На правах рукописи

Усенко Андрей Александрович

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ КРЕМНИЙ ГЕРМАНИЯ *n*- И *p*-ТИПА

Специальность 01.04.10 – «Физика полупроводников»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва 2016

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор ХОВАЙЛО Владимир Васильевич
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор ИВАНОВ Олег Николаевич (Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Белгородский государственный национальный исследовательский университет» г. Белгород)
	доктор физико-математических наук, профессор КУЛЬБАЧИНСКИЙ Владимир Анатольевич (Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова», г. Москва)
Ведущее предприятие:	Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «27» декабря 2016 г. в 16.00 на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. К 212

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

Автореферат разослан «10» ноября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, В.Г. Костишин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Широкое использование термоэлектрических генераторов ограничивается, прежде всего, низким значением КПД. Результативность преобразования напрямую зависит от качества материала и определяется значением термоэлектрической добротности. На данном этапе развития технологии термоэлектрического преобразования тепловой энергии в электрическую, основной задачей является создание новых материалов, а не интеграция их в новые приборы. Требуются материалы с высокой термоэлектрической добротностью, которые способны эффективно работать в разных температурных диапазонах. Термоэлектрические материалы, подходящие для использования в области высоких температур, являются наименее изученными ввиду того, что до сих пор их применение ограничивалось лишь космическими технологиями. В последние годы значительное внимание уделяется исследованию высокотемпературных материалов. Об этом свидетельствуют значительный рост публикационной активности и количество цитирований в предметной области за последние 10 лет. Этот феномен может быть обусловлен появившимися технологиями создания каскадных и сегментированных термоэлектрических генераторов. КПД и рабочий диапазон температур таких генераторов может быть значительно повышен за счёт использования эффективных высокотемпературных материалов.

Материалы на основе SiGe позволяют использовать широкий диапазон температур для получения электрической энергии и имеют большой нереализованный потенциал. В частности, в последние годы сплавы кремний германия стали использовать в генераторных батареях для утилизации бросового тепла в металлургических процессах в рабочей области температур от 800 до 1100 °C.

Исследования наноструктурных материалов на основе сплавов кремний германия продемонстрировали возможность увеличения термоэлектрической эффективности материала на десятки процентов. Таким образом, наноструктурные материалы на основе сплавов кремний германия, способны решить следующие актуальные проблемы:

- высокие потери энергии в виде бросового тепла в современных силовых установках и двигателях внутреннего сгорания;
- низкая эффективность и высокая себестоимость изготовления современных термоэлектрических устройств.
- малый охват температурных диапазонов (выше 300 °C) в устройствах преобразования тепловой энергии;
- отсутствие надежных и эффективных способов автономного электроснабжения удаленных объектов.

В настоящее время рассматривается множество возможностей увеличения термоэлектрической эффективности. Одной из наиболее актуальных на данный момент является наноструктурирование уже известных термоэлектрических материалов. Высокая эффективность этого метода обработки объясняется двумя причинами. Первая заключается в том, что особенности электронной структуры наноразмерных частиц, которые приводят к

падению электропроводности, могут одновременно приводить к более значимому увеличению коэффициента термо-ЭДС, в результате чего добротность наноструктурного материала возрастает в сравнении с объемным кристаллическим образцом. Эти особенности обусловлены тем, что в наноразмерном состоянии ширина запрещенной зоны полупроводника увеличивается, однако одновременно увеличивается и плотность состояний вблизи уровня Ферми. Вторая связана с возникновением большого числа границ раздела, которые эффективно рассеивают фононы, но оказывают малое влияние на транспорт носителей заряда. Это обусловлено тем, что в наноструктурном материале под воздействием большого количества кристаллических дефектов и границ раздела образуется множество низкопотенциальных барьеров, препятствующих транспорту тепловых носителей, однако за счёт эффекта туннелирования электронов электрический транспорт изменяется незначительно. Проблема оптимизации режимов синтеза наноструктурных материалов является крайне актуальной для достижения высоких значений термоэлектрической добротности и воспроизводимости получаемых результатов. Физическое моделирование температурных и электрических полей в процессе спекания методом конечных элементов является современным способом решения подобных задач.

Актуальность работы также подтверждается выполнением ее в соответствии с тематическими планами университета на НИР и ОКР по следующим проектам:

- государственный контракт №16.513.11.3040 от 12 апреля 2011 г. «Метод твердофазного механического сплавления для получения наноструктурированных термоэлектриков с повышенной эффективностью преобразования тепла в энергию»
- проект №14254 по программе УМНИК «Создание высокоэффективного материала для прямого преобразования тепловой энергии» 2012- 2013 гг.
- грант РФФИ №15-38-50811 «Создание наноструктур на основе силицида германия и силицидов переходных металлов для термоэлектрических генераторов» 2015 г.
-

Цель и задачи работы

Целью работы является получение объемных наноструктурированных образцов кремний германия *n*- и *p*-типа и комплексное экспериментальное исследование структурных и транспортных свойств термоэлектрических материалов. А также, оптимизация параметров спекания порошка на основе данных физического моделирования температурных полей методом конечных элементов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- оптимизировать процесс механоактивации порошков кремния и германия;
- провести физическое моделирование температурных полей в процессе спекания материала на установке искрового плазменного спекания (ИПС) методом конечных элементов;
- отработать технологию спекания объемных наноструктурных термоэлектрических материалов методом ИПС;
- исследовать структуру полученных материалов методами рентгенофазового анализа, энергодисперсионного анализа, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии;

- измерить теплопроводность, удельную электропроводность и коэффициент термо-ЭДС изготовленных наноструктурных термоэлектриков в широком температурном интервале;
- изучить стабильность материала в области высоких температур.

Научная новизна работы

- 1. Впервые установлено, что образование твёрдого раствора в системе $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ путём механоактивации в планетарных шаровых мельницах возможно за время, не превышающее 2-х часов.
- 2. Установлено влияние различных режимов механической обработки в планетарной шаровой мельнице на структуру и свойства обрабатываемого материала в системе Si-Ge. Определено количество и влияние примесей, попадающих в образец в процессе механоактивации на функциональные свойства конечного материала.
- 3. Определены оптимальные физические параметры консолидации порошков SiGe в объёмный материал методом искрового плазменного спекания (ИПС), позволяющие получать материал с высокой объёмной плотностью и сохранением наноразмерных элементов структуры. Разработана физическая модель, позволяющая проводить моделирование распределения температуры и плотности тока в образце и оснастке в процесса ИПС.
- 4. Впервые экспериментально доказано, что наблюдаемые в механоактивированных образцах Si-Ge нановключения SiO2 являются кристаллическими, а не аморфными, как предполагалось ранее.
- 5. Впервые исследованы термоэлектрические свойства многофазных наноструктур на основе кремний германия и силицида железа. Показано, что в процессе синтеза $FeSi_2$ переходит из полупроводниковой β-фазы в металлическую α-фазу, что негативно сказывается на термоэлектрической добротности этих наноструктур.

Практическая значимость работы

- 1. Оптимизированы параметры механоактивации в планетарной мельнице, которые позволили снизить время механической обработки, сократив таким образом трудовые затраты на производство материала, а также снизив количество примесей, попадающих в материал с размольных тел и барабанов.
- 2. Установлена возможность управления температурными и электрическими полями в процессе спекания материала за счет изменения контактного сопротивления в оснастке между матрицей и пуансоном.
- 3. Зарегистрировано ноу-хау на методику обработки материалов и сплавов на основе SiGe с целью получения нанодисперсного материала для последующего применения в наноструктурных термоэлектрических преобразователях.
- 4. Получены наноструктурные термоэлектрические материалы n- и p-типа на основе твёрдых растворов $Si_{0,8}Ge_{0,2}$. Показано что при скорости нагрева 100°C/мин и выдержке не более 5 мин при температуре спекания достигающей 1100°C удаётся получить материал с высокой объёмной плотностью ~ 98–99% от кристаллической и сохранить при этом наноразмерные элементы структуры.

- 5. Продемонстрирована возможность увеличения термоэлектрической добротности наноструктурных твёрдых растворов $Si_{0,8}Ge_{0,2}$ на 20–30% по сравнению с кристаллическими аналогами, использующимися в промышленности.

- 6. Подтверждена стабильность функциональных свойств материала после продолжительного воздействия высоких температур, а также после 100 термоциклов в рабочем интервале температур.

Методология и методы исследования

Моделирование распределения тепловых и электрических полей в процессе спекания порошков в объёмный наноструктурных материала проводилось методом конечных элементов в програмном пакете физического моделирования COMSOL Multiphysics.

Синтез материала проводился путём механоактивации порошковых смесей и послеующей консолидации твёрдых растворов системы Si-Ge на установке ИПС. Оптимизация режима механоактивации порошков производилась в шаровых планетарных мельницах. Для получаемых порошков проводилось детальное микроскопическое и рентгенофазовое исследование. Размер структурных составляющих и их особенности в объёмных наноструктурных образцах исследовались прм помощи сканирующей и просвецчивающей электронной микроскопии. Также для оценки размерных характеристих полученных материалов проводился расчёт среднего размера кристаллитов (или облестей когерентого рассеяния) по уширению рентгеновских пиков методом Ритвельда.

Для определения теплопроводности материала в интервале температур от 25 до 1000 °C проводились исслеования температуропроводности материалов методом лазерной вспышки, удельной теплоёмкости методом сравнения на диференциальном сканирующем калориметре и плотности методом гидростатического взвешивания. Удельная электропроводность и коэффициент термо-ЭДС исследовались в интервале температур от 25 до 1000 °C четырёхзондовым методом.

Основные положения, выносимые на защиту

- Путём математического моделирования методом конечных элементов определена и количественно изучена связь контактного сопротивления с температурным полем возникающем в пресс-форме и образце в процессе искрового плазменного спекания. Определено распределение плотности тока и температуры в объёме образца и оснастки в каждый момент времени процесса спекания. Определены значения возникающих локальных градиентов температур.
- Впервые удалось достигнуть формирования твёрдого раствора в системе Si-Ge путём МА за время, не превышающее 1 часа. Проведена оптимизация параметров механоактивации позволившая снизить процент загрязнения образцов материалами мелющих тел в процессе МА до уровня ниже 1% (ат.)
- Впервые обнаружен эффект завершения формирования твёрдого раствора в сплавах SiGe p-типа на стадии отжига материала, спечённого на установке ИПС. Это открывает новые возможности оптимизации процесса получения твёрдых растворов Si-Ge.

- Удалось предотвратить, в значительной степени, рекристализационный рост частиц в ходе спекания порошка, при этом получив высокую объёмную плотность ~ 99% за счёт высокой скорости нагрева – 10 °C/c и короткого времени выдержки 5 минут.
- Для наноструктурированных сплавов SiGe n- и p-типа проводимости получены значения термоэлектрической добротности ZT = 1,1 и ZT = 0,72 соответственно, при температуре 800°C, что на 25-30% выше результатов кристаллических сплавов SiGe n-типа используемых в производстве радиоизотопных термоэлектрических генераторах.
- Исследование микроструктуры, тепловых и электрофизических свойств материалов показало, что повышение значений термоэлектрической добротности обусловлено увеличением интенсивности фононного рассеяния на наноразмерных элементах структуры. При этом энергетические барьеры, создаваемые этими элементами, не так сильно затрудняют электрический транспорт, вследствие чего удаётся добиться повышения эффективности термоэлектрического преобразования.
- Стабильность полученных материалов подтверждена термоциклированием материала в области температур от 400 - 1000°C, а также длительным отжигом при 1000°C.
- Впервые исследованы термоэлектрические свойства многофазных наноструктур на основе кремний германия и дисилицида железа. Получение низких значений термоэлектрической добротности ZT ~ 0,6 при 900C многофазной системы SiGe-FeSi2 обусловлено фазовым переходом орторомбической модификации дисилицида железа в тетрагональную, в процессе синтеза наноструктурированного материала.
- Установлено, что загрязнение кремний германия железом и кобальтом негативно влияет на свойства получаемого материала. Загрязнение материала кислородом допустимо, если оксидные частицы растут в объёме зерна кремний германия, к примеру, за счёт внутреннего окисления растворённого кислорода. Однако рост оксидной фазы по границам зёрен негативно отражается на электрических свойствах материала.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов гарантируется использованием современного аттестованного и сертифицированного оборудования, а также использованием аттестованных методик измерения функциональных свойств материалов, таких как четырёхзондовый метод, метод лазерной вспышки и метод дифференциальной сканирующей калориметрии. Методы сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа позволяют проводить исследования структуры изучаемого материала на высоком уровне. Достоверность полученных данных подтверждается рядом публикаций основных результатов в известных российских и зарубежных научных изданиях.

Основные положения и результаты работы докладывались автором на следующих конференциях:

1. Международная конференция с элементами научной школы для молодежи "Наноматериалы и нанотехнологии в металлургии и материаловедении", "Создание

высокоэффективного термоэлемента для прямого преобразования тепловой энергии ", Белгород, Россия, 2011 (устный доклад).

2. 10-я конференция молодых учёных "Материаловедение и инжиниринг", "Preparation of Si-Ge nanostructured thermoelectric materials by mechanical alloying", Белград, Сербия, 2011 (устный доклад).

3. Ежегодная весенняя конференция Европейского материаловедческого сообщества (E-MRS), устный доклад "Preparation of Si-Ge nanostructured thermoelectric materials by mechanical alloying", Страсбург, Франция, 2012 (устный доклад).

4. Международная конференция "Наноматериалы: применения и свойства", "Study of Compacting Methods for Nanostructured Thermoelectric Materials Based on Si-Ge and Half -Heusler Alloys", Алушта, Украина, 2013 (постерный доклад).

5. 12-я Европейская термоэлектрическая конференция (ECT-2014), “Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in Nanostructured *n*-type Silicon Germanium Bulk Alloys”, Мадрид, Испания, 2014 (устный доклад).

6. Межгосударственный семинар “Термоэлектрики и их применения”, "Оптимизация процесса механоактивации для получения наноструктурного Si-Ge с высоким значением термоэлектрической добротности", Санкт-Петербург, Россия, 2014 (постерный доклад).

7. Объединенная 34-я ежегодная Международная термоэлектрическая конференция (ICT-2015) и 13-я Европейская термоэлектрическая конференция (ECT-2015), "Enhanced thermoelectric properties of n-type $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ alloys with the addition of β-$FeSi_2$", Дрезден, Германия, 2015 (устный доклад).

8. 14-я Европейская термоэлектрическая конференция (ECT-2016), "Enhanced thermoelectric properties of spark plasma sintered p-type $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ bulk alloys with embedded SiO_2 nanoinclusions", Лиссабон, Португалия, 2016 (устный доклад).

Публикации

По результатам работы опубликовано 6 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК, зарегистрировано ноу-хау.

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, общих выводов, списка использованных литературных источников и 1 приложения. Диссертация изложена на 153 страницах, содержит 18 таблиц, 88 рисунков. Список использованной литературы содержит 117 источник.

Личный вклад автора

Сформулировал цели и задачи исследования на основе анализа литературных данных и консультаций с экспертами в предметной области. Самостоятельно проводил синтез исследуемых порошков, а также большую часть исследований морфологии и состава полученных образцов. Принимал непосредственное участие в синтезе наноструктурных материалов на установках искрового плазменного спекания, исследовании их структуры,

термоэлектрических свойств и стабильности. На основе проведённого моделирования тепловых и электрических полей в процессе спекания диссертантом проведена оптимизация режима консолидации порошка. Диссертант самостоятельно сформулировал выводы по работе. После обсуждения полученных результатов с научным руководителем диссертантом самостоятельно были написаны ряд статей в высокорейтинговых международных изданиях. Исследования по теме диссертационной работы ежегодно докладывались диссертантом на тематических международных конференциях с устными докладами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **ВВЕДЕНИИ** показана актуальность темы диссертации, определены цели и задачи работы, показана ее научная новизна и практическая значимость.

ГЛАВА 1 представляет собой аналитический обзор литературы, посвящённой структуре и свойствам наноструктурных термоэлектрических материалов и в частности сплавам системы Si-Ge. Рассмотрены достижения в области повышения термоэлектрической добротности различных материалов путём наноструктурирования. Представлены результаты исследований фононного транспорта в наноструктурных материалах. Проведён анализ работ, анализирующих влияние особенностей наноструктур на тепловые и электрофизические свойства. Рассмотрены возможности снижения решёточной теплопроводности материалов. Изучен вопрос о целесообразности модификации термоэлектрических материалов на основе Si-Ge силицидами переходных металлов. Изложены результаты работ, демонстрирующие возможность достижения положительных результатов по увеличению термоэлектрической добротности с использованием предложенных подходов наноструктурирования. Проведён анализ существующих инструментов и научных работ по компьютерному моделированию процессов спекания материалов. Проведено обоснование выбора химического состава исследуемых материалов. По итогам аналитического обзора литературы сформулированы основные цели и задачи диссертационной работы.

В **ГЛАВЕ 2** описываются методы синтеза и исследования материалов.

Механоактивация порошков кремния и германия, а также их диспергирование проводилось в планетарных мельницах активаторах. На содержимое размольных стаканов действуют центробежные силы, возникающие в результате вращения размольных стаканов и опорного диска. Основная часть образцов была синтезирована на установке ИПС Labox 650, в связи с этим для оптимизации параметров спекания было решено провести математическое моделирование этого процесса методом конечных элементов (подробнее в Главе 3). Выбор установки ИПС обусловлен быстротой процесса спекания, что позволяет избежать значительного роста структурных составляющих в процессе рекристаллизации. На установке Gleeble 3800 были приготовлены 2 серии образцов кремний гермнаия n-типа. Благодаря широкому набору фиксируемых в ходе процесса параметров, удалось определить ряд особенностей синтеза сплавов кремний германия и оптимизировать синтез материалов.

Исследование структуры проводилось методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа. Приставка-микроанализатор INCA SDD X-MAX производства Oxford Instruments и программное обеспечение INCA Energy позволили провести элементный анализ исследуемых образцов, построить профили состава и карты распределения элементов.

Для определения теплопроводности материала в интервале температур от 25 до 1000 °C проводились исслеования температуропроводности материалов методом лазерной вспышки, удельной теплоёмкости методом сравнения на диференциальном сканирующем калориметре и плотности методом гидростатического взвешивания. Удельная электропроводность и коэффициент термо-ЭДС исследовались в интервале температур от 25 до 1000 °C четырёхзондовым методом.

Экспериментальное определение коэффициента Холла и удельной электропроводности позволило провести расчёт концентрации носителей и их подвижности в многофазных нанструктурных сплавах на основе кремний германия

Подробные данные о параметрах синтеза, режимах измерения, размерах образцов, погрешностях измерений и другую информацию для каждого использованного метода изложены в диссертации

В **ГЛАВЕ 3** описано моделирование процесса искрового плазменного спекания методом конечных элементов

Задача компьютерного моделирования в диссертационной работе сводится к изучению характера распределения тепловых и электрических полей в синтезируемом материале, а также в используемой оснастке. Поставлена задача выявить возможность управления температурными полями за счет изменения контактного сопротивления в оснастке между матрицей и пуансоном.

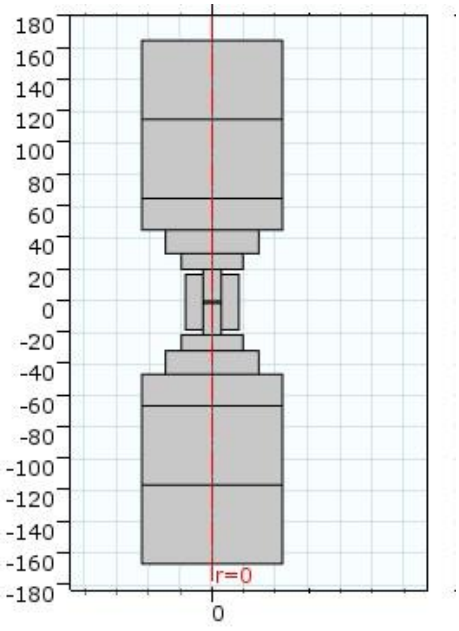


Рисунок 1 – Схематическое изображение изучаемой модели

Для решения задачи моделирования процессов искрового плазменного спекания был выбран численный метод конечных элементов. Данный метод моделирования является наиболее популярным и широко используемым для решения задач физического моделирования макро- и микросистем. В качестве программного пакета, в котором реализован метод конечных элементов, был выбран Comsol Multiphysics.

Модель являлась 2D осесимметричной относительно вертикальной оси. В процессе расчета достраивалась до 3D представления. Схема модели представлена на рисунке 1.

Всем элементам модели присваивались необходимые для расчета свойства материалов, из которых они состояли. К числу этих свойств относились: плотность, степень черноты, температурные зависимости теплоемкости, коэффициентов тепло- и электропроводности. В процессе построения модели использовались экспериментальные зависимости, полученные на установке ИПС Labox 650. В частности, использовались временные зависимости давления прессования, электрического тока, смещения нижнего электрода и скорости его смещения. Зависимость изменения электропроводности образца от температуры также задавалась в модель.

В диссертационной работе рассчитывались компьютерные модели, отличающиеся друг от друга контактным сопротивлением между матрицей (пресс-формой) и пуансоном. Величина контактного сопротивления зависит от площади поверхности контакта с пуансоном – S, которая для каждой модели была различна. В реальных условиях сопротивление между матрицей и пуансоном принимает конечные значения, которые определяют плотность тока, которая будет проходить через матрицу и образец. В работе вводится величина относительной площади поверхности контакта пресс-формы и пуансона S/S_{max} которая принимает значения от 0 (контакт отсутствует) до 1 (полный контакт), где S_{max} – максимально возможная площадь контакта. На рисунке 2 представлен пример построения сетки в 2D представлении.

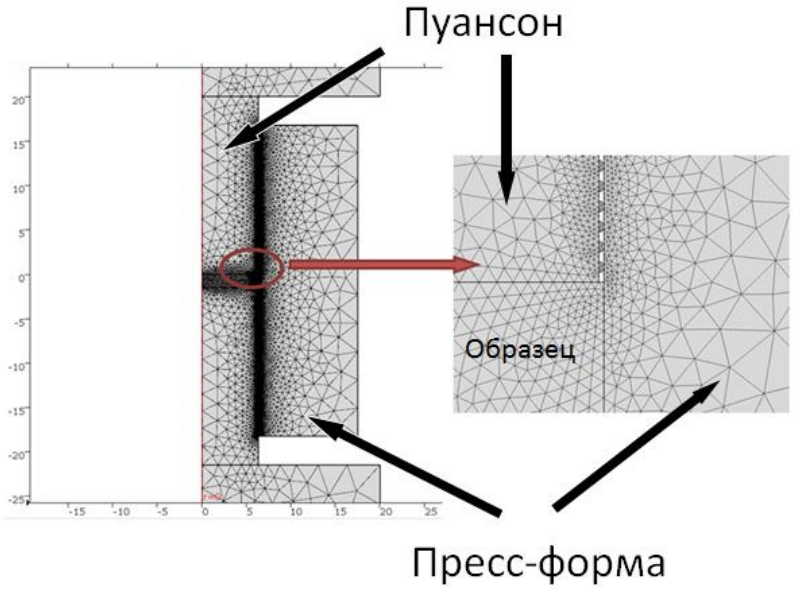


Рисунок 2 – разбиения сетки для модели с относительной площадью поверхности контакта пресс-формы и пуансона S/S_{max} = 0,5

Распределение плотности тока в полученных моделях приведено на рисунке 3. Режим подачи электрического тока был полностью идентичен и взят из эксперимента. Кроме того, характер поведения распределения плотности тока зависит от момента спекания, так как в процессе консолидация материала его проводимость экспоненциально растет. Это приводит к увеличению плотности тока проходящей через образец и как следствие изменению температурного поля системы.

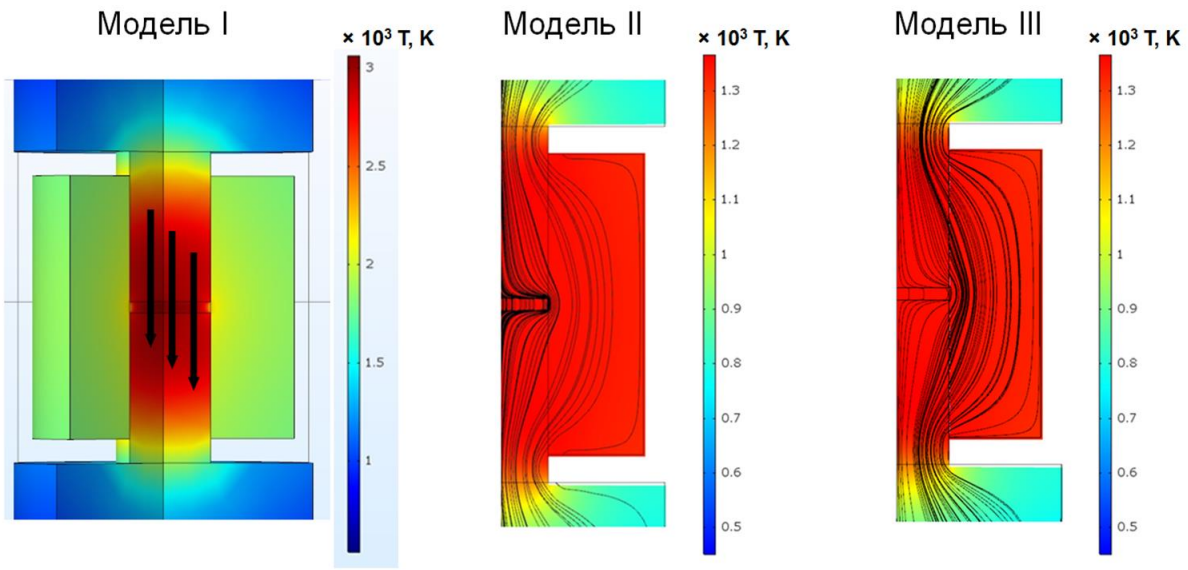


Рисунок 3 – Распределение температуры во время выдержки для моделей I, II и III с S/S_{max} = 0, 0.5 и 1 соответственно

Для модели с S/S_{max} = 0,5 (Рисунок 4) были получены профили распределения температуры вдоль радиуса спекаемой таблетки и графитовой пресс формы.

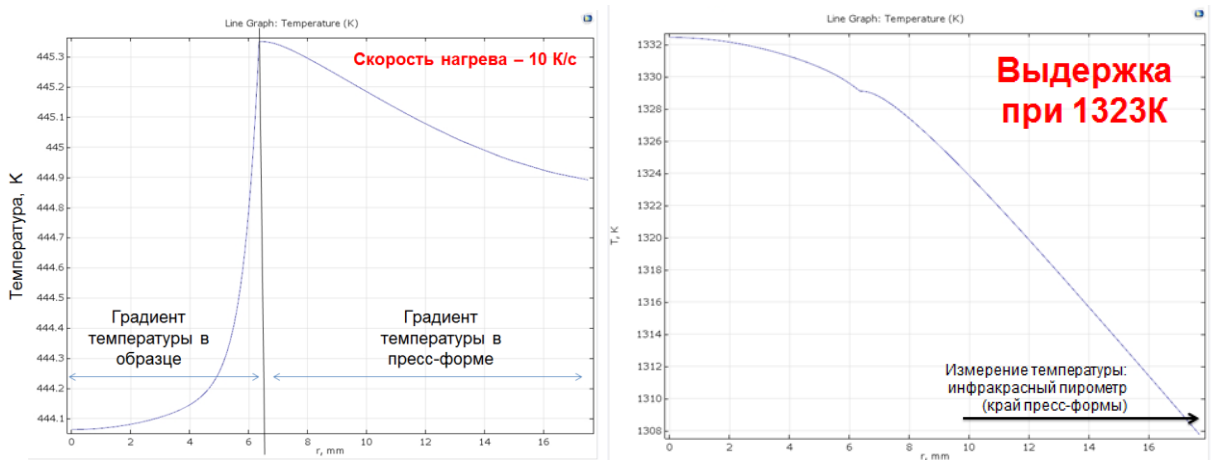


Рисунок 4 – Распределение температуры вдоль радиуса спекаемой таблетки и

графитовой пресс-формы в момент нагрева (a) и выдержки (b) для модели с S/S_{max} = 0,5

Исходя из полученных результатов, экспериментальные значения температуры, определяемые инфракрасным пирометром, оказываются заниженными на 26К для модели с S/Smax = 0,5. Таким образом, можно оценить перегрев любых материалов, спекаемых методом ИПС, а также других установках схожей конфигурации.

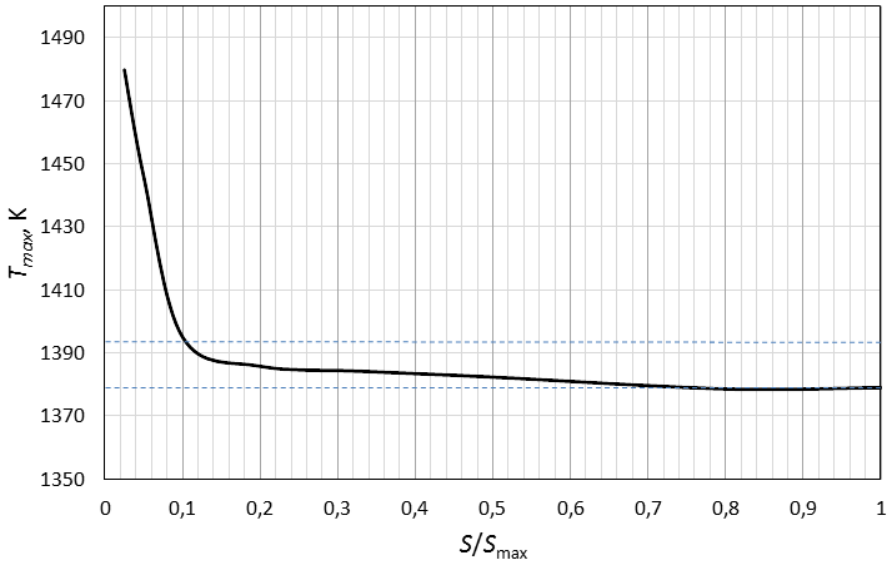


Рисунок 5 – Зависимость температуры образца в момент выдержки от площади контакта между пуансоном и пресс-формой.

Продолжительная эксплуатация пресс-форм для спекания порошковых материалов неизбежно приводит к снижению значения S/S_{max} для используемой оснастки. При достижении S/S_{max} порогового значения ~ 0,1 температурное поле в образце начинает резко меняться. Температура в центре исследуемого образца T_{max} начинает экспоненциально расти (рисунок 43).

В **ГЛАВЕ 4** изложены результаты исследования наноструктурированных сплавов SiGe *n*-типа проводимости. Первым этапом приготовления материала была механоактивация (МА) смесей порошков Si Ge и P. Параметры механоактивации полученных порошков SiGe *n*-типа проводимости приведены в таблице 1. Все процессы МА проходили в атмосфере аргона, барабаны закрывались в перчаточном боксе. Однако стоит отметить, что небольшое количество кислорода так или иначе попадает в барабан, ввиду того, что бокс не может обеспечить абсолютную чистоту по кислороду.

Значительное уширение пиков во всех образцах с длительным временем помола свидетельствует о дисперсности полученного порошка и о высокой концентрации дефектов в полученном материале. Это подтверждается расчётом размера кристаллитов (или областей когерентного рассеяния) по методу Ритвельда, приведённого в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры МА, периоды решётки и размеры кристаллитов SiGe *n*-типа

Образец	Время помола, ч	Скорость вращения барабанов, об/мин	Весовое соотношение, мелющие тела/порошок	Размер мелющих тел, мм	Размер барабана, мл	Параметр решетки, 10^{-10}м	Размер кристаллит, 10^{-10}м
№ 1.1	2	840	15:1	5	160	5.431 ± 0.001	586 ± 9
№ 1.2	4					н/д	н/д
№ 1.3	6					5.432 ± 0.001	512 ± 9
№ 2	16	250	30:1	10	500	5,468 ± 0.002	124± 9
№ 3.1	6	350	20:1			5,466 ± 0.002	79 ± 5
№ 3.2	12					5,468 ± 0.002	69 ± 5
№ 3.3	18					5,469 ± 0.002	70 ± 5
№ 4.1(с)	0,5		15:1			5,465 ± 0.001	120 ± 10
№ 4.2(с)	1					5,465 ± 0.001	80 ± 5
№ 4.3(с)	2					5,464 ± 0.001	77 ± 5
№ 5.1	0,25	380	20:1			5.443 ± 0.001	770±9
№ 5.2	0,5					5.457 ± 0.001	120±9
№ 5.3	0,75					5,465 ± 0.001	80±9
№ 5.4	1					5,470 ± 0.001	75±9
№ 5.5	2					5,469 ± 0.001	76±9

Кинетика формирования твёрдого раствора SiGe представлена на примере дифрактограмм образцов №5.1, 5.2, 5.3 (рисунок 5). Изменение параметра решётки в процессе МА свидетельствует о процессе растворения германия в матрице кремния. По данным приведённым в таблице полное растворение происходит за 1 час помола. Однако эта цифра может быть субъективна, и варьироваться от 45 минут до 2 часов при тех же параметрах МА, в зависимости от крупности загружаемых в мельницу прекурсоров.

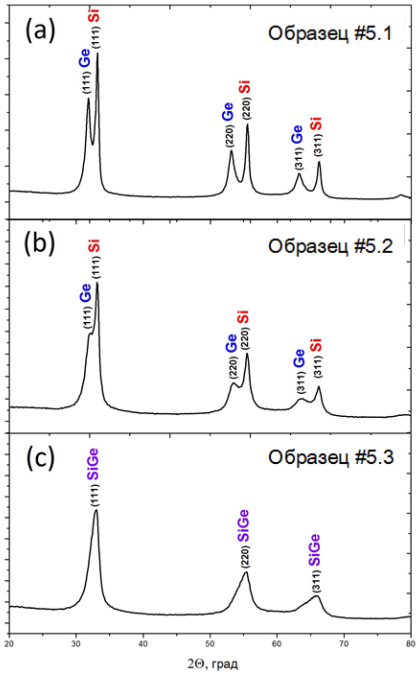


Рисунок 5 – Дифрактограммы образцов №5, 5.2, 5.3

Высокоразрешающие снимки, сделанные на просвечивающем электронном микроскопе, подтверждают сохранение наноразмерных структурных элементов в процессе ИПС (рисунок 59). Структура спечённого материала изобилует двойниковыми дефектами, характерными для поликристаллического кремния. Размер таких дефектов варьируется в пределах от 20 до 100нм. Размер зёрен спеченного материала вырос незначительно по сравнению с размерами частиц исследуемого порошка и наблюдается в интервале от 50 до 400 нм

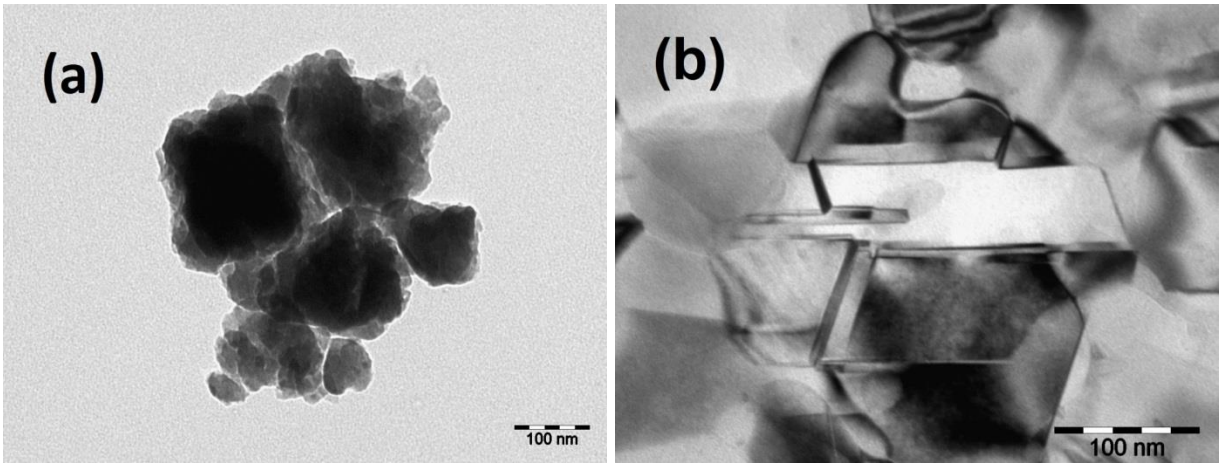
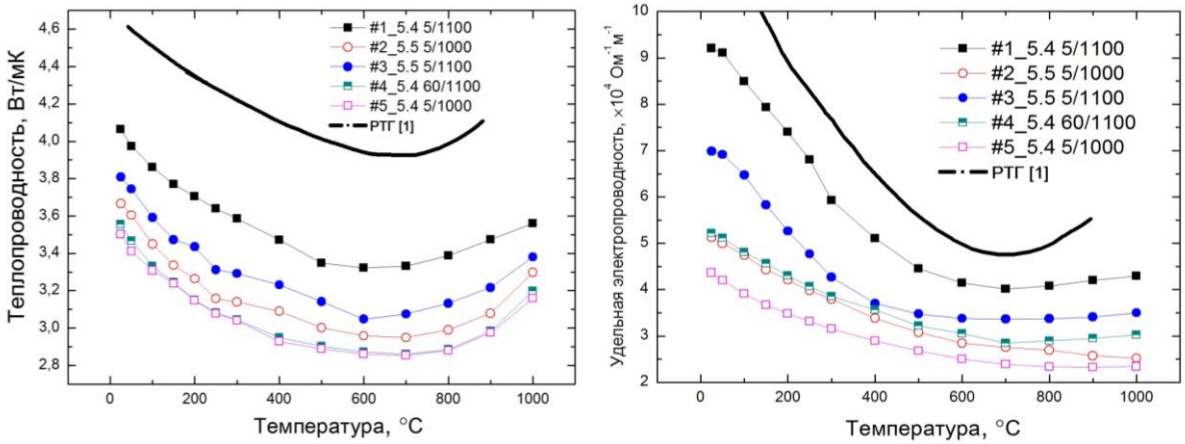


Рисунок 6 – Микрофотографии образца №5.4 до (a) и образца №1_5.4 5/1100 после (b) процесса спекания

Теплопроводность исследуемых материалов значительно понизилась в сравнении с кристаллическим материалом того же состава, используемого в радиоизотопных термоэлектрических генераторах (далее РТГ [1]). Материал, используемый в РТГ, имеет

средний размер зёрен около 10мкм. Для образцов, спечённых при температуре 1000°C и 1100°C, падение теплопроводности составило соответственно 30-35% и 20-25% относительно кристаллического аналога (Рисунок 7a). Наименьшие значения теплопроводности были получены для образца №5 и составили ~ 3,5 Вт $м^{-1}$ $К^{-1}$ при комнатной температуре. Образцы, спечённые при температуре 1100°C, продемонстрировали достаточно резкое падение удельной электропроводности (Рисунок 7b) с 7 – 9 × 10^4 $Ом^{-1}м^{-1}$ при комнатной температуре до 4 – 5 × 10^4 $Ом^{-1}м^{-1}$ при 700°C. Значение удельной электропроводности образцов полученных при 1000°C снизилось ещё сильнее, вплоть до 2,5 × 10^4 $Ом^{-1}м^{-1}$. Форма кривых наноструктурных образцов немного отличается от типичных кривых проводимости сильно легированных полупроводников отсутствием ярко выраженного минимума при ~ 700°C, характерного для сплавов SiGe. Термо-ЭДС материалов растёт линейно с ростом температуры и достигает ~ 250 мкВ/К при температуре 500°C, далее кривая меняет свой характер на немонотонный и демонстрирует минимум ~ 290 мкВ/К при 800°C (Рисунок 7c). Нетипичный характер кривой термоэлектрической добротности ZT может быть объяснён загрязнением образцов материалами мелющих тел, в частности железом. В зависимости от условий введения железа в матрицу SiGe, амфотерная примесь железа может создавать глубокие донорные или акцепторные уровни, тем самым приводя к изменению концентрации носителей. Предположительно, увеличение концентрации неосновных носителей в материале привело к эффекту компенсации, что негативно отразилось на транспортных свойствах материалов и привело к снижению коэффициента термо-ЭДС и электропроводности в области высоких температур.



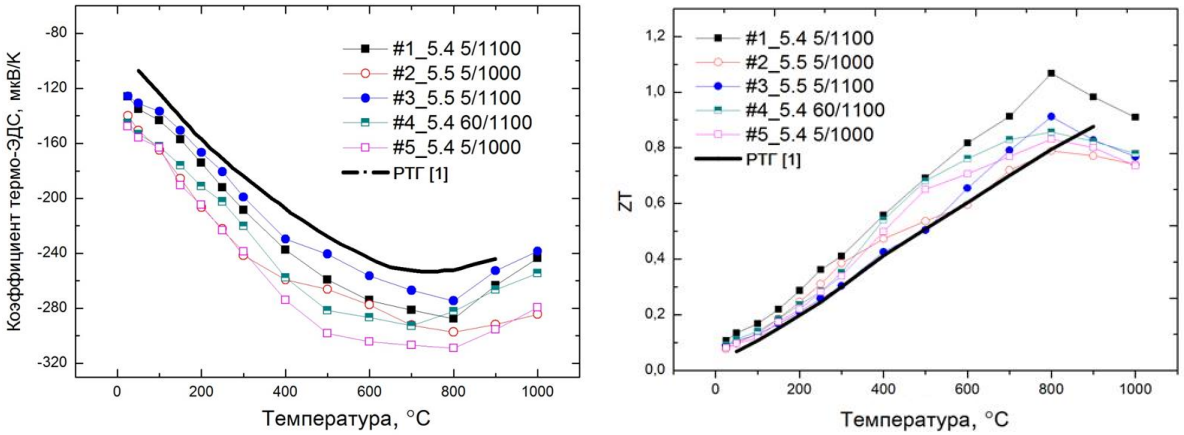


Рисунок 7 – Температурная зависимость теплопроводности, удельной электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и термоэлектрической добротности ZT наноструктурированных сплавов SiGe *n*–типа и используемого в промышленности кристаллического аналога (РТГ).

В **ГЛАВЕ 5** изложены результаты исследования наноструктурированных сплавов SiGe *p*-типа проводимости. При выборе параметров МА, использовался опыт, полученный при оптимизации режима МА сплавов SiGe *n*-типа Первые 2 серии образцов С1 и С2 были получены на планетарной мельнице Fritsch 5, а третья серия на высокоскоростной планетарной мельнице Fritsch 7. Механоактивация проходила в атмосфере аргона. Для всех образцов время помола было зафиксировано и составило 1 час. Образцы С1 и С2 отличаются друг от друга весовым соотношением мелющих тел к порошку, от которого зависит энергия соударений шаров внутри барабана, а значит и скорость формирования твёрдого раствора. Параметры процесса спекания, а также объёмная плотность полученных образцов приведены в таблице 3. Образцы полученные на основе порошков 2-й серии (С2), так как в процессе МА не было зафиксировано образования твердого раствора, в отличие от 1-й серии где он успешно сформировался и 3-й серии где, твёрдый раствор отсутствовал вовсе, вследствие низкой энергии взаимодействия мелющих тел, внутри небольших барабанов

Таблица 2 – Параметры механоактивации порошков SiGe *p*-типа проводимости и степень загрязнения образцов материалами мелющих тел

Образец	Мельница	Весовое соотношение, мелющие тела/порошок	Скорость вращения барабанов, об/мин	Размер барабан, мл	Загрязнение образцов, % (ат.)
С1	Fritsch 5	30:1	350	500	2,5 (Fe) 0,6 (Cr)
С2	Fritsch 5	20:1	350	500	0,7 (Fe)
С3	Fritsch 7	20:1	700	45	0,3 (Zr)

Таблица 3 – Параметры спекания и объёмная плотность образцов SiGe *p*-типа

Образец	Температура спекания, °C	Время выдержки, мин	Плотность, г см$^{-3}$	Объёмная плотность (% от теоретической)
(C1) 1050	1050	5	2,73	90,8
(C1) 1100	1100	5	2,82	93,8
(C1) 1150	1150	5	2,91	96,8
(C2) 1050	1050	5	2,86	95,5
(C2) 1100	1100	5	2,95	98,1
(C2) 1150	1150	5	2,99	99,3
(C3) 1050	1050	5	2,44	80,9
(C3) 1100	1100	30	2,79	92,6

Дифрактограммы порошка (C2), консолидированного материал методом ИПС, а также отожжённого образца представлены на рисунке 71. Дифрактограмма порошка свидетельствует о неполном формировании твёрдого раствора в этом образце, на что указывает небольшой пик германия не полностью растворившегося в матрице кремния. Наиболее вероятно это вызвано низкой энергией соударения в процессе МА, вследствие чего 1 часа помола оказалось недостаточно. Как видно из дифрактограммы спечённого образца, пики кремния и германия значительно сблизились, однако очевидно, что в материале присутствуют существенные неоднородности по составу, и часть германия до сих пор находится в образце в чистом виде. Все спечённые образцы были подвергнуты длительному гомогенизационному отжигу, который длился 48 часов при 1000°C в атмосфере аргона. Как видно из рисунка 8, германий полностью растворяется в кремнии в процессе отжига. Подобный эффект впервые зафиксирован для наноструктурированных сплавов кремний германия. По данным расчёта среднего размера кристаллитов, наблюдался значительный рост структурных составляющих в процессе искрового плазменного спекания порошков с 9 до 68 нм. В процессе продолжительного отжига средний размер кристаллитов увеличился незначительно и составил ~ 75 нм.

Микрофотография образца (C2) 1150 приведённая на Рисунке 8 демонстрирует типичную структуру образца, размер зёрен которой лежит в пределе от 20 до 200 нм.

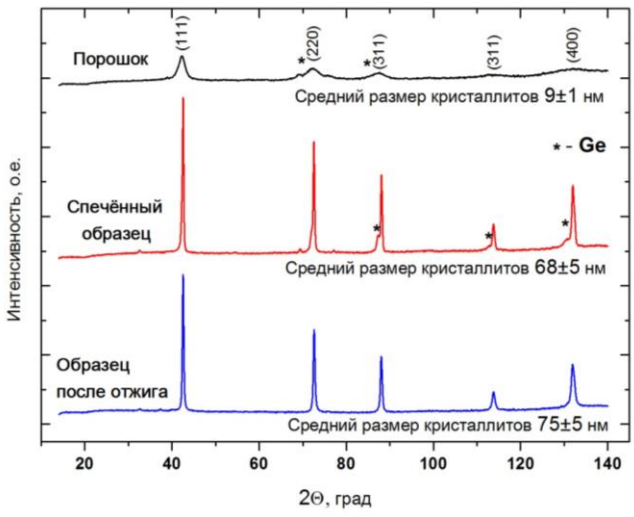


Рисунок 8 – Дифрактограммы порошка SiGe *p*-типа (C2), спечённого образца (C2) 1150, и того же образца после отжига

Сохранение элементов наноструктуры порошкового материала является следствием высокой скорости нагрева, достигнуто на установке ИПС. в сплавах кремний германия *p*–типа было обнаружено значительное количество включений SiO_2, размеры которых составляли 5 – 30 нм, которые располагались внутри зёрен SiGe.

Энергодисперсионный спектр в точке “1” был снят для зерна кремний германия, а спектр в точке “2” снимался с включения диоксида кремния (Рисунок 9а). Небольшое количество германия в спектре от SiO_2 можно объяснить малыми размерами включений, на которые трудно навестись, не захватив при этом зерна SiGe.

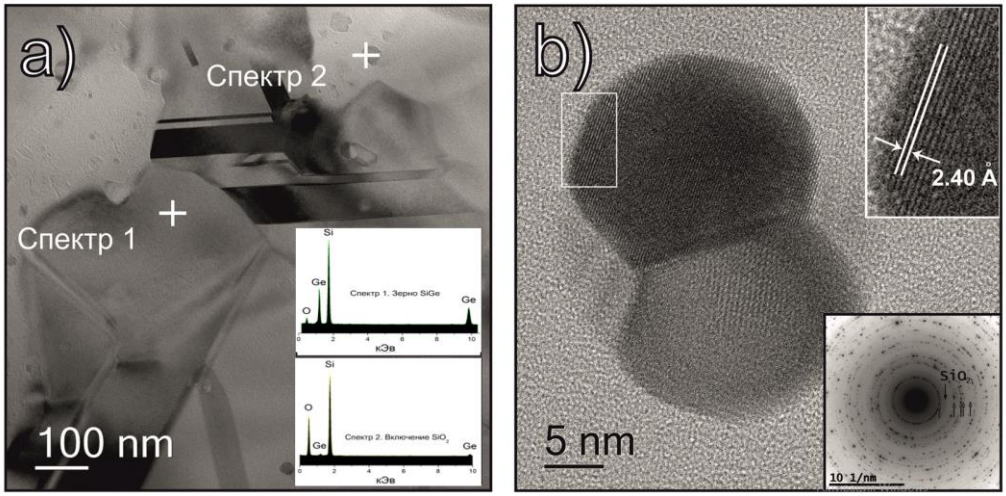


Рисунок 9 – Микрофотографии образца (C2) 1150 демонстрирующие: a) зёренную структуру материала и спектры энергодисперсионного анализа; b) типичное включение SiO_2 в матрице SiGe снятое в режиме высокого разрешения, а также его кольцевая электронограмма.

Подобные включения в сплавах кремний германия ранее обнаруживались в работах. Однако в отличие от авторов этих работ мы обнаружили, что эти включения являются кристаллическими, а не аморфными. На это указывают фотографии, снятые в режиме высокого разрешения, а также кольцевые электронограмы, снятые для частиц SiO_2 (рисунок 9b).Значения теплопроводности образцов спекаемых при температурах 1100°C и 1150°C различаются незначительно и лежат в пределах от 2 – 2,5 Вт $м^{-1}К^{-1}$, что на 50% меньше теплопроводности кристаллического образца того же состава при комнатной температуре. Столь значительно снижение теплопроводности обусловлено увеличением интенсивности фононного рассеяния на границах зёрен, дефектах структуры и кристаллических наноразмерных включениях SiO_2. Наибольшие значения электропроводности были получены для наноструктурированных образцов с наибольшей объёмной плотностью и минимальным содержанием примесей (рисунок 78). Оба этих условия сочетаются в образце (C2) 1150, для которого значения удельной электропроводности при комнатной температуре достигли 5.5×10^4 $Ом^{-1}м^{-1}$. Электропроводность пористых сплавов кремний германия, а также образцов

3-й серии с несформировавшимся твёрдым раствором значительно ниже. Это ещё раз доказывает утверждение о том, что пористые материалы не могут претендовать на роль высокоэффективных термоэлектриков, из-за того, что пористые структуры приводят к более резкому падению электрических свойств, нежели тепловых.

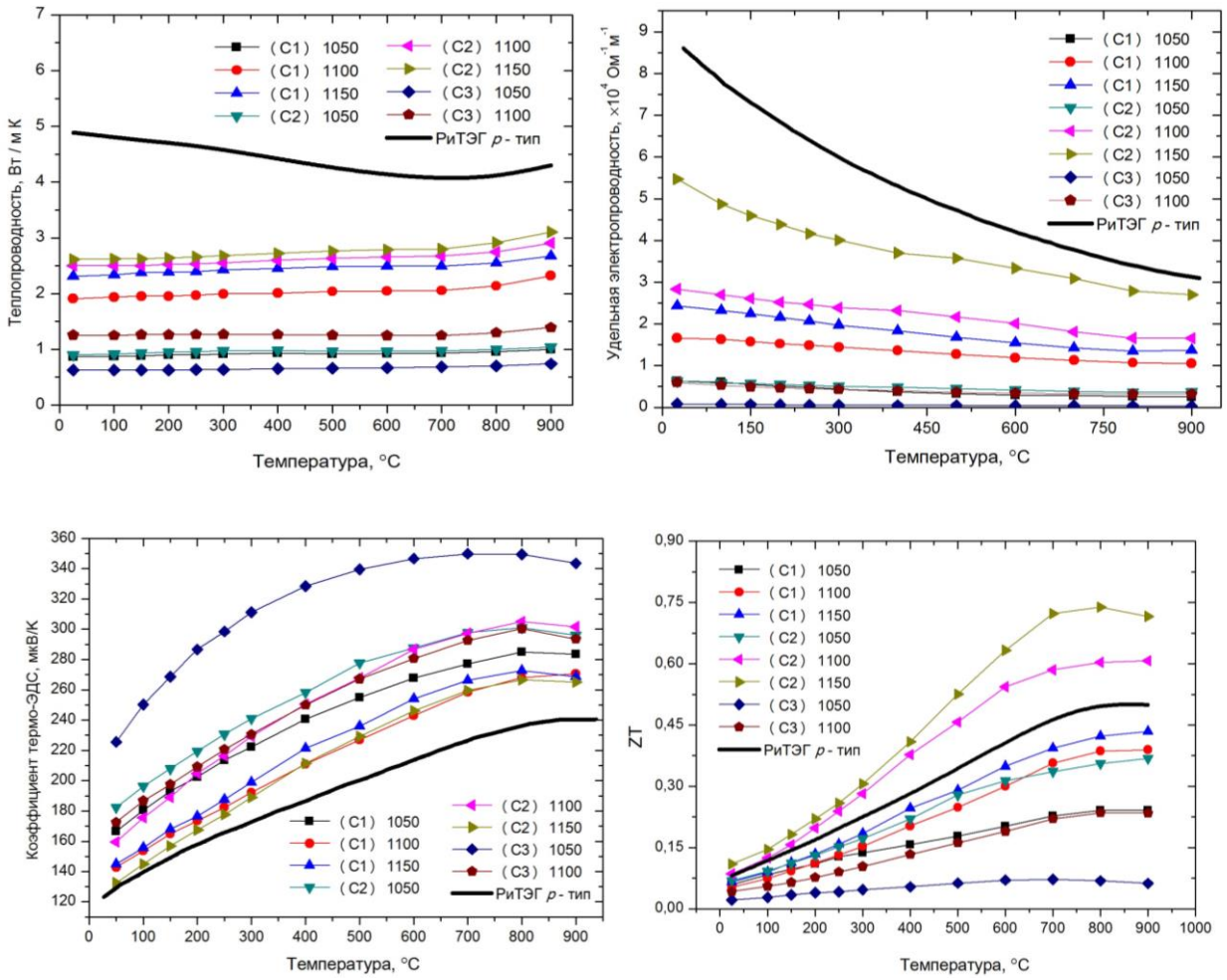


Рисунок 10 – Температурная зависимость теплопроводности, удельной электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и термоэлектрической добротности ZT наноструктурированных сплавов SiGe *p* – типа и эталонного кристаллического образца (РиТЭГ *p*-тип).

Теоретические расчёты показали, что длина свободного пробега в сплавах $Si_{80}Ge_{20}$ составляет примерно 5 – 10 нм, в то время как размер зёрен в полученных наноструктурированных материалах составляет 20 – 200нм. Таким образом, можно заключить, что особенности наноструктуры образцов с высокой объёмной плотностью способны эффективно рассеивать тепловые носители, не создавая значительных преград для электронного транспорта. Коэффициент термо-ЭДС для большинства образцов растет практически линейно до 800°С, достигая значений от 240 до 280 мкВ/К для образцов с сформировавшимся твёрдым раствором SiGe, затем незначительно падает. Графики зависимости коэффициента термоэлектрической добротности от температуры в интервале от 20 до 900°С приведены на рисунке 81. Наибольшее значение ZT было получено для образца

(C2) 1150 и составило – 0,72 при 800°C. Температура спекания материала является очень важным параметром при условии высоких скоростей нагрева и короткого времени выдержки. Одновременно с этим особое внимание должно уделяться чистоте получаемых образцов. Образцы, не удовлетворяющие этим критериям, обладают меньшими значениями термоэлектрической добротности по сравнению с промышленным кристаллическим аналогом сплава SiGe *p*-типа.

В **ГЛАВЕ 6** изложены результаты исследования наноструктурированные сплавы SiGe-$FeSi_2$ *n*-типа проводимости

На первом этапе композиция порошков β-$FeSi_2$ и Co, соответствующая составу β-$Fe_{0,98}Co_{0,02}Si_2$, загружалась в планетарную мельницу и подвергалась механической обработке. Затем полученный порошок смешивался с наноразмерным порошком кремний германия №5.5, полученным ранее. Далее порошки измельчались в планетарной мельнице Fritsch 7 в барабанах из оксида циркония с целью предотвращения загрязнения образца. Далее порошки измельчались в планетарной мельнице Fritsch 7 в барабанах из оксида циркония с целью предотвращения загрязнения образца. Скорость вращения барабанов составляла 700 об/мин, а весовое соотношение мелющих тел к порошку составляло 20/1. Затем спекались на двух различных установках. Образцы, спекаемые на установке Gleeble 3800, получили названия Gl 1000, 1050 и 1100, а образцы, спекаемые на установке искрового плазменного спекания ИПС 1000, 1050, 1100 соответственно. Цифры в названии образцов отвечают различным температурам спекания материала.

Рентгенофазовый анализ для полученной смеси порошков SiGe - β-$FeSi_2$, спечённых образцов ИПС 1100 и GL 1100, а также отожжённого образца ИПС 1100 представлен на рисунке 11. На дифрактограмме исследуемого порошка были обнаружены фазы, соответствующие твёрдому раствору SiGe заданного состава, а также фазе α-$FeSi_2$. Дифрактограммы спечённых образцов практически полностью совпадают за исключением количество выделившейся фазы FeSi, которой в образце, полученном на установке ИПС, немного больше. Продолжительный отжиг в течение недели при температурах 900°C, 920°C и 930°C, что чуть ниже температуры фазового перехода, не смог обратить переход β-$FeSi_2$ в α-$FeSi_2$. Вторичная фаза FeSi полностью растворилась в ходе отжига.

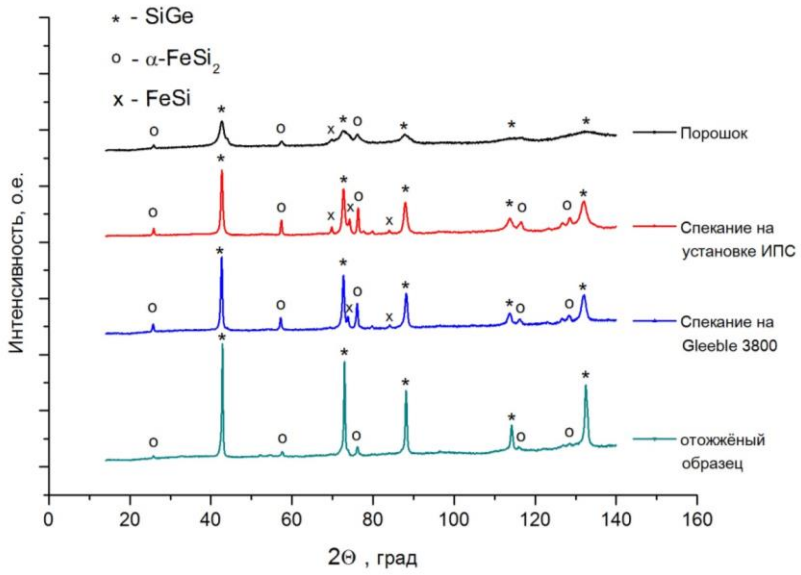


Рисунок 11 – Дифрактограммы порошка, спечённых материалов и отожжённого образца SiGe - β-$FeSi_2$ *n*-типа

Темнопольное изображение микроструктуры образца ИПС 1100 снятое на просвечиающем электронном микроскопе приведено на рисунке 12. По данным электронной дифракции тёмные остроугольные зёрна принадлежат SiGe, а светлые области, располагающиеся по границам, относятся к α-$FeSi_2$. Частицы кремний германия также можно опознать по характерным двойниковым дефектам. Можно утверждать, что адгезия между частицами SiGe и α-$FeSi_2$ заметно ниже, чем между частицами SiGe, что выражается в образовании изолированных пор на границах фаз. Это объясняет меньшую объёмную плотность полученного материала по сравнению наноструктурным сплавом SiGe.

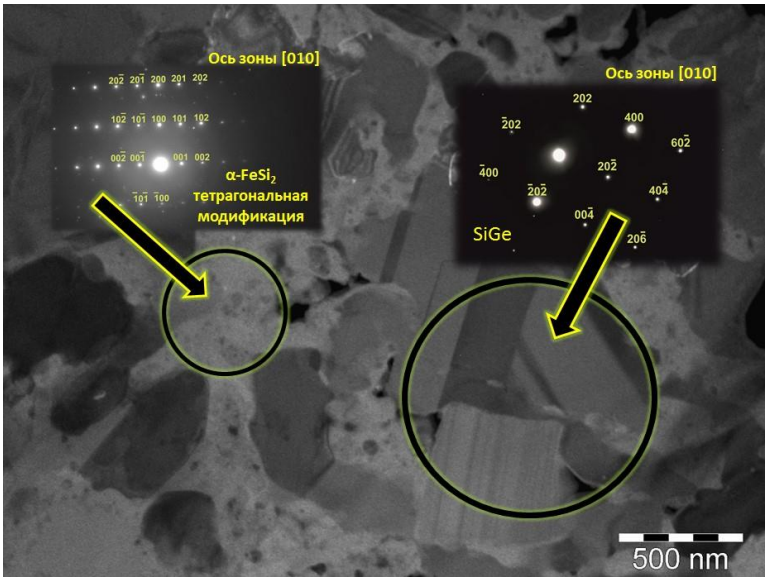


Рисунок 12 – Микрофотография образца ИПС1100 и электронограммы, снятые от частиц SiGe и α-$FeSi_2$

Теплопроводность образцов ИПС 1100 и GL 1100 находится примерно на одном уровне и оказывается ниже теплопроводности чистого наноструктурного SiGe на ~10% при комнатной температуре. Электропроводность образцов спечённых при температурах 1000°C и 1050°C резко падает по сравнению с кристаллическим эталоном того же состав и наноструктурированным сплавом (рисунок 13b). Удельная электропроводность образцов спечённых при 1050°C не превышает 2×10^4 $Ом^{-1}м^{-1}$, а образцов спеччённых при 1000°C – 1×10^4 $Ом^{-1}м^{-1}$. Характер кривых электропроводности образцов полученных при 1100°C схож, однако значения образца, спечённого на установке ИПС выше на 10 - 15 %. Электропроводность образца ИПС 1100 в области высоких температур выше чем для чистого наноструктурированного материала, наиболее вероятно за счёт повышения концентрации носителей, которое вызвано образованием металлической фазы α-$FeSi_2$. Введение дополнительных носителей заряда в материал привело к значительному снижению абсолютных значений коэффициента термо-ЭДС в области средних и высоких температур для образцов, спекавшихся при температурах 1050°C и 1100°C. Образцы ИПС 1000 и GL 1000 обладающие высокой пористостью, концентрация носителей в которых не так велика, продемонстрировали более высокие значения коэффициента термо-ЭДС (Рисунок 13c).

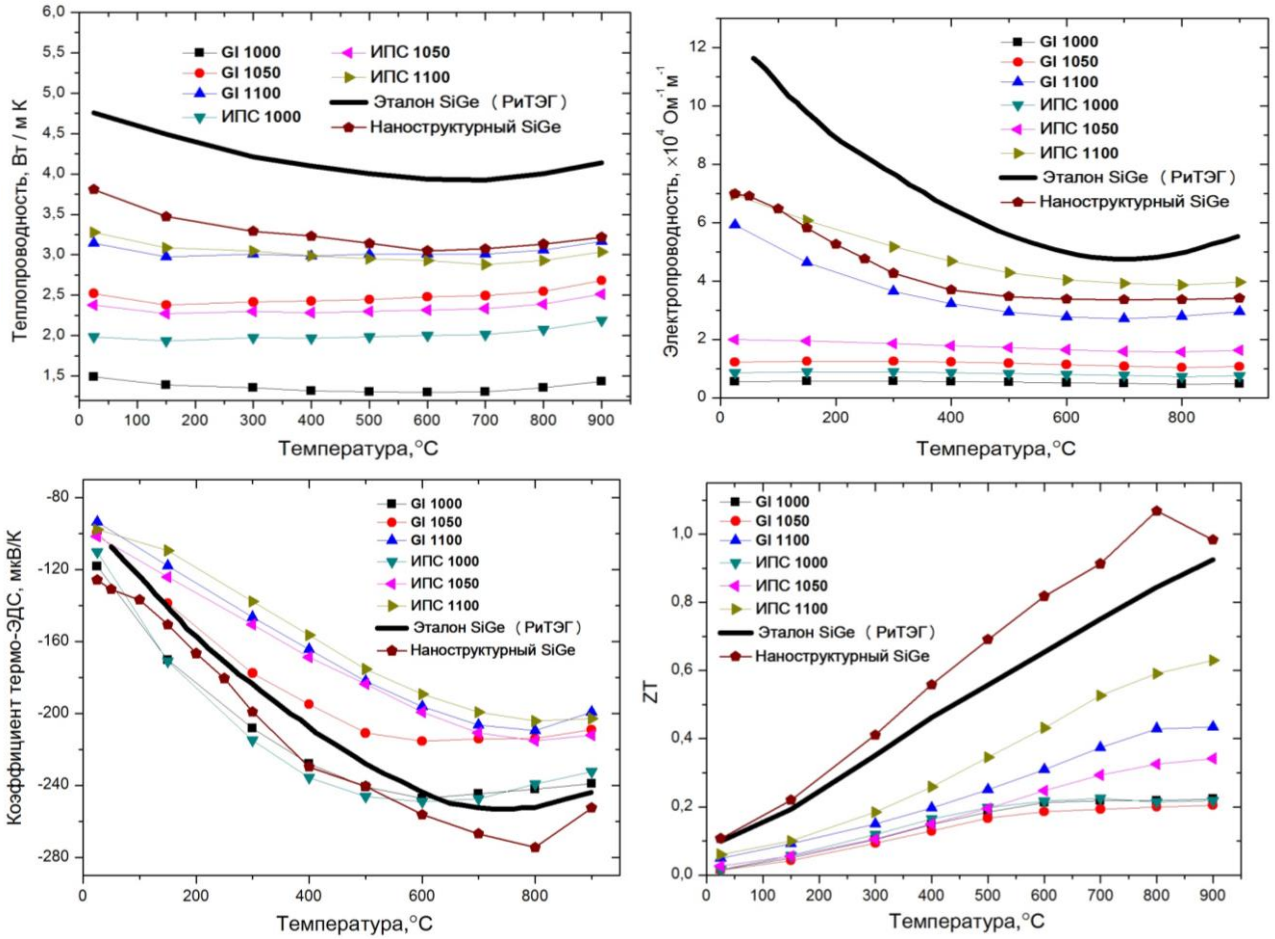


Рисунок 13 – Температурная зависимость теплопроводности, удельной электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и термоэлектрической добротности ZT наноструктурированных сплавов SiGe-$FeSi_2$, наноструктурированного SiGe и кристаллического эталона

Значения коэффициента термоэлектрической добротности ZT наноструктурированных сплавов SiGe-$FeSi_2$ оказались значительно ниже, чем чистого кристаллического и наноструктурного SiGe (рисунок 13d). Незначительный выигрыш в тепловом транспорте, обусловленный более низкой объёмной плотностью материалов не смог компенсировать падения электрических свойств. Наибольшее значение коэффициента термоэлектрической добротности для этой группы материалов было достигнуто для образца ИПС1100 и составило ZT ~ 0,6.

ВЫВОДЫ

- Путём математического моделирования методом конечных элементов определена и количественно изучена связь контактного сопротивления с температурным полем возникающем в пресс-форме и образце в процессе искрового плазменного спекания. Определено распределение плотности тока и температуры в объёме образца и оснастки в каждый момент времени процесса спекания. Определены значения возникающих локальных градиентов температур.
- Впервые удалось достигнуть формирования твёрдого раствора в системе Si-Ge путём МА за время, не превышающее 1 часа. Проведена оптимизация параметров механоактивации позволившая снизить процент загрязнения образцов материалами мелющих тел в процессе МА до уровня ниже 1% (ат.)
- Впервые обнаружен эффект завершения формирования твёрдого раствора в сплавах SiGe p-типа на стадии отжига материала, спечённого на установке ИПС. Это открывает новые возможности оптимизации процесса получения твёрдых растворов Si-Ge.
- Удалось предотвратить, в значительной степени, рекристализационный рост частиц в ходе спекания порошка, при этом получив высокую объёмную плотность ~ 99% за счёт высокой скорости нагрева – 10 °C/c и короткого времени выдержки 5 минут.
- Для наноструктурированных сплавов SiGe n- и p-типа проводимости получены значения термоэлектрической добротности ZT = 1,1 и ZT = 0,72 соответственно, при температуре 800°C, что на 25-30% выше результатов кристаллических сплавов SiGe n-типа используемых в производстве радиоизотопных термоэлектрических генераторах.
- Исследование микроструктуры, тепловых и электрофизических свойств материалов показало, что повышение значений термоэлектрической добротности обусловлено увеличением интенсивности фононного рассеяния на наноразмерных элементах структуры. При этом энергетические барьеры, создаваемые этими элементами, не так сильно затрудняют электрический транспорт, вследствие чего удаётся добиться повышения эффективности термоэлектрического преобразования.
- Стабильность полученных материалов подтверждена термоциклированием материала в области температур от 400 - 1000°C, а также длительным отжигом при 1000°C.
- Впервые исследованы термоэлектрические свойства многофазных наноструктур на основе кремний германия и дисилицида железа. Получение низких значений

термоэлектрической добротности ZT ~ 0,6 при 900С многофазной системы SiGe-FeSi2 обусловлено фазовым переходом орторомбической модификации дисилицида железа в тетрагональную, в процессе синтеза наноструктурированного материала.

- Установлено, что загрязнение кремний германия железом и кобальтом негативно влияет на свойства получаемого материала. Загрязнение материала кислородом допустимо, если оксидные частицы растут в объёме зерна кремний германия, к примеру, за счёт внутреннего окисления растворённого кислорода. Однако рост оксидной фазы по границам зёрен негативно отражается на электрических свойствах материала.

Основные положения диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Усенко А. А. Особенности формирования наноструктурных термоэлектриков на основе Si-Ge при механическом сплавлении порошков Si и Ge / А. А. Усенко, А. И. Воронин, М. В. Горшенков и др. // Вестник Челябинского государственного университета. – 2013. – №. 9 (300). – С.53-59.
2. Усенко А. А. Изучение механизма спекания объемных наноструктурированных термоэлектриков на основе Si-Ge / А. А. Усенко, А. И. Воронин, М. В. Горшенков и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2013. – №. 2. – С.255-259.
3. Usenko A. A. Optimization of ball-milling process for preparation of Si-Ge nanostructured thermoelectric materials with a high figure of merit / A. A. Usenko, D. O. Moskovskikh, M. V. Gorshenkov et al. // Scripta Materialia. – 2015. – Vol. 96. – P.9-12.
4. Galkin K. N. Properties of Si Mechanically Alloyed with FeSi2 and CrSi2, / K. N. Galkin, A. A. Usenko, A. I. Voronin et al. // Applied Mechanics and Materials – 2015. – Vol. 799-800 – P.207 – 211.
5. Usenko A. A. Thermoelectric properties of n-type $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ – $FeSi_2$ multiphase nanostructures / A. A. Usenko, D.O. Moskovskikh, A. Korotitskiy et al. // Journal of Electronic Materials – 2016. – Vol. 45 – P. 3427 – 3432.
6. Usenko A. A. Enhanced thermoelectric figure of merit of p-type $Si_{0.8}Ge_{0.2}$ nanostructured spark plasma sintered alloys with embedded SiO_2 nanoinclusions. / A. A. Usenko, D. O. Moskovskikh, M. V. Gorshenkov et al. // Scripta Materialia. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.09.010.

Формат 60 × 90 $^1/_{16}$ Тираж 100 экз. Объём 1,2 п.л. Заказ 5217

Отпечатано с готовых оригинал-макетов в типографии
Издательского Дома МИСиС,
119049, Москва, Ленинский пр-т, 4
Тел. (495) 236-76-17, тел./факс (495) 236-76-35