводности, (в) теплопроводности и (г) термоэлектрической эффективности твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ n-типа проводимости, полученных методом ИПЭ из мелкодисперсного порошка

Термоэлектрическая эффективность образцов n-типа проводимости составляет ~ $2{,}85 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}, что сопоставимо со значениями термоэлектрической эффективности для образцов, полученных методом горячей экструзии, и превышает значения термоэлектрической эффективности для образцов, полученных методом искрового плазменного спекания. Пониженные значения теплопроводности и создание преимущественной ориентировки кристаллитов в материале n-типа проводимости позволили получить методом искровой плазменной экструзии материал с удовлетворительными значения термоэлектрической эффективности, но данные значения не превышают значения термоэлектрической эффективности экструдированных образцов.

Таким образом, методом искровой плазменной экструзии из исходного мелкодисперсного порошка были получены образцы термоэлектрического материала n- и p-типа проводимости обладающие остротой текстуры сопоставимой с экструдированными образцами и значениями теплопроводности близкими к значениям для образцов, полученных методом искрового плазменного спекания. Но использую мелкодисперсную фракцию исходного порошка не удалось получить плотных образцов. Твердые растворы $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ обладали большой пористостью и плохими механическими характеристиками. Поэтому на следующем этапе исследований были получены образцы методом искровой плазменной экструзии из крупнозернистого порошка микронного размера.

5.3 Структура и термоэлектрические свойства твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом искровой плазменной экструзии из крупнозернистой фракции исходного порошка

Для приготовления крупнозернистой фракции порошка со средним размером частиц ~200 мкм использовали предварительное дробление синтезированных твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ на щековой дробилке ЩД-6 и затем измельчение в мельнице IKA-A11. Внешний вид экструдированного слитка приведен на рисунке 5.17.

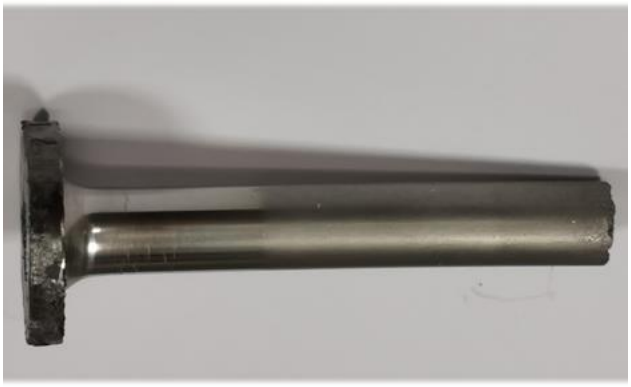


Рисунок 5.17 – Внешний вид слитка, полученный методом ИПЭ из исходного крупнозернистого порошка

Слитки, полученные методом искровой плазменной экструзии из крупнозернистого порошка, были однородными, без видимых дефектов, трещин или открытых пор не наблюдали. Плотность образцов, полученных при разных температурах искровой плазменной экструзии, для материалов n- и p-типа проводимости приведена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 – Плотность твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученных методом ИПЭ при разных температурах

$Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$		$Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$	
Температура ИПЭ T, °C	Плотность ρ, г/см^3	Температура ИПЭ T, °C	Плотность ρ, г/см^3
430	6,692±0,003	470	7,625±0,002
450	6,695±0,003	490	7,637±0,002
470	6,690±0,003	510	7,616±0,002

Значения плотности образцов, полученных при разных температурах экструзии, близки и составляют ~ 98% и 97% от теоретической плотности для материалов p- и n-типа соответственно.

Для исследования микроструктуры из разных частей слитков n- и p-типа проводимости были приготовлены сколы. Морфология поверхности сколов для образцов из разных частей слитков не отличалась, и поэтому, в дальнейшем, изображения поверхности сколов приведены только для центральной части слитков. На рисунке 5.18 приведены изображения поверхности скола твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученных при разной температуре искровой плазменной экструзии.

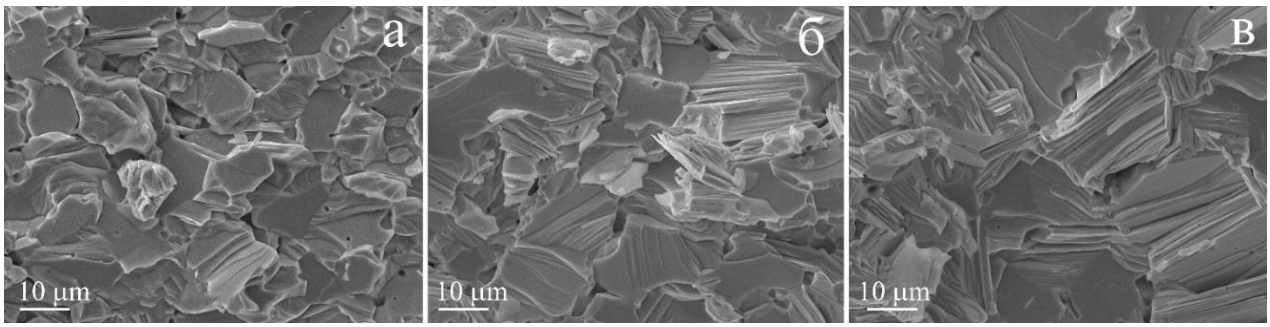


Рисунок 5.18 – Изображения поверхности сколов для образцов твердого раствора $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученных при температуре ИПЭ 430 °С (а), 450 °С (б) и 470 °С (в)

На изображениях поверхности сколов хорошо видна огранка кристаллитов, особенно на образцах, полученных при температуре экструзии 450 и 470 °С. При увеличении температуры искровой плазменной экструзии размер зерен увеличивается. Средний размер зерен в образцах, полученных при температуре экструзии 430 °С, составляет 16 мкм. Для образцов, полученных при температуре 450 °С – 18 мкм и для температуры 470 °С – 22 мкм. На изображениях поверхности сколов образца, полученного при температуре 450 °С видны отдельные поры. Форма пор изотропная, размеры пор ~ 50 нм. Поры располагаются в основном в объеме зерна. При температурах 450 и 470 °С пор практически не наблюдали.

На рисунке 5.19 приведены изображения поверхности сколов для образцов n-типа проводимости.

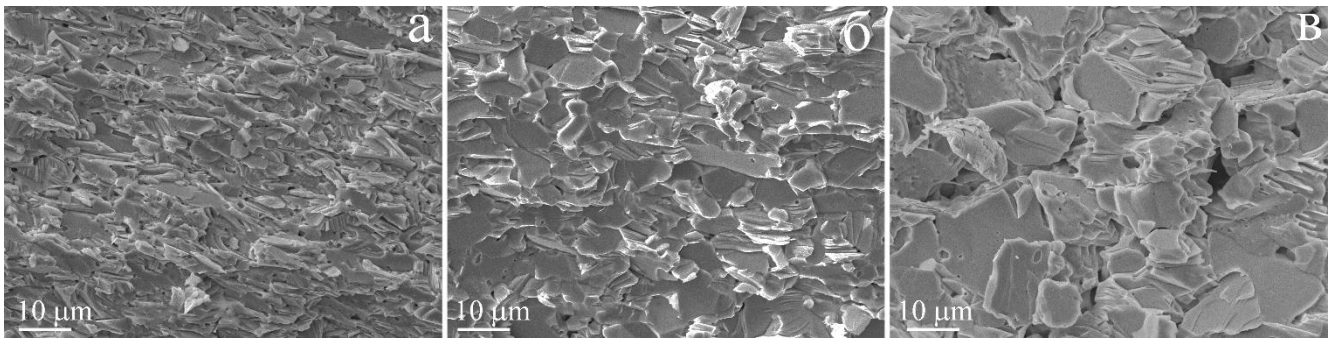


Рисунок 5.19 – Изображения поверхности сколов для образцов твердого раствора $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученных при температуре ИПЭ 470 °С (а), 490 °С (б) и 510 °С (в)

При увеличении температуры экструзии размеры структурных элементов, также, как и в материале p-типа проводимости, увеличиваются. При температуре искровой плазменной экструзии 470 °С средний размер зерен составляет ~ 8 мкм, при температурах 490 °С и 510 °С размеры структурных элементов близки и составляют порядка 10 и 12 мкм соответственно. Пористость в образцах изменяется немонотонно с увеличением температуры экструзии. В образцах, полученных при температуре 470 °С, наблюдали мелкие поры размером 30-50 нм в

объеме зерен и по границам. При температуре 490 °С пор мало, на изображениях поверхности сколов видны отдельные поры в основном в объеме зерен. При увеличении температуры искровой плазменной экструзии до 510 °С количество пор увеличивается и появляются достаточно крупные поры субмикронного размера. Возможно, наличие пор в данных образцах связано с испарением теллура или селена при температуре 510 °С.

Для оценки текстуры образцы вырезали из средней части слитков. Все образцы, полученные методом искровой плазменной экструзии, обладали ярко выраженной аксиальной текстурой. В твердых растворах $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ при увеличении температуры экструзии от 430 до 450 °С острота текстуры повышалась. Дальнейшее увеличение температуры экструзии не оказывало значительного влияния на преимущественную ориентировку кристаллов. Образцы, полученные при температурах экструзии 450 и 470 °С, обладали сопоставимой остротой текстуры. На рисунках 5.20 и 5.21 приведены дифрактограмма от поверхности шайбы, вырезанной перпендикулярно оси экструзии, и ОПФ для образца, полученного искровой плазменной экструзией при температуре 450 °С. Наблюдается повышенная полюсная плотность для полюсов плоскостей (110) и (100). Количественная оценка степени текстуры с помощью уровней интенсивностей по ОПФ показывает, что в данном образце у ~70 % кристаллов плоскости спайности совпадают с внешним направлением (0001) или имеют небольшой угол наклона (≤ 10°) к оси экструзии.

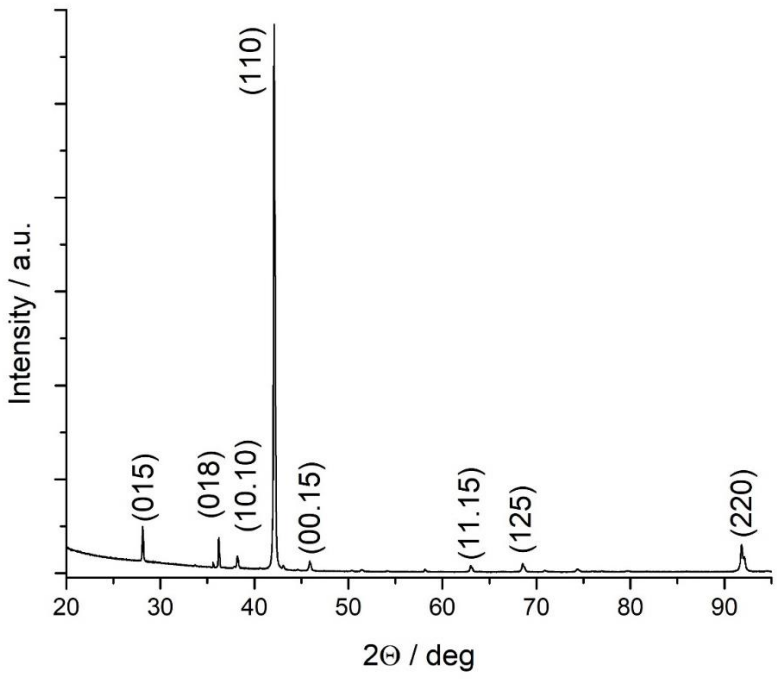


Рисунок 5.20 – Дифрактограмма для образца $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученного ИПЭ

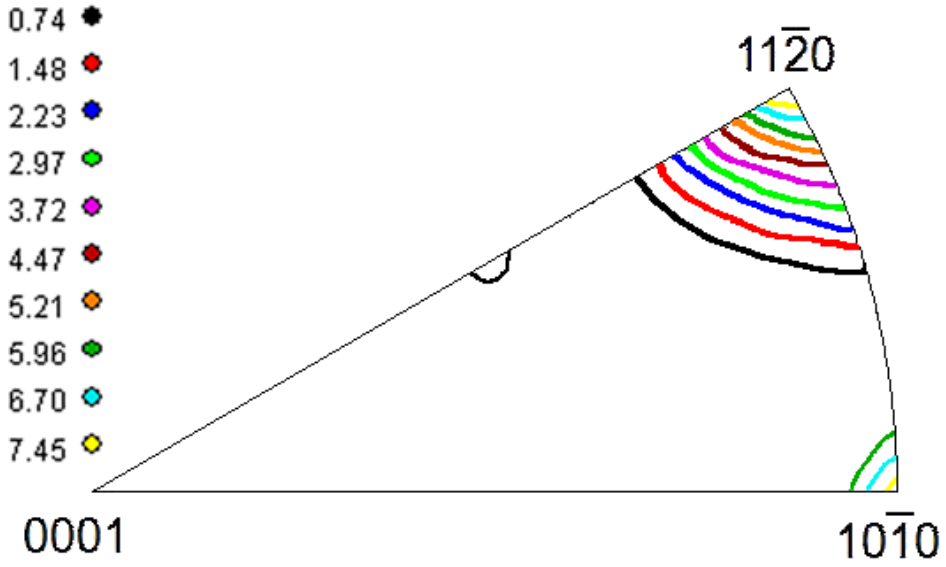


Рисунок 5.21 – ОПФ для образца $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученного методом ИПЭ

В материалах n-типа проводимости, полученных методом искровой плазменной экструзии, тоже наблюдали четкую аксиальную текстуру, при которой плоскости спайности совпадают с осью экструзии. Также, как и в материалах p-типа проводимости, увеличение температуры экструзии приводило к увеличению доли зерен с преимущественной ориентировкой кристаллитов. В твердых растворах $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученных при температуре экструзии 490 и 510 °С, острота текстуры была выражена сильнее, чем в образцах, полученных при температуре 470 °С. На рисунках 5.22 и 5.23 приведены дифрактограмма и ОПФ для твёрдого раствора $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученного методом искровой плазменной экструзии при температуре 490 °С.

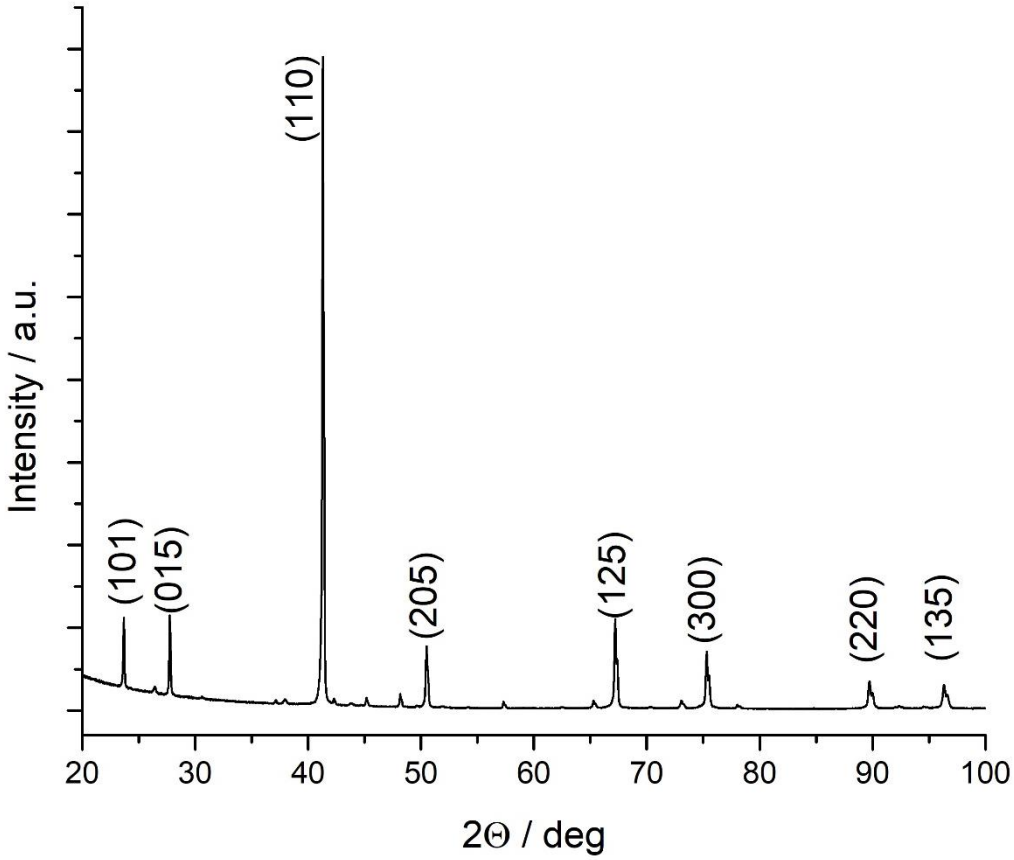


Рисунок 5.22 - Дифрактограмма для образца $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученного методом ИПЭ

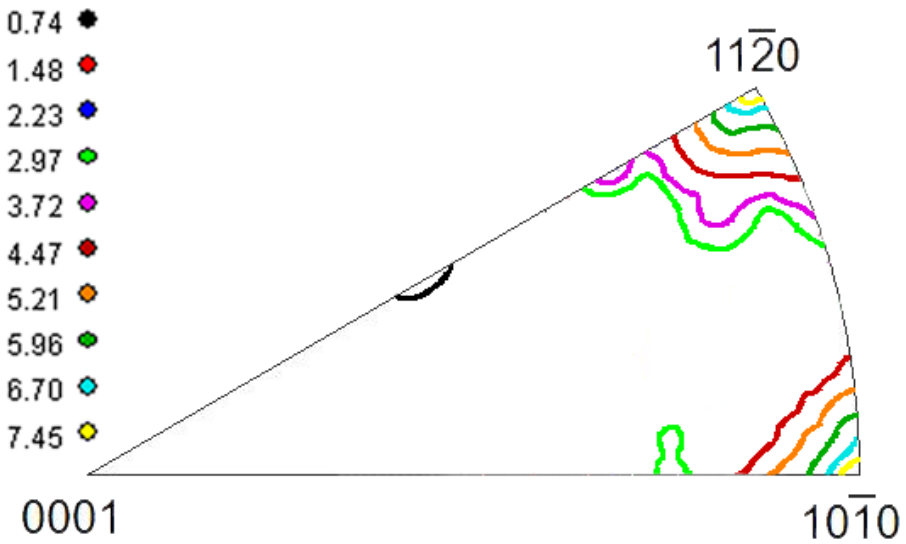


Рисунок 5.23 – ОПФ для образца $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученного методом ИПЭ

На рисунке 5.24 приведено ПЭМ-изображение структуры для образца $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученного методом искровой плазменной экструзии при температуре 490 °С. Для образцов n и p-типа проводимости, а также для образцов, полученных при разной температуре ИПЭ, внутренняя структура зерен заметно не отличалась. Внутри зерен наблюдали отдельные

хаотически расположенные дислокации, а также дислокационные сетки. Скольжение дислокаций в образцах, полученных методом ИПЭ, реализовывалось, в основном, по базисным плоскостям. Меньшая плотность дислокаций в образцах, полученных методом ИПЭ по сравнению с методом горячей экструзии, позволяет предположить, что при искровой плазменной экструзии формирование текстуры происходит в основном за счет зернограничного проскальзывания.

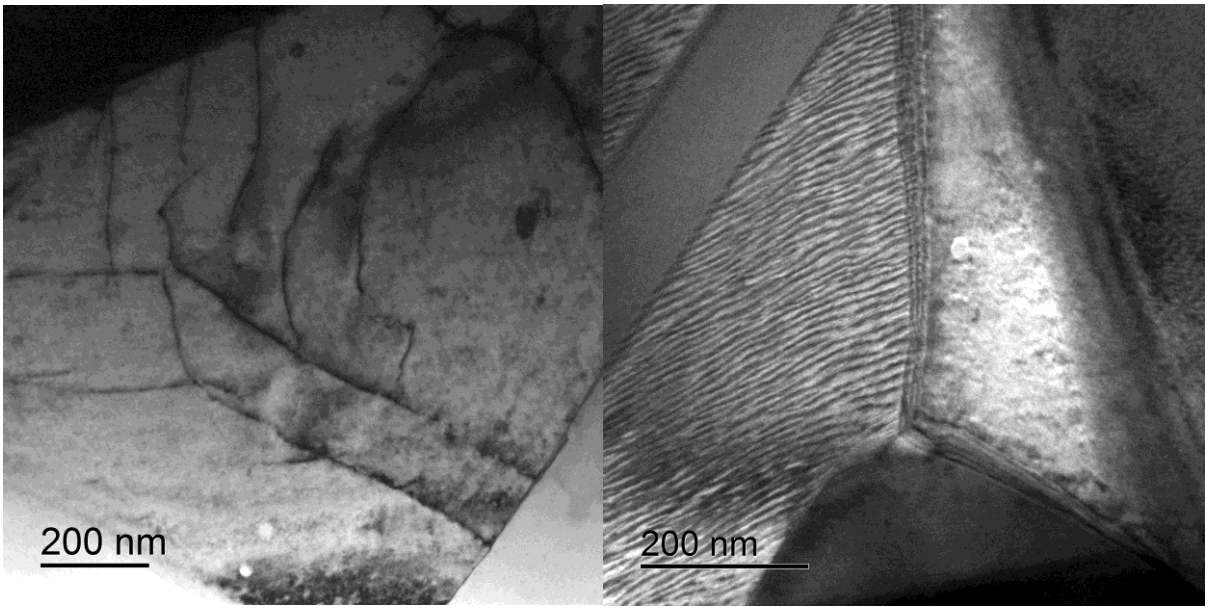


Рисунок 5.24 – ПЭМ-изображение структуры в образцах $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученных методом ИПЭ

Следует отметить, что методом искровой плазменной экструзии в образцах p и n-типа проводимости была получена аксиальная текстура, острота которой более ярко выражена, чем в образцах после обычной горячей экструзии. Экструзия образцов в установке искрового плазменного спекания приводит к тому, что порядка 70% зерен с небольшим рассеянием совпадают с внешним направлением (0001). По данным фазового анализа выделений вторых фаз, в частности теллура, после искровой плазменной экструзии не наблюдали. Можно предположить, что наличие более четкой ориентировки плоскостей спайности зерен вдоль оси экструзии связано с особенностями данного метода. В предыдущей главе было показано, что при искровом плазменном спекании есть неоднородный нагрев по сечению зерна. Поэтому формирование более четкой аксиальной текстуры в образцах, полученных методом искровой плазменной экструзией по сравнению с обычной экструзией, может быть связано с локальным перегревом по границам зерен.

На рисунке 5.25 приведены температурные зависимости термоэлектрических параметров для образцов p-типа проводимости, полученных методом искровой плазменной экструзии из крупнозернистого порошка.

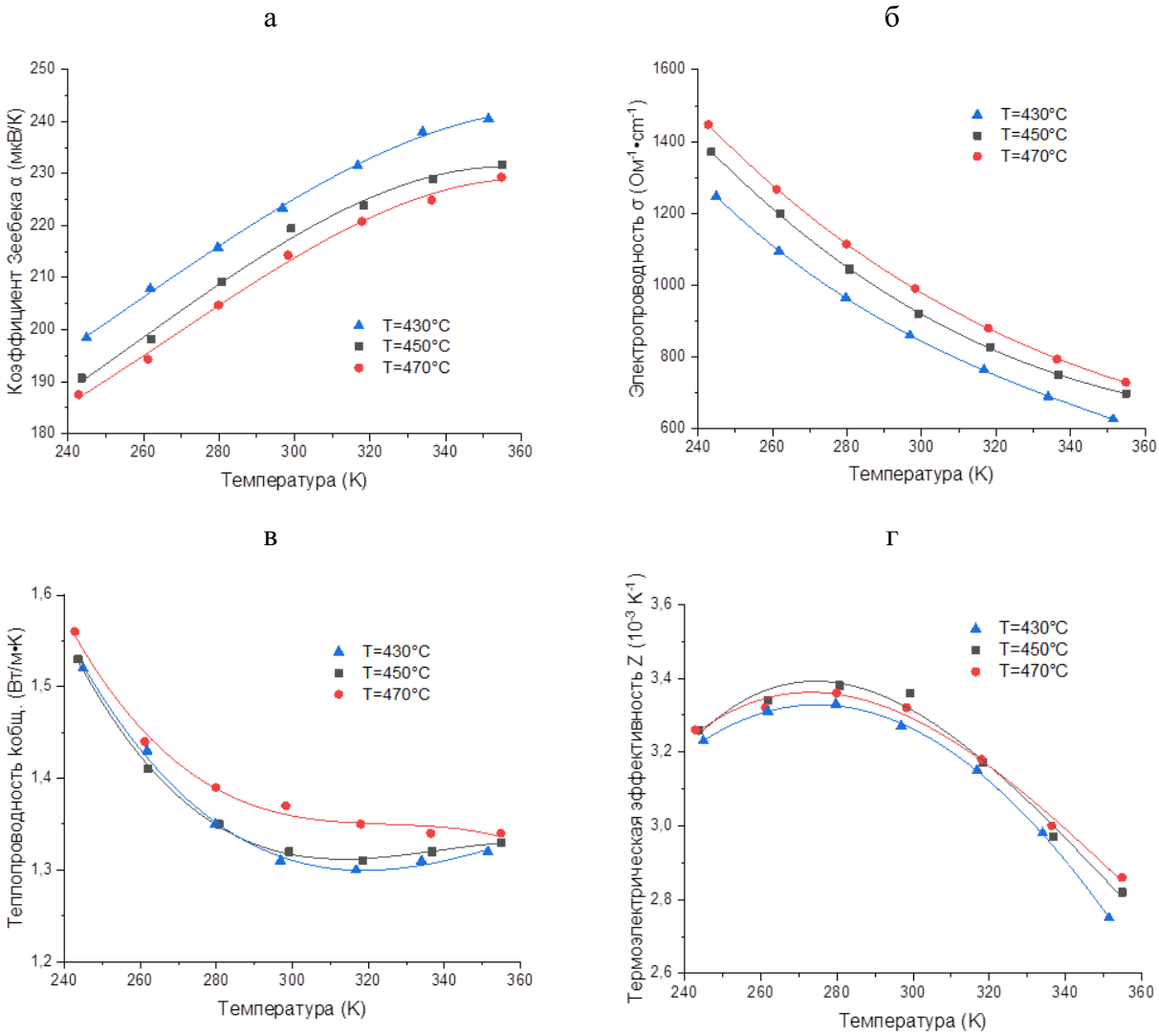


Рисунок 5.25 – Температурные зависимости (а) коэффициента Зеебека, (б) электропроводности, (в) теплопроводности и (г) термоэлектрической эффективности твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, полученных методом ИПЭ из микронного порошка

При увеличении температуры ИПЭ электропроводность и теплопроводность образцов увеличивается, а коэффициент Зеебека уменьшается во всем температурном интервале. Значения термоэлектрической эффективности для образцов, полученных при температурах 450 и 470 °С близки, но при комнатной температуре максимальное значение термоэлектрической эффективности $3{,}38 \cdot 10^{-3}$ $К^{-1}$ было получено для образца экструдированного при температуре 450 °С.

По изменению электропроводности и коэффициента Зеебека в зависимости от температуры ИПЭ можно предположить, что генерация электрически активных точечных дефектов во время пластической деформации и рекристаллизации преобладает над отжигом дефектов. Подобную закономерность наблюдали также и в материалах n-типа проводимости. На рисунке 5.26 приведены температурные зависимости термоэлектрических параметров для твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$.

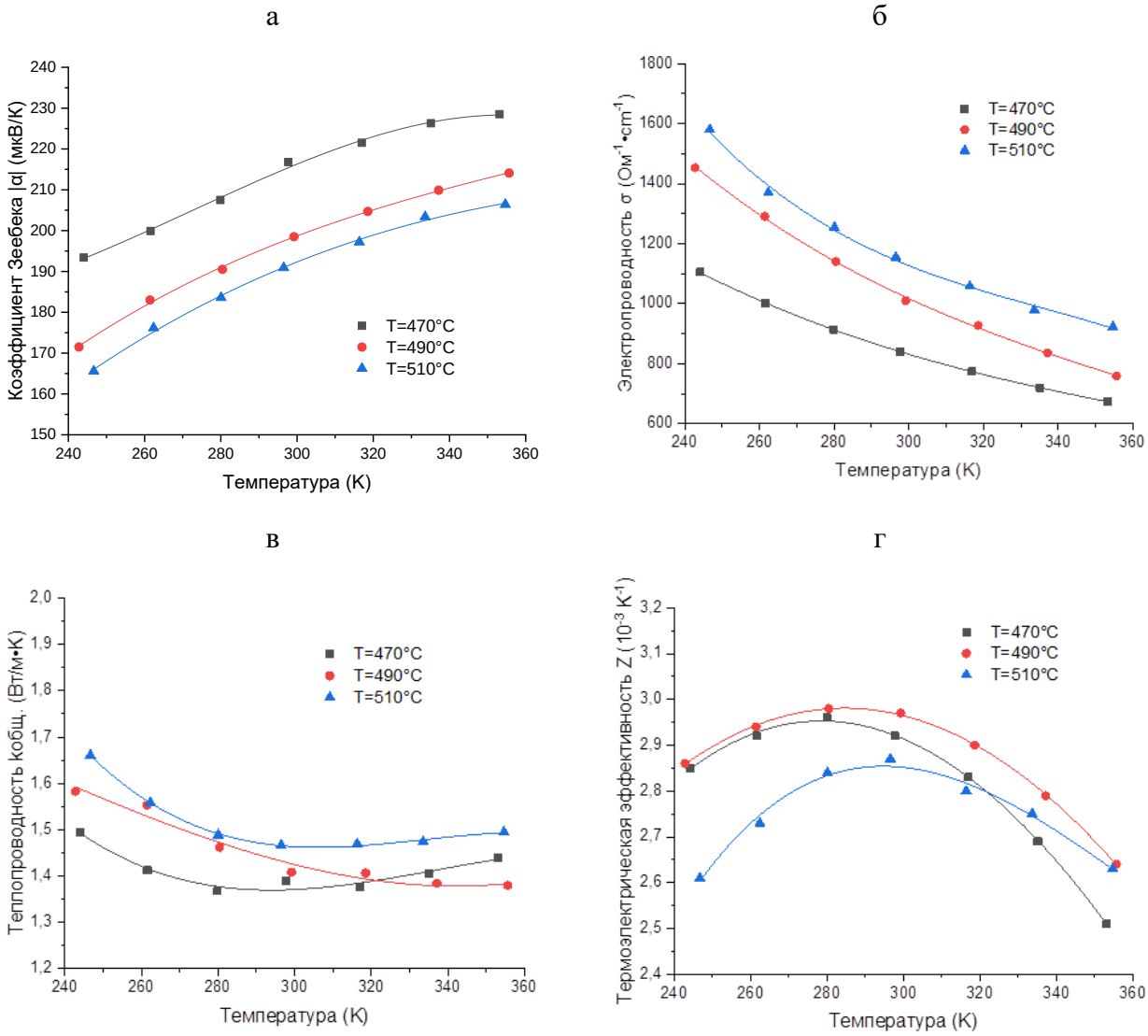


Рисунок 5.26 – Температурные зависимости (а) коэффициента Зеебека, (б) электропроводности, (в) теплопроводности и (г) термоэлектрической эффективности твердых растворов $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученных методом ИПЭ из микронного порошка

При увеличении температуры ИПЭ коэффициент Зеебека заметно уменьшается во всем температурном диапазоне измерений. Значения электропроводности и теплопроводности увеличиваются, а значения термоэлектрической эффективности изменяются немонотонно. Но

максимальные значения термоэлектрической эффективности во всем температурном интервале измерений имеет образец, полученный при температуре экструзии 490 °С. При комнатной температуре термоэлектрическая эффективность твердого раствора $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ достигает значений $2{,}98 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}.

Несомненный интерес представляет сравнение термоэлектрических свойств образов p- и n-типа проводимости, полученных с помощью разных технологий порошковой металлургии, а именно горячей экструзией, искровым плазменным спеканием и искровой плазменной экструзией. При температуре 300 К для материала p-типа проводимости значения коэффициента Зеебека близки для всех образцов, полученных с помощью трех разных методов компактирования. Значения теплопроводности меньше для твердых растворов, полученных методом ИПС, чем для экструдированных образцов. Значения электропроводности образцов, полученных методом ИПЭ больше, чем для образцов, полученных горячей экструзией и ИПС.

Сопоставление термоэлектрических свойств с данными о структуре образцов показывают, что, несмотря на мелкодисперсную структуру и низкую теплопроводность образцов, полученных ИПС, максимальные значения термоэлектрической эффективности наблюдали для образцов, полученных методом ИПЭ. Данные образцы обладали ярко выраженной аксиальной текстурой, благодаря которой значения электропроводности образцов, полученных данным методом, превышали электропроводность образцов, полученных горячей экструзией или ИПС за счет увеличения подвижности носителей заряда. Таким образом, высокие термоэлектрические свойства образцов, полученных методом ИПЭ, были достигнуты за счет создания сильно анизотропной структуры и увеличения фактора мощности.

Для материалов n-типа проводимости данная закономерность сохраняется и даже выражена ярче, чем на материалах p-типа проводимости. В изотропных твердых растворах $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$, полученных методом ИПС, значения термоэлектрической эффективности не превышали $2{,}4 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}, несмотря на мелкодисперсную структуру и низкую теплопроводность. Увеличение доли зерен, плоскости спайности которых ориентированы вдоль оси экструзии, используя метод ИПЭ, позволило получить более высокие значения фактора мощности и соответственно более высокую термоэлектрическую эффективность материалов n-типа проводимости, чем в образцах, полученных методом горячей экструзии.

На рисунке 5.27 приведены температурные зависимости предела прочности образцов ИПЭ n- и p-типа проводимости.

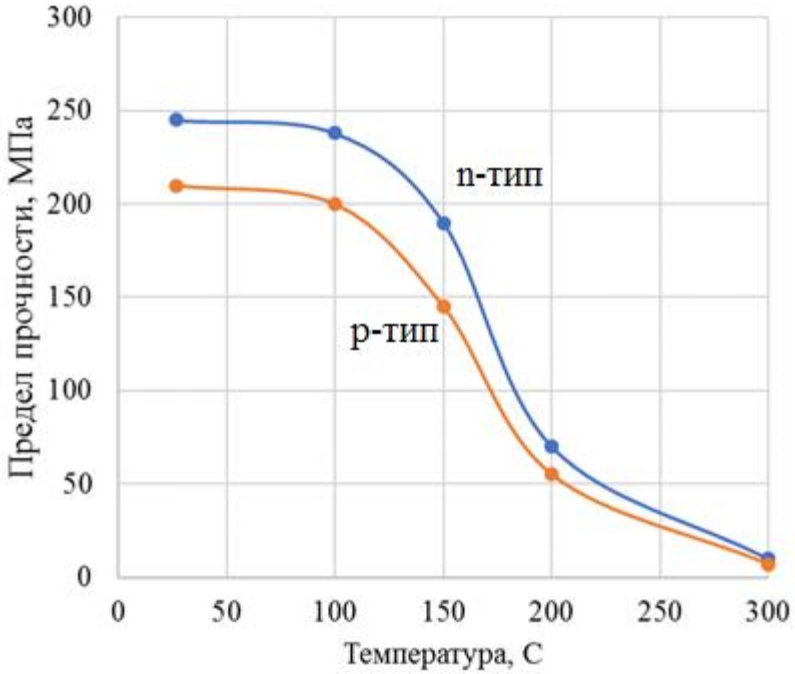


Рисунок 5.27 – Температурные зависимости предела прочности ИПЭ-образцов n- и p-типа проводимости

Полученные кривые предела прочности образцов, полученных ИПЭ, сопоставимы с результатами ИПС-спеченных образцов. Это говорит о том, что повышение текстурированности образцов не привело к снижению их механических характеристик.

5.4 Выводы по главе 5

1. Разработаны основы технологии метода искровой плазменной экструзии применительно к твердым растворам на основе халькогенидов висмута и сурьмы.

2. Установлено, что локальный перегрев по границам зерен при искровой плазменной экструзии приводит к формированию сильно анизотропного текстурованного материала.

3. Методом искровой плазменной экструзии получены твердые растворы $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ с термоэлектрической добротностью $Z=3{,}38\cdot10^{-3}$ K^{-1} и $Z=2{,}98\cdot10^{-3}$ K^{-1} соответственно.

4. Методом искровой плазменной экструзии получен механически прочный материал, прочностные характеристики которого сопоставимы с материалами, полученными искровым плазменным спеканием.

Заключение

1. С помощью математического моделирования пластического течения определены условия формирования однородной структуры по объему экструдированного стержня.

2. Найдены условия экструзии, при которых генерация и отжиг дефектов, возникающих при пластической деформации и рекристаллизации, приводят к созданию структуры с оптимальными термоэлектрическими свойствами. Показано, что увеличение скорости экструзии приводит к реализации небазисных систем скольжения и возрастанию дефектности структуры.

3. Предложено использовать смеси порошков с разным гранулометрическим составом для улучшения функциональных характеристик экструдированных материалов. Показано, что увеличение мелкодисперсной фракции в смеси исходных порошков приводит практически к линейному увеличению механических свойств экструдированного материала. Найден гранулометрический состав исходных порошков, который приводит к увеличению термоэлектрической эффективности материалов p-типа проводимости.

4. Обнаружен эффект измельчения зерна в твердых растворах $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ при высоких температурах искрового плазменного спекания. Показано, что образование новых зерен при искровом плазменном спекании обусловлено неоднородным нагревом по сечению зерна. Показано, что уменьшение теплопроводности в термоэлектрических материалах n-типа проводимости без использования анизотропии не позволяет получить материал с удовлетворительными термоэлектрическими свойствами.

5. Разработаны основы технологии метода искровой плазменной экструзии применительно к твердым растворам на основе халькогенидов висмута и сурьмы.

6. Показано формирование сильно анизотропной структуры твердых растворов $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ методом искровой плазменной экструзии, обусловленное локальным перегревом по границам зерен.

7. Методом искровой плазменной экструзии получены твердые растворы $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ и $Bi_2Te_{2,85}Se_{0,15}$ с термоэлектрической добротностью $Z=3{,}38\cdot10^{-3}$ K^{-1} и $Z=2{,}98\cdot10^{-3}$ K^{-1} соответственно и высокими механическими характеристиками.

Список использованных источников

1. Аналитический обзор. Рынок термоэлектрических модулей// РБК. – 2009. – С.13.

2. Thermoelectric Energy Harvesting 2014-2024: Devices, Applications, Opportunities// IDTechEx. – 2014. – P.2.

3. Bai Shengqiang. Research Progress of Thermoelectric Materials and Devices for Radioisotope Thermoelectric Generators / Bai Shengqiang, Liao Jingchen, Xia Xugui, Chen Lidong //Journal of Deep Space Exploration. – 2020. – V.7(6). – P.525–535.

4. Richard M.Ambrosi. European Radioisotope Thermoelectric Generators and Radioisotope Heater Units for Space Science and Exploration / Richard M. Ambrosi, Hugo Williams, Emily Jane Watkinson and e.a. // Space Sci Rev. – 2019. – V.215. – №55. – P.41.

5. Tim C. Holgate. Analysis of Raw Materials Sourcing and the Implications for the Performance of Skutterudite Couples in Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generators / Tim C. Holgate, Russel Bennet, Lynda Renomeron, Steven Keyser and e.a. // Journal of Electronic Materials. – 2019. – V.48. – №11. – P.7526– 7532.

6. Seebeck T.J. Magnetische polarisation der metalle und erze durck temperaturdifferenz / T.J. Seebeck. – Berlin: Abh. K. Akad. Wiss., 1823. – 122 p.

7. Peltier J.C. Nouvelles expériences sur la caloricité des courants électrique // Ann. Chim. Phys. – 1834. – Vol. 56. – P. 371–386.

8. Булат Л.П. Термоэлектрические охлаждающие устройства // СПб: СПбГУНиПТ. – 2001. – 41 с.

9. Булат Л.П., Ведерников М. В., Вялов А.П. и др. Термоэлектрическое охлаждение: текст лекций // СПб: СПбГУНиПТ. – 2002. – 147 с.

10. G.S. Nolas, J. Sharp, H.J. Goldsmid. Thermoelectrics: Basic principles and new materials developments // Springer. – 2001. – 293 p.

11. А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // Успехи физических наук. – 2010. – Т.8. – №8. – С.821–838.

12. Altenkirch E. Über den nutzeffekt der thermosäule // Phys. Zeitschrift. –1909. –V. 10. – P. 560.

13. А.Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы // АН СССР. – 1960.

14. Rowe D.M. CRC Handbook of Thermoelectrics // Boca Raton: CRC Press. – 1995. – 683 p.

15. P.W. Lange. Ein Vergleich zwischen Bi_2Te_3 und Bi_2Te_2S // Naturwisseschaften. –1939. –V.27. – №8. – P. 133–134.

16. S. Nakajima. The crystal structure of $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1963. – V.24. – №3. – P. 479–485.

17. S. Skipidarov. Novel Thermoelectric Materials and Device Design Concepts // Springer. – 2019.

18. G. Li, U. Aydemir, S. Morozov, M. Wood and G.J. Snyder. Superstrengthening Bi_2Te_3 through nanotwinning // Physical Review Letters. – 2019. – V.119. – №6. – P. 085501–085507.

19. Satterthwaite C. B., Ure Jr R. W. Electrical and thermal properties of Bi 2 Te //Physical Review. – 1957. – V. 108. – №. 5. – P. 1164.

20. Синани С.С., Гордякова Г.Н. Твердые растворы Bi_2Te_3-Bi_2Se_3 как материалы для термоэлементов // ЖТФ. – 1956. – Т. 26. – № 10. – С. 2398–2399.

21. Шмелев Г.И. Материалы для термоэлементов на основе трехкомпонентных интерметаллических соединений // Физика твердого тела. –1959. – Т.1. – С.63–75.

22. J.A. Bland, S.J. Basinski. The crystal structure of Bi_2Te_2Se // Canadian Journal of Physics. – 1961. – V.39. – №7. – P. 1040–1043.

23. T. Zhu, L. Hu, X. Zhao and J. He. New insights into intrinsic point defects in V_2VI_3 thermoelectric materials // Advanced Science. – 2016. – V.3. – №7. – P.1600004–1600020.

24. J.R. Drabble and C. Goodman. Chemical bonding in bismuth telluride // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1958. – V.5. – №1-2. – P.142–144.

25. M.G. Lavrentev et al. Improved mechanical properties of thermoelectric $(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$ by nanostructuring // APL Materials. – 2016. – V.4. – P. 104807.

26. M. Carle, P. Pierrat, C. Lahalle-Gravier, S. Scherrer and H. Scherrer. Transport properties of n-type $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ single crystal solid solutions ($x \leq 0.05$) // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1995. – V.56. – №2. – P.201–209.

27. M. Stordeur, K.K. Ketavong, A. Priemuth, H. Sobotta and V. Riede. Optical and electrical investigations of n-type Bi_2Se_3 single crystals // Physica Status Solidi B: Basic Solid State Physics. – 1992. –V.169. –№2. – P.505–514.

28. J.P. Fleurial, L. Gailliard, R. Triboulet, H. Scherrer and S. Scherrer. Thermal properties and high-quality single crystals of bismuth telluride // Journal of Physics and Chemistry od Solids. – 1988. – V.49. – №10. – P. 1237–1247.

29. R.A. Masut, C. Andre, D. Vasilevskiy and S. Turenne. Charge transport anisotropy in hot extruded bismuth telluride: scattering by acoustic phonons // Journal of Applied Physics. – 2020. – V. 128. – № 115106.

30. T. Kajihara, K. Fukuda, Y. Sato and M. Kikuchi. Improvement of crystal orientation and thermoelectric properties for hot pressed Bi_2Te_3 compounds // Proc. XVIII Int. Conf. on Thermoelectrics. – 1998. – P.129–133.

31. I. T. Witting. T. C. Chasapis, F. Ricci. M. Petters. N.A. Heinz, G. Hautier and G.J. Snyder. The thermoelectric properties of bismuth telluride // Advanced Electronic Materials. – 2019. – V.5. – I.6. – P. 1800904.

32. I.T. Witting, F. Ricci, T. C. Chasapis, G. Hautier and G.J. Snyder. The thermoelectric properties on n-type bismuth telluride: bismuth selenide alloys $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ // Research. – 2020. – V.10. – P. 1–15.

33. L. Chen, Q. Zhang, Z. Guo, Z. Yan et al. Expand band gap and suppress bipolar excitation to optimize thermoelectric performance of $Bi_{0.35}Sb_{1,65}Te_3$ sintered materials // Materials Today Physics. – 2021. – V.21. – P.100544.

34. F. Li, R. Zhai, Y. Wu, Z. Xu, X. Zhao, T. Zhu. Enhanced thermoelectric performance of n-type bismuth-telluride-based alloys via In alloying and hot deformation for mid-temperature power generation // Journal of Materiomics. – 2018. – V.4. – I.3. – P.208–2014.

35. H.J. Goldsmid. Bismuth telluride and its alloys materials for thermoelectric generation // Materials. – 2014. – V.7. – P.2577–2592.

36. A. Nozariasbmarz, J.S. Krasinski and D. Vashaee. N-type bismuth telluride nanocomposite materials optimization for thermoelectric generators in wearable applications // Materials. –2019. – V.12. – I.9. – P.1529.

37. M. Maksymuk, T. Parashchuk, B. Dzundza, L. Nykyruy, L. Chernyak, Z. Dashevsky. Highly efficient bismuth telluride-based thermoelectric microconverters // Materials Today Energy. – 2021. – V.21. – P.100753.

38. M. Shtern, M. Rogachev, Yu. Shtern, A. Sherchenkov, A. Babich, E. Korchagin, D. Nikulin. Thermoelectric properties of efficient thermoelectric materials on the basis of buismuth and antimony chalcogenides for multisection thermoelements // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 877. – P. 160328.

39. A.A. Grebennikov, A.I. Bocharov, V.A. Makagonov, O.V. Kalyadin, V.A. Yur'yev and K.G. Korolev. Improving the characteristics of thermoelectric generator batteries based on bismuth telluride by optimizing the parameters of hot-pressing n-$Bi_2Te_{2,4}Se_{0,6}$ // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – V.1035. – P. 012008

40. N. Zulkepli, J. Yunas, M.A. Mohamed and A. A. Hamzah. Review of thermoelectric generators at low operating temperatures: working principles and materials // Micromachines. – 2021. – V.17. – I.7. – P.734.

41. Tomashik V., Perrot P. Bismuth – Antimony – Tellurium. Non-ferrous Metal Ternary Systems. Semiconductor Systems: Phase Diagrams, Crystallographic and Thermodynamic Data // Springer: Berlin Heidelberg. – 2006. – P.242–254.

42. Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина и др. Экструдированные материалы для термоэлектрических охладителей // Неорганические материалы. – 2008. –№7. – С.789-793.

43. С.Н. Чижевская, Л.Е. Шелимова. Электроактивные и инактивные примеси в Bi_2Te_3 и их взаимодействие с антиструктурными дефектами // Неорганические материалы. – 1995. – Т.31. – №9. – С.1184–1197.

44. О.Б. Соколов, С.Я. Скипидаров, Н.И. Дуванков. Легирование твердых растворов $Bi_2(Te, Se)_3$ органическими соединениями, содержащими галоид // Термоэлектричество. – 2003. – №4. – С.50–59.

45. M.G. Lavrentev, I.A. Drabkin, L.B. Ershova and M.P. Volkov. Improved thermoelectric materials // Journal of Electronic Materials. – 2020. – №49. – P.2937–2942.

46. В. А. Барабаш, С.А. Глязер, Г. Г. Громов, И.А. Драбкин, Л. Б. Ершова, С. А. Молчанова. Подбор экструдированных материалов на основе халькогенидов висмута-сурьмы для термоэлемента // Термоэлектричество. – 2014. –№2. – С. 54–61.

47. A.I. Sorokin, M.S. Ivantsov, N. Yu. Tabachkova, V.T. Bublik, S. Ya. Skipidarov, Z.M. Dashevsky. Development of technology for high-strength thermoelectrics with a diameter of up to 35 mm based on Bi_2Te_3 polycrystals by hot extrusion // Semiconductors. – 2022. –V.56. –№1. – P. 16–20.

48. Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков, О.Б. Соколов, С.Я. Скипидаров, В. А. Курганов, В.В. Подбельский. Материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы для каскадов термоохладителей // Неорганические материалы. – 2011. – Т. 47. – №5. – С. 521–527.

49. J. Mao, G. Chen, Z. Ren. Thermoelectric cooling materials // Nature Materials. – 2021. – V.20. – P.454–461.

50. T. Parashchuk, N. Sidorenko, L. Ivantsov, A. Sorokin, M. Maksymuk, B. Dzundza, Z. Dashevsky. Development of a solid-state multi-stage thermoelectric cooler // Journal of Power Sources. – 2021. – V. 496. – P. 229821.

51. L.D. Ivanova, Yu. V. Granatkina. Thermoelectric properties of Bi_2Te_3-Sb_2Te_3 single crystals in the range 100-700 K // Inorganic Materials. – 2000. – V.36. – I.7. –P.672–677.

52. R. Zhai, T. Zhu. Improved thermoelectric properties of zone-melted p-type bismuth-telluride-based alloys for power generation // Rare Materials. – 2022. – V.41. – I.5. – P.1490–1495.

53. R. Zhai, Y. Wu, T. Zhu, X. Zhao. Thermoelectric performance of p-type zone-melted Se-doped $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$ alloys // Rare Materials. –2018. – V.37. –I.4. – P.308-314.

54. K. Wu et al. Influence of induced defects on transport properties of the Bridgman-grown Bi_2Se_3-based single crystals // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V.682. – P.225–231.

55. J. Laopaiboon et al. Competing anisotropic microstructures of $Bi_2(Te_{0,95}Se_{0,05})_3$ thermoelectric materials by Bridgman technique // Materials Letters. – 2015. –V.141. –P.307–310.

56. S. Wang, G. Tan, W. Xie, G. Zheng, H. Li, J. Yang, X. Tang. Enhanced thermoelectric properties of $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$-based compounds as n-type legs for low0temperature power generation // Journal Material Chemistry. – 2012. – V. 22. – I.9. – P.20943.

57. J. Jiang, L. Chen, S. Bai, Q. Yao, Q. Wang. Thermoelectric properties of p-type $(Bi_2Te_3)_x(Sb_2Te_3)_{1-x}$ crystals prepared via zone melting // Journal of Crystal Growth. – 2005. – V.277. – P.258.

58. M.G. Lavrentev, V.B. Osvesky, G.I. Pivovarov, A.I. Sorokin, L.P. Bulat, V.T. Bublik, N.Yu. Tabachkova. Mechanical properties of $(Bi,Sb)_2Te_3$-solid solutions obtained by directional crystallization and spark plasma sintering // Technical Physics Letters. – 2016. – V.42. –№1. –P.105–107.

59. M. Belov, S. Maniakin, I. Morgunov. Review of Methods of Thermoelectric Materials Mass Production // Thermoelectric Handbook: Macro to Nano, edited by D.M.Rowe. – 2006. – 954 P.

60. A.I. Voronin et al. Structure of profiled crystals based on solid solutions of Bi_2Te_3 and their x-ray diagnostics // Journal of Electronic Materials. – 2011. –V.40. –№5. –P.794–800.

61. 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 Bi_2Te_3, выращенных из расплава //Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. – 2008. – №. 2. – С. 22-25.

62. Воронин А.Н., Гринберг Р.З // Труды 2й Международной конференции по порошковой металлургии, Прага. – 1966, – Т. 4. – С. 110.

63. Сабо Е.П. Технология халькогенных элементов: физические основы // Термоэлектричество. – 2006. – №1. – С. 45–65.

64. С.С. Горелик, А.Н. Дубровина, Р.Х. Лексина, Г.А. Дроздова. Первичная рекристаллизация и рекристаллизация «in situ» в экструдированных материалах с решеткой тетрадимита // Неорганические материалы. – 1977. – Т.13. – №11. – С.1991–1997.

65. С.С. Горелик, А.Н. Дубровина, В.Л. Абламский, Р.Х. Лексина. Рекристаллизация и электрические свойства низкотемпературных термоэлектрических материалов, экструдированных из керамических заготовок // Неорганические материалы. – 1977. – Т.13. – №11. – С.1997–2001.

66. С. С. Горелик, В.Л. Абламский. «Структура и свойства термоэлектрических материалов» // Сборник трудов МИСиС. – 1974. – С.95.

67. D. Vasilevskiy, M.S. Dawood, J.P. Masse et. al. Доклады 28й Международной и 7й европейской конференции по термоэлектрикам // Фрайбург (Германия). – 2009.

68. F. Belanger, J.M. Simard, D. Vasilevskiy et. al. Production of Thermoelectric Materials by Mechanical Alloying-Extrusion process // Proc. Advanced in Powder Metallurgy and particulate Materials. – 2001. – P. 88-98.

69. C. Andre, D. Vasilevskiy, S. Turenne et al. Extruded Bismuth-Telluride-based n-type alloys for waste heat thermoelectric recovery applications // Journal of Electronic Materials. – 2009. – V. 38. –P. 1061-1067.

70. R. Masut, C. Andre, D. Vasilevskiy. Hot extruded bulk polycrystalline $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Te_{1-y}Se_y)_3$ alloys: electron transport and lattice thermal conductivity // Journal of Electronic Materials. – 2022.

71. J.J. Shen, Z.Z. Yin, S.H. Yang, C. Yu, T.J. Zhu and X.B. Zhao. Improved thermoelectric performance of p-type bismuth antimony telluride bulk alloys prepared by hot forging // Journal of Electronic Materials. – 2011. – V. 40. – P. 1095–1099.

72. H. Wang, G. Luo, C. Tan et al. Phonon Engineering for Thermoelectric Enhancement of p-Type Bismuth Telluride by a Hot-Pressing Texture Method // Apply Material Interfaces. – 2020. – V.12. – I.28. – P.31612 – 31618.

73. X. Hu, X. Fan, B. Feng, D. Kong, P. Liu, C. Xu, Z. Kuang, G. Li, Y. Li. Decoupling Seebeck coefficient and resistivity, and simultaneously optimizing thermoelectric and mechanical performances for n-type BiTeSe alloy by multi-pass equal channel angular extrusion // Materials Science& Engineering B. – 2021. – V.263. – P.114846.

74. Fan X. A. et al. Preferential orientation and thermoelectric properties of p-type $Bi_{0.4}$ $Sb_{1.6}Te_3$ system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion //Journal of Alloys and Compounds. – 2008. – V. 461. – №. 1. – P. 9–13.

75. Богомолов Д. И. и др. Структура и свойства термоэлектрических материалов на основе твердых растворов $Bi_2(Se,Te)_3$ и $(Bi,Sb)_2Te_3$, полученных методом равноканального углового прессования // Неорганические Материалы. – 2013. – Т. 49. – №. 8. – С. 814.

76. Bogomolov D. I. et al. Properties and Formation of the Structure of Bi2Se0.3Te2.7 Solid Solutions Produced by Equal-Channel Angular Pressing // Journal of Electronic Materials. – 2016. – V. 45. – I. 1. – P. 403–410.

77. B. Cai, H. Zhuang, J. Pei, B. Su, J. Li, H. Hu, Y. Jiang. Spark plasma sintered Bi-Sb-Te alloys derived from ingot scrap: Maximizing thermoelectric performance by tailoring their composition and optimizing sintering time // Nano Energy. – 2021. – V.35. – P.106040.

78. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M. Dresselhaus, G. Chen and Z. Ren. High-thermoelectric Performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys // Science. – 2008. – V.320. – I. 5876. – P. 634–638.

79. V.T. Bublik, D.I. Bogomolov, N.Y. Tabachkova, Z.M. Dashevskii, I.A. Drabkin, V.V. Karataev, M.G. Lavrentev, V.B. Osvenskii, A.I. Sorokin, G.I. Pivovarov. Comparison of structures of $Bi_{0,5}Sb_{1,5}$-Te_3 thermoelectric materials obtained by the hot-pressing and spark plasma sintering methods // Russian Microelectronics. – 2012. – V.41. – №8. – P.516–520.

80. L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karatayev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, M.G. Lavrentev, A.I. Sorokin, D.A. Pshenai-Severin, V.D. Blank, G.I. Pivovarov, V.T. Bublik, N.Yu. Tabachkova. Structure and transport properties of bulk nanothermoelectrics based on $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ fabricated by SPS method // J. Electronic Materials. – 2013. – V.42. – P.2110-2113.

81. D.I. Bogomolov, V.T. Bublik, M.G. Lavrentev, V.P. Panchenko, Yu.N. Parkhomenko, N.Yu. Tabachkova, A.A. Ivanov, M.V. Voronov. Structural transformations in $(Bi, Sb)_2Te_3$ solid solutions grown by spark plasma sintering // Journal of Physics: Conference Series. XV International Russian Chinese Symposium "New Materials and Technologies". – 2019. – P.012116.

82. Y. Lan, A.J. Minnich, G, Chen, Z. Ren. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach // Advanced Functional Materials. – 2010. – V.20. – I.3. – P. 357-376.

83. L.P. Bulat, D.A. Pshenai-Severin, V.V. Karataev, V.B. Osvenskii, Yu. N. Parkhomenko, M. Lavrentev, A. Sorokin, V.D. Blank, G.I. Pivovarov, V.T. Bublik, N. Yu. Tabachkova. Bulk nanocrystalline thermoelectrics based on Bi-Sb-Te Solid Solution // The delivery of nanoparticles. – 2012. – P. 453–486.

84. Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А Пшенай-Северин. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала на основе твердого раствора $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ // Физика твердого тела. – 2010. – №9. – P.1712–1719.

85. L.P. Bulat, D.A. Pshenay-Severin, I.A. Drabkin, V.V. Karataev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, V.D. Blank, G.I. Pivovarov, V.T. Bublik, N.Yu. Tabachkova Mechanisms of improvement of thermoelectric efficiency in bulk nanostructured polycrystals // Journal of Thermoelectricity. – 2011. – № 1. – P. 13–18.

86. Bowen Cai et al. Spark plasma sintered Bi-Sb-Te alloys derived from ingot scrap: Maximizing thermoelectric performance by tailoring their composition and optimizing sintering time // Nano Energy. – 2021. – V. 85. – P. 106040.

87. D. Li, J.M. Li, J.C. Li et al. High thermoelectric performance of n-type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ via nanostructure engineering // Journal of Material Chemistry A. – 2018. V.6. – P. 9642-9649.

88. C. Zhang, M. de la Mata, Z. Li et al. Enhanced thermoelectric performance of solution-derived bismuth telluride based nanocomposites via liquid-phase sintering // Nano Energy. – 2016. –V. 30. – P. 630-638.

89. O. Ivanov, M. Yaprintsev, A. Vasil'ev. Anisotropy of the grain size effect on the electrical resistivity of n-type $Bi_{1.9}Gd_{0.1}Te_3$ thermoelectric textured by spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society 2020, 40(9), 3431-3436

90. W. Xie, X. Tang, Y. Yan et. al. High thermoelectric performance BiSbTe alloy with unique low-dimensional structure // Journal of Applied Physics. – 2009. – V. 105. – P. 113713.

91. Y. Zheng, Q. Zhang, X. Su, H. Xie, S. Shu, T. Chen, G. Tan, Y. Yan, X. Tang, C. Uher ,G. J. Snyder. Mechanically Robust BiSbTe Alloys with Superior Thermoelectric Performance: A Case Study of Stable Hierarchical Nanostructured Thermoelectric Materials // Advanced Energy Materials. – 2015. – V.5. – I. 5. – P. 1401391.

92. A.A. Melnikov et al. Influence of Temperature During Spark Plasma Sintering Compaction of Melt-Spun p-$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ //Journal of Electronic Materials. – 2015. – V. 44. – №. 6. – P. 1517-1523.

93. Л. Д. Иванова, И.Ю. Нихезина, Ю.В. Гранаткина, В.А. Дударев, С.А. Кичик, А. А. Мельников. Термоэлементы из твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы // Физика и техника полупроводников. – 2017. – Т.51. – №8. – С. 1028–1030.

94. Л. Д. Иванова, Л. И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, А.Г. Мальчев, И.Ю. Нихезина, В.В. Аленков, С.А. Кичик, А. А. Мельников. Влияние добавок порошка, полученного спиннингованием расплава, на термоэлектрические свойства халькогенидов висмута и сурьмы // Неорганические материалы. – 2017. – Т. 53. – №1. – С.26-32.

95. В. Д. Бланк и др. RU 2528280// ФГБНУ «Тиснум». Патент РФ от 10 сентября 2014 г.

96. M. Keshavarz, D. Vasilevskiy, R. Masut and S. Turenne. Effect of suppression of grain growth of hot extruded $(Bi_{0,2}Sb_{0,8})_2Te_3$ thermoelectric alloys by MoS_2 Nanoparticles // Journal of Electronic Materials. – 2014. – V.43. – P. 2239–2246.

97. А.А. Шабалдин, П.П. Константинов, Д.А. Курдюков, Л.Н. Лукьянова, А.Ю. Самунин, Е.Ю. Стовпяга, А.Т. Бурков. Термоэлектрические свойства нанокомпозитного $Bi_{0.45}Sb_{1.55}Te_{2.985}$ с микрочастицами SiO_2 // Физика и техника полупроводников. – 2019. – Т.53. – №6. – С.751–756.

98. C. Li, X. Qin, Y. Li, D. Li, J. Zhang, H. Guo, H. Xin, C. Song. Simultaneous increase in conductivity and phonon scattering in a graphene nanosheets $(Bi_2Te_3)_{0.2}(Sb_2Te_3)_{0.8}$ thermoelectric nanocomposite // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – V. 661. – P. 389–395.

99. J.K. Eger. Uprugost', prochnost' I tekuchest' [Elasticity, Strength and Fluidity] // Mashgiz: Moscow, USSR. – 1961. P. 170.

100.Лаврентьев М.Г. Расчетно-экспериментальное исследование формирования структуры термоэлектрического материала на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы, полученных методом горячей экструзии / Лаврентьев М.Г., Освенский В.Б., Меженный М.В., Простомолотов А.И., Бублик В.Т., Табачкова Н.Ю. // Термоэлектричество. – 2012. - №4. – С.36–42.

101.Лаврентьев М.Г. Математическое моделирование процесса экструзии термоэлектрического материала. / Лаврентьев М.Г., Меженный М.В., Освенский В.Б., Простомолотов А.И. // Материалы электронной техники. – 2012. – №3. – С.35-40.

102.Меженный М.В. Моделирование пластического состояния термоэлектрического материала на основе теллурида висмута в процессе горячей экструзии. / Меженный М.В., Лаврентьев М.Г., Освенский В.Б., Воронов М.В., Простомолотов А.И. // Вестник ТГУ. – 2013. – Т.18. – №. 4.

103.J. Yang et al. Microstructure control and thermoelectric properties improvement to n-type bismuth telluride, based materials by hot extrusion // Journal of Allows and Compounds. – 2007. – V. 429. – P.156–162.

104.A.I. Prostomolotov, N.A. Verezub and H.H. Ilyasov. “CRYSTMO/MARC” Program for Conjugate Thermal Simulation // Computer Programs. – 2009. – V.4. –I. 69. – P. 110.

105.Prostomolotov A.I. Influence of plastic formation parameters on structural characteristics of thermoelectric material during hot extrusion / Prostomolotov A.I., Mezhennyi M.V., Verezub N.A., Lavrentev M.G., Osvenskii V.B. // Modern Electronic Materials. – 2017. – V.3. – №4. – P.148-153.

106.Bublik V.T. Structure formation by hot extrusion of thermoelectric bismuth chalcogenide solid solution rods / Bublik V.T., Lavrentev M.G., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu. N., Tabachkova N.Yu. // Moden Electronic Materials. – 2019. – V.5. – №4. – P.181-185.

107.Lavrentev M.G. Regularities of structure formation in 30 mm rods of thermoelectric material during hot extrusion / Lavrentev M.G., Bublik V.T., Milovich F.O., Parkhomenko Yu.N., Tabachkova N.Yu., Yarkov I.Yu., Panchenko V.P., Voronov M.V., Prostomolotov A.I., Verezub N.A. // Materials. – 2021. – V.14. – №22. – P.7059.

108. Л.П. Булат. Связь свойств и структурных характеристик термоэлектрического материала на основе халькогенидов висмута и сурьмы / Л. П. Булат, И. А. Драбкин, В. Б. Освенский, Г. И. Пивоваров, В. В. Каратаев, Д. А. Пшенай−Северин, И. И. Марончук, Т. Б. Сагалова, Н. Ю. Табачкова // Известия вузов. Материалы электрон. техники. − 2009. − № 4. − С. 61–64.

109.В.Т. Бублик, М.Г. Лаврентьев, В.Б. Освенский, В.П. Панченко, А.И. Сорокин, Н.Ю. Табачкова. Влияние температуры, скорости нагреваи частоты следования импульсов при искровом плазменном спекании на формирование структуры и свойств твердых растворов $(Bi,Sb)_2Te_3$ // Сборник трудов конференции «Термоэлектрики и их применения – 2016». – 2017. – С. 168–173.