

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ «МИСиС»

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
Доктор физико-математических наук,
профессор В.В. Ховайло

Москва 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	18
1.1 Общие сведения о термоэлектрических преобразователях	18
1.1.1 Термоэлектрические эффекты	18
1.2.1 Термоэлектрическая добротность	21
1.1.2 КПД термоэлектрических генераторов	23
1.2 Текущее состояние исследований термоэлектрических материалов.	26
1.2.1 Оптимизация концентрации носителей	26
1.2.2 Выбор ширины запрещённой зоны	27
1.2.3 Тепловые свойства термоэлектрических материалов	30
1.3 Наноструктурные термоэлектрические материалы	32
1.3.1 Общие сведения	32
1.3.2 Электрический транспорт в наноструктурных материалах	35
1.3.3 Фононный транспорт в наноструктурных материалах	38
1.3.4 Теоретические модели описания фононного транспорта	39
1.4 Твёрдые растворы Si-Ge.	42
1.4.1 Выбор химического состава сплавов SiGe <i>n</i> -типа	42
1.4.2 Выбор химического состава сплавов SiGe <i>p</i> -типа	45
1.4.3 Легирование сплавов SiGe силицидами переходных металлов	46
1.5 Компьютерное моделирование процесса спекания	47
1.6 Постановка задачи исследования	48
ГЛАВА II. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	49
2.1 Исходные компоненты	49
2.2 Механическое сплавление в планетарных мельницах	49
2.2.1 Планетарная мельница АГО-2У	49
2.2.2 Планетарная мельница Fritsch Pulverisette 5	51
2.3 Консолидация порошков	53
2.3.1 Метод искрового плазменного спекания	53
2.3.2 Комплекс физического моделирования Gleeble 3800	56
2.4 Рентгенофазовый анализ	56

2.5 Просвечивающая электронная микроскопия	59
2.6 Сканирующая электронная микроскопия. Энергодисперсионная спектроскопия	60
2.7 Метод лазерной вспышки. Измерение теплопроводности материала.	61
2.8 Четырёхзондовый метод. Измерение удельного сопротивления и коэффициента термо-ЭДС	64
2.9 Измерение гальваномагнитных свойств	68
ГЛАВА III. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	73
3.1 Задача моделирования	73
3.2 Выбор метода. Программный пакет Comsol	73
3.3 Построение модели	74
3.3.1 Геометрическое построение	74
3.3.2 Математическое описание модели	75
3.3.3 Граничные условия	76
3.3.4 Разбиение модели на конечные элементы	78
3.3.5 Используемые экспериментальные зависимости	79
3.4 Результаты моделирования	80
3.4.1 Расчёт моделей	80
3.4.2 Распределение плотности тока	80
3.4.3 Распределение температуры	82
3.5 Выводы по главе.	86
ГЛАВА IV. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СПЛАВЫ SiGe <i>n</i>-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ	87
4.1 Нанодисперсные порошки твёрдых растворов SiGe <i>n</i> -типа	87
4.1.1 Механоактивация	87
4.1.2 Гранулометрический анализ	87
4.1.3 Рентгенофазовый анализ	89
4.1.4 Сканирующая электронная микроскопия. Элементный анализ	95
4.2 Синтез наноструктурированных сплавов SiGe <i>n</i> -типа	99
4.2.1 Спекание порошков на установке ИПС	99

4.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия	101
4.3 Тепловые свойства сплавов SiGe <i>n</i> -типа	103
4.4 Электрофизические свойства сплавов SiGe <i>n</i> -типа	106
4.5 Термоэлектрическая добротность сплавов SiGe <i>n</i> -типа	108
4.6 Исследование стабильности	110
4.7 Выводы по главе	112
ГЛАВА V. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СПЛАВЫ SiGe <i>p</i> -ТИПА	
ПРОВОДИМОСТИ	114
5.1 Синтез наноструктурированных сплавов SiGe <i>p</i> -типа	114
5.1.1 Механоактивация	114
5.1.2 Консолидация материала	115
5.1.3 Рентгенофазовый анализ	116
5.2 Просвечивающая электронная микроскопия	118
5.3 Тепловые свойства сплавов SiGe <i>p</i> -типа	122
5.4 Электрофизические свойства сплавов SiGe <i>p</i> -типа	124
5.5 Термоэлектрическая добротность сплавов SiGe <i>p</i> -типа	127
5.6 Выводы по главе	128
ГЛАВА VI. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СПЛАВЫ SiGe-FeSi ₂	
<i>n</i> -ТИПА ПРОВОДИМОСТИ	129
6.1 Синтез наноструктурированных сплавов SiGe-FeSi ₂ <i>n</i> -типа	129
6.2 Рентгенофазовый анализ	130
6.3 Просвечивающая электронная микроскопия	131
6.4 Тепловые свойства сплавов SiGe-FeSi ₂ <i>n</i> -типа	132
6.5 Электрофизические свойства сплавов SiGe-FeSi ₂ <i>n</i> -типа	133
6.6 Термоэлектрическая добротность сплавов SiGe-FeSi ₂ <i>n</i> -типа	136
6.7 Выводы по главе	136
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	138
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	140

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Технический прогресс невозможен без трудностей и вызовов, с которыми сталкивается человечество. Эффективное использование электрической энергии является актуальной проблемой, на ближайшие десятилетия для многих стран. Поиск решений в условиях энергетического кризиса и низких цен на углеводороды необходимо выстраивать в различных направлениях. В текущих условиях развития науки и техники существует целый ряд решений, которые могут быть реализованы в области энергосбережения и энергоэффективности. В России существует огромный нереализованный потенциал энергосбережения. Этот потенциал находится на уровне объема экспортируемой нефти и приблизительно в 10 раз больше, чем вся энергия, вырабатываемая атомными электростанциями (АЭС). Повышение эффективности использования вырабатываемой энергии до уровня развитых стран позволит избежать дефицита электроэнергии во всех отраслях хозяйства. На экономию энергии требуется в среднем в 2-3 раза меньше инвестиций, чем на производство эквивалентного количества энергии.

Повышение энергоэффективности возможно лишь при создании и использовании эффективных технологических решений. Задача прямого преобразования тепловой энергии в электрическую является очень актуальной в современных условиях истощения природных источников топлива. В современных двигателях внутреннего сгорания доля бросового тепла достигает 70%. Поскольку потери вырабатываемой человечеством энергии составляют значительную долю, необходимо наращивать усилия в поиске возможностей максимально полного использования получаемой энергии. Учитывая, что электростанции и двигатели внутреннего сгорания являются серьезными источниками загрязнения окружающей среды, увели-

чение эффективности использования энергии позволит снизить расходование природных ресурсов и выбросы вредных веществ в атмосферу. Наряду с этим существует необходимость автономного электроснабжения удаленных объектов. В условиях России и других северных стран эту проблему крайне сложно решить с помощью солнечной энергетики. Электроснабжение космических аппаратов в условиях отсутствия солнечного света и в дальнем космосе требует источников энергии, основанных на преобразовании тепловой энергии. Решение описанных выше задач возможно при помощи термоэлектрических генераторов.

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 использоваться в генераторных батареях для утилизации бросового тепла в металлургических процессах в рабочей области температур от 800 до 1100 °С.

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 °С) 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.

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 работы

Разработка методики создания высокоэффективных термоэлектрических материалов *n*- и *p*-типа на основе наноструктур твёрдых растворов кремний германия.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

- изучить влияние механоактивации (МА) на структуру и свойства получаемых реакционных смесей.

- исследовать процесс консолидации порошков в объёмный наноструктурный материал методами искрового плазменного спекания и горячего прессования. Провести математическое моделирование процесса искрового плазменного спекания.

Установить оптимальные параметры синтеза.

- измерить температурные зависимости термоэлектрических свойств, синтезированных наноструктурных материалов.

- определить влияние легирования наноструктур SiGe силицидами переходных металлов на термоэлектрические свойства материала.

- изучить стабильность материала в области высоких температур и устойчивость к термоциклированию.

Научная новизна

1. Впервые установлено, что образование твёрдого раствора в системе $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ 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 процесст 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 FeSi₂ 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 $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$. Показано что при скорости нагрева $100^\circ\text{C}/\text{мин}$ и выдержке не более 5 мин при температуре спекания достигающей 1100°C удаётся получить материал с высокой объёмной плотностью $\sim 98\text{--}99\%$ от кристаллической и сохранить при этом наноразмерные элементы структуры.

5. Продемонстрирована возможность увеличения термоэлектрической добротности наноструктурных твёрдых растворов $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ на $20\text{--}30\%$ 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.

Достоверность полученных 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.

Апробация работы

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 $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ alloys with the addition of $\beta\text{-FeSi}_2$ ", Дрезден, Германия, 2015 (устный доклад).

8. 14-я Европейская термоэлектрическая конференция (ECT-2016), "Enhanced thermoelectric properties of spark plasma sintered p-type $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ bulk alloys with embedded SiO_2 nano-inclusions", Лиссабон, Португалия, 2016 (устный доклад).

Основные положения, выносимые на защиту:

- Параметры механоактивации порошков $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ *n*- и *p*-типа проводимости, а также параметры механоактивации многофазных систем на основе твёрдых растворов Si-Ge *n*-типа проводимости с добавлением силицидов переходных металлов.
- Режимы спекания порошков на основе твёрдых растворов кремний германия в объёмный наноструктурный материал. Оптимальные значения температуры выдержки, времени выдержки, скорости нагрева и охлаждения для достижения высоких значений объёмной плотности материала и одновременно с этим сохранения элементов наноструктуры.
- Физическое моделирование процесса спекания материала методом конечных элементов в программном пакете Comsol Multiphysics. Моделирование распределения температуры и плотности тока в образце и оснастке в каждый момент процесса спекания материала.
- Тепловые и транспортные свойства наноструктурных твёрдых растворов $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$ *n*- и *p*-типа, а также наноструктурных многофазных материалов на основе $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$, легированных 10 ат.% FeSi_2 . Температурные зависимости температуропроводности, теплопроводности, удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС в области температур от 0 до 900 °С
- Результаты исследования стабильности материала в области высоких температур в ходе продолжительного отжига (до 1 недели) и термоциклирования (до 1000 циклов)

Публикации:

По материалам диссертации имеется 6 публикаций в журналах из перечня ВАК, реферируемых в Российских и международных базах данных и одно ноу-хау.

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. – Vols. 799-800, 2015, P. 207 – 211.

5. Usenko A. A. Thermoelectric properties of n-type Si_{0.8}Ge_{0.2} – FeSi₂ 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 SiO₂ nanoinclusions. / A. A. Usenko, D. O. Moskovskikh, M. V. Gorshenkov et al. // Scripta Materialia. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.09.010.

Структура и объем работы

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.

ГЛАВА I. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 Общие сведения о термоэлектрических преобразователях

1.1.1 Термоэлектрические эффекты

В основе работы лежит технология прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, основанная на эффекте Зеебека. Эффект Зеебека – термоэлектрический (ТЭ) эффект, заключающийся в возникновении термо-ЭДС при нагреве контакта (спая) двух разнородных металлов или полупроводников. Напряжение прямо пропорционально разнице температур между горячей и холодной сторонами спая термоэлектрического модуля. Эффект Зеебека широко известен и используется, например, при измерении температур термопарами или для обеспечения электропитанием удалённых объектов. Классическая схема термоэлектрического модуля, работающего на эффекте Зеебека представлена на рисунке 1.

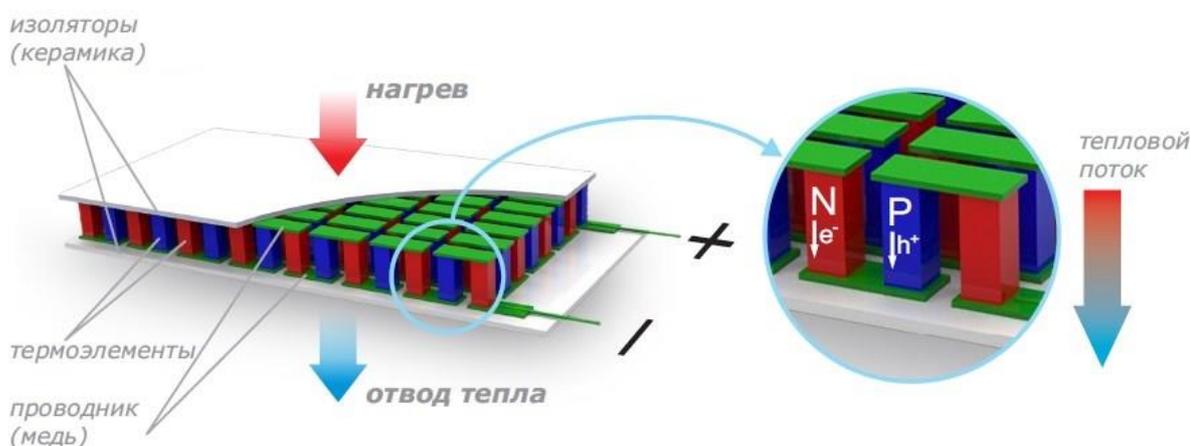


Рисунок 1 – Типовая схема термоэлектрического модуля

Кроме эффекта Зеебека в термоэлектрических материалах наблюдаются и другие эффекты, которые непосредственно влияют на транспорт тепловых и электрических носителей в объёме и на границах разнородных материалов.

Эффект Пельтье — термоэлектрическое явление, заключающееся в том, что при пропускании электрического тока I через контакт (спай) двух различных

веществ (проводников или полупроводников) на контакте, помимо джоулева тепла, происходит выделение дополнительного тепла Пельтье (при одном направлении тока) и его поглощение (при другом направлении тока). Причина возникновения эффекта Пельтье заключается в следующем. На контакте двух веществ имеется контактная разность потенциалов, которая создает внутреннее контактное поле. Если через контакт идет ток, то это поле будет либо способствовать прохождению тока, либо ему препятствовать. Если ток идет против контактного поля, то внешний источник должен затратить дополнительную энергию, которая выделяется в контакте, что приведет к его нагреву. Если же ток идет по направлению контактного поля, то он может поддерживаться этим полем, которое и совершает работу по перемещению зарядов. Необходимая для этого энергия отбирается у вещества, что приводит к охлаждению его в месте контакта. В отличие от эффекта Джоуля, эффект Пельтье, продемонстрированный на рисунке 2 контактный, а значит — поверхностный.

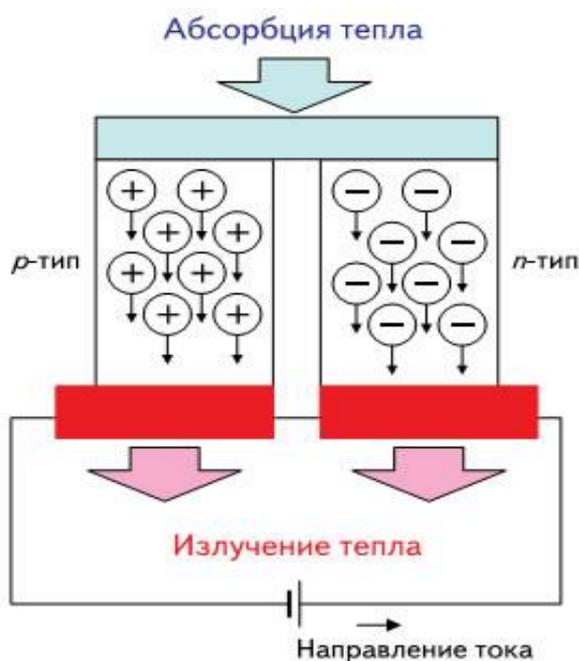


Рисунок 2 – Демонстрационная схема эффекта Пельтье

Металлы и полупроводники являются материалами, в которых можно наблюдать термоэлектрические эффекты. В обоих случаях присутствует кристаллическая решетка ионов. В проводниках она состоит из положительных ионов и свободных

электронов, образующих электронный газ. В полупроводниках атомы решетки «теряют» или «приобретают» электроны, при этом первые образуют полупроводники p -типа, а вторые – n -типа. Для всех приведенных примеров в случае отсутствия электрического поля ионы совершают колебательные движения около положения равновесия, а электроны находятся в броуновском движении. При появлении электрического поля в проводнике или полупроводнике электронный газ сдвигается, при этом ионы в узлах решетки остаются на месте. Электроны приобретают огромную скорость, однако их движение происходит на фоне доминирующего хаотичного броуновского теплового движения.

Эффект Томсона заключается в переносе теплоты током, протекающим через однородный материал, в котором создан градиент температуры. Если вдоль проводника с током существует градиент температур, то в каждой единице объема проводника будет поглощаться или выделяться, в зависимости от направления тока, тепло, пропорциональное току и градиенту температуры. Эффект Томсона проявляется во всем объеме термоэлектрического вещества и является внутренней, объемной "модификацией" эффекта Пельтье. Количество переносимой теплоты пропорционально величине этого градиента и силе протекающего тока.

Уильям Томсон вывел термодинамические соотношения, позволившие ему предсказать третий термоэлектрический эффект и дать исчерпывающее объяснение эффектам Зеебека и Пельтье, а также описать взаимосвязи между ними. Все эти открытия заложили основу для развития самостоятельной области науки и техники — термоэнергетики, которая занимается как вопросами прямого преобразования тепловой энергии в электрическую (эффект Зеебека), так и вопросами термоэлектрического охлаждения и нагрева (эффект Пельтье).

1.1.2 Термоэлектрическая добротность

Для любого класса материалов эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую определяется величиной, названной термоэлектрической добротностью. Термоэлектрическая добротность прямо пропорциональна квадрату термо-ЭДС и электропроводности, и обратно пропорционально теплопроводности материала (1). Термоэлектрическая добротность имеет размерность обратной температуры и зависит только от физических свойств материала. Чаще всего для описания эффективности ТЭ преобразования пользуются безразмерным коэффициентом термоэлектрической добротности ZT :

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

где σ – электропроводность, k – теплопроводность, α – коэффициент термо-ЭДС, а T – рабочая или средняя температура, $T = (T_1 + T_2)/2$, T_1 и T_2 – температуры холодного и горячего спаев соответственно

Оптимальное соотношение α , σ и k обеспечивают полупроводниковые материалы, наилучшее значение добротности для них сегодня составляет примерно 3×10^{-3} 1/К. Это объясняется тем, что для полупроводников наблюдается оптимальная для ТЭ преобразователей концентрация носителей заряда $n_0 \sim 10^{19}$ см⁻³, как показано на рисунке 5 [2]. В изоляторах эффективен каждый свободный электрон, однако их количество мало. Поэтому произведение условной эффективности каждого носителя на количество носителей также мало. В металлах количество носителей огромно (в десятки миллионов раз больше), но энергетические возможности каждого носителя малы.

Каждый материал обладает температурной областью, в которой его термоэлектрическая эффективность наиболее высока. На рисунке 6 представлена термоэлектрическая добротность некоторых термоэлектрических материалов. [3]

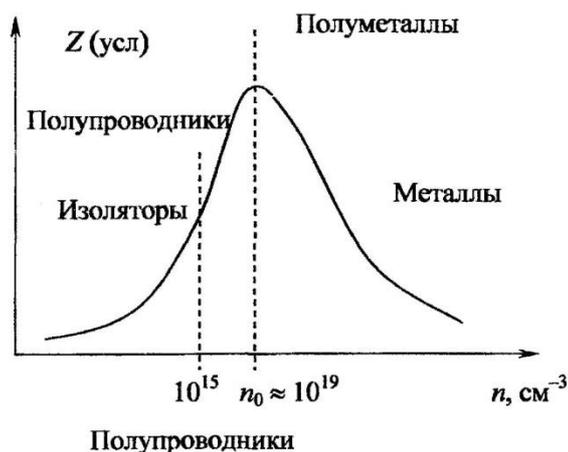


Рисунок 5 – Зависимость термоэлектрической добротности от концентрации носителей в материале

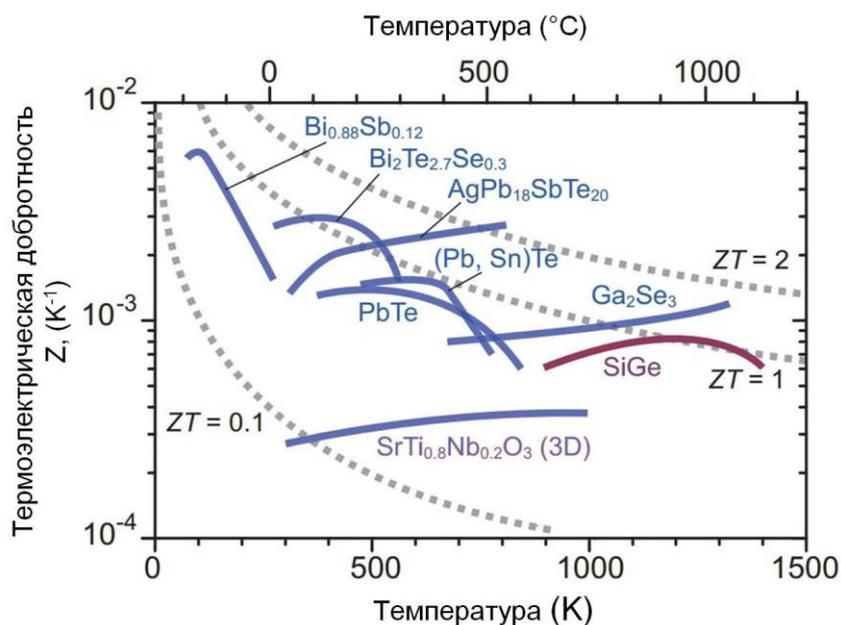


Рисунок 6 – Термоэлектрическая добротность некоторых термоэлектрических материалов

Крайне интригующим является факт, что на сегодняшний день не установлено теоретического предела увеличения эффективности термоэлектрического преобразования, в связи с этим по всему миру уделяется огромное внимание поиску новых термоэлектрических материалов с повышенными ТЭ характеристиками. При этом возможны различные подходы к увеличению эффективности преобразования. Из приведённых выше формул видно, что ТЭ материал должен иметь высо-

кие значения термо-ЭДС и электропроводности и низкую теплопроводность. Электропроводность и коэффициент термо-ЭДС часто для удобства объединяют в величину, называемую в зарубежной литературе "фактором мощности" (Power factor), которая выражается как: $P = \sigma \times \alpha^2$. Теплопроводность, наоборот, обычно разделяют на решёточную k_L и электронную k_e : $k = k_e + k_L$. Как было сказано ранее, для того чтобы обеспечить наибольшую эффективность ТЭ преобразования, материал должен иметь высокую электропроводность и низкую теплопроводность. Однако эти величины связаны соотношением Видемана-Франца:

$$\frac{k_e}{\sigma} = L_0 T \quad (2)$$

где L_0 — постоянная Лоренца. Таким образом, увеличение электропроводности материала будет приводить к росту электронной составляющей теплопроводности, и одновременно с этим к снижению коэффициента термо-ЭДС материала.

Можно выделить два подхода увеличения ТЭ добротности материала. Первый заключается в увеличении "фактора мощности" за счёт оптимизации концентрации носителей в материале путём изменения химического состава, количества вводимых электрически активных примесей. Второй подход состоит в уменьшении значения решёточной составляющей теплопроводности материала, которая определяется особенностями строения структуры.

1.1.3 КПД термоэлектрических генераторов

Термоэлектрический преобразователь является тепловой машиной и как любая тепловая машина подчиняется законам термодинамики. В первом приближении допустим, что мы имеем идеальный генератор, в котором отсутствуют тепловые потери, тогда эффективность его работы будет прямо пропорциональна мощности в цепи и обратно пропорциональна тепловой энергии поглощённой на горячем спае термоэлементов. Рассмотрим простейшую модель термоэлектрического генератора, состоящую из термоэлементов n- и p- типа как представлено на рисунке 3.

Если принять что электропроводность, теплопроводность и коэффициент термо-ЭДС ветвей n и p -типа не изменяются в объёме материала и контактное сопротивление холодного и горячего спаев крайне мало по сравнению с сопротивлением обеих ветвей, эффективность термоэлектрического генератора можно представить, как [1]:

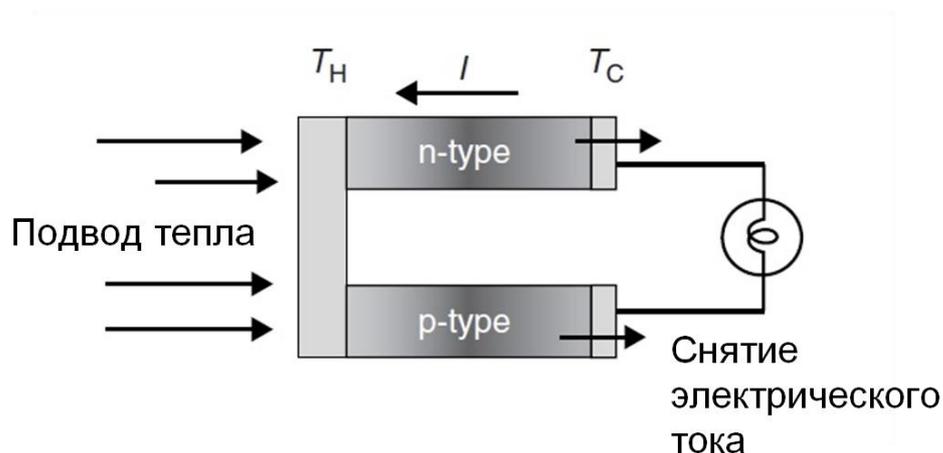


Рисунок 3 – Схема простейшего термоэлектрического генератора

$$\eta = \frac{I^2 R}{\alpha_{ab} I T_H = k(T_H - T_C) - \frac{1}{2} I^2 R} \quad (3)$$

где k – теплопроводность ветвей a и b , R - суммарное сопротивление ветвей, I – электрический ток, а T_H и T_C – температуры горячего и холодного спаев соответственно. Известно, что σ , k и α термоэлектрического материала изменяются с ростом температуры. Однако в простейшем представлении мы не берем это в расчёт, также, как и изменение контактного сопротивления.

Максимально возможная эффективность термоэлектрического преобразования может быть выражена как:

$$\eta_{max} = \eta_c \gamma \quad (4)$$

где η_c - КПД цикла Карно:

$$\eta_c = \frac{T_H - T_C}{T_H} \quad (5)$$

и γ - параметр материала:

$$\gamma = \frac{\sqrt{1 + Z_c \bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_c \bar{T} + \frac{T_C}{T_H}}} \quad (6)$$

В случае совпадения геометрических параметров термоэлементов Z_c имеет вид:

$$Z_c = \frac{\alpha_{ab}^2}{\left[\left(\frac{k_a}{\sigma_a} \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\frac{k_b}{\sigma_b} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2} \quad (7)$$

В случае, если обе ветви изготавливаются из материалов со схожими тепловыми и транспортными свойствами, выражение (5) принимает вид

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

Зависимость КПД термоэлектрического преобразования от рабочего градиента температур и значений термоэлектрической добротности приведена на рисунке 4.

Приблизительное значение добротности существующих промышленных материалов составляет около $3 \times 10^{-3} / \text{К}$, таким образом, создав градиент температур в 150 градусов мы будем иметь КПД $\sim 10\%$. Величина коэффициента термоэлектрической добротности $ZT \sim 3-4$ представляется необходимой для того чтобы ТЭ устройства могли составить конкуренцию традиционным электрическим генераторам и холодильным установкам.

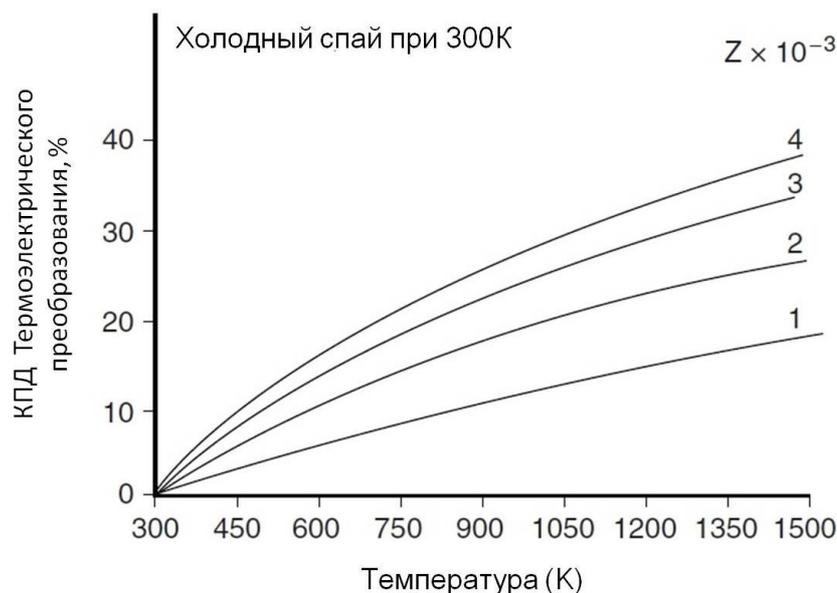


Рисунок 4 – КПД термоэлектрического генератора, как функция температуры и добротности материала

1.2 Текущее состояние исследований термоэлектрических материалов

1.2.1 Оптимизация концентрации носителей

Существование оптимальной концентрации обусловлено тем, что при увеличении электронной концентрации проводимость, как правило, растёт, а термо-ЭДС снижается. При увеличении концентрации носителей, электронный газ становится вырожденным, уровень Ферми попадает в зону проводимости. Энергия носителей определяется энергией Ферми и фактически не зависит от температуры, в связи с этим поток частиц с холодного и горячего концов образца различается незначительно, термо-ЭДС такого материала оказывается мала. Когда электронный газ становится вырожденным, роль состояний, лежащих ниже уровня Ферми, становится пренебрежительно мала, и транспорт электронов осуществляется в основном по состояниям вблизи энергии Ферми. Термо-ЭДС материала определяется передаваемой энергией в расчёте на один электрон (Энергия Пельтье Π) и определяется соотношением Кельвина:

$$S = \Pi / k_B T \quad (9)$$

Где k_B – постоянная Больцмана. Энергия Пельтье равна суммарному вкладу $E - E_F$ от электронов с энергиями E , близкими к уровню Ферми (E_F). При этом вклады электронных состояний с $E > E_F$ и дырочных с $E < E_F$ имеют разные знаки и могут отличаться по величине из-за изменения плотности состояний и времени релаксации. В металлах относительные изменения плотности состояний малы и уменьшаются с увеличением энергии Ферми, таким образом, термо-ЭДС в металлах мало и падает с ростом концентрации носителей.

Заметно более высоких значений термоэлектрической добротности можно ожидать в полупроводниковых материалах, для которых уровень Ферми электронов лежит вблизи края зоны проводимости (для материалов n-типа проводимости). В этом случае не наблюдается сильное вырождение, а асимметрия плотности состояний и вкладов носителей зарядов $E > E_F$ и $E < E_F$ значительна. В то же время при таком положении уровня ферми в материале будет низкая концентрация дырок, что положительно скажется на значении термо-ЭДС материала. На рисунке 7 приведен теоретический расчёт зависимости коэффициента термо-ЭДС, электропроводности и фактора мощности от положения уровня Ферми относительно уровня “потолка” запрещённой зоны E_C в широко известном среднетемпературном термоэлектрическом материале [4,5]

1.2.2 Выбор ширины запрещённой зоны

Большинство термоэлектрических материалов являются сплавами или твёрдыми растворами. В связи с этим их зонная структура, которая определяет термоэлектрические свойства, сильно зависит от состава. Изменяя состав можно варьировать параметры зонной структуры, в частности ширину запрещённой зоны E_g . В случае невырожденной статистики электронов, наибольшие значения термоэлектрической добротности можно получить для материалов с шириной

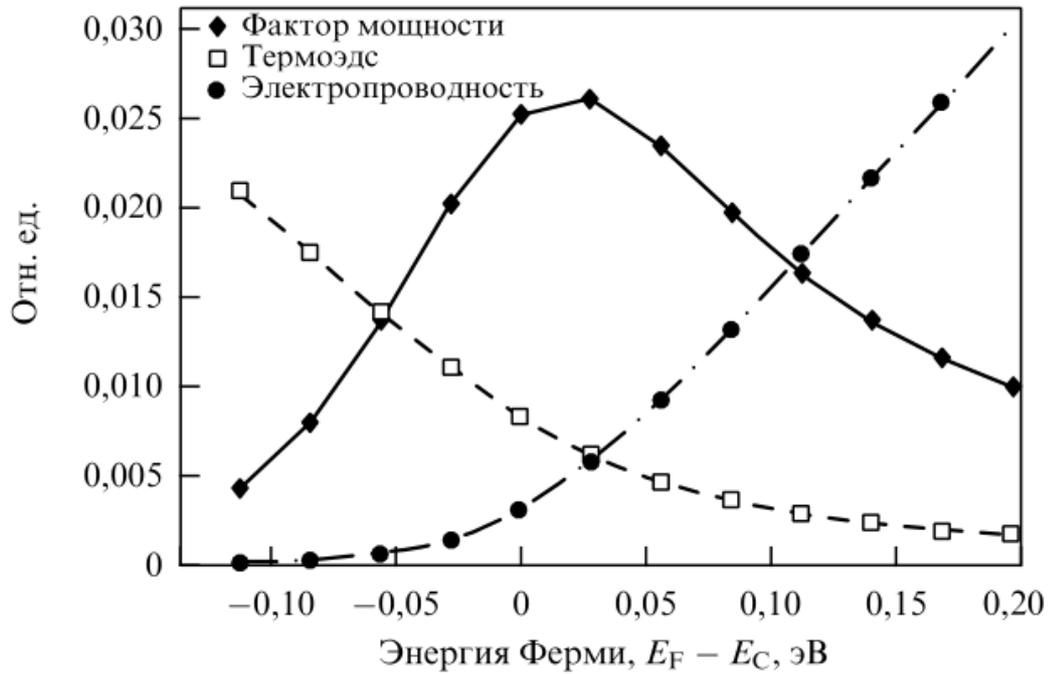


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента термо-ЭДС, электропроводности и фактора мощности от энергии Ферми в PbTe

запрещённой зоны сильно превосходящей значение $k_B T$. Это объясняется тем, что при такой ширине запрещённой зоны и уровне ферми, лежащем либо вблизи дна зоны проводимости, либо у потолка валентной зоны, вклад концентрации неосновных носителей будет мал, что приведёт к росту значений термо-ЭДС. На основе ряда работ [5-8], можно заключить, что в хорошем термоэлектрике щель в спектре должна быть значительно больше $k_B T$ (в частности $E_g > 10k_B T$), а уровень Ферми должен располагаться вблизи дна зоны основных носителей заряда.

Изменение состава исходного сплава может приводить не только к изменениям ширины запрещенной зоны. Рассмотрим уже упомянутый выше широко распространённый материал – теллурид свинца. В работах [9-12] изучалось легирование PbTe элементами 3-й группы таблицы Менделеева: In, Ga, и Tl, которые прежде всего влияют на электронные свойства материала и приводят к появлению резонансных уровней на фоне разрешённых состояний. Наилучшие термоэлектрические свойства наблюдались в материале с добавкой 2 ат. % Tl. В окрестностях образовавшейся примесной зоны наблюдаются резкие изменения плотности состояний. В таком материале, при подборе оптимального положения уровня Ферми воз-

можно значительное возрастание коэффициента термо-ЭДС по сравнению с материалом, в котором отсутствует такой примесный уровень. Этот эффект описывается формулой Мотта [13], которая имеет вид:

$$S = \frac{\pi^2 T}{3e} \left. \frac{d \ln \sigma}{dE} \right|_{E=E_F} = \frac{\pi^2 T}{3e} \left. \frac{d \ln(v^2 g \tau)}{dE} \right|_{E=E_F} \quad (10)$$

Где v – скорость носителей, τ – время релаксации, g – плотность состояний.

Экспериментальная часть работы [14], выполненная на образцах $Tl_xPb_{1-x}Te$ продемонстрировала возможность значительного увеличения термоэлектрической добротности по сравнению с классическим составом p – типа проводимости $Na_{0.01}Pb_{0.98}Te$ [15]. Наиболее интригующим в этой работе является то, что, несмотря на рост концентрации носителей (дырок в частности) в материале, легированном Tl , не было зафиксировано убывания коэффициента термо-ЭДС материала. Нехарактерное отсутствие падения термо-ЭДС авторы [14] связывают с ростом плотности состояний в окрестности примесного уровня Tl , как показано на рисунке 8.

Упомянутый выше подход успешно применялся и в более сложных системах, таких как четвертные твёрдые растворы $Sn_{1-x}Pb_xTe_{1-y}Se_y$, $(AgSbTe_2)_{1-x}(Ag_2Te)_x$, $(GeTe)_{1-x}(AgSbTe_2)_x$ и так называемые TAGS сплавы [16,17]. Ряд сложных соединений был создан на основе наиболее распространённого на данный момент термоэлектрика Bi_2Te_3 . Например состав $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(S_{1-y}Te_y)_3$ является одним из лучших на сегодняшний день материалов для использования в холодильных термоэлектрических ветвях [18,19]. Сплавы системы $CsBi_4Te_6$ при тщательно подобранном легировании имеют высокую термоэлектрическую добротность $ZT = 0,8$ в области низких температур около 220К [20-22].

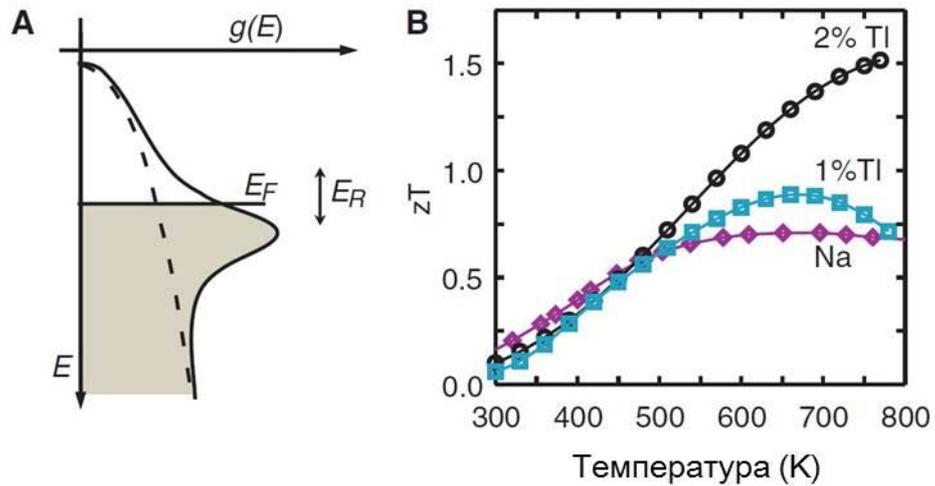


Рисунок 8 – (А) Схематическое представление плотности электронных состояний в валентной зоне чистого PbTe (пунктирная линия) и PbTe легированного Tl [14], которому соответствует кривая с уширением плотности состояний. (В) Значение ZT для составов $Tl_{0.02}Pb_{0.98}Te$, $Tl_{0.01}Pb_{0.98}Te$ и $Na_{0.01}Pb_{0.98}Te$

1.2.3 Тепловые свойства термоэлектрических материалов

Вышеупомянутый подход во многом исчерпал себя для большинства известных термоэлектрических материалов. Оптимальные концентрации носителей для классических термоэлектрических материалов были рассчитаны около полувека назад. Подход уменьшения решёточной составляющей теплопроводности получил серьёзный импульс ещё во времена СССР, когда академик Иоффе обнаружил значительное снижение теплопроводности твёрдых растворов полупроводниковых материалов. Этот подход не исчерпал себя и по сей день, на рисунке 9 приведены экспериментальные значения теплопроводности решетки твердых растворов многообещающих термоэлектрических систем $Mg_2Si_{1-x}Ge_x$, $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ и $Mg_2Ge_{1-x}Sn_x$ [23].

Однако метод твёрдых растворов является далеко не единственным способом понизить решёточную теплопроводность материала. Согласно теоретической модели [24] самую низкую теплопроводность можно ожидать в соединениях, которые обладают низкой температурой плавления, большой усреднённой массой входящих в его состав элементов, а также большим размером

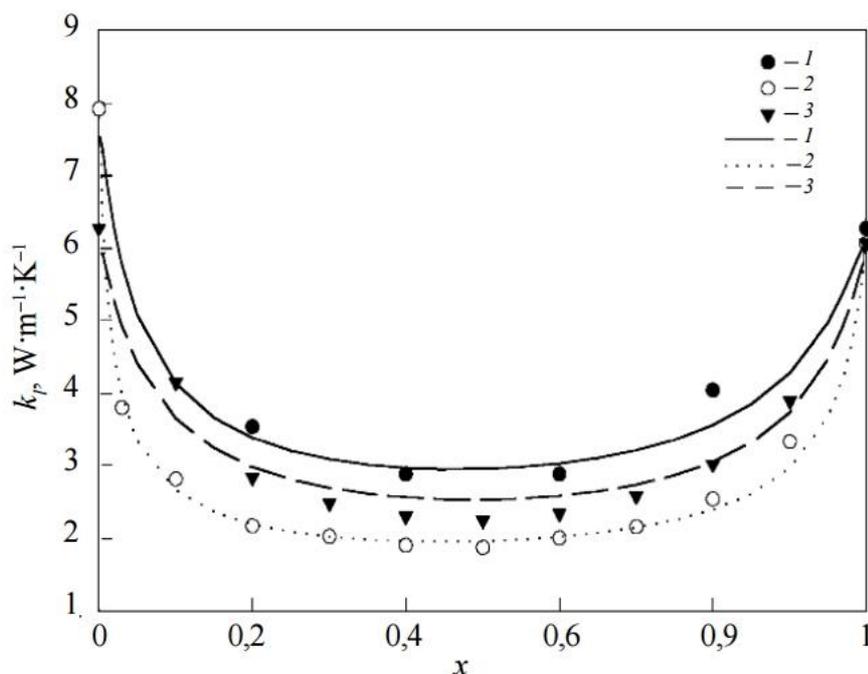


Рисунок 9 – Теплопроводность решетки твердых растворов: 1 — $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$; 2 — $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$; 3 — $\text{Mg}_2\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ при комнатной температуре

элементарной ячейки. Так, например, в соединении Ti_9VTe_6 и $\text{Tl}_9\text{Sb}_{1-n}\text{Pb}_n\text{Te}_6$ теплопроводность составляет $\sim 0.7 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при комнатной температуре [25,26], этот материал полностью удовлетворяет всем вышеупомянутым условиям. По закону Видемана – Франца можно рассчитать вклад электронной теплопроводности материала, зная удельную электропроводность материала. Вычитая вклад электронной электропроводности из общего значения, авторы получили значение решёточной теплопроводности $0,3\text{-}0,4 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (рисунок 10).

Под k_{min} на рисунке 10 понимается минимально возможное значение решёточной теплопроводности, рассчитанное исходя из теории, подробно описанной в работе [27].

Такое осязаемое снижение теплопроводности в сплаве Ti_9VTe_6 обусловлено интенсивным фоннным рассеянием. Проведённый в статье [26] анализ показал, что рассеяние вызвано, прежде всего, различием электронных состояний ионов Tl^{1+} и V^{3+} , а не разницей их масс. Можно предположить, что и другие материалы со случайным расположением атомов могут обладать низкой теплопроводностью.

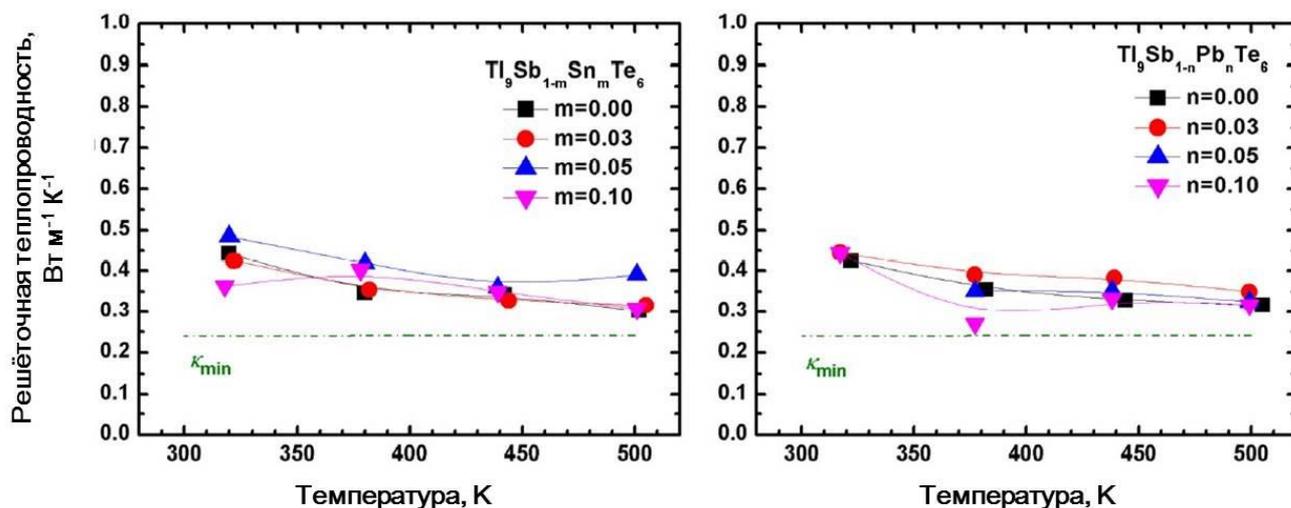


Рисунок 10 – Решёточная теплопроводность систем $Tl_9Sb_{1-m}Pb_mTe_6$ и $Tl_9Sb_{1-n}Pb_nTe_6$ [25]

Кроме того, к значительному снижению теплопроводности могут приводить различные включения и неоднородности материала, а также кристаллические дефекты. На основе этих идей была разработана концепция материала “электронный кристалл - фоннное стекло” (Electron crystal phonon glass, ECPG). Такое вещество должно обладать электрическим транспортом кристалла и фоновными свойствами стекла. Такой материал обладает низкой решёточной теплопроводностью и одновременно с этим высоким фактором мощности [24]. К попыткам создать такой материал можно отнести такие соединения, как клатраты, например $Sr_4Eu_4Ga_{16}Ge_{30}$ с решёточной теплопроводностью $k_L \sim 0,6 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ [28], заполненные скуттерудиты, такие как $La_{0,75}Th_{0,2}Fe_3CoSb_{12}$ [29] и $(R,Ba,Yb)_yCo_4Sb_{12}$ где $R = Sr, La$. Для последнего состава группе учёных под руководством Герды Рогл удалось достичь значений $ZT = 2$ [30].

Поиск новых классов высокоэффективных ТЭ материалов – задача крайне сложная; так как перспективные термоэлектрические соединения обнаруживаются не так часто.

1.3 Наноструктурные термоэлектрические материалы

1.3.1 Общие сведения

В последние несколько десятков лет был достигнут большой прогресс в области создания и исследования свойств наноструктурных термоэлектрических материалов. В основе применения наноразмерных объектов в термоэлектрических материалах лежат два важных явления. Первое 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 наноразмерного термоэлектрика возрастает в сравнении с кристаллическим образцом. Эти особенности обусловлены тем, что в наноразмерном состоянии, ширина запрещенной зоны полупроводника увеличивается, однако, одновременно увеличивается и плотность состояний вблизи уровня Ферми. Второе связано с возникновением большого числа границ раздела, атомных дефектов и других структурных несовершенств, которые эффективно рассеивают фононы, но оказывают малое влияние на транспорт носителей заряда ввиду малого размера источников рассеяния. [31-33].

Наноструктурные материалы представляют значительный интерес для термоэлектрического применения в ближайшем будущем. Это обусловлено тем, что многие хорошо известные термоэлектрические материалы, с разработанной технологией синтеза, оказались очень чувствительны к подобной обработке. Так, термоэлектрическая добротность наноструктурных материалов на основе классических систем на основе Bi_2Te_3 , PbTe , SiGe и др. оказалась выше на 30-40% по сравнению с кристаллическими аналогами (рисунок 11) [33].

Именно наноструктурные термоэлектрические материалы позволили в своё время преодолеть рубеж для термоэлектрической добротности ZT , который не превышал $ZT = 1$ на протяжении более 50 лет. Кроме того, процесс производства наноструктурных материалов является масштабируемым на промышленные мощности. Эти факты привели к значительному росту публикационной активности и росту цитирования в области объёмных наноструктурных термоэлектриков за последнее десятилетие, о чём свидетельствуют данные системы Web of Knowledge (рисунок

12). На момент начала исследовательской деятельности по теме диссертации (начало 2012 года), количество работ в данной области росло экспоненциально.

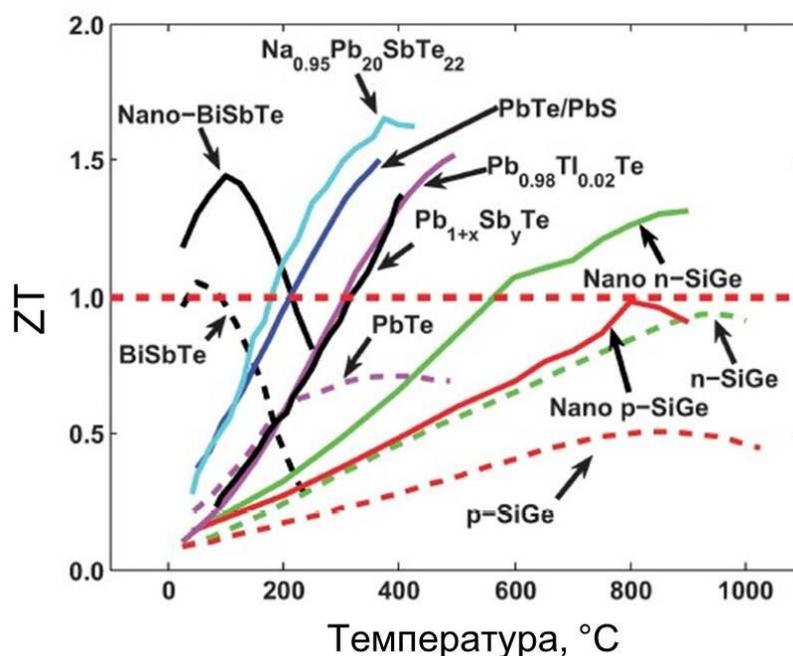


Рисунок 11 – Температурных ход термоэлектрической добротности широко известных наноструктурных термоэлектрических материалов. Пунктирной линией представлены кристаллические аналоги. [14, 33-39].

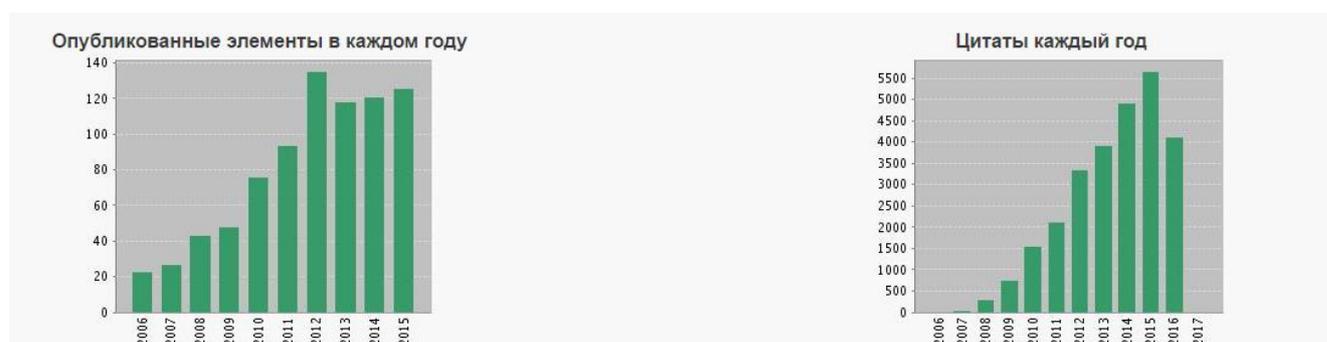


Рисунок 12 – Число публикаций и количество цитирований по запросу “nanostructured bulk thermoelectric” (по данным портала Web of Knowledge на 01.11.2016 г.)

К наноструктурным также часто относят такие материалы, как сверхрешётки, структуры с квантовыми точками, квантовые проволоки и др. [33]. Такие материалы могут обладать очень высокими значениями термоэлектрической добротности

при соблюдении определённых условий. Однако процесс их получения, в частности послойного атомного осаждения или молекулярной эпитаксии делает их производство чрезвычайно трудоёмким и дорогим. Производство таких материалов не может быть масштабировано в ближайшие годы.

1.3.2 Электрический транспорт в наноструктурных материалах

Изменение электрических свойств наноматериалов с уменьшением их размеров в основном обусловлено особенностями поведения электронов проводимости. На свойства последних, в свою очередь, оказывают влияние различные причины: мерность фазы, морфология поверхности, искажение структуры, особенности границ зерен и многое другое.

Под длиной свободного пробега l понимают расстояние, которое проходит электрон между двумя последовательными актами рассеяния. Ее величина обусловлена взаимодействием электронов, движущихся под действием внешнего электрического поля, с ионным остовом решетки. Исходя из экспериментально определенных значений удельной электропроводности, в различных крупнокристаллических материалах l может принимать значения от 4 до 100 Вт/мК.

В материале, размеры которого значительно больше длины свободного пробега электронов, можно пренебречь взаимодействием электронной волны с поверхностью. Однако при соизмеримости длины свободного пробега и размеров структурных составляющих, их границы следует рассматривать как дополнительный источник рассеяния электронов проводимости. Следовательно, можно ожидать изменения электрических свойств в массивных наноматериалах, в тонких пленках и нитевидных кристаллах, толщина или диаметр которых меньше длины свободного пробега электронов.

Величина электропроводности наноматериалов обусловлена рядом конкурирующих факторов. В классической теории выведено следующее соотношение для удельной электропроводности металлов σ :

$$\sigma = \left(\frac{n \times e^2}{m} \right) \times \left(\frac{l}{v} \right), \quad (11)$$

где n — концентрации электронов проводимости;

e — заряд электрона;

m — масса электрона;

v — скорость электрона.

Следовательно, при уменьшении длины свободного пробега электронов должна снижаться электропроводность материала. В наноматериалах нельзя пренебрегать влиянием границ зерен, и, по-видимому, они должны вносить наибольший вклад в изменение проводимости.

Микроскопическое исследование наноструктурных сплавов кремний германия приведено на рисунке 13 [33]. На основе уравнения Больцмана, [40,41] авторами была теоретически рассчитана длина волны электрона в материале, которая составила $\sim 5 - 10$ нм. Она соизмерима со значением размера субзерна в структуре SiGe $\sim 10 - 20$ нм, что в свою очередь на много больше расстояния между примесными включениями в материале ($1 - 2$ нм), и также больше длины свободного пробега электрона ($2 - 5$ нм). Несомненно, потенциальные барьеры, создаваемые таким большим количеством границ должны негативно влиять на электронный транспорт. До сих пор остаётся открытым вопрос, как наиболее эффективно минимизировать эффект электронного рассеяния на границах зёрен.

Суммарно наноразмерные эффекты приводят к увеличению рассеяния электронов и, следовательно, к уменьшению удельной электропроводности наноматериалов по сравнению с крупнокристаллическими веществами. Данный вывод подтвержден многочисленными экспериментальными данными. На рисунке 14 приведена зависимость электропроводности кристаллического и наноструктурных сплавов кремний германия [35].

Для понимания контактных явлений в системе наночастиц, а также их эмиссионных свойств, важна размерная зависимость работы выхода электрона. Работа

выхода – это энергия, которую нужно затратить для удаления электрона из конденсированной среды в то место вакуума, где его кинетическая энергия равна

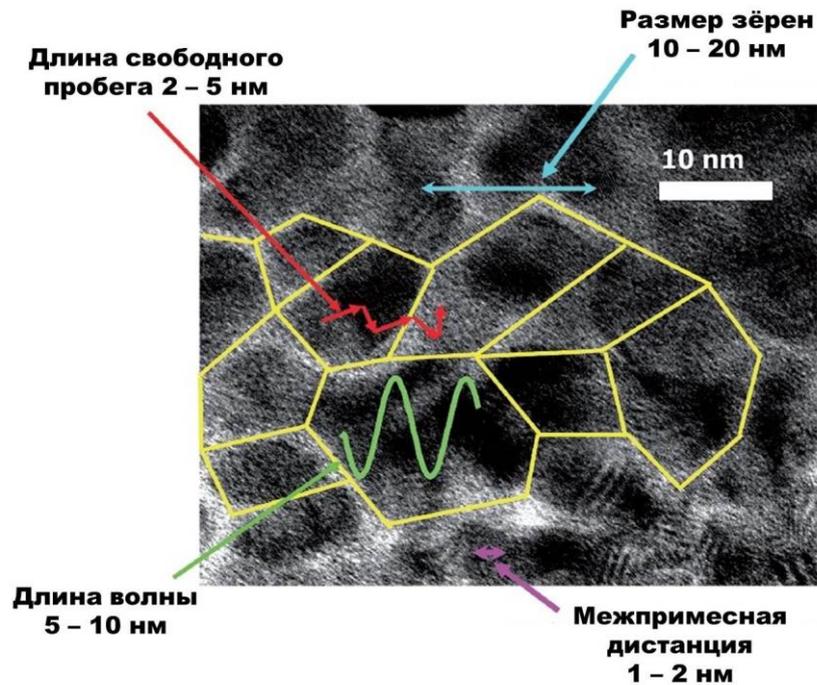


Рисунок 13 – ПЭМ изображение высоколегированного сплава SiGe с обозначением наиболее важных размерных характеристик [33]

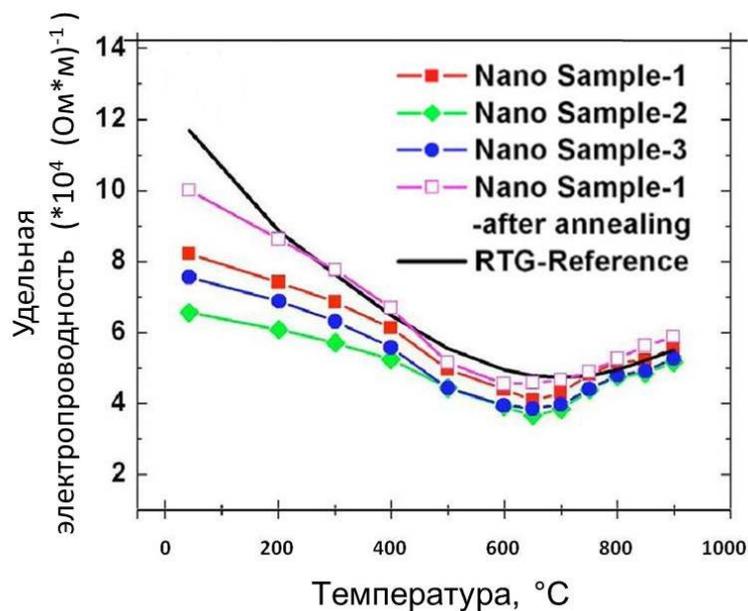


Рисунок 14 – Зависимость удельной электропроводности от температуры в сплавах кремний германия [35].

нулю. Из теории известно, что работа выхода зависит от энергии Ферми E_F и величины потенциального барьера, который необходимо преодолеть электрону, чтобы покинуть среду. В формировании размерной зависимости работы выхода электрона принимает участие ряд конкурирующих факторов, приводящих, как к ее росту, так и к снижению при уменьшении размеров частиц. Расчеты, проведенные согласно различным классическим моделям, показывают, что работа выхода должна возрастать с уменьшением диаметра частиц.

Однако нельзя забывать о том, что даже в самых лучших известных термоэлектрических материалах наблюдается падение удельной электропроводности. В погоне за сохранением высоких электрических транспортных свойств можно ликвидировать положительных эффект наноструктурирования материала с точки зрения увеличения коэффициента термо-ЭДС и уменьшения теплопроводности.

1.3.3 Фононный транспорт в наноструктурном материале

Ввиду больших успехов в последние годы, связанных со значительным снижением решёточной теплопроводности в наноструктурных материалах, кажется, что фононный транспорт в них изучен достаточно хорошо. Однако на самом деле ситуация прямо противоположная. Даже в объёмных кристаллических материалах существуют неопределённости, связанные со значением ключевой характеристики - длиной свободного пробега фонона. Более того, до сих пор не известен точный механизм влияния границ раздела на фононный транспорт, который приводит к снижению решёточной теплопроводности материала. Теоретические предсказания для минимальных значений решёточной теплопроводности также неточны, и демонстрируют заметное расхождение с экспериментом для многих материалов [42]. Понимание физики процессов, описывающих фононный транспорт, необходимо для дальнейшего развития наноструктурных термоэлектрических материалов. Начнём с того что на сегодняшний день считается известным в этой области.

До появления наноструктурных материалов считалось, что предел наименьших значений теплопроводности был достигнут путём создания твёрдых растворов. Эта теория доминировала на протяжении последних 50 лет и только недавно была

опровергнута, когда для существующих твердых растворов были получены аналогичные по составу наноструктуры с более низкой теплопроводностью [35,36]. Так благодаря чему это стало возможно?

Как известно фононы в материале имеют волновой спектр. Фононы с разной длиной волны вносят разный вклад в суммарную теплопроводность материала. В сплавах и твёрдых растворах коротковолновые фононы претерпевают рассеяние на примесных атомах, однако в таком материале транспорт фононов с большей длиной волны затруднён не сильно. Путём введения в материал структурных элементов, соизмеримых с длиной волны фононов, можно добиться дальнейшего снижения решёточной теплопроводности.

1.3.3 Теоретические модели описания фононного транспорта

С целью описания фононных взаимодействий были разработаны теоретические модели. Так модель теплопроводности Джозефа Колавея [43,44], в основе которой лежит модель Дебая с добавлением влияния эффектов возникающих на границах раздела, использовалась для описания теплопроводности наноструктур $\text{In}_{0,53}\text{Ga}_{0,47}\text{As}/\text{ErAs}$ [45] и кремниевых нанопроволок [46]. Однако при подробном изучении этих работ можно заметить, что согласие с экспериментом достигается путём подбора подходящих коэффициентов. При детальном анализе фундаментальных физических основ, заложенных в эту модель можно прийти к выводу, что она не способна точно описывать вышеупомянутые фононные взаимодействия в наноструктурном материале. На рисунках 15 а) и 15 б) представлены интегральные функции распределения решёточной теплопроводности в зависимости от длины волны и длины свободного пробега фононов рассчитанные по модели Колавея и более точным методом молекулярной динамики [47] для кристаллического нелегированного кремния при комнатной температуре.

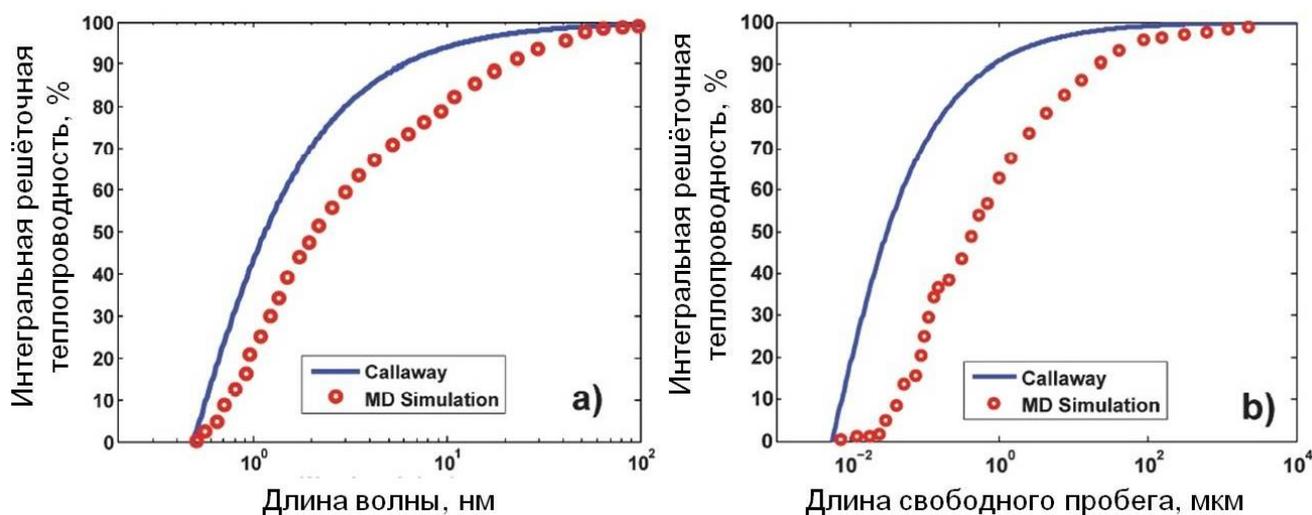


Рисунок 15 – Зависимость интегральной решёточной теплопроводности от а) длины волны фононов и б) длины свободного пробега фононов по модели Колавея и молекулярно динамической симуляции в чистом кремнии при 300К

В целом модель Колавея довольно точно описывает поведение интегральной величины теплопроводности материала, однако, что более важно, точность расчёта отдельных величин, входящих в её состав оставляет желать лучшего. Так, даже для кристаллического кремния модель Колавея демонстрирует значительные отклонения от более точной молекулярно-динамической модели при расчёте длины свободного пробега и длины волны фононов.

Переход от кристаллических к наноструктурным материалам добавляет в расчёты дополнительный уровень сложности, т.к. огромное количество границ раздела с характерными размерами меньше длины свободного пробега фононов создаёт граничные барьеры между областями наноструктуры. Такие барьеры стали называть граничным тепловым сопротивлением. На основе такого допущения были проведены теоретические расчёты теплопроводности материалов [48]. Рассчитать граничное сопротивление удалось при помощи кинетического уравнения Больцмана [49] и методом Монте Карло [50]. Таким образом, на основе этих методов Миник и Чен [51] разработали новый подход к аналитическому расчёту теплопроводности наноструктурных материалов [51].

Однако все существующие модели не могут точно предсказать фундаментальный параметр, отвечающий за проницаемость фононом единичной границы.

Наночастицы в объёме материала имеют множество границ, и учесть влияние каждой является крайне трудной задачей. Используя модели Релеевского рассеяния [52] и теорию акустического рассеяния Ми [53], была предпринята попытка учесть рассеяние на наночастицах. Однако и у этих подходов есть минус, поскольку они не учитывают поверхностную шероховатость и эффект рассеяния внутри частиц. Метод молекулярной динамики, упомянутый выше, хоть и может выступать в качестве инструмента для подобных расчётов, но не может полностью решать задачи фононного рассеяния на наночастицах.

Таким образом, можно резюмировать, что на данный момент существует ряд вопросов, которые необходимо решить, чтобы создать высокоэффективный наноструктурный термоэлектрический материал. В частности, необходимо выяснить, фононы с какой длиной волны являются доминирующими в тепловом переносе в наноструктурах, какое оптимальное распределение размеров структурных составляющих в материале, и какая форма поверхности границ приводит к большему рассеянию.

Несмотря на вышеупомянутые трудности, некоторым коллективам удалось достичь значимых результатов. Так, группе Минго и его коллегам удалось при помощи неравновесной функции Грина провести моделирование фононного транспорта в нанотрубках с дефектами без использования подгоночных параметров [54]. На основе этого подхода были проведены расчёты теплопроводности для ряда наноструктур [55,56]. Группа Кахила моделировала тепловой транспорт для различных фононных спектров при помощи пространственно-временной модели, учитывающей коэффициент отражения теплового излучения [57].

Приведённые выше труды приближают нас к пониманию физических процессов, сопровождающих фононный транспорт в наноструктурном материале. Необходимо проделать ещё много работы, чтобы полностью разобраться в его природе. Можно заключить, что дальнейшее снижение решёточной теплопроводности возможно и представляет собой актуальную задачу для исследователей.

1.4. Твёрдые растворы Si - Ge.

1.4.1 Выбор химического состава сплавов SiGe n-типа

Между кремнием и германием образуется непрерывный ряд твёрдых растворов замещения (рисунок 16).

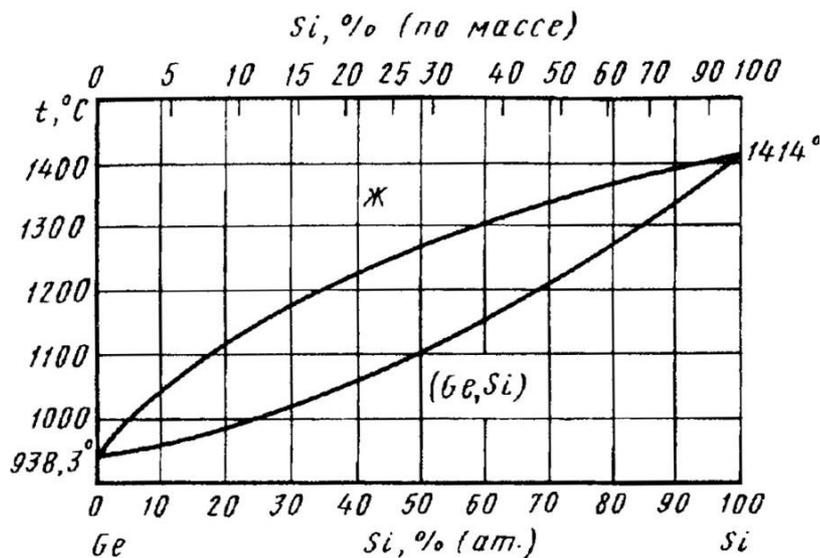


Рисунок 16 – Диаграмма состояния системы германий – кремний

Кремний и германия являются изовалентными соединениями и не создают примесных уровней в запрещённой зоне. Зависимость ширины запрещённой зоны сплавов SiGe не линейна в зависимости от химического состава. На кривой зависимости ширины запрещённой зоны в сплавах SiGe от химического состава имеется перегиб (рисунок 17).

Ширина запрещённой зоны в германии определяется энергетическим зазором между максимумом валентной зоны в точке $k = (000)$ и минимумом зоны проводимости вблизи точки $k = 2\pi/a(100)$ (точки Γ и X на рисунке 18). В кремнии ширина запрещённой зоны определяется зазором между точками $k = (000)$ и $k = \pi/a(111)$ (точки Γ и L на рисунке 18 соответственно) [58,59].

С ростом концентрации кремния в материале меняется положение максимумов в валентной зоне и зоне проводимости. При слабом легировании кремнием ширина запрещённой зоны E_g определяется зазором, расположенным вблизи точки X . В точке перегиба минимумы зон проводимости в точках X

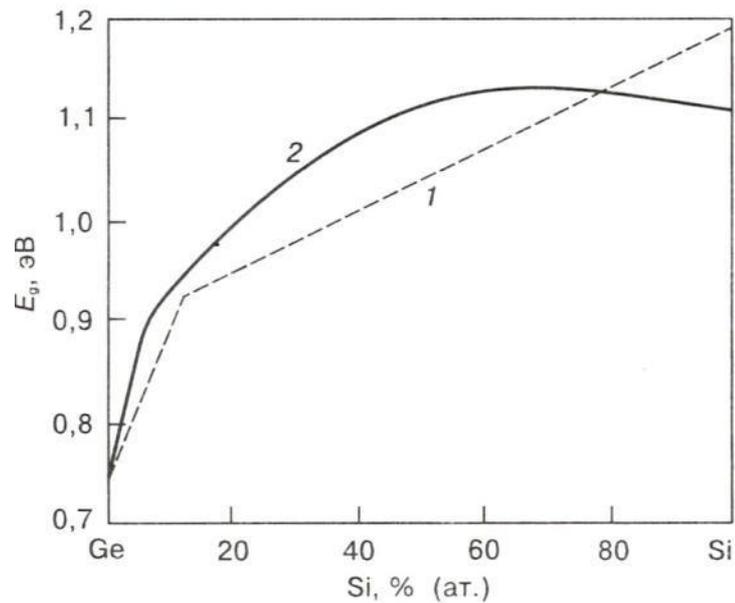


Рисунок 17 – Зависимость ширины запрещённой зоны в сплавах SiGe от химического состава при комнатной температуре, рассчитанная оптическим методом (1), по удельной электропроводности (2)

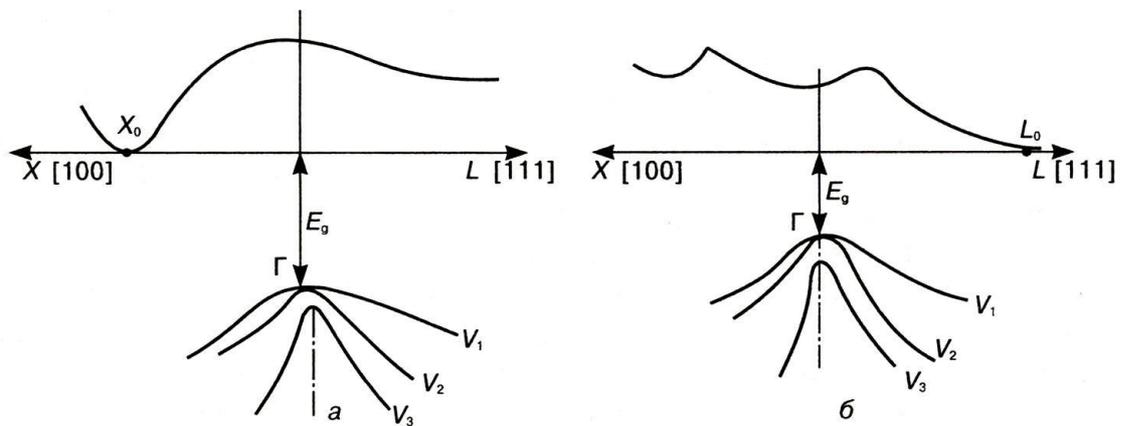


Рисунок 18 – Схема границ энергетических уровней валентных электронов кремния (а) и германия (б)

и L находятся на одинаковом расстоянии от максимума валентной зоны. При дальнейшем уменьшении концентрации германия E_g будет определяться минимумом зоны проводимости вблизи точки L .

Кремний и германий используют в качестве легирующих добавок друг к другу. Они в значительной мере влияют на многие свойства сплавов, при этом, не создавая примесных уровней [60,61]. По всей видимости, это связано с влиянием германия на образование точечных дефектов в кремнии. Так в сплавах кремний

германия значительно снижается решёточная теплопроводность по сравнению с решёточной теплопроводностью чистых компонентов этой системы, что делает их перспективными материалами для термоэлектрического преобразования в области высоких температур.

Выбор состава твёрдого раствора кремний германия в диссертационной работе обусловлен двумя критериями. С одной стороны, как показано на рисунке 19, удельная теплопроводность сплавов кремний германия резко убывает с ростом концентрации германия в кремнии вплоть до 20% (ат.) Далее с ростом концентрации германия до 35% теплопроводность сплава падает незначительно [62]. С другой стороны, стоимость германия, которая составляет на момент написания работы порядка ~ 1200\$ за 1 кг, заставляет идти по пути снижения концентрации германия в материале.

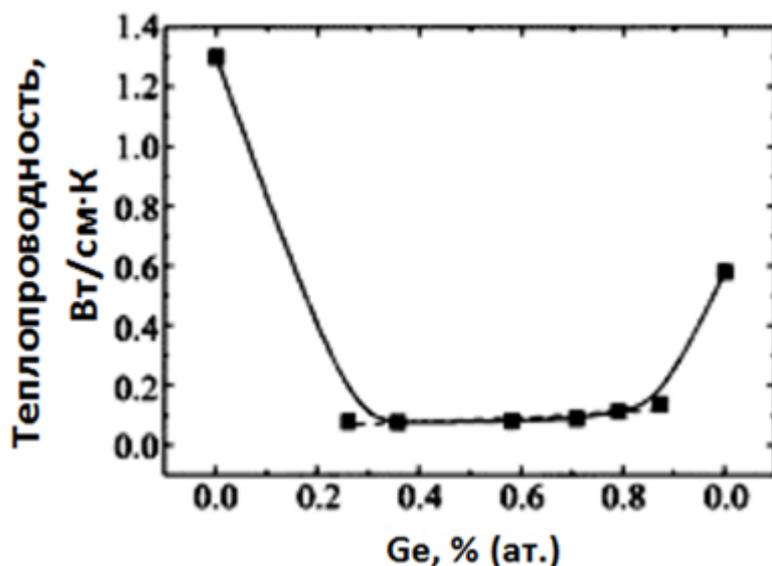


Рисунок 19 – Теплопроводность твёрдых растворов кремний германия в зависимости от концентрации германия, % (ат.)

Таким образом, как рациональный компромисс между ценой и качеством, для исследования в данной работе выбран состав твёрдого раствора с содержанием 20% (ат.) германия, который является классическим в области термоэлектрических преобразователей.

В качестве легирующих примесей в работе используются фосфор и бор для активации проводимости n и p – типа соответственно. Предельная растворимость

этих элементов в чистом кремнии составляет $3.3 \times 10^{20}/\text{см}^3$ для бора и $1.2 \times 10^{21}/\text{см}^3$ для фосфора при температуре 1100°C [63]. Чем выше предельная растворимость, тем, как правило, больше концентрация носителей вводимых данной примесью. Было экспериментально установлено, что наиболее эффективные термоэлектрические материалы на основе кремний германия являются сильнолегированными. Как правило, в литературе, количество вводимой примеси в сплавы SiGe варьируется от 1-2% (ат.) [35,64-65]. При этом электрический транспорт получаемых сплавов оказывается практически идентичным, так как это количество превышает предел растворимости примеси в материале. В диссертационной работе также легирование проходило с избытком фосфора и бора в количестве 2% (ат.) для каждого из элементов. Подобный подход позволяет улучшить воспроизводимость получаемых результатов, особенно в случае многостадийной технологии синтеза наноструктурированных термоэлектриков, так как концентрация носителей остаётся постоянной.

Выбранный состав твёрдого раствора кремний германия *n*-типа проводимости: $\text{Si}_{0,784}\text{Ge}_{0,196}\text{P}_{0,02}$.

1.4.2 Выбор химического состава сплава SiGe *p*-типа

Основной преградой для создания высокоэффективных устройств преобразования тепловой энергии в электрическую на основе сплавов кремний германия является низкая эффективность материалов *p*-типа проводимости. Это вызвано, прежде всего, низкой подвижностью дырок в кремнии. В частном случае, для сплавов кремний германия состава $\text{Si}_{0,8}\text{Ge}_{0,2}$, подвижность дырок составляет $\sim 400 \text{ см}^2/\text{В}$ с, что примерно в 2 раза ниже значений электронной подвижности (рисунок 20).

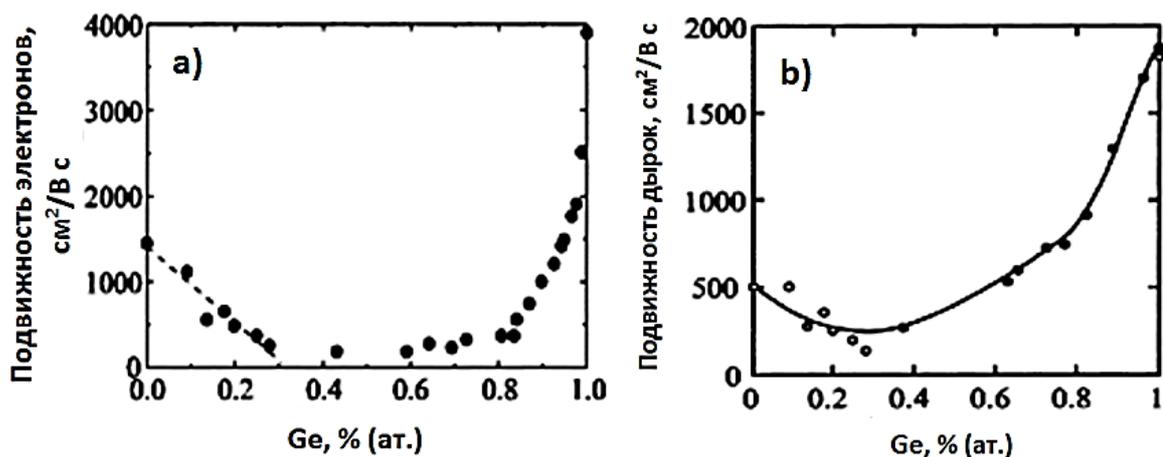


Рисунок 20 – Подвижность электронов а) и дырок б) в сплавах кремний германия

В качестве легирующей добавки для активации проводимости p – типа был выбран бор. Так как он достаточно хорошо растворяется в кремнии, предел растворимости составляет $1.2 \times 10^{21}/\text{cm}^3$ [63]. А также, благодаря его низкой энергии активации акцепторной примеси – 0,045 эВ. Как и в предыдущей главе, было принято решения вводить бор с избытком, с целью достижения высокой концентрации носителей заряда.

Выбранный состав твёрдого раствора кремний германия p -типа проводимости: $\text{Si}_{0,784}\text{Ge}_{0,196}\text{B}_{0,02}$.

1.4.3 Легирование сплавов SiGe силицидами переходных металлов

Было теоретически предсказано значительное увеличение эффективности термоэлектрического преобразования путём введения в матрицу SiGe силицидов переходных металлов [66]. Ряд композиционных материалов на основе матрицы кремний германия и наполнителя в виде силицидов переходных металлов были выделены, как перспективные для исследования термоэлектрических свойств. Однако только для некоторых систем из этого списка были проведены экспериментальные исследования свойств. В частности, были получены композиты на основе SiGe с добавлением 1-10% CrSi_2 , MoSi_2 и WSi_2 [67-71]. Далек не все силициды переходных металлов обладают полупроводниковыми свойствами. На данный момент известно девять стабильных полупроводниковых силицидов

переходных металлов с шириной запрещённой зоны от 0,12 до 2,3 эВ , это CrSi_2 , $\text{MnSi}_{1.73}$, $\beta\text{-FeSi}_2$, Ru_2Si_3 , $\text{ReSi}_{1.75}$, OsSi , Os_2Si_3 , OsSi_2 , and Ir_3Si_5 [72-75]. В данной главе описываются процесс синтеза и термоэлектрические свойства многофазного наноструктурированного сплава кремний германия с добавлением 10% $\beta\text{-FeSi}_2$. Одной из особенностей орторомбической фазы $\beta\text{-FeSi}_2$ является то, что она переходит в металлическую тетрагональную модификацию при температуре выше 900 °С. Фактор мощности $\beta\text{-FeSi}_2$ выше, чем у сплавов SiGe , что должно положительно отразиться на электрофизических свойствах получаемого композита. Чистый $\beta\text{-FeSi}_2$ является полупроводником р-типа в области высоких температур, которая является рабочей для сплавов кремний германия. В связи с этим был использован подход активации проводимости р – типа в $\beta\text{-FeSi}_2$, путём замещения железа на кобальт, описанный в работе [76].

1.5 Компьютерное моделирование процесса спекания

В последние годы, проводилось компьютерное моделирование следующих процессов, происходящих во время спекания материала: изучалось движения и взаимодействия частиц материала, уплотнение образца, роста зерна и формирования структуры под воздействием тех или иных параметров спекания. Например, в работе [77] рассмотрено влияние масштаба исследуемой установки на рост зерна, пористость и эффективность материала. В работах [78-80] произведено исследование эквивалентных напряжений, возникающих вследствие термического расширения пресс-формы в процессе искрового плазменного спекания (ИПС). В работе [81] рассмотрено влияние различных температурных режимов спекания на структуру материала и размер зерна. Большое число публикаций посвящено исследованию тепловых и электрофизических свойств спекаемого материала, а также используемой оснастки в процессе ИПС [82-94]. Возможность контроля распределение температуры во время спекания является важным технологическим аспектом, процесса спекания материала. Возможность предсказать локальные температурные перегревы, оценить возникающие в объёме спекаемого материала градиенты температур крайне важна для получения качественного материала.

Компьютерное моделирование в рамках диссертационной работы направлено на изучение характера распределения тепловых и электрических полей, а также на выявление возможности управления температурными полями за счет изменения геометрических параметров оснастки, условий теплообмена и контактных сопротивлений.

1.6 Постановка задачи исследования

По результатам проведенного анализа литературных данных была установлена перспективность исследования наноструктурных материалов на основе сплавов кремний германия n и p – типа. Достижение необходимого комплекса функциональных свойств наноструктурных термоэлектрических материалов возможно за счёт разработки технологии их синтеза путём механической активации и последующей консолидации методами горячего прессования и искрового плазменного спекания. Для реализации вышеупомянутой технологии были сформулированы следующие задачи:

- изучить влияние механоактивации на структуру и свойства сплавов кремний германия.
- провести математическое моделирование процесса искрового плазменного спекания методом конечных элементов.
- исследовать процесс консолидации порошков в объёмный наноструктурный материал методами искрового плазменного спекания и горячего прессования. Установить оптимальные параметры синтеза.
- измерить температурные зависимости термоэлектрических свойств, синтезированных наноструктурных сплавов кремний германия n и p – типа проводимости.
- определить влияние легирования наноструктур SiGe n-типа силицидами переходных металлов на термоэлектрические свойства материала.
- изучить стабильность материала в области высоких температур.

ГЛАВА II. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Исходные компоненты

В качестве исходных материалов использовались монокристаллы кремния и германия, выращенные методом Чохральского, а также особо чистые порошки фосфора и бора. Для сплавов SiGe n-типа в качестве легирующего компонента использовалась β модификация дисилицида железа, производимая компанией Alfa Aesar.

Монокристаллы Si и Ge были измельчены до необходимых паспортных значений загрузки в планетарную мельницу Fritsch 5. Параметры исходных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Исходные материалы, используемые в работе

Название материала	Чистота, %	Дисперсность, мкм
Кремний (Si)	99,999	≤ 200
Германий (Ge)	99,999	≤ 200
Фосфор (P)	99,9	≤ 100
Бор (B)	99,9	≤ 100
Дисилицид железа (β -FeSi ₂)	99,99	≤ 50

2.2. Механическое сплавление в планетарных мельницах

2.2.1 Планетарная мельница АГО-2У

Схема планетарной мельницы АГО-2У, предназначенной для измельчения и механической активации веществ, приведена на рисунке 21.

Реактор-контейнер в виде цилиндра, заполненный обрабатываемым материалом и шарами, устанавливается вертикально. Двигатель приводит в круговое движение водило, и закрепленные на нем обоймы увлекают в круговое движение реакторы. Скорость вращения водила, может меняться в пределах от 685 (I скорость) до 1200 об/мин (III скорость). Под действием центробежных сил реакторы прижимаются к направляющим и за счет

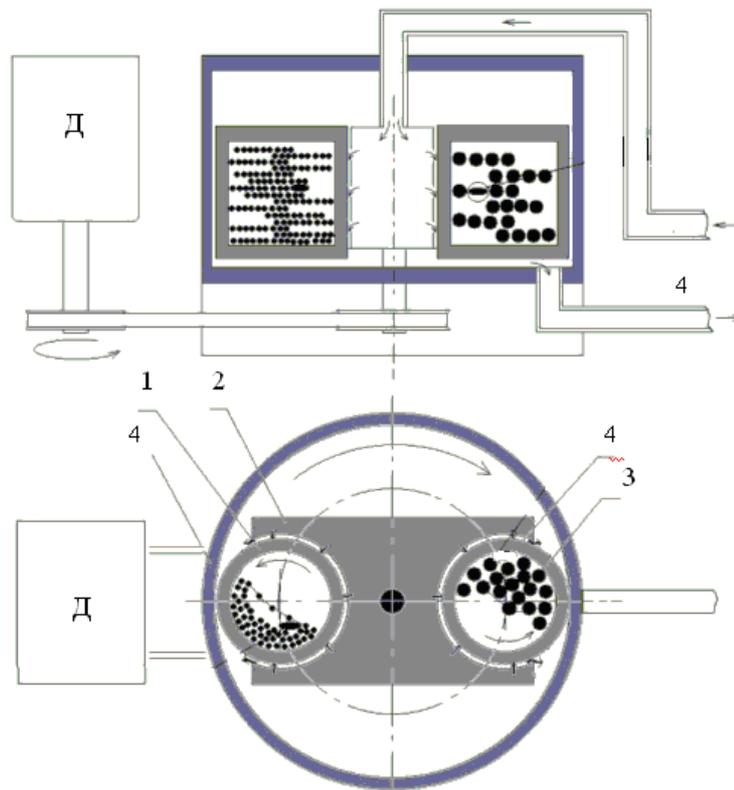


Рисунок 21 – Схема планетарного шарового механоактиватора АГО-2Уб, где 1-реактор; 2 водило; 3-мельющие тела (шары); 4 - система водяного охлаждения

фрикционного скрепления с их поверхностью начинают вращаться относительно своей оси. Конструкцией механоактиватора предусмотрено водяное охлаждение поверхности реакторов. Попадание воды в реактор исключает помещенная между крышкой и реактором эластичная прокладка. Водяное охлаждение способствует понижению температуры в реакторе, а также продлевает срок службы самих реакторов. Отношение массы шаров к массе обрабатываемого материала бралось равным 1:10. Перед запуском механоактиватора реакторы уравнивались с точностью ± 1 г. Параметры механоактиватора АГО-2У приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Технические характеристики мельницы-активатора АГО-2У

Наименование параметра	Значение параметра
------------------------	--------------------

Режим работы	Дискретный
Максимальный исходный размер частиц материала, мм	3
Размер частиц на выходе, мкм	0,1 – 1
Количество и объем барабанов, мл	2x160
материал реактора и мелющих тел	сталь ШХ-15
диаметр шаров	4.8, 7.8, 8.8 мм
Частота вращения барабанов в переносном движении	685/840/1200 об/мин

2.2.2 Планетарная мельница Fritsch Pulverisette 5

Мельница предназначена для порционного быстрого измельчения до коллоидного состояния твердых и мягких материалов, как сухих, так и суспензий (рисунок 22).



Рисунок 22 – Планетарная мельница Fritsch Pulverisette 5

В лабораторной планетарной мельнице перемалываемая проба измельчается преимущественно вследствие высокоэнергетического удара мелющих шаров и от-

части трением между шарами и стенкой размольного стакана. Заполненные измельчаемым материалом и мелющими шарами размольные стаканы вращаются вокруг своих собственных осей на опорном диске, который вращается в противоположном направлении. На содержимое размольных стаканов действуют центробежные силы, возникающие в результате вращения размольных стаканов и опорного диска. Благодаря результирующей от вращения размольного стакана силе достигается измельчение воздействием трения перекатывающихся на внутренней стенке размольного стакана шаров. В определённой точке более высокая центробежная сила планетарного опорного диска приводит к отрыву измельчаемого материала и шаров от внутренней стенки размольного стакана. Мелющие шары с большой скоростью свободно движутся через размольный стакан и разрушают измельчаемый материал на противоположной стенке — измельчение ударом. Значения наиболее важных параметров работы мельницы приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Основные технические характеристик мельницы Fritsch Pulverisette 5

Наименование параметра	Значение параметра
Производительность:	до 450 мл
Макс. начальная крупность (в зависимости от материала):	10 мм
Степень измельчения:	<1 мкм
Процесс измельчения:	сухая среда/жидкая среда
Число оборотов планетарного диска:	50 - 400 об/мин
Диаметр мелющих шаров:	0.5-40 мм
Объем размольного стакана:	80, 250, 500 мл

2.3 Консолидация порошков

Консолидация материалов проводилась на установках искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering – Labox 650, SinterLand, Япония), комплексе для физического моделирования (Gleeble 3800) и установке горячего прессования (Direct Hot Pressing - DSP-515 SA, Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия). Основная часть образцов была синтезирована методом искрового плазменного спекания, в связи с этим для оптимизации параметров спекания было решено провести математическое моделирование этого процесса методом конечных элементов (подробнее в Главе 3). На установке Gleeble 3800 были приготовлены 2 серии образцов кремний германия n-типа. Благодаря широкому набору фиксируемых в ходе процесса параметров, удалось быстро определить ряд особенностей синтеза сплавов кремний германия. Установка горячего прессования использовалась для масштабирования полученных результатов.

2.3.1 Метод искрового плазменного спекания

Установка ИПС представлена на рисунке 23. Метод искрового плазменного спекания является одним из способов консолидации порошка в присутствии электрического поля, в котором применяются низковольтные источники импульсов тока.

Схематическое представление установки ИПС показано на рисунке 24. Для проведения ИПС порошок помещали в цилиндрическую графитовую пресс форму (внутренний диаметр 12,7 мм, внешний диаметр 25 мм, высота 30 мм). Для ряда образцов между образцом и пресс формой использовалась графитовая бумага толщиной 0,2 мм. Давление прессования варьировалось от 50 до 65 МПа. Через образец и прессформу импульсами пропусклся постоянный ток. (200–1000 А). Скорость нагрева варьировалась в пределах 20–200 °С/мин

Температура спекания задавалась в интервале от 1000 до 1200 °С. При проведении ИПС фиксировались следующие экспериментальные параметры: температура, давление прессования, ток, напряжение, смещение нижнего электрода и его скорость смещения, значения вакуума в рабочей камере. Оснащение прибора поз-

воляет измерять температуру с помощью термопары и пирометра. Термопара используется при низкой температуре (800 °С и ниже). Инфракрасный пирометр используется при высокой температуре (от 800 °С и выше). В данной работе использовался только радиационный пирометр.



Рисунок 23 – установка искрового плазменного спекания Spark Plasma Sintering
Labox 650

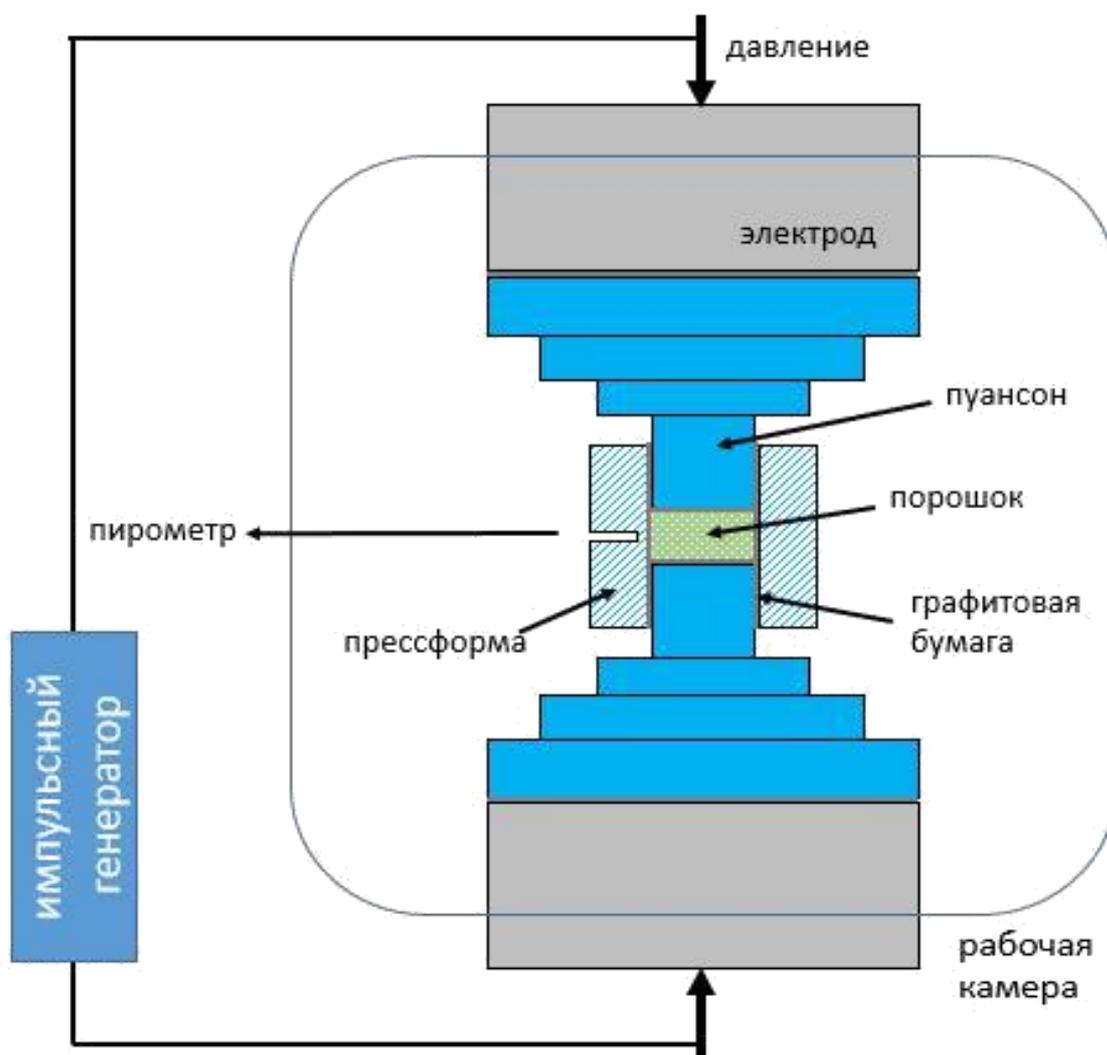


Рисунок 24 – Схема установки искрового плазменного спекания

Пирометр направляли на специальное отверстие в матрице (диаметр 2 мм, глубина 5 мм), которое позволяло фиксировать температуру спекания как можно ближе к образцу. Наиболее важные параметры установки искрового плазменного спекания представлены в таблице 4

Таблица 4 – Основные характеристики установки искрового плазменного спекания

Наименование параметра	Значение параметра
Давление прессования	до 60 кН
Температура спекания	до 2400 °С
Скорость нагрева	до 1000 °С/мин
Диаметр образца	до 50 мм

Регулирование широтно-импульсной модуляцией (PWM)	Длительность импульса: 1...999 мс Длительность паузы: 1...99 мс
Напряжение	0–8 В
Ток	0–5000А
Вакуум	до 6 Па

2.3.2 Комплекс физического моделирования Gleeble 3800

Комплекс Gleeble 3800 (рисунок 25) позволяет при минимальных затратах времени и материальных ресурсов получить информацию о поведении металла и изменении его механических свойств в процессе прокатки,ковки,экструзии,литья,спекания порошков и др., что важно при разработке новых или корректировки уже существующих технологий.

Основные характеристики комплекса приведены в таблице 5

2.4 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ порошков и консолидированных образцов сплавов SiGe проводился на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 со сцинтилляционным счетчиком и автоматической записью рефлексов отражения и их отражения.



Рисунок 25 – Комплекс физического моделирования Gleeble 3800

Таблица 5 – Основные характеристики комплекса физического моделирования Gleeble 3800

Наименование параметра	Значение параметра
Скорость нагрева	$> 10\,000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$;
Скорость охлаждения	$> 1000\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{с}$;
Усилие сжатия	до 200 кН;
Усилие растяжения	до 100 кН;
Максимальная температура нагрева	до $1750\text{ }^{\circ}\text{C}$
Точность поддержания температуры образца в рабочей зоне;	не хуже $1\text{ }^{\circ}\text{C}$
Скорость считывания данных с датчиков силы, деформации, температуры	до 50 кГц

Съемку проводили на K_{α} излучении кобальта с применением графитового монохроматора для ослабления β – излучения этой серии. Дифрактограммы регистрировались в дискретном режиме с отметкой углового интервала через 0,1 градус. Точность отсчета углов $\pm 0,005^{\circ}$. Схема дифрактометра представлена на рисунке 26.

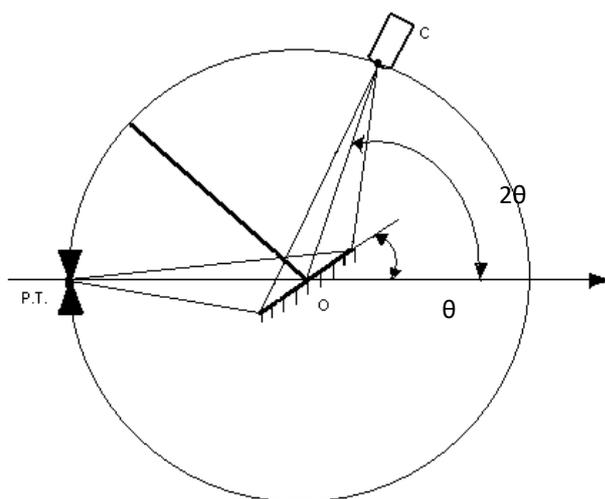


Рисунок 26 – Геометрическая схема дифрактометра с фокусировкой по Бреггу – Brentано

Метод РФА основан на дифракции рентгеновских лучей, проходящих сквозь кристаллические вещества. Каждое кристаллическое вещество характеризуется своей решеткой, определенным химическим составом и определенным распределением атомов по элементарной ячейке решетки. Геометрия решетки определяет собой набор межплоскостных расстояний, а индивидуальность и распределение атомов – интенсивность дифрагированных лучей.

Фазовый анализ материалов проводили с помощью рентгеновской программы «PHAN» разработанной на кафедре рентгенографии НИТУ «МИСиС». Фазовый анализ проводили при известном химическом составе образца. Рентгеновский количественный фазовый анализ основан на определении интенсивности рефлексов исследуемых фаз и сравнении интенсивности линий определяемых фаз между собой.

Размер кристаллита и степень деформации решётки могут быть определены при построении дифрактограмм. Рентгеновские дифракционные пики уширяются

в следующих случаях: инструментальная погрешность, малый размер частиц, внутренние напряжения в материале. Вклад каждого из этих эффектов в общее уширение разделить при использовании стандартных методов. Наиболее часто размер кристаллита определяют путём измерения ширины Бреговского пика на половине максимума интенсивности по формуле Шеррера [95,96]:

$$d = 0,9 \times \lambda / B \times \cos \theta \quad (12)$$

где d – размер кристаллита,

λ – длина волны рентгеновского излучения,

B – ширина пика на половине высоты,

θ – Бреговский угол.

Этот метод даёт правильное значение только в том случае, если правильно учтено инструментальное и деформационное уширения.

Уширение рентгеновских пиков при уменьшении размера структурных составляющих обратно пропорционально $\cos \theta$ и при увеличении деформации решётки прямо пропорционально $\tan \theta$. Суммируя эти два вклада в уширение пика за вычетом инструментального увеличения, получаем:

$$B = 0,9 \times \lambda / d \times \cos \theta + \eta \times \tan \theta, \quad (13)$$

$$B \times \cos \theta = 0,9 \times \lambda / d + \eta \times \sin \theta, \quad (14)$$

Затем строят график $B \times \cos \theta - \sin \theta$ и из него определяют размер кристаллита (d) и степень деформации (η).

2.5 Просвечивающая электронная микроскопия

В работе использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM 1400 (рисунок 27), который имеет разрешение по точкам 3.8 \AA и по линиям 2 \AA , максимальное ускоряющее напряжение 120 кВ и прямое увеличение до $1,2 \text{ млн. раз}$. В

качестве источника электронов используется катод из вольфрама (W) или гексаборида лантана (LaB6). Минимальный диаметр электронного пучка составляет 50 нм, что позволяет в микролучевом режиме получить дифракционную картину с области примерно такого же диаметра. Гониометрический столик позволяет наклонять образец по оси X $\pm 25^\circ$



Рисунок 27 – Просвечивающий электронный микроскоп JEM 1400

2.6 Сканирующая электронная микроскопия. Энергодисперсионная спектроскопия

Микроструктура порошков и объёмных материалов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV (рисунок 28). Микроскоп укомплектован энергодисперсионной приставкой-микроанализатором INCA SDD

X-MAX производства Oxford Instruments и программным обеспечением INCA Energy для проведения микроанализа, построения профилей состава, карт распределения элементов.



Рисунок 28 – Просвечивающий электронный микроскоп JEM 1400

Особенности JSM-6610LV:

- Возможность изучения объектов в различных типах сигналов (отраженные, вторичные электроны) с увеличением от $\times 5$ до $\times 100\,000$ и пространственным разрешением до 3 нм ;
- Работа при ускоряющих напряжениях от 0,3кВ до 30 кВ;
- Анализ непроводящих объектов в режиме низкого вакуума;

2.7 Метод лазерной вспышки. Измерение теплопроводности материала

Метод вспышки относится к нестационарным методам определения теплопроводности материалов. Преимуществами данного метода по сравнению с прямым методом измерения теплопроводности являются простые формы и малые размеры образцов, широкий температурный интервал измерений, высокая точность и высокая воспроизводимость результатов.

Образец в форме шайбы помещается в держатель, который с помощью подъемной системы располагается в печи. После установления заданной температуры измерения на фронтальную сторону образца подается импульс ксеноновой лампы. После поглощения энергии образцом в нем происходит стабилизация температуры. При этом с помощью ИК-детектора регистрируется относительное изменение температуры на обратной стороне образца. Математический анализ этого изменения температуры со временем позволяет определить температуропроводность a . При адиабатических условиях получают:

$$a = 0,1388 \cdot l^2 / t_{0,5} \quad (15)$$

где l – толщина образца, мм,

$t_{0,5}$ – время достижения 50 % значения от максимальной температуры, с.

Преимущество метода состоит в том, что обычно не простое измерение термических параметров, таких как абсолютная разность температур ΔT_{abs} и потоков тепла, заменяются на гораздо более точные измерения времени относительного повышения температуры.

Температуропроводность образцов Si-Ge определяли методом лазерной вспышки на приборе «LFA 457» фирмы «NETZSCH» (рисунок 29) и LFA 447 Nano-Flash (Германия). Измерения проводили в атмосфере аргона при скорости продувки 40 мл/мин. Температурная программа представляла собой динамические участки нагрева со скоростью 10 °С/мин и изотермические участки (при температурах ~25,150,300, 400, 500, 600, 700, 800, 900,1000 °С), на которых проводилось по 5-6 вспышек-измерений. Ширина импульса лазерного излучения составляла 0,5 мсек. Режим измерений имел следующие параметры:

- напряжение лазера – 2210 В;
- коэффициент пропускания фильтра – 100%;
- порог температурной стабильности – 0,10 К/30 с;
- порог температурного отклонения – 1 °С.

Для расчета температуропроводности использовалась модель «Care-Lehmann + коррекция импульса», учитывающая фронтальные и радиальные потери тепла.

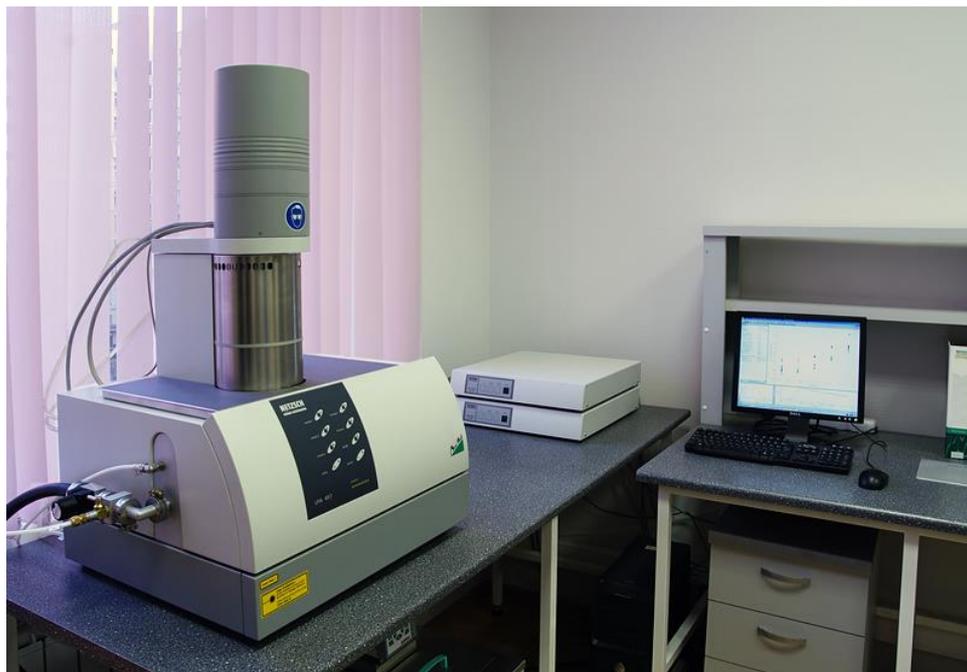


Рисунок 29 – Анализатор температуропроводности NETZSCH LFA 457
MicroFlash

Таблица 6 – Технические характеристики LFA 457 MicroFlash

Наименование параметра	Значение параметра
Диапазон температур:	от комнатной температуры до 1100°C
Энергия импульса лазера:	до 18 Дж/импульс
Диапазон измеряемых величин температуропроводности:	0,01 – 1000 мм ² /с
Диапазон измеряемых величин теплопроводности:	0,1 – 2000 Вт/(мК)
Размеры круглых образцов:	Ø12,7 мм, толщина 0,1 – 6 мм или
Размеры квадратных образцов:	10x10 мм, толщина 0,1 – 6 мм
Газовая среда:	статическая и динамическая газовая

Измерения образцов, установленных в кассетный держатель, проводили одновременно. Технические характеристики прибора LFA 457 MicroFlash приведены в таблице 6.

Анализатор температуропроводности LFA 447 NanoFlash отличается от вышеупомянутой модели, прежде всего диапазоном рабочих температур, который ограничен 300 °С. Этот прибор использовался для экспресс-анализа образцов при низких температурах.

2.8 Четырёхзондовый метод. Измерение удельного сопротивления и коэффициента термо-ЭДС

В работе использовалась установка российского производства компании ООО «КРИОТЭЛ» (рисунок 30) специально разработанная для исследования высокотемпературных термоэлектриков в НОЦ Энергоэффективности НИТУ «МИСиС». Установка позволяет производить измерения удельного сопротивления и коэффициента термо-ЭДС в области высоких температур, вплоть до 1000°С. В настоящей установке реализованы четырехзондовая методика измерения удельного сопротивления на постоянном токе в режиме с коммутацией тока через образец, и дифференциальная методика измерения коэффициента термо-ЭДС [97,98].

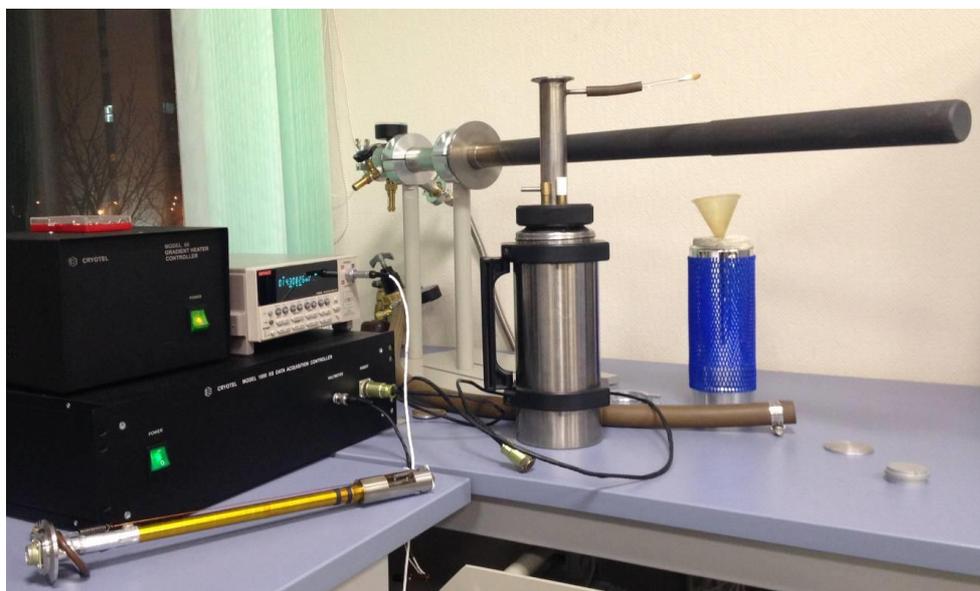


Рисунок 30 – Установка для измерения удельного сопротивления и коэффициента термо-ЭДС фирмы ООО «КРИОТЭЛ»

Установка включает в себя измерительную вставку, азотный криостат с ампулой, набор электронных приборов, обеспечивающих регистрацию сигналов и

управление экспериментом, компьютер. Принципиальная блок-схема установки представлена на рисунке 31.

Технические характеристики прибора приведены в таблице 7.

Полный цикл измерений включает в себя три стадии, на первой из которых реализуется процедура расчета абсолютного коэффициента термо-ЭДС (U_{40} и U_{50} в отсутствие тока через образец: $I=0$). Значения абсолютного коэффициента термо-ЭДС исследуемого материала для текущей температуры определяются по формулам:

$$S_1 = -U_{40}/(T_{S30}-T_{S10}) + S_{Cu}(T_1), S_2 = -U_{50}/(T_{S20}-T_{S10}) + S_{Cu}(T_2), \quad (16)$$

где T_{S10} , T_{S20} , T_{S30} – измеренные температуры спаев термопар s_1 , s_2 , s_3 соответственно в отсутствие тока через образец $I=0$;

$S_{Cu}(T)$ – абсолютная термо-ЭДС меди при температуре T .

Соответствующие значения температур (в градусах Кельвина) рассчитываются как средние измеренных температур по следующим формулам:

$$T_1 = (T_{S30} + T_{S10})/2, T_2 = (T_{S20} + T_{S10})/2. \quad (17)$$

На двух последующих стадиях реализуется алгоритм расчета удельного сопротивления, включающий измерения напряжений U_{51} , U_{52} для противоположных направлений тока через образец: $I_1=+I$, $I_2=-I$ соответственно, величина которого контролируется дополнительным измерительным каналом. Значения удельного сопротивления в Ом*см рассчитываются по формуле:

$$\rho = (U_{51} - U_{52}) / (I_1 - I_2) * S * 0.1/l, \quad (18)$$

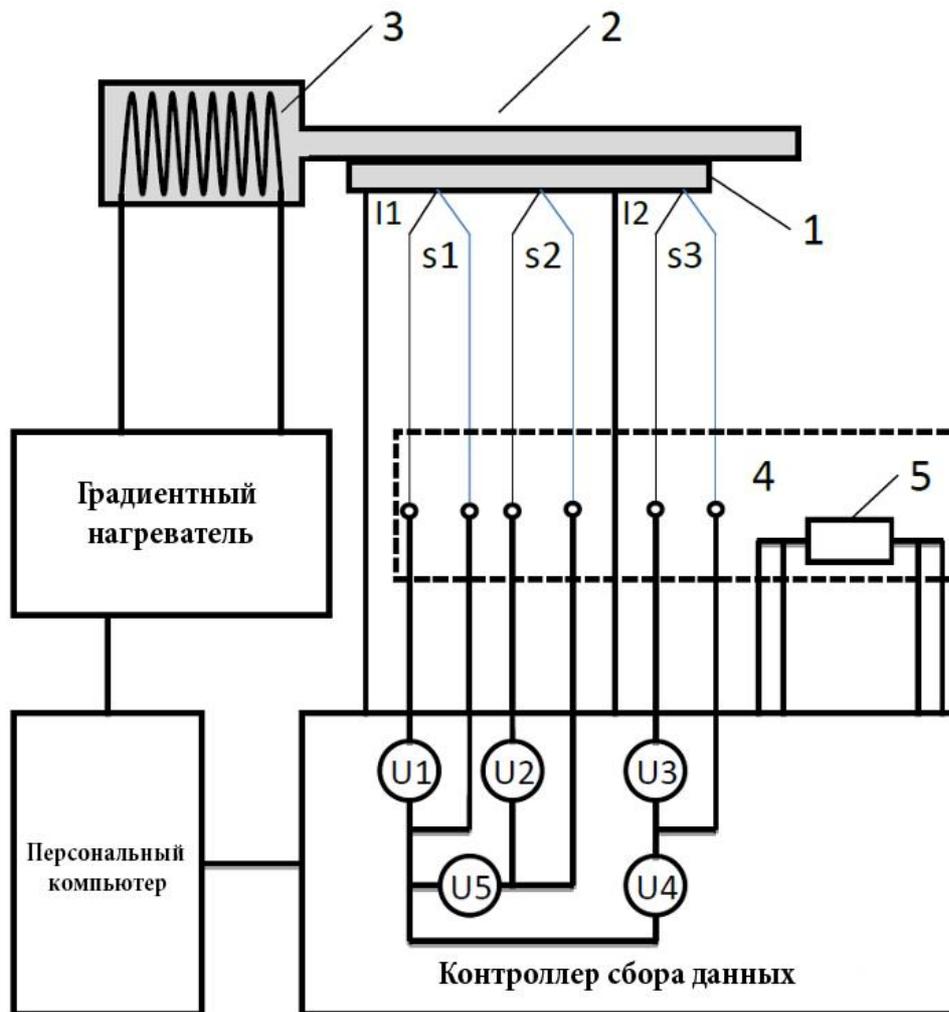


Рисунок 31 – Блок-схема установки:

1 – образец, 2 – измерительная ячейка, 3 – градиентный нагреватель, 4 – блок «холодных» спаев термопар, 5 – платиновый термометр сопротивления, s1-s3 – термопары, I1-I2 – токовые контакты, РС – персональный компьютер, U_{1-3} – измерительные каналы для расчета температуры спаев, $U_{4,5}$ – измерительные каналы для расчета термо-ЭДС и электросопротивления

Таблица 7 – Технические характеристики установки для измерения удельного сопротивления и коэффициента термо-ЭДС фирмы ООО «КРИОТЭЛ».

Наименование параметра	Значение параметра
Диапазон температур:	20 – 1000°C
Градиент температур на образце	1-5 %
Длина образца	4 – 20 мм (4 мм только измерения коэффициента термо-ЭДС)
Толщина образца	0,1 – 2 мм
Диапазон измеряемых сопротивлений образца	0-200 kΩ
Точность измерения коэффициента термо-ЭДС	канал 1 (9 мм) ±(0.5μВ/К +4%) канал 2 (3 мм) ±(0.5μВ/К +10%)
Точность измерения удельного сопротивления	15 %

где S – размер поперечного сечения образца в мм² (задаются в диалоговом окне конфигурации программы), а $l = 3$ мм – расстояние между потенциальными контактами, ток I_1 I_2 через образец в А. Соответствующее значение температуры образца (в градусах Кельвина) рассчитывается как среднее по формуле:

$$T_p = (T_{s_{21}} + T_{s_{11}} + T_{s_{22}} + T_{s_{12}}) / 4, \quad (19)$$

где $T_{s_{11}}$, $T_{s_{21}}$ – измеренные температуры спаев термопар s_1 , s_2 соответственно при токе $I_1 = +I$ через образец, а $T_{s_{12}}$, $T_{s_{22}}$ – измеренные температуры спаев термопар s_1 , s_2 соответственно при токе $I_2 = -I$ через образец.

После окончания измерений данные записываются в файл, после чего программа переходит к новому циклу измерений

2.9 Измерение гальваномагнитных свойств

В данной работе проводилось определение концентрации носителей и их подвижности в многофазных нанструктурных сплавах на основе кремний германия.

Исследование гальваномагнитных эффектов является универсальным инструментом исследования фундаментальных свойств материалов. Они дают возможность анализировать кинетические процессы, протекающие в различных средах. Важную роль в исследовании параметров электронного транспорта среди гальваномагнитных эффектов (эффектов, связанных с влиянием магнитного поля на транспорт носителей тока в проводниках) занимает эффект Холла [99].

Наличие магнитного поля, направленного перпендикулярно протекающему в образце току, приводит к возникновению внутри образца компоненты электрического поля, ортогональной направлению тока и магнитного поля, т.е. к возникновению эффекта Холла (рисунок 32).

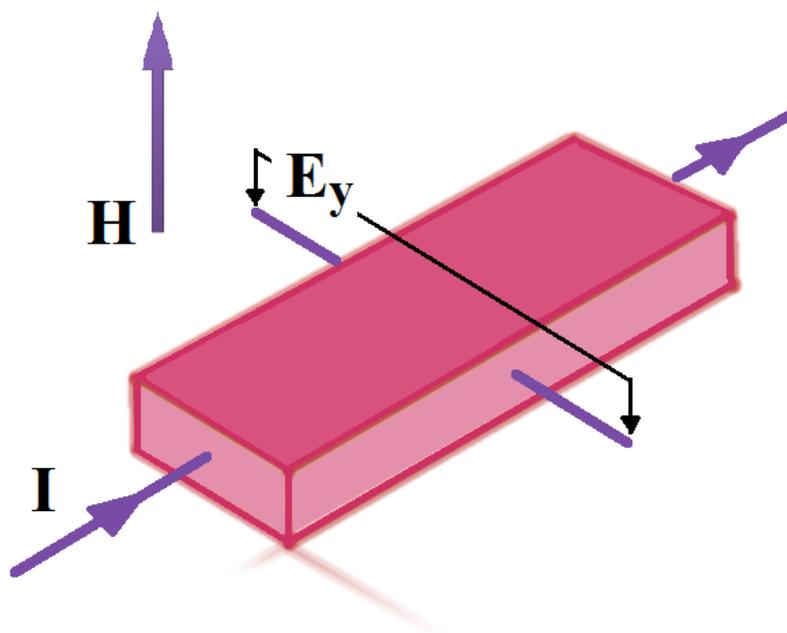


Рисунок 32 – Схематическое изображение образца, помещенного во внешнее магнитное поле

Физический смысл данного эффекта состоит в том, что действие силы Лоренца приводит к перемещению носителей тока вдоль направления действия силы, т.е. в направлении, перпендикулярном протеканию тока. Впоследствии, данный эффект в неферромагнитных материалах и полупроводниках был назван нормальным эффектом Холла.

От типа носителей тока в материале зависит направление электрического поля E_y , препятствующего движению носителей вдоль направления вектора силы Лоренца. Следовательно, от типа носителей заряда будет зависеть знак возникающей ЭДС Холла [100]. Таким образом, можно рассчитать концентрацию носителей зарядов в материале, а также их подвижность.

Определение коэффициента Холла R_0 позволяет вычислить концентрацию носителей тока:

$$n = 1 / (q \cdot R_0) \quad (20)$$

где q – электрический заряд, Кл.

Величина электропроводности материала связана с концентрацией носителей тока n через величину дрейфовой подвижности электронов μ (дрейфовой скорости, приобретаемой электроном в поле единичной напряженности) следующим образом:

$$\sigma = q \cdot n \cdot \mu_H \quad (21)$$

где σ – электропроводность, См.

Можно выразить подвижность носителей тока (холловскую подвижность) через коэффициент Холла:

$$\mu_H = R_0 \cdot \sigma = R_0 / \rho \quad (22)$$

Нормальный коэффициент Холла R_0 ($\text{см}^3 \cdot \text{Кл}^{-1}$) можно найти, зная удельное сопротивление Холла r_H и величину магнитной индукции B_z :

$$r_H = R_0 \cdot B_z \quad (23)$$

Исследование электросопротивления и эффекта Холла проводилось на установке для измерения гальваномагнитных свойств материалов фирмы ООО “КРИО-

ТЭЛ”. Установка позволяет снимать температурные и полевые зависимости холлового сопротивления $r_H(T, H)$ и удельного электросопротивления $\rho(T, H)$. Внешний вид установки представлен на рисунке 33.

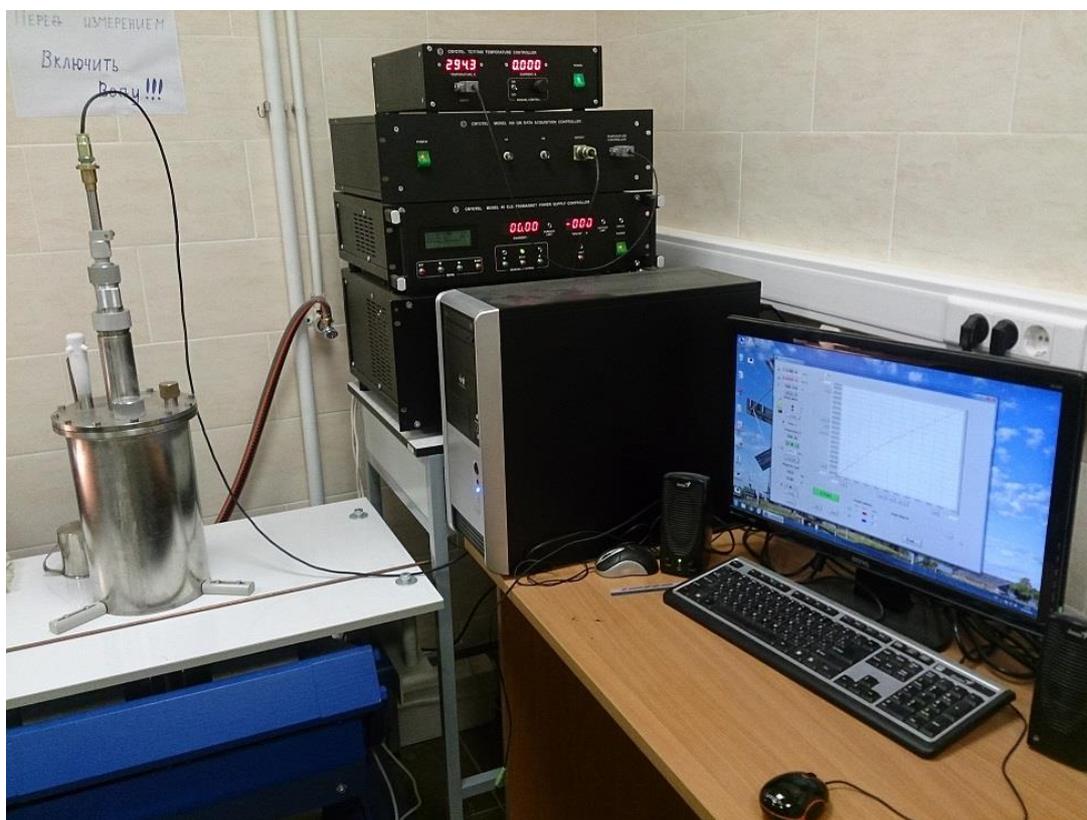


Рисунок 33 – Установка для измерения гальваномагнитных свойств материалов

Диапазон рабочих температур установки лежит в пределах от $-190 - 150^{\circ}\text{C}$, магнитные поля могут достигать 750000 A/m , а токи, пропускаемые через образцы, 100 mA . Подробнее технические характеристики приведены в таблице 8.

Реализованная в установке методика измерения на постоянном токе с коммутацией полярности тока через образец является одной из самых распространенных методик измерения гальваномагнитных свойств материалов.

Азотный криостат (рисунок 33) в данной установке предназначен для электрических измерений во внешнем магнитном поле. Хвостовая часть криостата помещается между полюсами магнита (во внешнее магнитное поле). Криогенная жидкость через капилляр подается из внутреннего резервуара 2 в шахту с образцом. Таблица 8 – Технические характеристики установки для измерения гальваномагнитных свойств материалов фирмы ООО “КРИОТЭЛ”.

Наименование параметра	Значение параметра
Диапазон температур:	-190 – 150°C
Точность измерения температуры	не хуже 0.2°C
Точность стабилизации температуры	не хуже 0.1°C
Максимальный ток нагревателя	1 А
Диапазон токов образца	0.001-100 мА
Диапазон измеряемых сопротивлений	10^{-4} - $10^5 \Omega$
Точность измерения магнитного поля	5 Э

Образец монтируется в низкотемпературную измерительную ячейку, находящуюся на нижнем конце. Температура образца регулируется изменением потока газообразного азота и резистивным нагревателем на теплообменнике. Измерение напряженности магнитного поля в зоне образца осуществляется датчиком Холла, смонтированным на противоположной от образца стороне измерительной ячейки. Ток через образец обеспечивается источником тока и может варьироваться в диапазоне 1 мкА – 100 мА. Замена образца производится через верхний фланец шахты 4. Для автоматизации эксперимента все приборы подключены по интерфейсу RS-232 к компьютеру.

В приборе реализована классическая схема измерений гальваномагнитных свойств (рисунок 34). В процессе монтажа к образцу подводятся 5 контактов: 2 токовых – от площадок измерительной ячейки I+, I-; и 3 потенциальных – от площадок ячейки U1+, U1- и U2-. Напряжение с контактов U1+, U1- содержит информацию об удельном электросопротивлении, а с контактов U1+, U2- – о холловском сопротивлении. В данной конфигурации измерения проводятся в

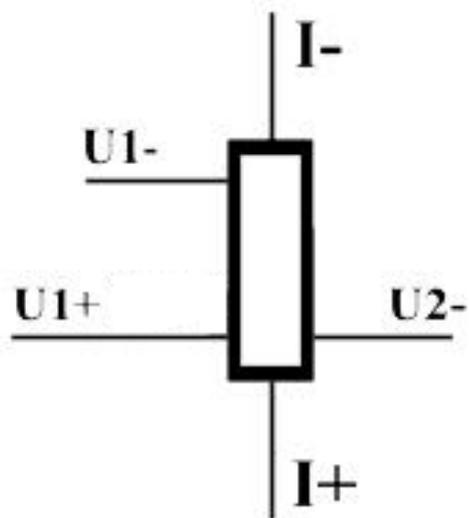


Рисунок 34 –схема измерений гальваномагнитных свойств

двух противоположных направлениях тока с целью исключения влияния наводок по постоянному току в измерительных цепях.

ГЛАВА III. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕН- НОГО СПЕКАНИЯ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

3.1 Задача моделирования

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.

3.2 Выбор метода. Программный пакет Comsol

В последние годы, компьютерное моделирование стало важной частью научно-исследовательской и конструкторской деятельности. Методы компьютерного моделирования активно развиваются и совершенствуются, становятся все более удобными для пользователей и адаптированными к различным областям применения. В зависимости от решаемых задач, существующие программы компьютерного моделирования можно разделить на следующие подтипы: 1) используемые для конструирования и проектирования (AutoCAD, Компас-3D, SolidWorks), 2) используемые для моделирования физических процессов (Comsol Multiphysics, Ansys, Adina, Abaqus), 3) используемые для моделирования квантово-механических процессов (Gaussian, Gamess, МОРАС).

Для решения задач физического моделирования существует ряд методов компьютерного моделирования, каждый из которых подходит для решения определенных задач. К ним можно отнести: метод конечных объемов (от англ. finite volume method, FVM), конечных разностей (от англ. finite difference method, FDM), конечных элементов (от англ. finite element method, FEM) и т.д.

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.

На данный момент существуют два наиболее известных конкурирующих программных пакета, способных решать задачи физического моделирования методом конечных элементов, это Comsol Multiphysics и Ansys. Основное отличие заключается в концепции создания физической задачи. В Comsol пользователю предоставляется возможность просмотра всех уравнений, включенных в модуль. В Ansys они скрыты и при выборе элемента необходим выбор уравнений и граничных условий. Обе программы существуют около тридцати лет и активно совершенствуются до сих пор. Последнее обновление программного пакета Ansys вышло в 2016 году, также, как и Comsol Multiphysics.

В качестве программного пакета, в котором реализован метод конечных элементов, был выбран Comsol Multiphysics. Геометрический модуль программы является достаточно мощным CAD-редактором, в то же время не является полноценным т.к. геометрические объекты представлены в виде множеств. Поэтому построение моделей сложной конфигурации в данных программах затруднительно. Однако пакет поддерживают все основные форматы известных CAD-редакторов с расширением типа dwg.

Редактор сетки программы позволяет строить треугольные, четырехугольные (тетраэдрические, гексаэдрические в случае 3D-моделирования) элементы, как в автоматическом режиме, так и в ручном режиме. Наибольшие трудности при построении сетки, как правило, возникают на границах элементов сильно отличающихся по размерам.

3.3 Построение модели

3.3.1 Геометрическое построение

Модель являлась 2D осесимметричной относительно вертикальной оси. В процессе расчета достраивалась до 3D представления. Схема модели представлена на рисунке 35.

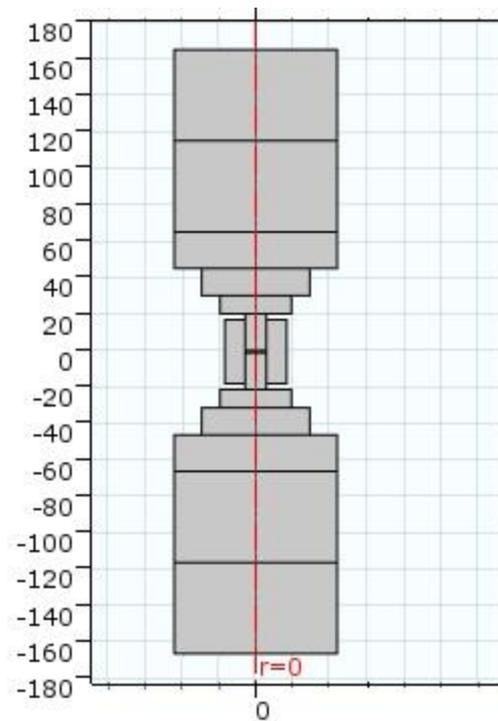


Рисунок 35 – Схематическое изображение изучаемой модели

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.

3.3.2 Математическое описание модели

Модель считалась нестационарной. В качестве параметра, изменяющегося во времени, использовалось эффективное значение плотности тока. Два основных интерфейса были использованы при создании модели: электричество и теплообмен. Они были совмещены для описания явления выделения теплоты Джоуля путем объединения дифференциальных уравнений из каждого интерфейса в общую систему. Решением системы являлись распределения полей электрических напряжений и температур.

Основными уравнениями являлись закон сохранения заряда

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (24)$$

и закон сохранения энергии

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{q} + \mathbf{j} \nabla \varphi = 0 \quad (25)$$

а также феноменологические законы Ома и Фурье для плотностей тока \mathbf{j} и потока тепла \mathbf{q}

$$\mathbf{j} = -\sigma \nabla \varphi, \quad \mathbf{q} = -\kappa \nabla T, \quad (26)$$

где φ - электрохимический потенциал, σ и κ – соответственно коэффициенты электро- и теплопроводности, C_p и ρ – удельная теплоемкость при постоянном давлении и плотность материала. Так как модель представляет математическое описание объекта/процесса при помощи системы дифференциальных уравнений, то должны существовать исчерпывающие начальные и граничные условия. Дифференциальное уравнение, как правило, имеет не единственное, но целое семейство возможных решений. Наличие корректных начальных и граничных условий позволяет найти единственное решение. При нехватке/избытке граничных условий модель не может найти решение поставленной задачи или не сможет выбрать одно наиболее удовлетворительное решение из всех возможных.

3.3.3 Граничные условия

Ниже приведены граничные условия, применявшиеся в процессе описания модели. Граничные условия для тепловых величин: Между внутренней поверхностью камеры и внешней поверхностью рабочих частей установки происходит теплообмен, описываемый уравнениями: Плотность потока излучения реального тела (для всех поверхностей внутри камеры), J_i , W/m²

$$J_i = (1 - \varepsilon) G_i + \varepsilon e_b(T) = (1 - \varepsilon) (G_{m,i}(J_i) + G_{ext,i} + G_{amb,i}) + \varepsilon e_b(T) \quad (27)$$

Здесь $(1-\varepsilon)G_i$ – плотность отраженного лучистого потока; ε -коэффициент черноты реального тела (параметры ε для графита и стали, были приняты равными 0,75 и 0,675 соответственно); $\varepsilon e_b(T)$ - плотность лучистого потока, испускаемого телом, $e_b(T)$, W/m^2 - плотность потока излучения абсолютно черного тела,

$$e_b(T) = \sigma T^4, \quad (28)$$

где $\sigma = 5,67 \times 10^{-8} W/(m^2 K^4)$ – постоянная Стефана-Больцмана, T – абсолютная температура.

Плотность потока лучистой энергии G , W/m^2 падающего на поверхности установки рассчитывается как:

$$G = G_m + G_{ext} + G_{amb}, \quad (29)$$

где G_m -плотность лучистого потока от поверхности установки, G_{ext} - плотность лучистого потока от внешних источников, G_{amb} - плотность лучистого потока исходящего от окружающей среды

$$G_{amb} = F_{amb} e_b(T_{amb}), \quad (30)$$

где F_{amb} - угловой коэффициент, зависящий от площади и взаимного расположения поверхностей

Граничные условия для электрических величин:

1. На верхний стальной электрод подается эффективная плотность тока j . Значения эффективной плотности тока изменялись во времени.
2. На нижней поверхности стального электрода потенциал равнялся потенциалу земли.
3. Боковая поверхность установки электрически изолирована.
4. Поверхность вакуумной камеры электрически изолирована.

3.3.4 Разбиение модели на конечные элементы

Для осуществления расчета необходимо разбить модель на объекты некоторого конечного размера, то есть построить сетку. Построение осуществлялось таким образом, что программа автоматически определяла оптимальный размер элемента. Была выбрана треугольная форма сетки, которая в дальнейшем достраивалась до тетрагональной формы. Такая форма является наиболее подходящей для разбиения объекта, содержащего элементы различного размера, за счет большей гибкости по сравнению, например, с прямоугольной сеткой. Большая гибкость обеспечивает лучшую сходимость решателя в процессе расчета модели и снижает возможность возникновения ошибок при расчете. На рисунке 36 представлен пример построения сетки в 2D представлении.

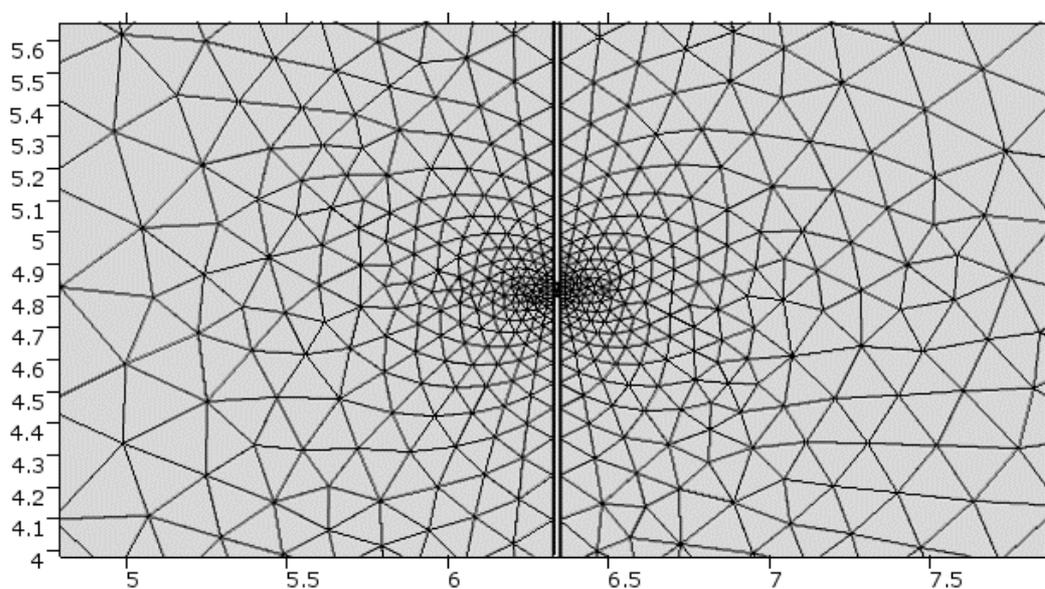


Рисунок 36 – Пример разбиения двумерного участка на конечные элементы в Comsol Multiphysics

Разбиение на конечные элементы исследуемой 3D модели приведено на рисунке 37.

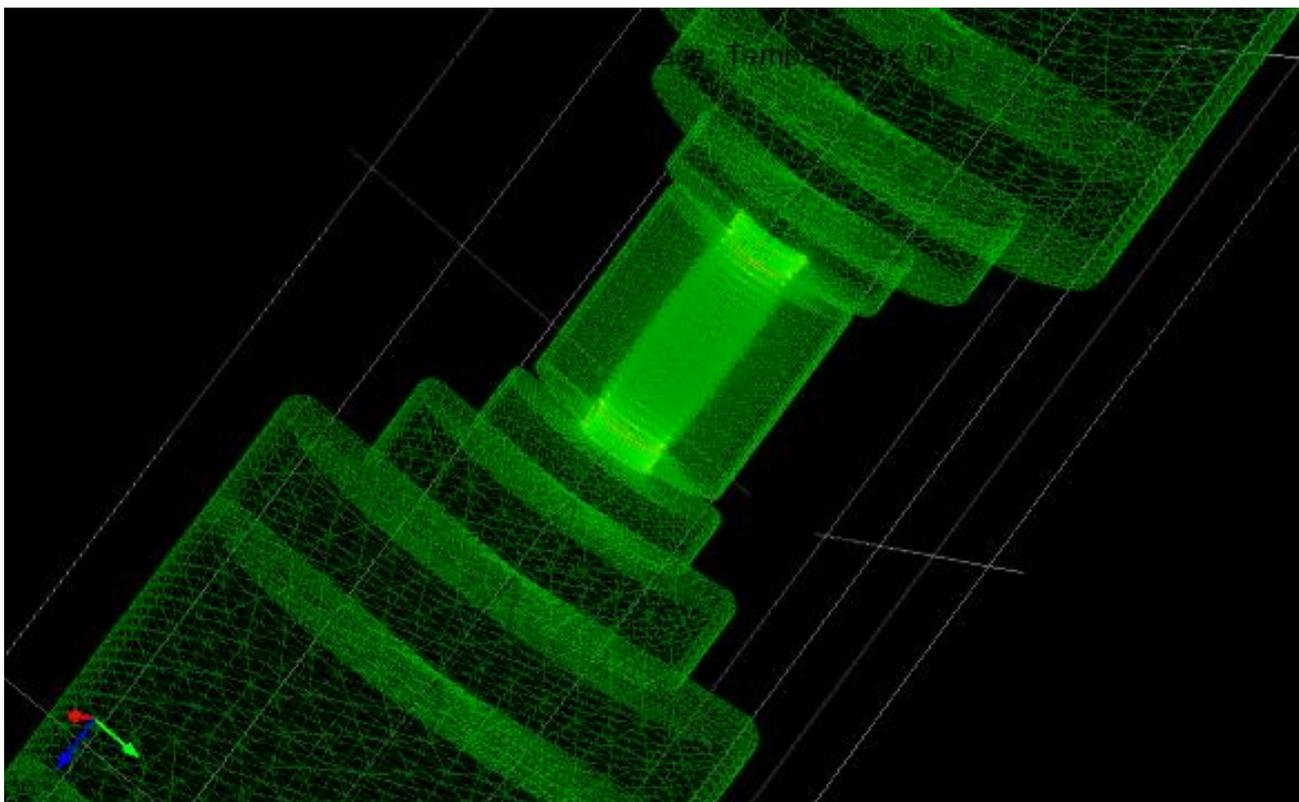


Рисунок 37 – Разбиения исследуемой 3D модели на конечные тетраэдрические элементы

3.3.5 Используемые экспериментальные зависимости

В процессе построения модели использовались экспериментальные зависимости, полученные на установке ИПС Labox 650 в ходе выполнения работ по теме диссертации. 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. Данные для этой зависимости собирались путём определения удельного сопротивления спекавшихся при разных температурах образцов SiGe. Таким образом, модель учитывала процессы консолидации, приводящие к увеличению плотности тока, протекающего через образец с ростом температуры.

3.4 Результаты моделирования

3.4.1 Расчёт моделей

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. Модель I построена для случая бесконечного контактного сопротивления между матрицей и пуансоном, т.е. между ними существует минимальный зазор, препятствующий протеканию тока. Модель II построена для случая полного контакта матрицы с пуансоном, то есть для случая с максимально возможной площадью контакта – S_{max} . Вышеупомянутые модели являются идеализированными случаями, которые не реализуются на практике. В реальных условиях сопротивление между матрицей и пуансоном принимает конечные значения, которые определяют плотность тока, которая будет проходить через матрицу и образец. В остальных моделях относительная площадь поверхности контакта пресс-формы и пуансона S/S_{max} изменялась от 100% до 2,5%. Для изменения площади контакта в пространство между пуансоном и матрицей вводились элементы прямоугольной формы, высотой 0.4 мм и шириной 0.02 мм, имитирующие шероховатость поверхности изделий. Для изменения площади контакта производилось изменение количества элементов. Пример разбиения сетки для модели с относительной площадью поверхности контакта равной 50% приведен на рисунке 38.

3.4.2 Распределение плотности тока

Распределение плотности тока в полученных моделях приведено на рисунке 39. Режим подачи электрического тока был полностью идентичен и взят из эксперимента. В модели I весь ток неизбежно проходит через образец, что приводит к гигантскому перегреву образца. Для модели II электрический ток устремляется по пути наименьшего сопротивления и огибает образец в

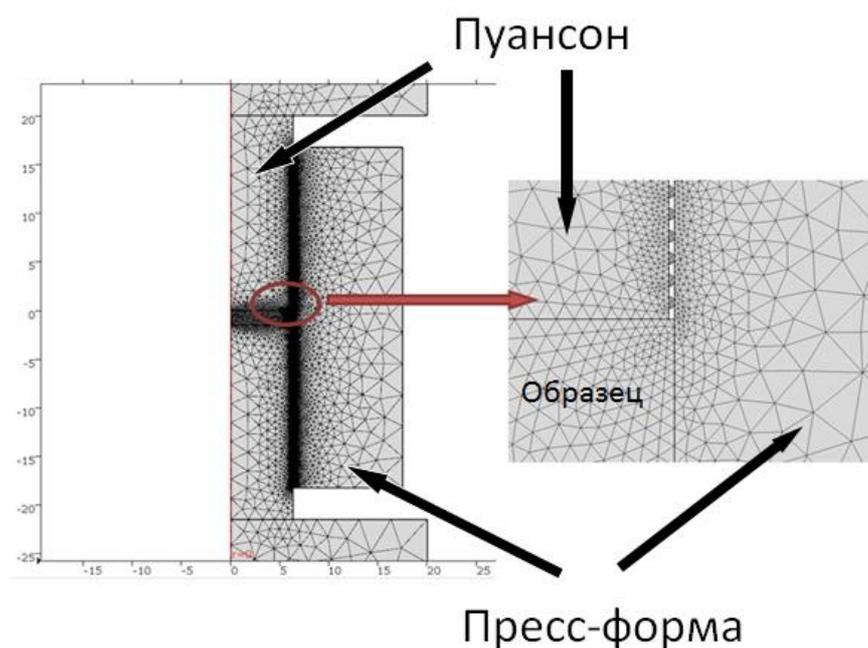


Рисунок 38 – разбиения сетки для модели с относительной площадью поверхности контакта пресс-формы и пуансона $S/S_{max} = 0,5$

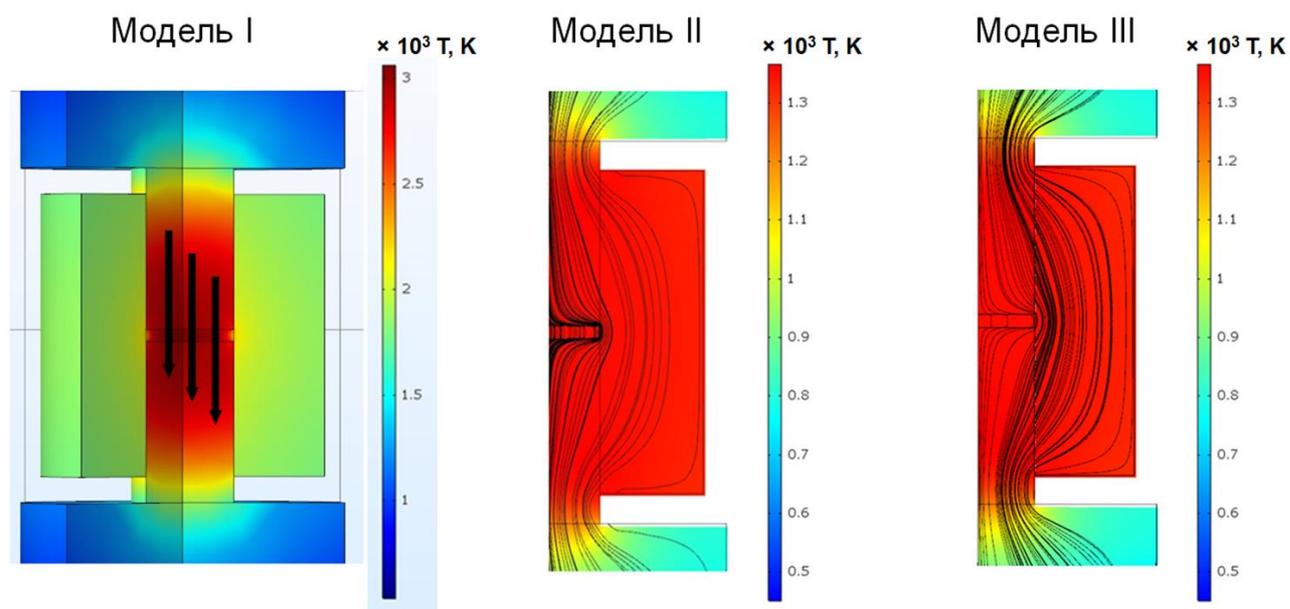


Рисунок 39 – Распределение температуры во время выдержки для моделей I, II и III с $S/S_{max} = \infty, 0.5$ и 1 соответственно

непосредственной близости. В модели III с 50%-м контактом ($S/S_{max} = 0,5$) ток распределяется по матрице иначе, нежели при полном контакте с пуансоном.

Кроме того, характер поведения распределения плотности тока зависит от момента спекания, так как в процессе консолидации материала его проводимость

экспоненциально растет. Это приводит к увеличению плотности тока проходящей через образец и как следствие изменению температурного поля системы.

3.4.3 Распределение температуры

Распределение температуры в системе тесно взаимосвязано с характером распределения плотности тока в образце и используемой оснастке. Для моделей с отношением $S/S_{max} > 0,2$ температурное поле в системе довольно точно коррелировало с полученными экспериментальными данными, в частности с температурой измеряемой инфракрасным пирометром на границе пресс формы во время процесса ИПС. Для модели с $S/S_{max} = 0,5$ (Рисунок 40) были получены профили распределения температуры вдоль радиуса спекаемой таблетки и графитовой пресс формы.

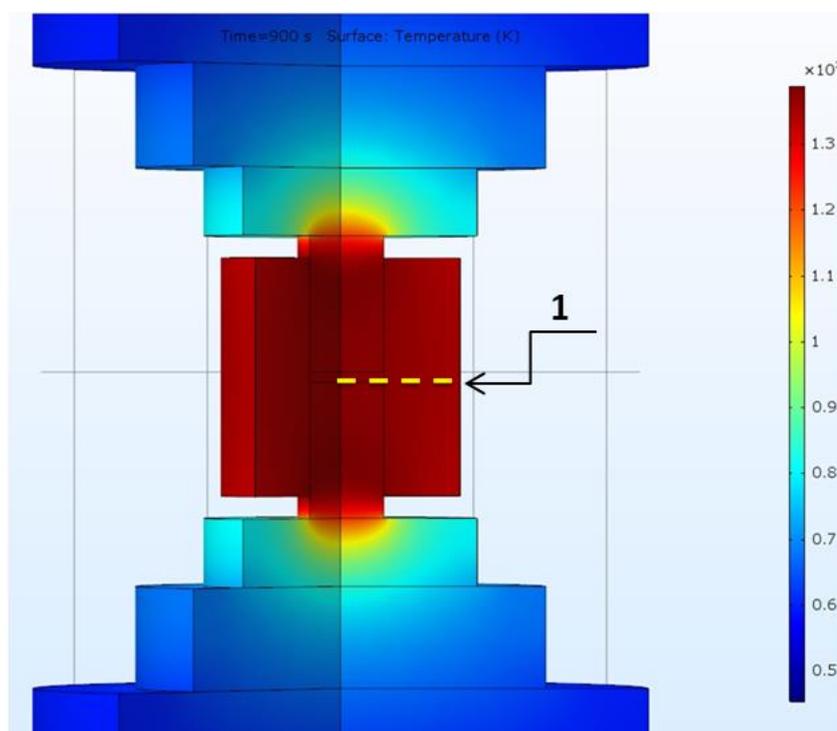


Рисунок 40 – Распределение температуры во время выдержки для модели с

$$S/S_{max} = 0,5$$

Из рисунка 41 видно, что в процессе нагрева материала образуются градиенты разного знака между центром и краем образца, а также внутренней и внешней поверхностью пресс-формы, вдоль линии 1, обозначенной на рисунке 40.

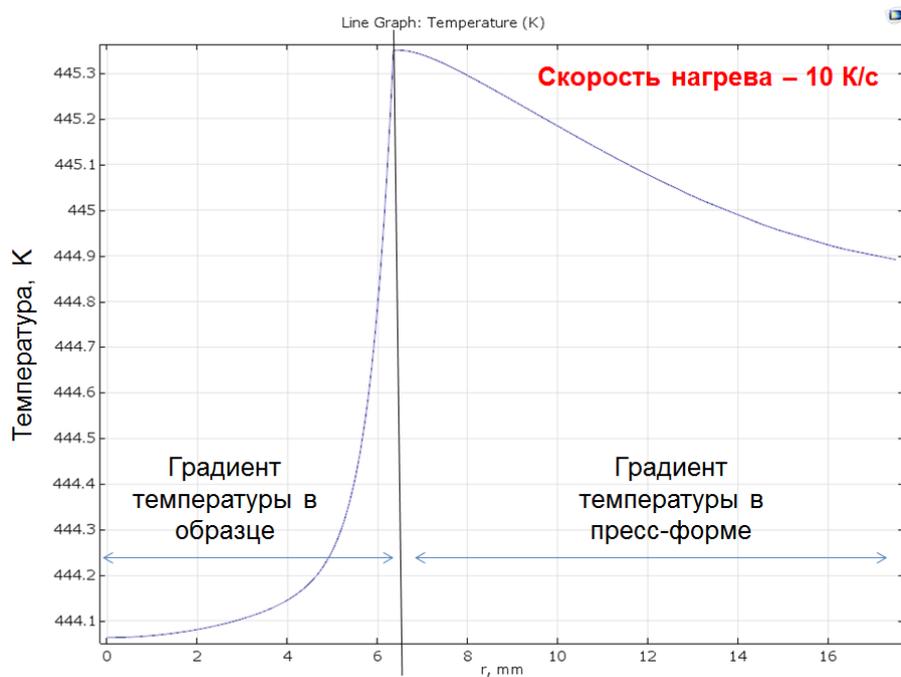


Рисунок 41 – Распределение температуры вдоль радиуса спекаемой таблетки и графитовой пресс-формы в процессе нагрева

Градиенты в объёме спекаемого образца вызваны низкой электропроводностью материала, в результате чего повышение температуры образца, прежде всего, обусловлено контактным теплообменом. Градиент температуры между центром таблетки и её краем увеличивается с ростом скорости нагрева системы и падает в процессе консолидации, за счёт увеличения проводимости образца. В момент выдержки максимальный градиент температуры для этой модели достигает 3K в объёме образца и 26K между центром образца и краем пресс формы (рисунок 42).

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

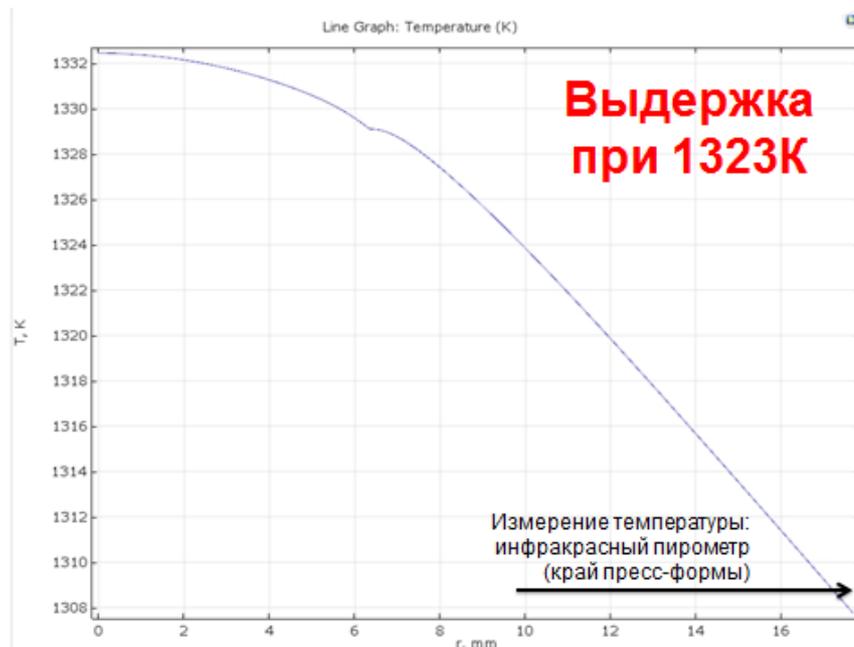


Рисунок 42 – Распределение температуры вдоль радиуса спекаемой таблетки и графитовой пресс-формы в момент выдержки

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 $\sim 0,1$ температурное поле в образце начинает резко меняться. Температура в центре исследуемого образца T_{max} начинает экспоненциально расти (рисунок 43).

Исходя из представленных выше данных, можно судить о температурном контроле и воспроизводимости получаемых результатов. Так, при контактном сопротивлении между пуансоном и матрицей, для S/S_{max} в интервале от 0,7 до 1, воспроизводимость получаемых результатов будет высокой, при снижении S/S_{max} она будет незначительно падать до $S/S_{max} = 0,1$. Этот эффект будет численно выражаться в возникающем градиенте температур вдоль радиуса таблетки и пресс-формы. Динамику роста температуры и градиента температур между центром таблетки и краем пресс-формы можно проследить, последовательно уменьшая относительную площадь поверхности контакта пресс-формы и пуансона S/S_{max} от 0,2 до 0,025 (рисунок 44).

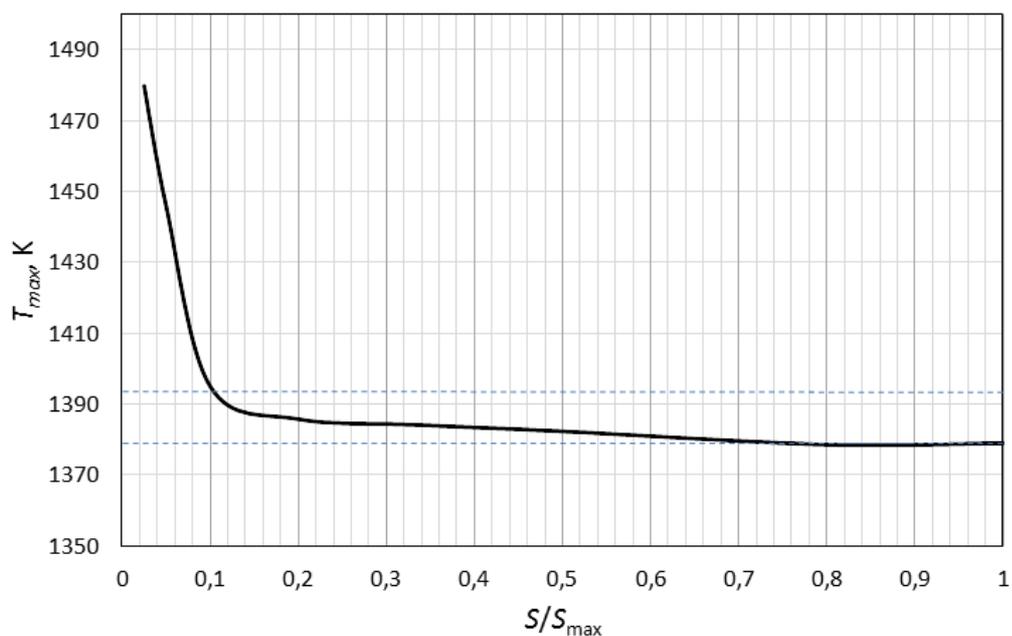


Рисунок 43 – Зависимость температуры образца в момент выдержки от площади контакта между пуансоном и пресс-формой.

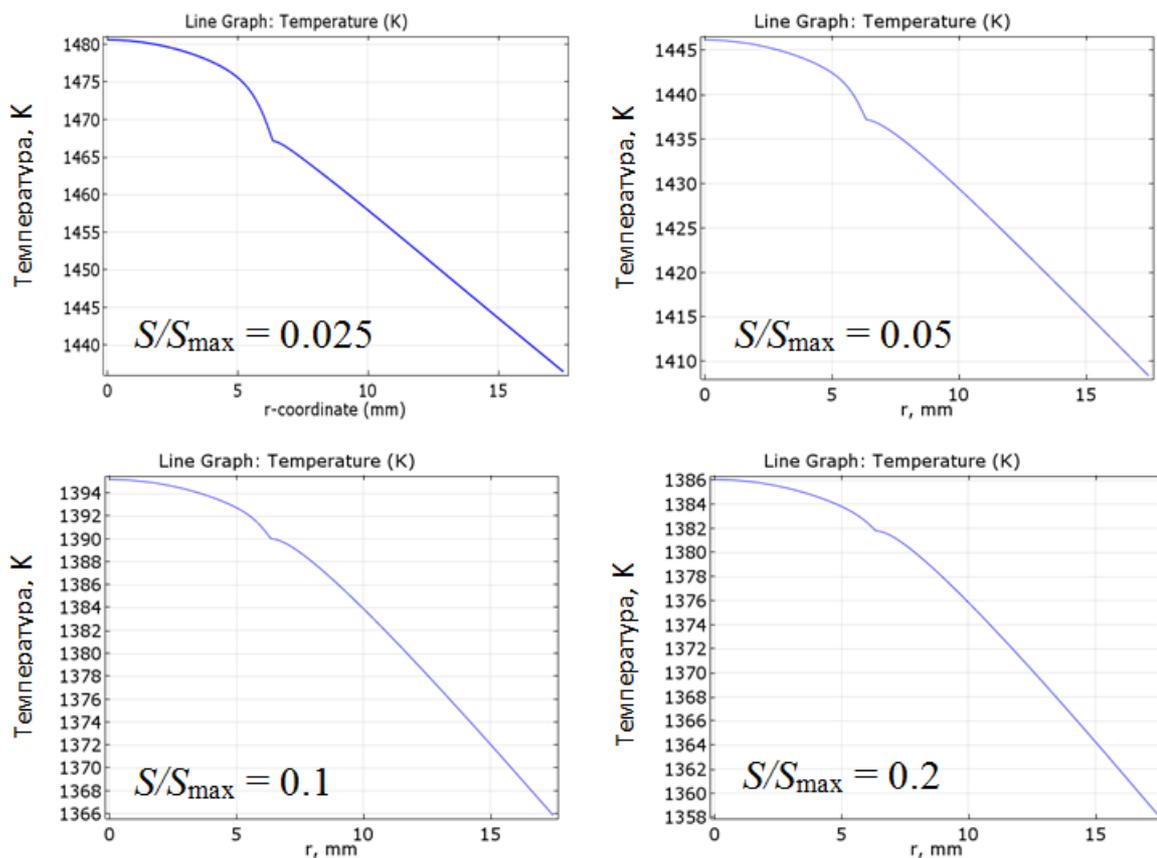


Рисунок 44 – Распределение температуры вдоль радиуса спекаемой таблетки и графитовой пресс-формы в момент выдержки

Таким образом, используя в модели экспериментальный режим подачи тока, соответствующий температуре выдержки – 1373К, для данных моделей, температура образца поднимется до 1386К, 1394К, 1445К и 1480К при S/S_{max} равных 0.2, 0.1, 0.5, 0.025 соответственно. Градиент температур между образцом и матрицей при этом возрастёт.

3.5 Выводы по главе

- Построены математические модели консолидации материала на установке искрового плазменного спекания методом конечных элементов, отличающиеся контактным сопротивлением между пуансоном и матрицей.
- Определено распределение плотности тока и температуры в объёме образца и оснастки в каждый момент времени процесса. Определены значения возникающих локальных градиентов температур в моделируемой системе.
- Определена зависимость максимальной температуры образца от контактного сопротивления, которое выражается в виде относительной площади контакта между пуансоном и пресс-формой. Проведена количественная оценка значений относительной площади контакта, при которой температурное поле моделируемой системы начинает резко меняться.

ГЛАВА IV. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СПЛАВЫ SiGe *n*-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

4.1 Нанодисперсные порошки твёрдых растворов SiGe *n*-типа

4.1.1 Механоактивация

Основной задачей этапа механоактивации (МА) порошков кремния и германия было формирование твёрдого раствора и механическое диспергирование до субмикронного уровня. Для реализации этого процесса были выбраны высокоэнергетические планетарные мельницы активаторы АГО-2У и Fritsch Pulverisette 5. Параметры МА всех образцов SiGe *n*-типа приведены в таблице 9.

Основное требование, предъявляемое к мельницам, состоит в достижении высокой энергии соударения шаров. Энергия соударения зависит ряда факторов, таких как скорость вращения, механизм вращения шаров в барабане, их размер, соотношение массы шаров к порошку и др. В частном случае, используемые мельницы сильно отличаются по скорости вращения, объёму барабанов и размеру мельющих тел.

На мельнице АГО-2У была приготовлена первая серия образцов. Из отличительных особенностей стоит отметить, что охлаждение барабанов было водяным, что препятствовало их нагреву в процессе работы.

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.

4.1.2 Гранулометрический анализ

Для полученных образцов №1.3 и №2 было проведено исследование гранулометрического состава. Результаты распределения частиц порошка №1.3 и №2 представлены на рисунках 45 и 46 соответственно.

Таблица 9 – Параметры МА порошков SiGe *n*-типа

Образец	Время по-мола, ч	Скорость вращения барабанов, об/мин	Весовое соотношение, мельющие тела/порошок	Размер мельющих тел, мм	Размер барабана, мл
№ 1.1	2	840	15:1	5	160
№ 1.2	4				
№ 1.3	6				
№ 2	16	250	30:1	10	500
№ 3.1	6	350	20:1		
№ 3.2	12				
№ 3.3	18				
№ 4.1(с)	0,5	350	15:1		
№ 4.2(с)	1				
№ 4.3(с)	2				
№ 5.1	0,25	380	20:1		
№ 5.2	0,5				
№ 5.3	0,75				
№ 5.4	1				
№ 5.5	2				

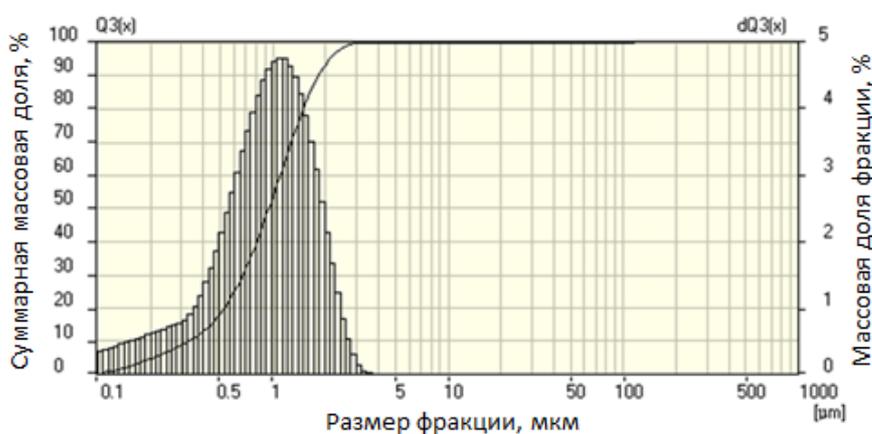


Рисунок 45 – Гистограмма распределения частиц по размерам и кривая суммарного гранулометрического состава для образца №1.3

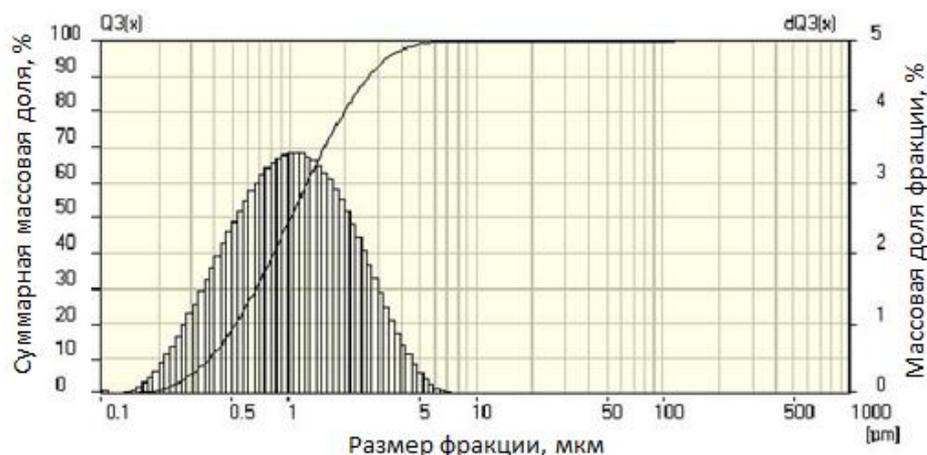


Рисунок 46 – Гистограмма распределения частиц по размерам и кривая суммарного гранулометрического состава для образца №1.3

Кривые суммарного гранулометрического состава свидетельствует о том, что суммарная массовая доля частиц с размером менее 1 мкм примерно равна 50% как для образца №1.3, так и для образца №2.

Однако профили гистограмм распределения частиц по размерам отличаются. Так, распределение частиц в образце №1.3 свидетельствует о присутствии в порошке частиц размером от 100 нм до нескольких микрон. В то же время в образце №2 полученном на мельнице Fritsch 5 наноразмерные частицы обнаружены не были.

Появление крупных частиц в образцах может являться следствием неполного разрушения агрегатов в процессе ультразвуковой обработки. Кроме того, сенсор прибора не обладает достаточной чувствительностью для идентификации частиц в наноразмерном диапазоне величин.

4.1.3 Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы полученные для первой серии образцов на рентгеновском дифрактометре ДРОН – 2 приведены на рисунке 47. Образцы 1.1, 1.2, 1.3 отличаются временем механоактивации, которое составляет соответственно 2, 4 и 6 часов. На каждом графике этой серии наблюдаются пики характерные для чистых Si и Ge. Однако, заметен тренд сближения пиков с увеличением времени процесса МА.

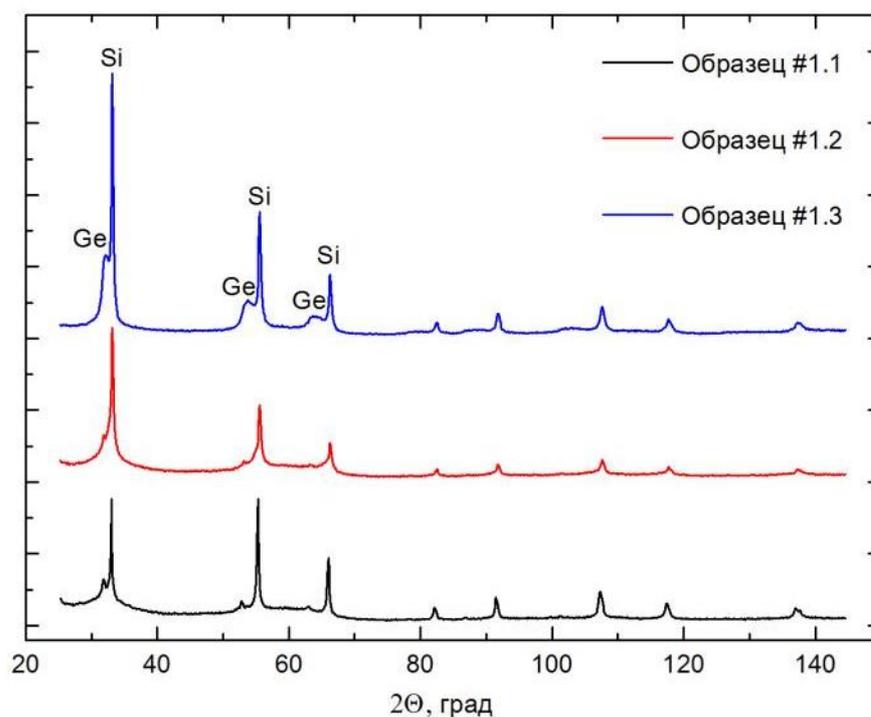


Рисунок 47 – Дифрактограммы образцов №1.1, 1.2, 1.3

Можно резюмировать, образование твёрдого раствора не зафиксировано в процессе МА на мельнице АГО-2У с использованием выбранных параметром процесса. Было принято решение идти по пути увеличения энергии соударения в процессе МА, а также увеличения времени процесса. Для этого было предложено использовать максимально возможный размер барабанов (500мл) в мельнице Fritsch 5, а также крупные шары диаметром 10 мм и соотношение мелющих тел к порошку 30:1

Для образца №2 было зафиксировано образование твёрдого раствора после продолжительного помола на мельнице Fritsch 5. Однако вместе с этим, образец был очень сильно загрязнён материалами мелющих тел ввиду того что соотношение шаров к порошку было взято слишком большим (30:1). Для подтверждения полученного результата, я также с целью предотвращения загрязнения материала была приготовлена 3-я серия порошков. Соотношение мелющих тел к порошку было снижено до 20:1, а время помола задано равным 6, 12 и 18 часов для образцов №3.1 3.2 и 3.3 соответственно. Скорость вращения барабанов была увеличена до 350 об/мин. Результаты рентгенофазового анализа для 3-й серии порошков представлены на рисунке 48.

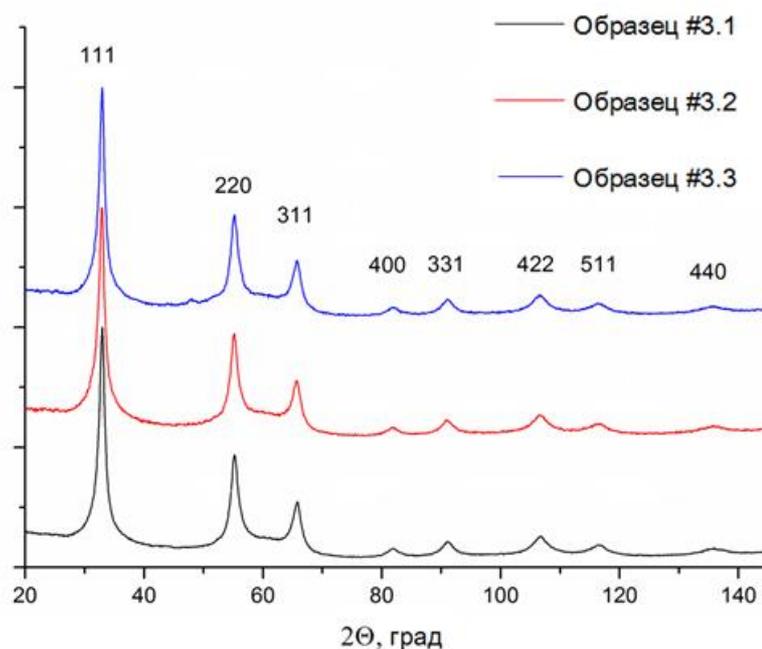


Рисунок 48 – Дифрактограммы образцов №3.1, 3.2, 3.3

Полученные данные свидетельствуют о формировании твёрдого раствора заданного состава для всех образцов серии. Однако загрязнение материалами мелющих тел оставалось достаточно большим (подробнее в разделе 4.2.4).

Одновременно с приготовлением 3-й серии была проведена индукционная плавка сплавов кремний германия заданного состава. Эти сплавы были впоследствии диспергированы на мельнице Fritsch 5. Полученные таким способом образцы представлены в работе 4-й серией. Их отличие состоит во времени механического диспергирования, которое составляет 30, 60 и 120 минут для образцов №4.1, 4.2 и 4.3 соответственно. Образец 4.3 был дополнительно модифицирован 2% (масс.) однослойных углеродных нанотрубок в процессе МА с целью дополнительного снижения теплопроводности материала. Эффективность такого подхода была продемонстрирована для сплавов Vi_2Te_3 и CoSb_3 . [101-103]

Дифрактограммы образцов 4-й серии, полученные из предварительно сплавленного твёрдого раствора SiGe, приведены на рисунке 49. Они демонстрируют совпадение параметра решётки полученного материала (Таблица 2) с литературными данными для выбранного стехиометрического состава (рисунок 50) [104]. Параметры решётки для чистого кремния и германия равны 5,4307 Å и 5,6576 Å соответственно.

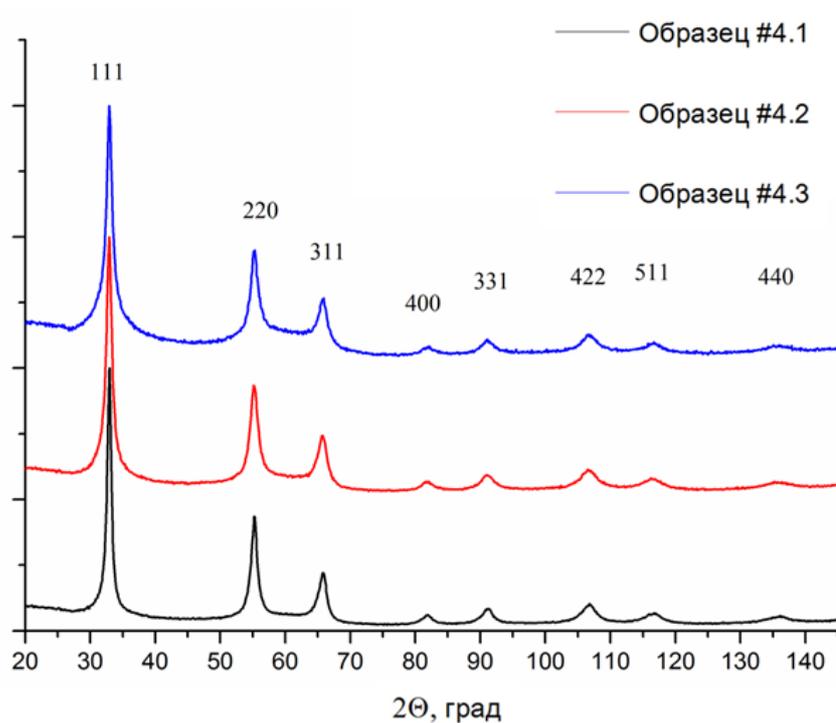


Рисунок 49 – Дифрактограммы предварительно сплавленных образцов №4.1, 4.2, 4.3

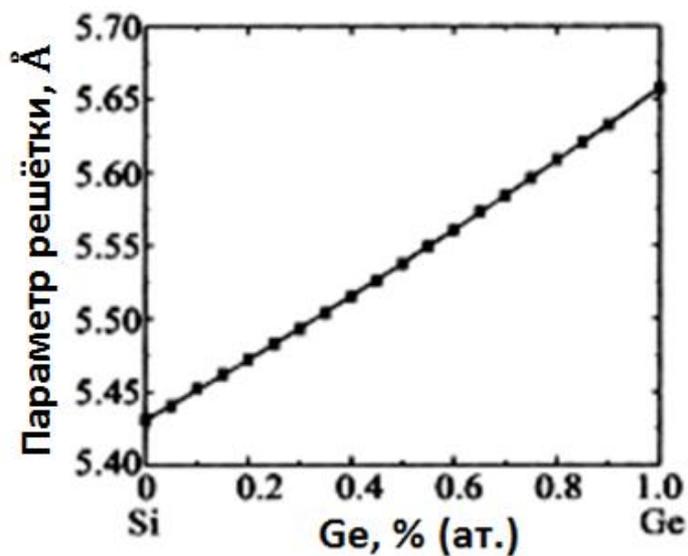


Рисунок 50 – Изменение значения параметра решётки SiGe в зависимости от концентрации Ge

Таблица 10 – Рассчитанные периоды решётки и размеры кристаллитов образцов SiGe *n*-типа

Образец	Параметр решетки, 10^{-10} м	Размер кристаллита, 10^{-10} м
---------	--------------------------------	----------------------------------

№ 1.1	5.431 ± 0.001	586 ± 9
№ 1.2	н/д	н/д
№ 1.3	5.432 ± 0.001	512 ± 9
№ 2	$5,468 \pm 0.002$	124 ± 9
№ 3.1	$5,466 \pm 0.002$	79 ± 5
№ 3.2	$5,468 \pm 0.002$	69 ± 5
№ 3.3	$5,469 \pm 0.002$	70 ± 5
№ 4.1(с)	$5,465 \pm 0.001$	120 ± 10
№ 4.2(с)	$5,465 \pm 0.001$	80 ± 5
№ 4.3(с)	$5,464 \pm 0.001$	77 ± 5
№ 5.1	5.443 ± 0.001	770 ± 9
№ 5.2	5.457 ± 0.001	120 ± 9
№ 5.3	$5,465 \pm 0.001$	80 ± 9
№ 5.4	$5,470 \pm 0.001$	75 ± 9
№ 5.5	$5,469 \pm 0.001$	76 ± 9

Однако подобный способ получения материала требует больших энергетических затрат и добавляет промежуточную стадию индукционной плавки, что делает технологию получения материала менее привлекательной и рентабельной. С целью определения кинетики образования твёрдого раствора было принято решение контролировать фазовый состав каждые 15 минут. 5-я серия образцов была приготовлена в одном барабане с заборами проб порошка в следующие интервалы времени: через 15, 30, 45, 60 и 120 минут с момента начала процесса МА. Соответственно образцы получили название №5.1 – 5.5 с увеличением времени процесса МА. Кинетика формирования твёрдого раствора SiGe представлена на примере дифрактограмм образцов №5.1, 5.2, 5.3 (рисунок 51).

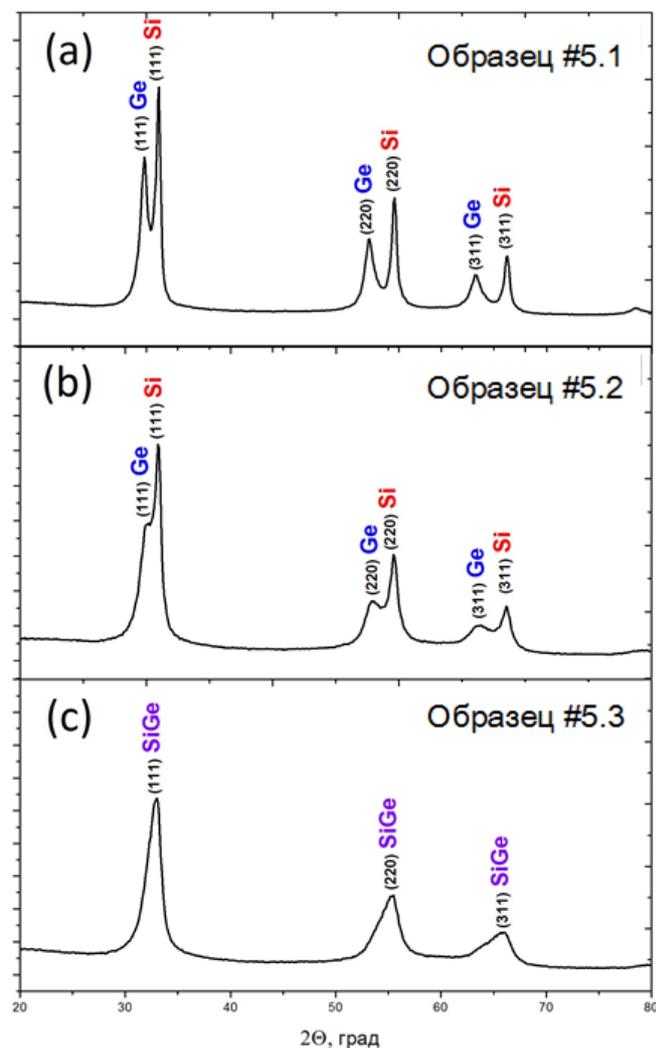


Рисунок 51 – Дифрактограммы образцов №5, 5.2, 5.3

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.

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 [105,106] приведённого в таблице 10.

4.1.4 Сканирующая электронная микроскопия. Элементный анализ

С целью определения морфологии получаемых порошков, все образцы исследовались на сканирующем электронном микроскопе. Микрофотографии порошков первой серии представлены на рисунке 52.

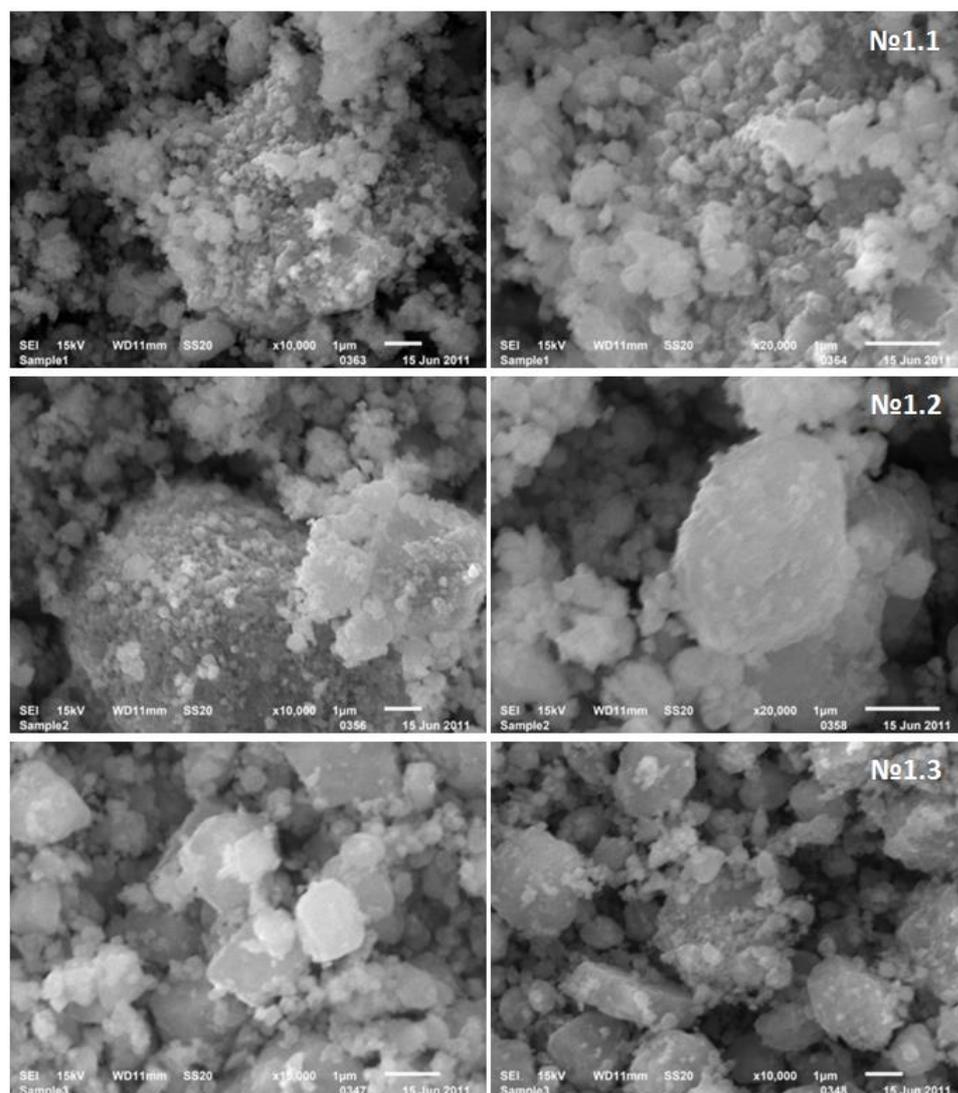


Рисунок 52 – Микрофотографии образцов первой серии: №1.1, 1.2, 1.3

По микрофотографиям видно, что форма частиц нанопорошков кремния и германия близка к сферической. Частицы собраны в агрегаты, которые, в свою очередь, объединяются с образованием пространственной пористой структуры.

Спектр отраженных электронов в различных точках образца продемонстрировал стабильные значения, флуктуации состава не превышают 1 – 2 % что свидетельствует о достаточной однородности состава. Спектр отраженных электронов в области 8, приведённый на рисунке 53, соответствует составу $\text{Si}_{0,7927}\text{Ge}_{0,1822}\text{P}_{0,0251}$.

Микрофотографии образцов 3-й серии приведены на рисунке 54.

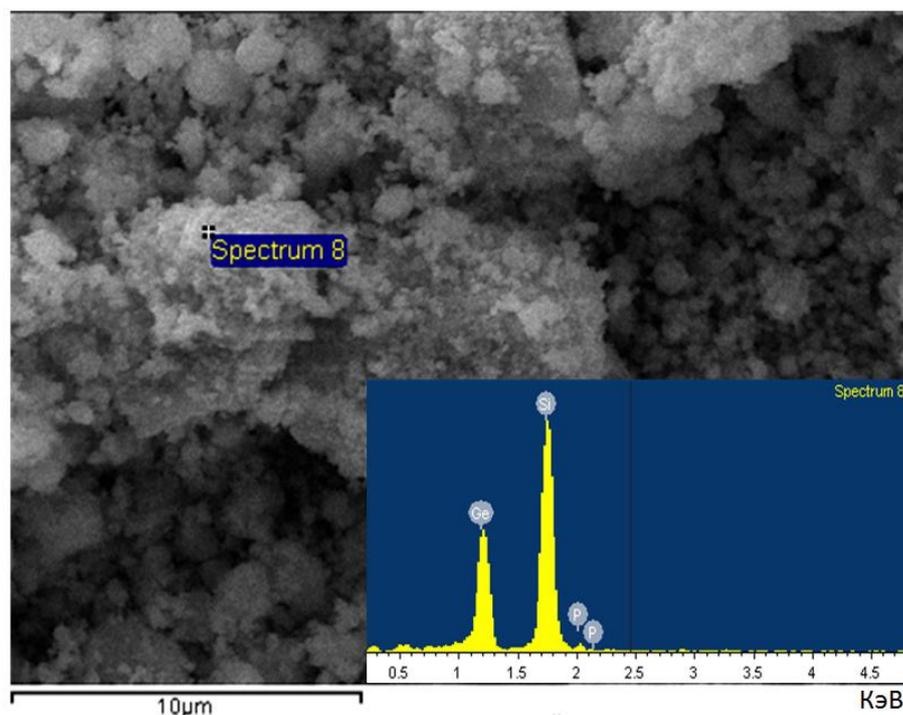


Рисунок 53 – Микрофотографии образца №1.3 и спектр отражённых электронов в области 8

На растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV был проведён локальный элементный для разных участков порошка. Области образца, в которых производились исследования, представлены на рисунке 55.

С целью определения гомогенности порошка по составу и загрязнения сплава материалами мелющих тел было проведено исследование химического состава порошка №3.1 (время помола 6 часов). Результаты энергодисперсионного анализа химического состава приведены в таблице 11.

Загрязнение порошка в различных участках образца не превышает 1% (ат.). Однако примесь железа не является изовалентной для сплава кремний германия и

даже в небольших количествах может приводить к изменению концентрации носителей, а также влиять на другие свойства материала. Для таких примесей, как, в частности, железо и другие переходные металлы, существует неопределённость

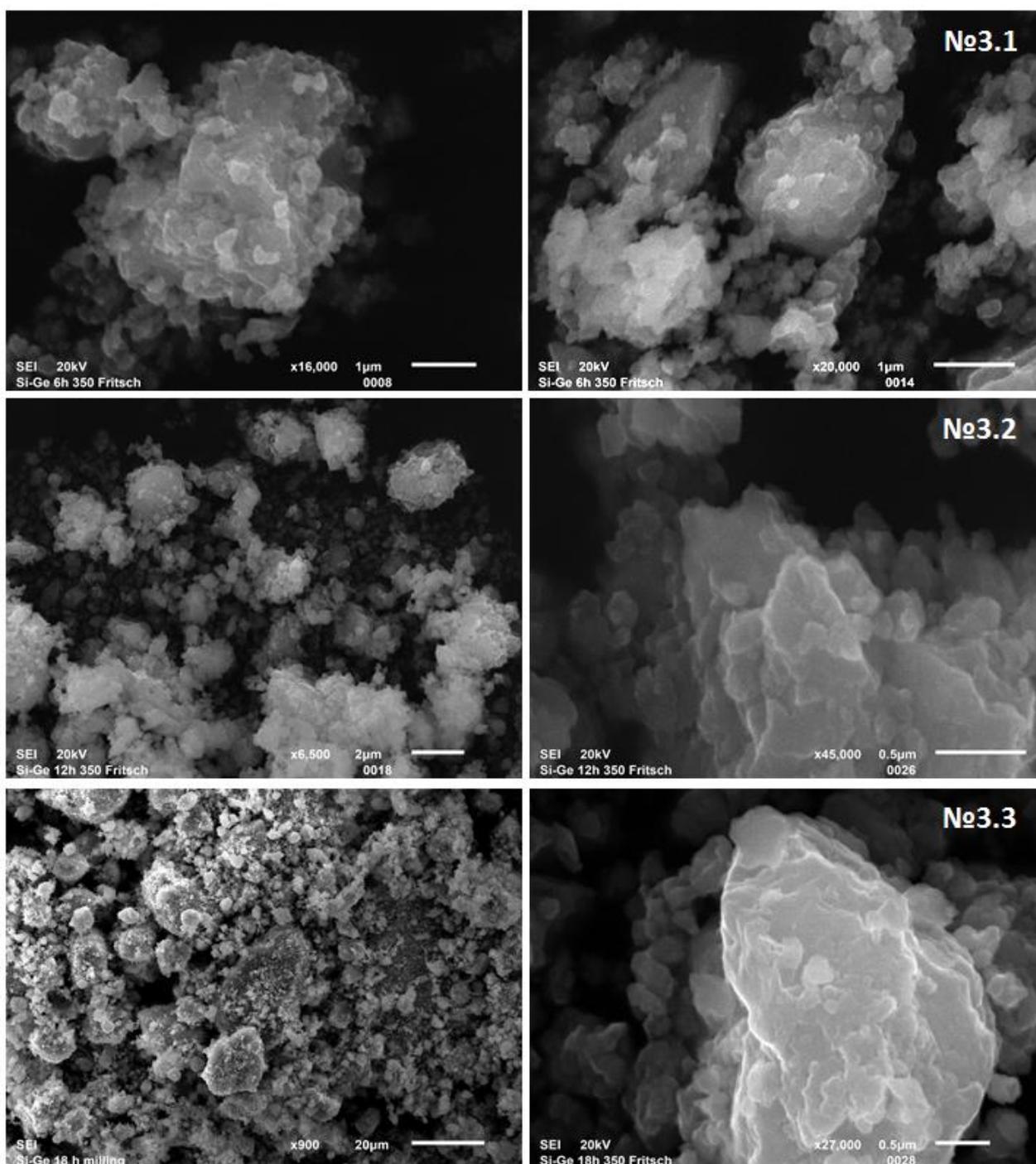


Рисунок 54 – Микрофотографии образцов 3-й серии: №3.1, 3.2, 3.3

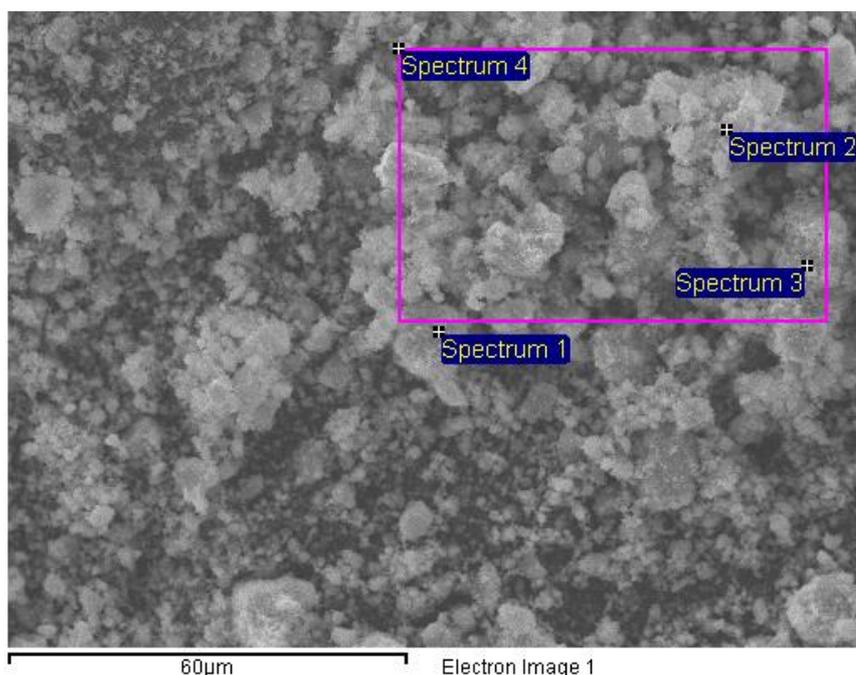


Рисунок 55 – Микрофотография образца №3.1 и набор спектров отражённых электронов для элементного анализа

Таблица 11– Элементный состав образца №3.1 в областях, указанных на рисунке 55

Спектр	Si %	P %	Fe %	Ge %
Область 1	77,83	1,47	0,58	20,12
Область 2	80,55	1,89	0,52	17,04
Область 3	81,22	1,91	0,41	16,46
Область 4	75,23	1,55	0,87	21,67

в выборе значения электроотрицательности. Амфотерная примесь железа в одном и том же материале в зависимости от внешних условий может занимать позиции замещения или внедрения, что приводит к тому, что железо может выступать в роли донор или акцептора в материале. Железо создаёт глубокие донорные, либо акцепторные уровни в сплавах кремний германия. К примеру, в чистом кремнии энергия ионизации донорной примеси железа может составлять 0,55 или 0,7 эВ (рисунок 56) [60]. Это может отразиться на свойствах материала в области высоких

температур. Мы вернёмся к этому вопросу в разделе исследования транспортных свойств материала.

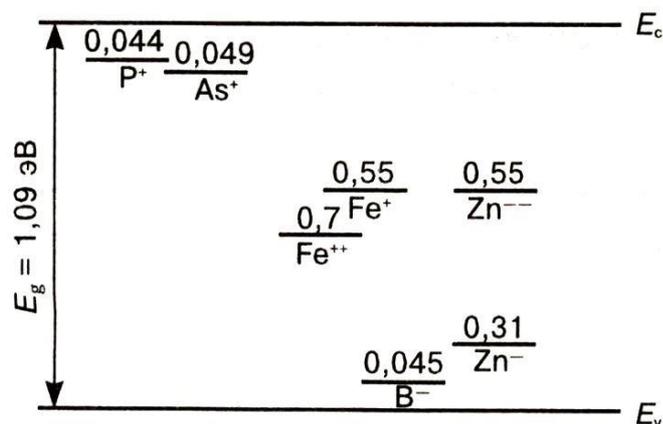


Рисунок 56 – Донорные и акцепторные уровни некоторых примесей в запрещённой зоне кремния

На рисунке 57 приведены микрофотографии предварительно сплавленных образцов 4-й серии. Они отличаются от предыдущих порошков несколько более крупными размерами порошинок, что можно объяснить меньшим временем измельчения в планетарных мельницах.

Большинство крупных частиц, обнаруженных на сканирующем электронном микроскопе, являются агрегатами. Для проверки этой гипотезы было проведено более детальное исследование порошка на просвечивающем электронном микроскопе (рисунок 58)

По данным просвечивающей электронной микроскопии размер частиц порошка находится в пределах 50 до 300 нм. Этот результат находится в хорошем согласии со значениями размеров кристаллитов, рассчитанных по методу Ритвельда.

4.2 Синтез наноструктурированных сплавов SiGe *n*-типа

4.2.1 Спекание порошков на установке ИПС

Спекание порошков SiGe *n* – типа проводилось на установке искрового плазменного спекания (ИПС). Получаемые на установке ИПС образцы по многочисленным литературным данным способны сохранять элементы наноструктуры, при

этом достигая высоких значений объёмной плотности. [107-109]. Предполагается, что наноразмерные зёрна, дефекты упаковки, двойники и

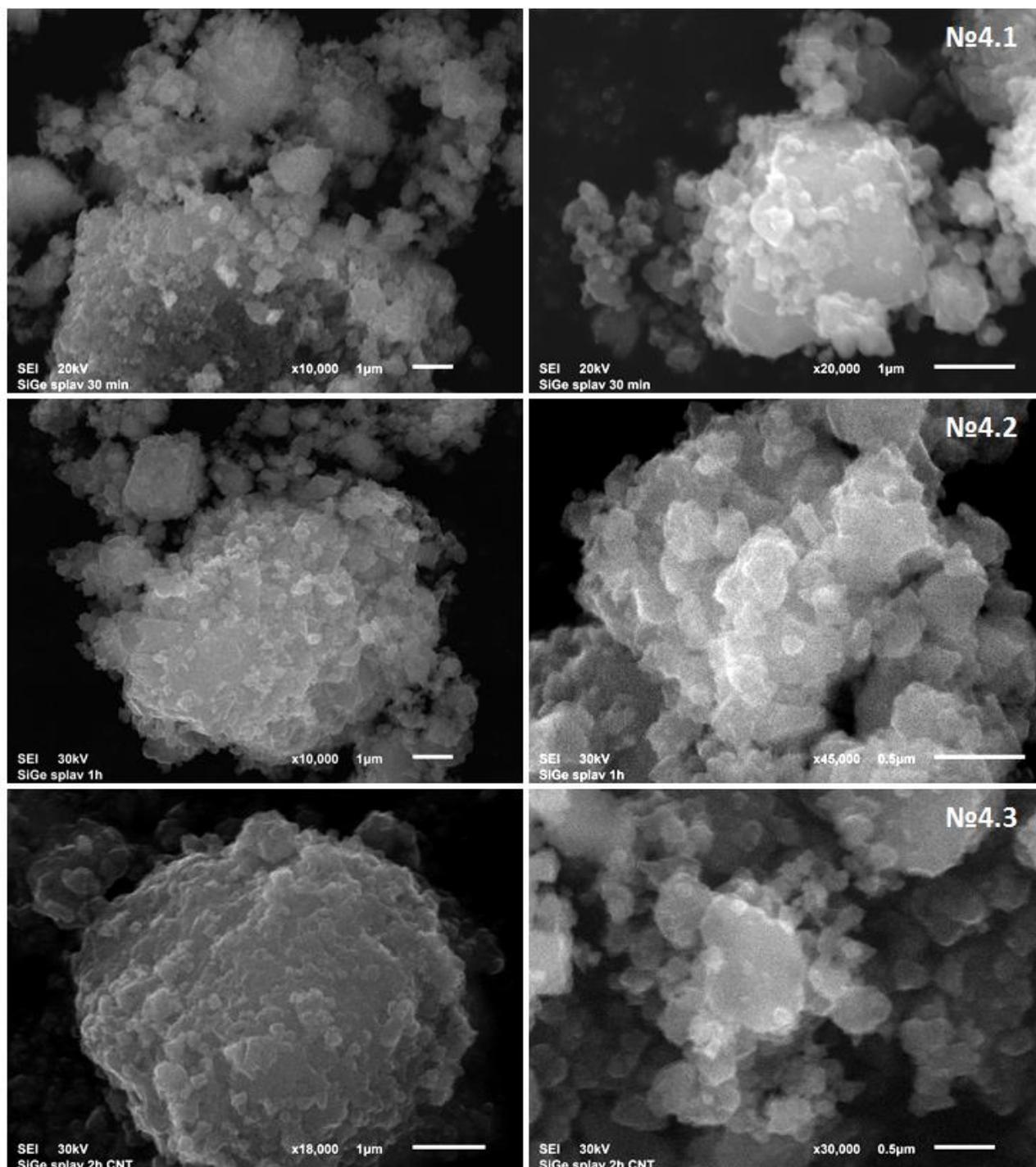


Рисунок 57 – Микрофотографии образцов 4-й серии: №4.1, 4.2, 4.3

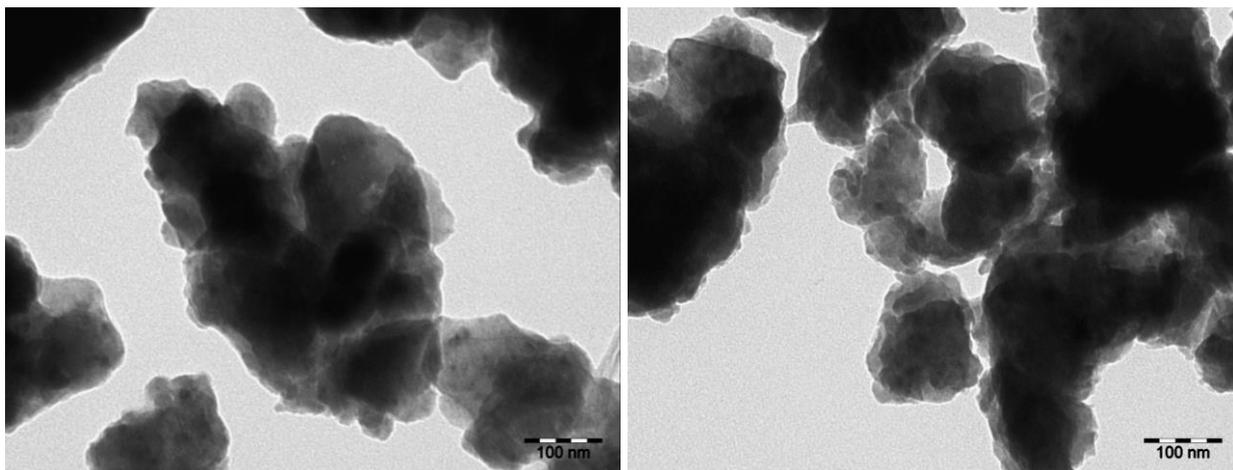


Рисунок 58 – Микрофотографии образцов 4-й серии №4.1 и 4.2

другие структурные элементы получаемых методом ИПС образцов приведут к эффективному рассеянию фононов, тем самым понизив теплопроводность материала.

Параметры спекания порошков SiGe на установке ИПС приведены в таблице 3. Для приготовления компактов использовались порошки 5-й серии №5.4 и 5.5. Кроме того в обозначение успешно синтезированных наноструктурных образцов заложены основные параметры спекания. Например, образец №1 был приготовлен из порошка №5.4 с временем выдержки 5 минут при температуре 1100 °С. Также в таблице 12 приведены значения среднего размера кристаллитов для некоторых образцов, рассчитанные по методу Ритвельда. Все образцы были подвергнуты продолжительному гомогенизационному отжигу в атмосфере аргона при 1000°С в течение 1 недели.

4.2.2 Просвечивающая электронная микроскопия

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 та-

ких дефектов варьируется в пределах от 20 до 100 нм. Размер зёрен спеченного материала вырос незначительно по сравнению с размерами частиц исследуемого порошка и наблюдается в интервале от 50 до 400 нм. В то же время

Таблица 12 – Параметры консолидации порошков методом ИПС

Образец	Время выдержки, мин	Температура выдержки, °С	Средний размер кристаллитов, нм
№1_5.4 5/1100	5	1100	≥ 200
№2_5.5 5/1000	5	1000	190 ± 20
№3_5.5 5/1100	5	1100	н/д
№4_5.4 60/1100	60	1100	н/д
№5_5.4 5/1000	5	1000	98 ± 10

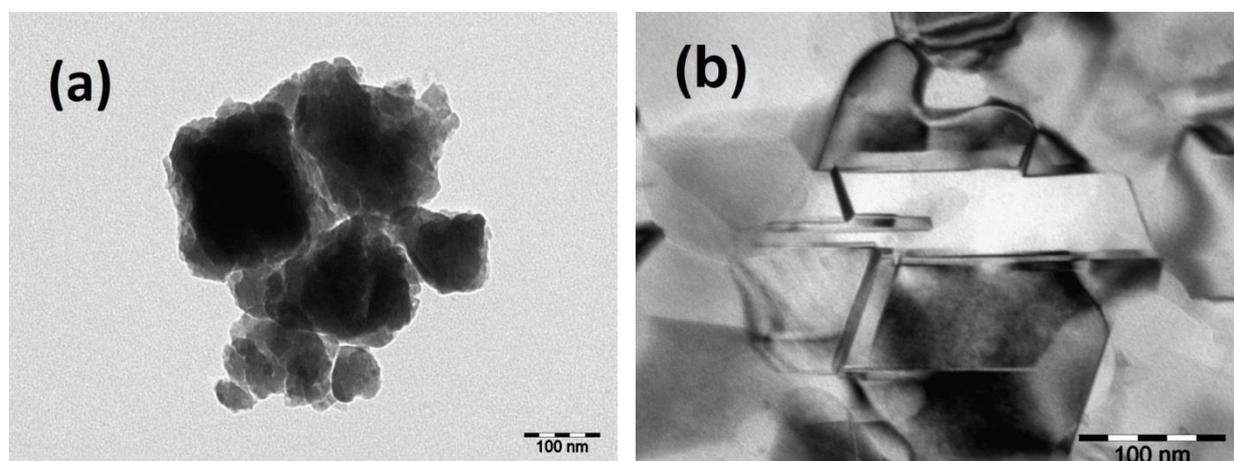


Рисунок 59 – Микрофотографии образца №5.4 до (а) и образца №1_5.4 5/1100 после (б) процесса спекания

внутри этих относительно больших зёрен наблюдаются едва различимые границы, которые также могут выступать в роли дополнительных источников рассеяния.

Похожая микроструктура наблюдалась и в остальных образцах, спечённых методом ИПС. Типичная структура наноструктурированного материала, спечённого при 1000°С приведена на рисунке 60.

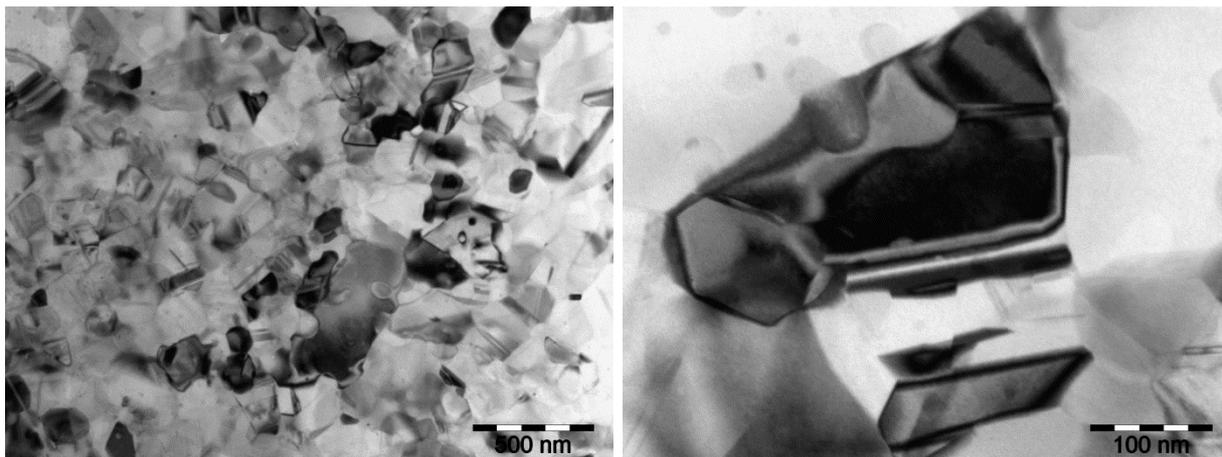


Рисунок 60 – Микрофотографии образца №2_5.5 5/1000

Объёмная плотность полученных образцов оценивалась путём гидростатическим взвешивания и сравнения с теоретическими значениями для данного состава твёрдого раствора кремний германия. Объёмная плотность таблеток, спекаемых при температуре 1100°C и 1000°C оказалась равной 98,5 % и 95,5 % (относительно кристаллического образца) соответственно.

4.3 Тепловые свойства сплавов SiGe n-типа

Температурная зависимость теплопроводности λ определялась как:

$$\lambda(T) = a(T) \cdot \rho(T) \cdot C_p(T), \quad (31)$$

где, a – температуропроводность, $\text{мм}^2/\text{с}$;

ρ – плотность, $\text{г}/\text{см}^3$;

C_p – удельная теплоемкость, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

Расчет плотности производился методом гидростатического взвешивания (Архимеда), по формуле 2:

$$\rho = \frac{A}{A - B} \cdot \rho_0, \quad (32)$$

где ρ – плотность образца, г/см³;

A – масса образцов на воздухе, г;

B – масса образца в жидкости, г;

ρ_0 – плотность воды = 0,99777, г/см³.

Температурная зависимость теплоёмкости исследуемых материалов приведена на рисунке б1.

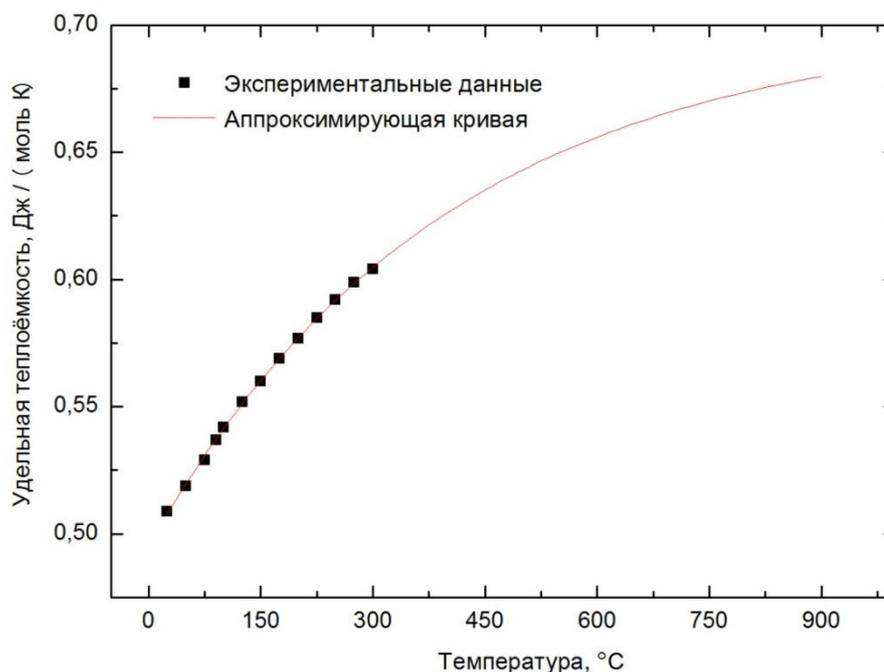


Рисунок б1 – Зависимость удельной теплоёмкости исследуемого материала от температуры

Графики зависимости температуропроводности от температуры, полученные на установке «LFA 457», представлены на рисунке б2.

В процессе измерений с ростом температуры до 700 °C наблюдалось снижение температуропроводности образцов, сменившееся сравнительно быстрым ростом при дальнейшем увеличении температуры.

Повторное измерение при температуре 26°C показало, что после нагрева и выдержки при 900°C при первом измерении температуропроводность обоих образцов несколько снизилась. Повторное взвешивание образцов выявило незначительный привес образцов (0,07% масс).

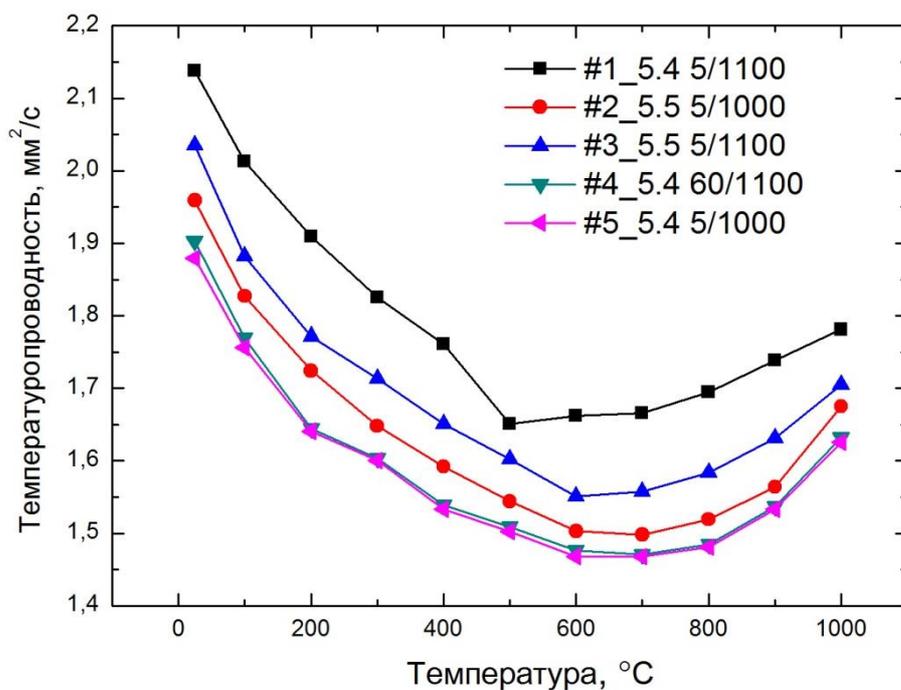


Рисунок 62 – Температурная зависимость температуропроводности полученных образцов

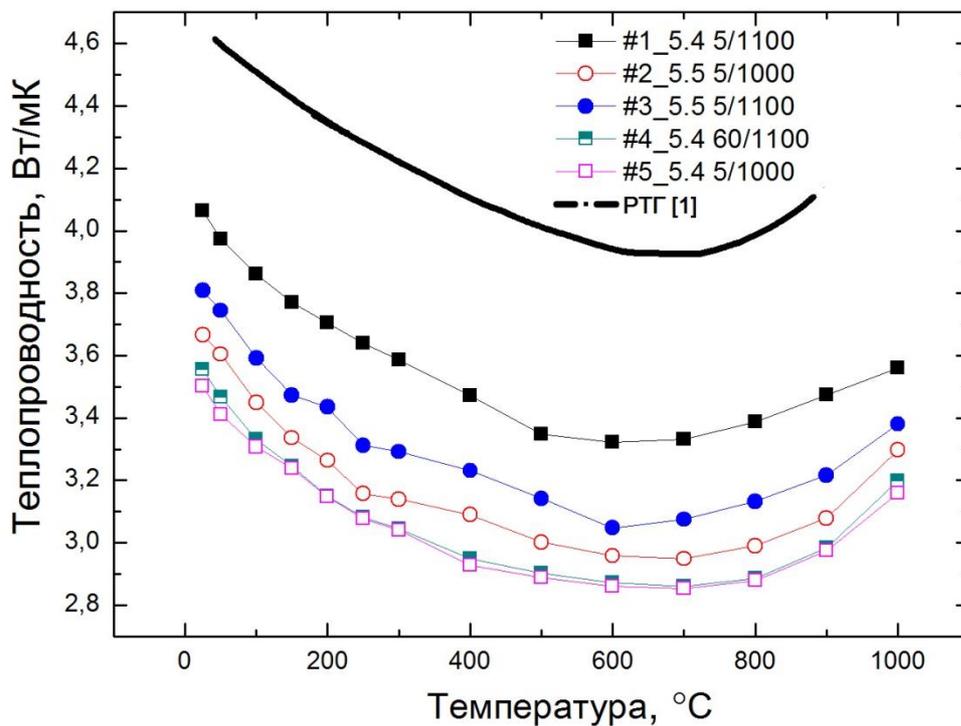


Рисунок 63 – Температурная зависимость теплопроводности наноструктурированных сплавов SiGe n – типа и используемого в промышленности кристаллического аналога

Расчёт теплопроводности материала выполнялся по формуле 31. Теплоёмкость образцов принималась одинаковой для всех образцов, ввиду того, что химический состав сплавов оставался неизменным. Изменение плотности материала с ростом температуры не принималось в расчёт. В связи с этим, профили кривых теплопроводности во многом повторяют вид кривых температуропроводности.

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 10 мкм. Для образцов, спечённых при температуре 1000°C и 1100°C, падение теплопроводности составило соответственно 30-35% и 20-25% относительно кристаллического аналога (Рисунок 63). Наименьшие значения теплопроводности были получены для образца №5 и составили ~ 3,5 Вт м⁻¹ К⁻¹ при комнатной температуре. Ограничение по температуре спекания вносит свой вклад в консолидацию материала, однако не только снижение объёмной плотности полученных наноструктурных образцов влияет на падение теплопроводности. Основной движущей силой снижения теплопроводности в материале выступают источники фононного рассеяния на границах зёрен и дефектах структуры, продемонстрированные в разделе 4.2.2.

4.4 Электрофизические свойства сплавов SiGe n-типа

Как было показано в предыдущем разделе, наименьшие значения теплопроводности имеют образцы, спекаемые при более низкой температуре, соответственно такие образцы обладают большей пористостью, что положительно отражается не только на теплопроводности, но и на значении коэффициента термо-ЭДС. Это происходит из-за того, что концентрация носителей в таком материале падает, за счёт чего роль каждого отдельного электрона в электрическом транспорте возрастает. Однако, выигрыш, полученный за счёт этих двух параметров, как правило, не перекрывает падения электропроводности материала. Это очевидно из графиков зависимости удельной электропроводности от температуры, приведённых на рисунке 64.

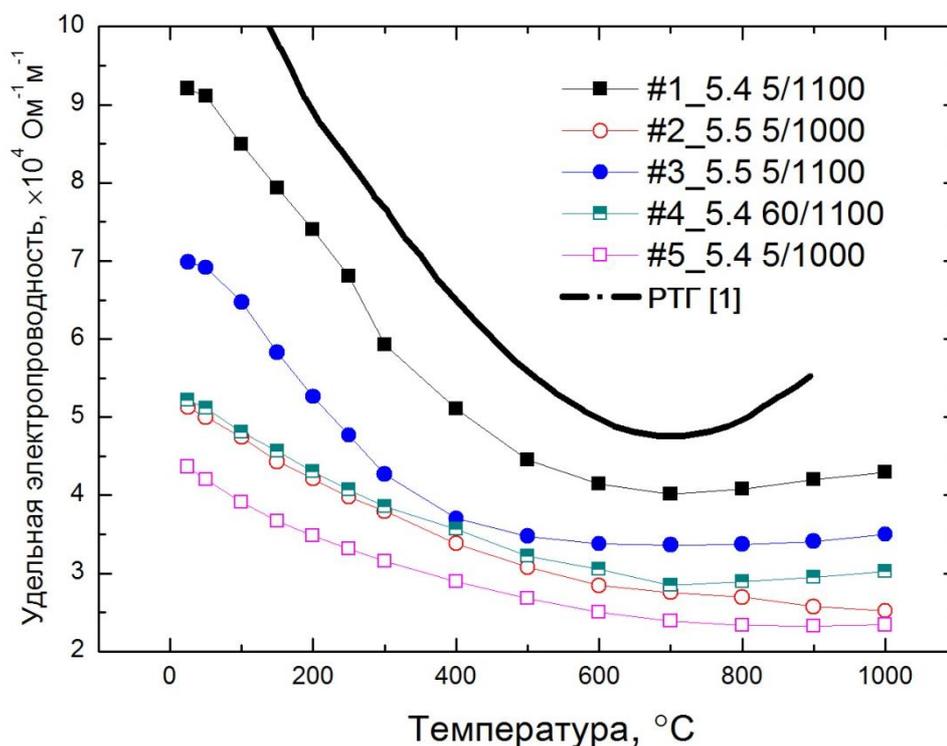


Рисунок 64 – Температурная зависимость удельной электропроводности полученных образцов

Образцы, спечённые при температуре 1100°C, продемонстрировали достаточно резкое падение проводимости с $7 - 9 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ при комнатной температуре до $4 - 5 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ при 700°C. Значение удельной электропроводности образцов полученных при 1000°C снизилось ещё сильнее, вплоть до $2,5 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Форма кривых наноструктурных образцов немного отличается от типичных кривых проводимости сильно легированных полупроводников отсутствием ярко выраженного минимума при $\sim 700^\circ\text{C}$, характерного для сплавов SiGe [110].

Характер температурных зависимостей коэффициента термо-ЭДС представлен на рисунке 65. Термо-ЭДС материалов растёт линейно с ростом температуры и достигает $\sim 250 \text{ мкВ/К}$ при температуре 500°C, далее кривая меняет свой характер на немонотонный и демонстрирует минимум $\sim 290 \text{ мкВ/К}$ при 800°C.

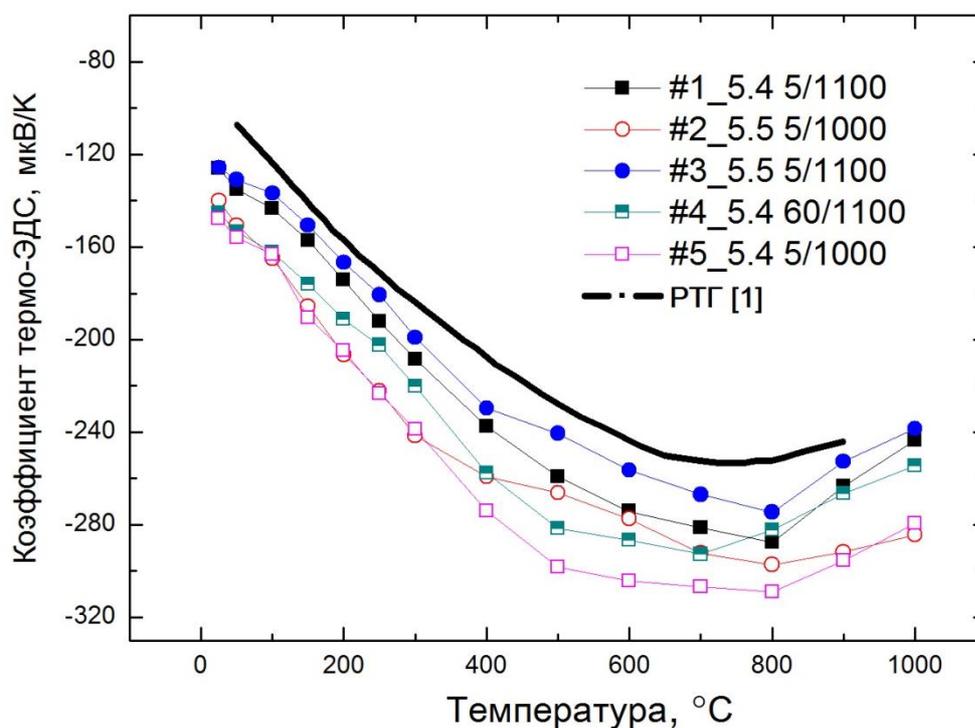


Рисунок 65 – Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС полученных образцов

4.5 Термоэлектрическая добротность сплавов SiGe n-типа

Зависимость коэффициента термоэлектрической добротности наноструктурированных материалов от температуры показана на рисунке 66 [111]. Не смотря на более высокие значения термо-ЭДС и низкую теплопроводность, образцы, консолидированные при температуре 1000°C, не продемонстрировали более высоких значений в сравнении со значениями добротности образцов, синтезированных при 1100°C. Это произошло из-за резкого падения значений электропроводности материала, более чем в 3 раза по сравнению с кристаллическим материалом при комнатной температуре.

Отличительной особенностью всех наноструктурированных образцов полученных в данной работе является наличие пика при 800°C, которого не наблюдается в кристаллическом образце и большинстве других работ по исследованию термоэлектрических характеристик твёрдых растворов кремний германия.

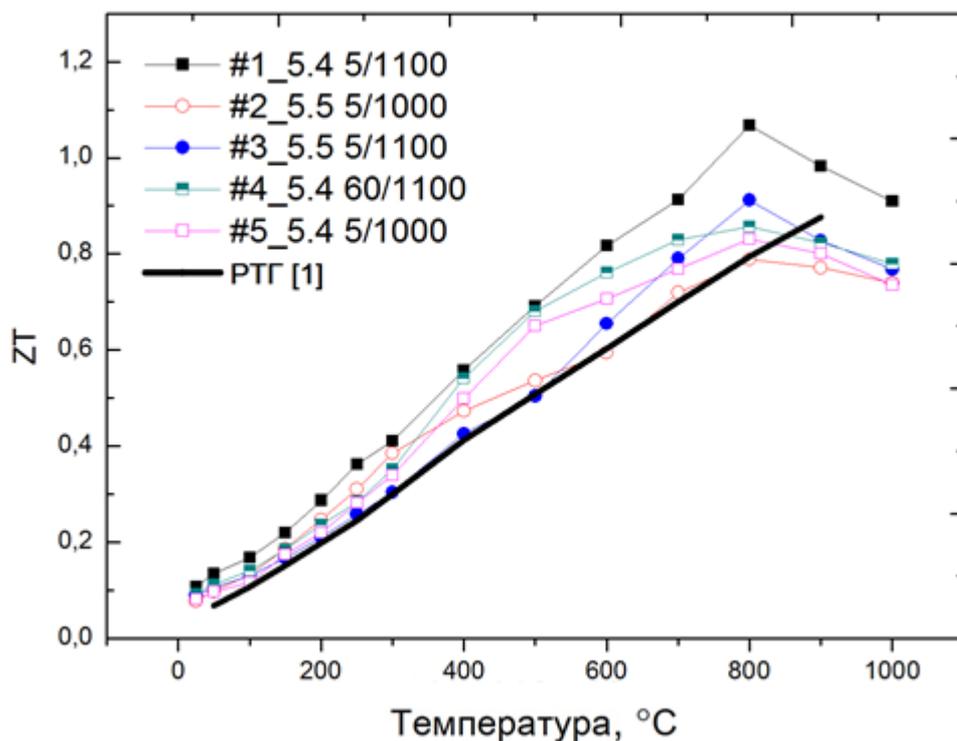


Рисунок 66 – Температурная зависимость коэффициента термоэлектрической добротности ZT полученных образцов

Нетипичный характер кривой 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. Однако, до температуры 800 °C примесь железа не оказывает значительного влияния на транспорт носителей зарядов, т.к. энергия ионизации примеси железа в кремнии достаточно высока и составляет $\sim 0,7$ эВ, к примеру энергия ионизации донорной примеси фосфора $\sim 0,05$ эВ.

4.6 Исследование стабильности

Стабильность электрофизических свойств, полученных образцов испытывалась путём интенсивного термоциклирования в рабочем для сплавов кремний германия диапазоне температур. Подробный режим термоциклирования приведён на рисунке 67.

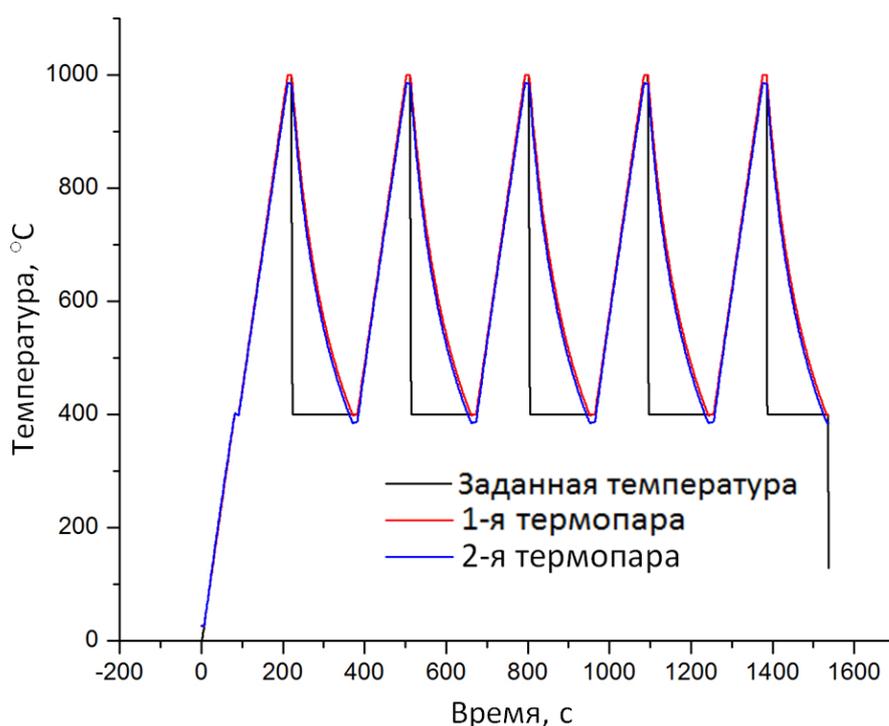


Рисунок 67 – Режим термоциклирования сплавов кремний германия

Исследование стабильности материала выполнялось на установке физического моделирования Gleeble 3800, для которой была разработана специальная оснастка, позволяющая стабилизировать температурное поле (рисунок 68). Особое внимание уделялось плоскопараллельности поверхности подложки и образцов с целью обеспечения максимальной плотности контакта. Как видно из рисунка 67, удалось стабилизировать температуру с точностью до нескольких градусов.

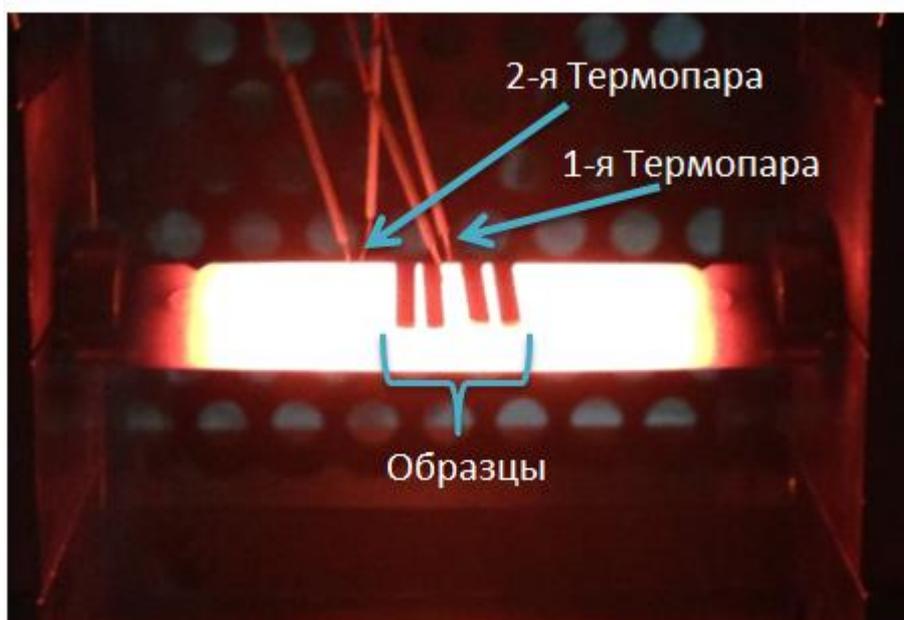


Рисунок 68 – Фотография процесса термоциклирования на установке Gleeble 3800 в момент нагрева

На рисунках 69 и 70 приведены температурные зависимости удельной электропроводности и коэффициента термо-ЭДС для различного количества циклов нагрева на примере образца #1_5.4 5/1100.

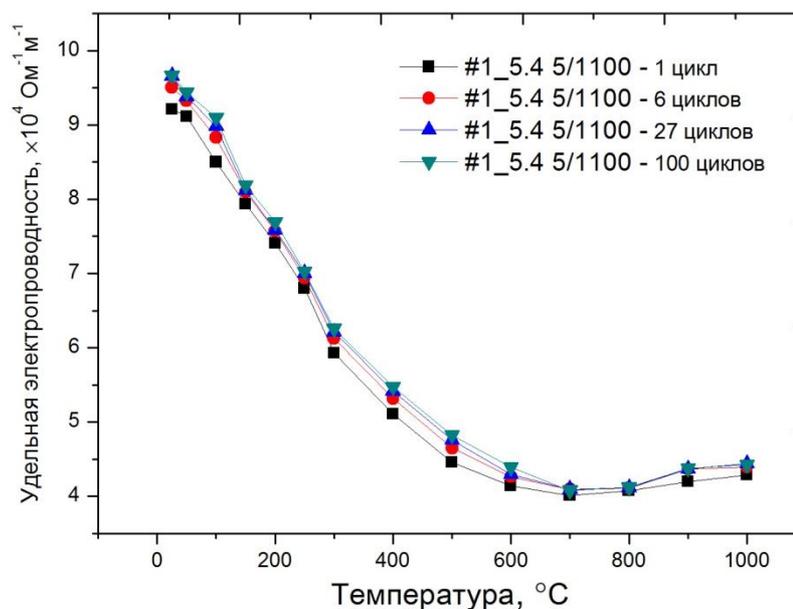


Рисунок 69 – Исследование поведения электропроводности материала на стабильность в области рабочих температур

Исходя из полученных результатов, 100 термоциклов не сильно влияют на электрофизические свойства материала и не приводят к снижению термоэлектрической добротности материала.

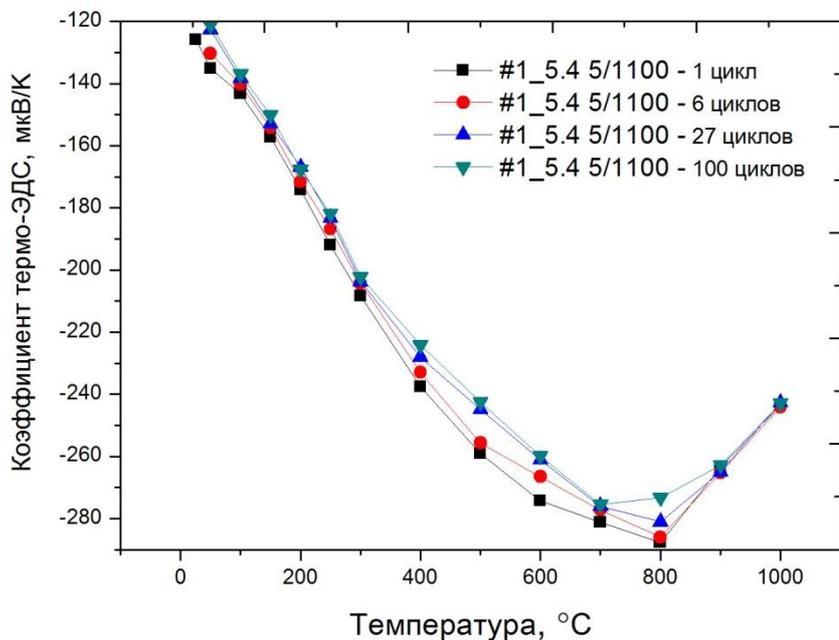


Рисунок 70 – Исследование поведения коэффициента термо-ЭДС материала на стабильность в области рабочих температур

Электропроводность материала после термообработки продемонстрировала небольшой рост, в то время как термо-ЭДС материала незначительно снизилась по модулю. Это может объясняться гомогенизационными процессами в материале, а также перераспределением дефектов структуры и незначительным ростом структурных составляющих.

4.7 Выводы по главе

Были синтезированы твёрдые растворы кремний германия путём механоактивации порошков в планетарной мельнице, что подтверждается рентгеновым анализом и расчетом периода решётки. Путём оптимизации параметров МА удалось сократить время процесса до 1 часа.

Проведена консолидация порошков в объёмный наноструктурированный материал методом искрового плазменного спекания. За счёт особенностей метода и

оптимизации параметров синтеза удалось предотвратить, в значительной степени, рекристаллизационный рост частиц в ходе спекания порошка, при этом получив достаточно высокую объёмную плотность порядка 98,5% при температуре синтеза 1100°C и времени выдержки 5 минут.

Исследование структуры наноструктурированного материала, зафиксировало зёрна размером от 50 до 300 нм, а также структурные дефекты, такие как двойники, размером от 20 до 100 нм. Эти результаты находятся в хорошем согласии с рассчитанными размерами кристаллитов по уширению рентгеновских пиков.

Теплопроводность полученных наноструктурированных материалов оказалась на 30-40% ниже кристаллических аналогов того же состава, используемых в производстве, и достигала 3,5 Вт м⁻¹ К⁻¹.

Максимальная термоэлектрическая добротность синтезированных материалов составила $ZT \sim 1,1$ при температуре 800°C, что на 25% выше результатов кристаллических сплавов SiGe n-типа используемых в радиоизотопных термоэлектрических генераторах.

Рост термоэлектрической добротности во многом обусловлен увеличением фононного рассеяния на наноразмерных элементах структуры. При этом энергетические барьеры, создаваемые этими элементами, не так сильно затрудняют электрический транспорт вследствие чего удаётся добиться выигрыша в эффективности термоэлектрического преобразования.

Стабильность материала подтверждена проведением термоциклирования материала, а также продолжительного отжига в области рабочих температур материала.

ГЛАВА V. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СПЛАВЫ SiGe p-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

5.1. Синтез наноструктурированных сплавов SiGe *p*-типа

5.1.1 Механоактивация

При выборе параметров МА, использовался опыт, полученный при оптимизации режима МА сплавов SiGe *n*-типа [111-113], подробно описанного в главе 4. Параметры механоактивации сплавов SiGe *p*-типа приведены в таблице 13. 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.

Таблица 13 – 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)

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. Однако, большее количество мелющих тел приводит к значительному загрязнению образца материалами мелющих тел. Количество примесей в материале контролировалось энергодисперсионным анализом порошка на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6610LV, путём усреднения данных собранных с 10 разных областей порошка.

5.1.2 Консолидация материала

Консолидация порошков проходила на установке искрового плазменного спекания. Процессы спекания проходили в вакууме ~ 5 Па. При комнатной температуре к образцам прилагалось давление 10 МПа, затем оно плавно увеличивалось до 65 МПа. Далее образец нагревался до 100 °С и выдерживался в течение 5 минут с целью удаления влаги из образца и затем плавно нагревался до температуры выдержки со скоростью 10°С/с. После 5 минутной выдержки давление плавно спускалось до 10 МПа, и образец охлаждался до комнатной температуры за ~ 20 мин. Параметры процесса спекания, а также объёмная плотность полученных образцов приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Параметры спекания и объёмная плотность образцов SiGe *p*-типа

Образец	Температура спекания, °С	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

Исходя из опыта синтеза наноструктурированных сплавов SiGe *n* – типа [111-113], было принято решение увеличить температуру спекания некоторых образцов до 1150°С, с целью достижения максимальной объёмной плотности. Теоретическая

плотность образцов рассчитывалась исходя из следующего выражения сплавов системы $\text{Si}_{100-x}\text{Ge}_x$ [62]:

$$\rho = 2.329 + 3.493x - 0.499x^2 \text{ (г см}^{-3}\text{)} \quad (33)$$

Как видно из таблицы 2, наибольшей объёмной плотностью обладает образец из 2-й серии С2 1150. Предположительно это вызвано тем, что образцы первой серии, спекаемые при той же температуре, были сильно загрязнены железом и кобальтом, температура плавления которых выше чем у сплавов кремний германия.

5.1.3 Рентгенофазовый анализ

Наибольший интерес в данной главе представляют образцы полученные на основе порошков 2-й серии (С2), так как в процессе МА не было зафиксировано образования твёрдого 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

Дифрактограммы порошка (С2), 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.

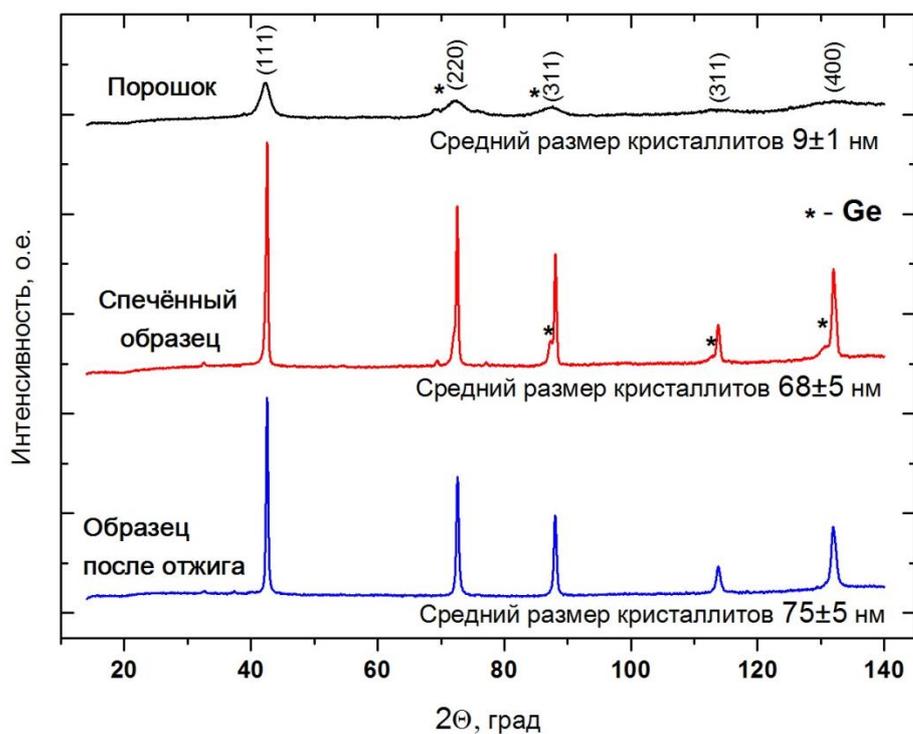


Рисунок 71 – Дифрактограммы порошка SiGe *p*-типа (C2), спечённого образца (C2) 1150, и того же образца после отжига

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 3, 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. Под средним размером кристаллитов в данной работе принимается область когерентного рассеяния, которая может быть использована для оценки изменения размера зерна. Ввиду того, что

форма частиц получаемых порошков сильно отличается от сферической или кубической, проведение точного расчёта размера зерна на основании полученных данных о размере кристаллитов является затруднительным.

5.2. Просвечивающая электронная микроскопия

Микрофотография образца (C2) 1150 приведённая на Рисунке 72а демонстрирует типичную структуру образца, размер зёрен которой лежит в пределе от 20 до 200 нм. Сохранение элементов наноструктуры порошкового материала является следствием высокой скорости нагрева, достигнуто на установке ИПС. Двойниковые дефекты, характерные для сплавов кремний германия, были обнаружены в большом количестве.

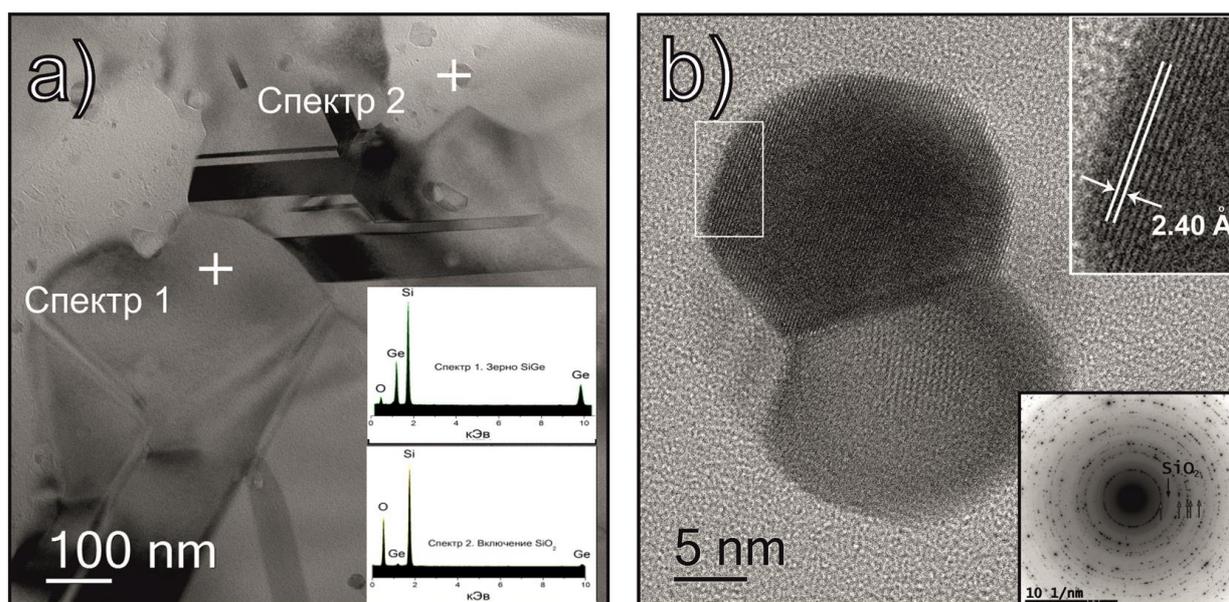


Рисунок 72 – Микрофотографии образца (C2) 1150 демонстрирующие: а) зёрненную структуру материала и спектры энергодисперсионного анализа; б) типичное включение SiO_2 в матрице SiGe снятое в режиме высокого разрешения, а также его кольцевая электронограмма.

Кроме двойниковых дефектов в сплавах кремний германия р – 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 72a). Небольшое количество германия в спектре от SiO_2 можно объяснить малыми размерами включений, на которые трудно навестись, не захватив при этом зерна SiGe . Подобные включения в сплавах кремний германия ранее обнаруживались в работах [114,115]. 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 электронограммы, снятые для частиц SiO_2 (рисунок 72b).

В структуре материала были обнаружены области наноразмерного масштаба, не отличимые по составу от матрицы SiGe , однако ориентированные под углом к кристаллическим плоскостям зёрен SiGe (рисунок 73). Предположительно образование таких областей объясняется сегрегациями примеси бора. Подтвердить эту теорию достаточно сложно ввиду того, что бор является лёгким элементом, что затрудняет его обнаружение методом энергодисперсионного анализа, особенно в малых концентрациях.

В образце (С2) 1100 были обнаружены крупные частицы диоксида кремния, располагающиеся по границам зёрен кремний германия (рисунок 74). Как видно из рисунка ба, эти оксидные частицы не гомогенны, в них присутствуют неоднородности по германию. Подобные области встречаются в структуре довольно редко, однако их наличие свидетельствует о том, что значительное количество кислорода попало в материал вовремя МА или ИПС. Грубая оценка на основе данных энергодисперсионного анализ различных областей материала свидетельствует о наличии 2-3% кислорода в исследуемом образце (С2) 1100.

Микрофотографии образцов, спекаемых при более низких температурах, выявили наличие пористости, в частности для образца (С1) 1050 размер пор достигал 200 нм (рисунок 75). Безусловно, такая особенность микроструктуры отражается на транспортных свойствах материала, приводя к снижению теплопроводности и к более значительному падению электропроводности материала.

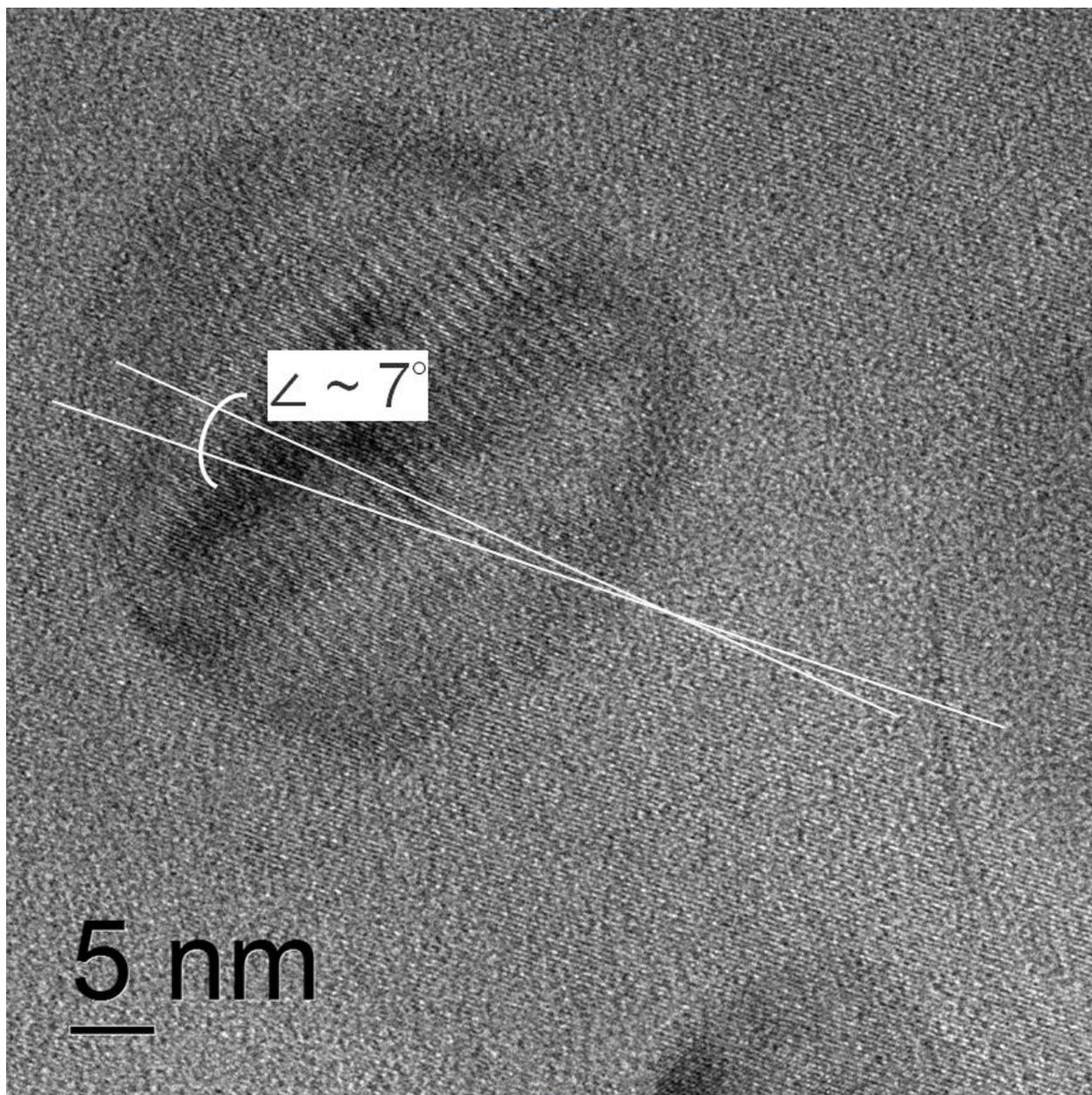


Рисунок 73 – Микрофотография высокого разрешения образца (С2) 1150, демонстрирующая, предположительно, сегрегации бора в матрице SiGe

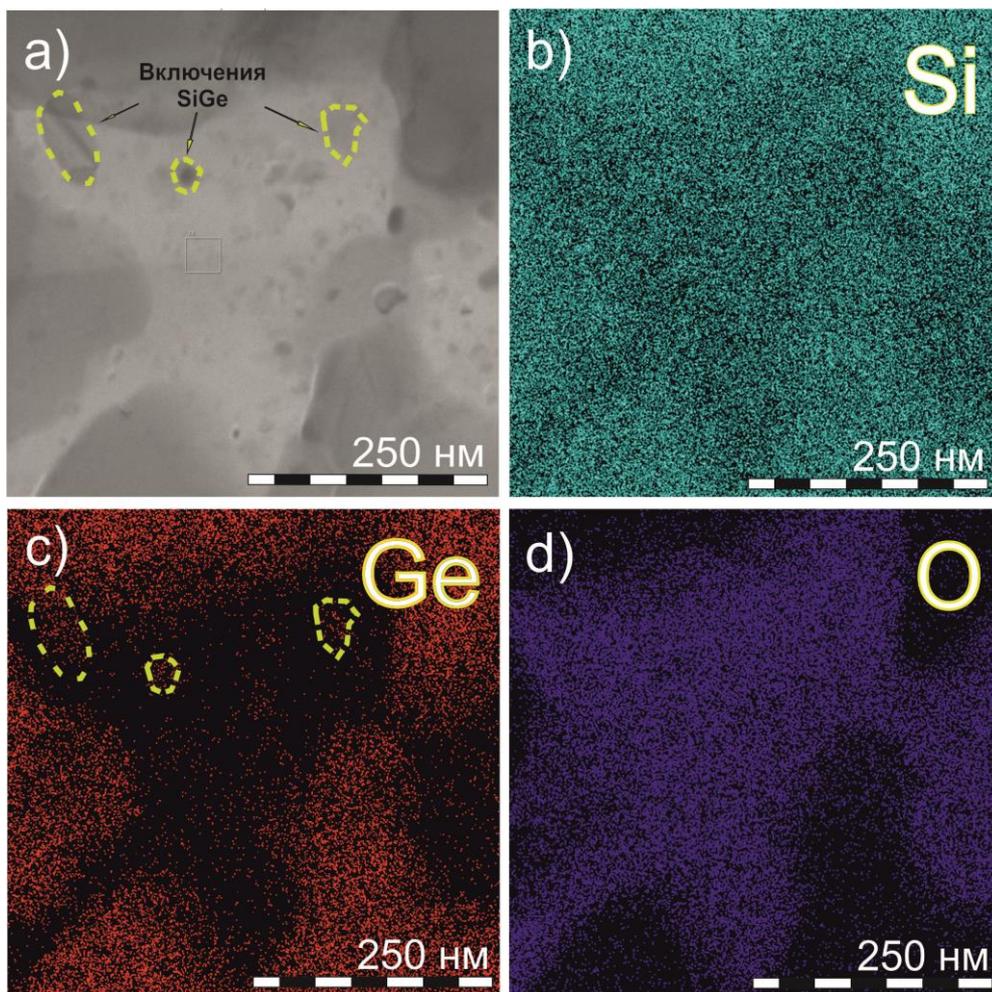


Рисунок 74 – а) Светлопольное изображение структуры образца (С2) 1100 и энергодисперсионные карты распределения б) Si, с) Ge и d) O, снятые на просвечивающем растровом электронном микроскопе.

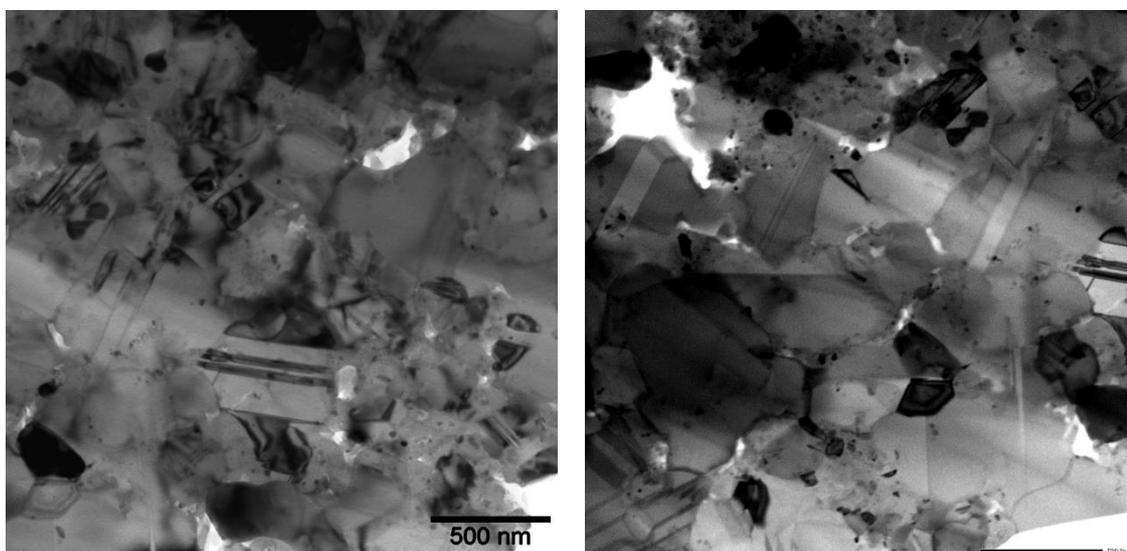


Рисунок 75 – Микрофотографии пористого образца (С1) 1050 снятые на просвечивающем электронном микроскопе

5.3 Тепловые свойства сплавов SiGe *p*-типа

Теплопроводность образцов наноструктурированных сплава SiGe *p*-типа рассчитывалась по вышеупомянутой в главе 4 методике. Температуропроводность всех образцов падает с ростом температуры и достигает минимума при температуре 700°C, впоследствии демонстрируя рост значений до 900°C (рисунок 76).

Температурные зависимости теплопроводности исследуемы наноструктурированных материалов и кристаллического сплава SiGe *p*-типа, используемого в производстве РИТЭГов [1] приведены на рисунке 77. Характер кривых теплопроводности отличается от характера кривых температуропроводности из-за вклада теплоёмкости материала. Для расчёта теплопроводности материалов использовались значения теплоёмкости измеренные для SiGe *n* – типа, состав которых отличался только 2% (ат.) вводимой примеси, которая не должна вносить значительных изменений в значение этого свойства. Значения теплопроводности образцов спекаемых при температурах 1100°C и 1150°C различаются незначительно и лежат в пределах от 2 – 2,5 Вт м⁻¹К⁻¹, что на 50% меньше теплопроводности кристаллического образца того же состава при комнатной температуре. Столь значительное снижение теплопроводности обусловлено увеличением интенсивности фононного рассеяния на границах зёрен и дефектах структуры.

Образцы из 3-й серии (С3) 1050 и (С3) 1100, демонстрируют более низкие значения теплопроводности вплоть до 0,7 Вт м⁻¹К⁻¹ при одинаковой температуре спекания с образцами 1-й и 2-й серии. Это обусловлено отсутствием полностью сформировавшегося твёрдого раствора в этих образцах. Присутствие чистого кремния с более высокой температурой плавления требует изменения параметров консолидации порошка, в частности, увеличения температуры спекания для достижения удовлетворительных значений объёмной плотности материала.

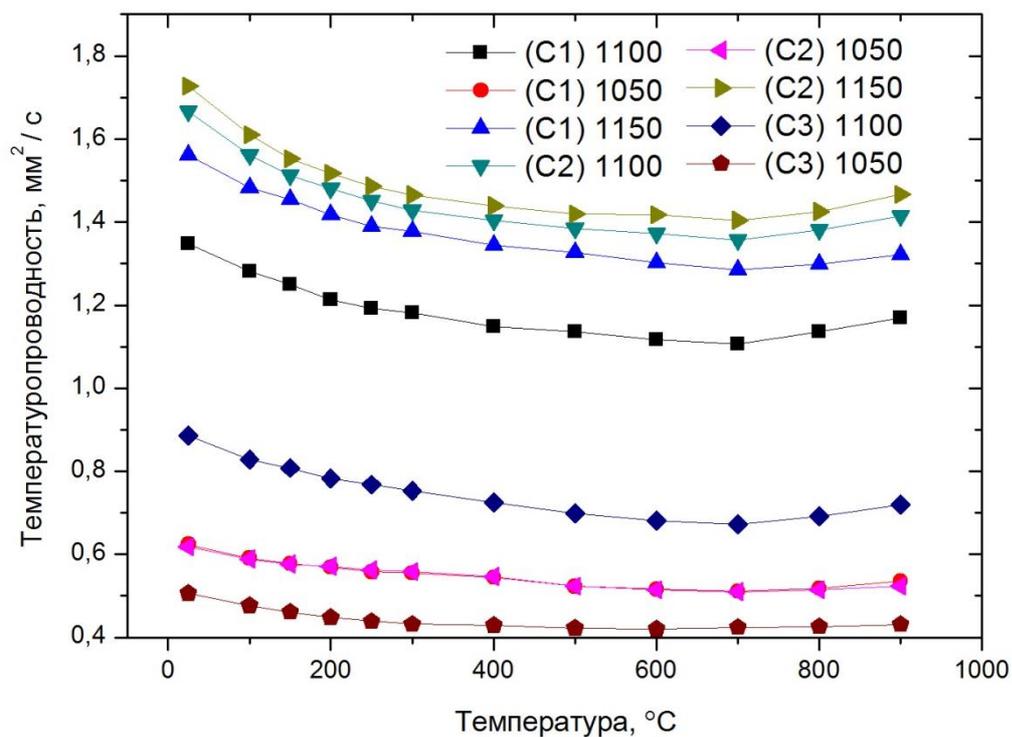


Рисунок 76 – Температурная зависимость температуропроводности наноструктурированных твёрдых растворов SiGe *p* - типа

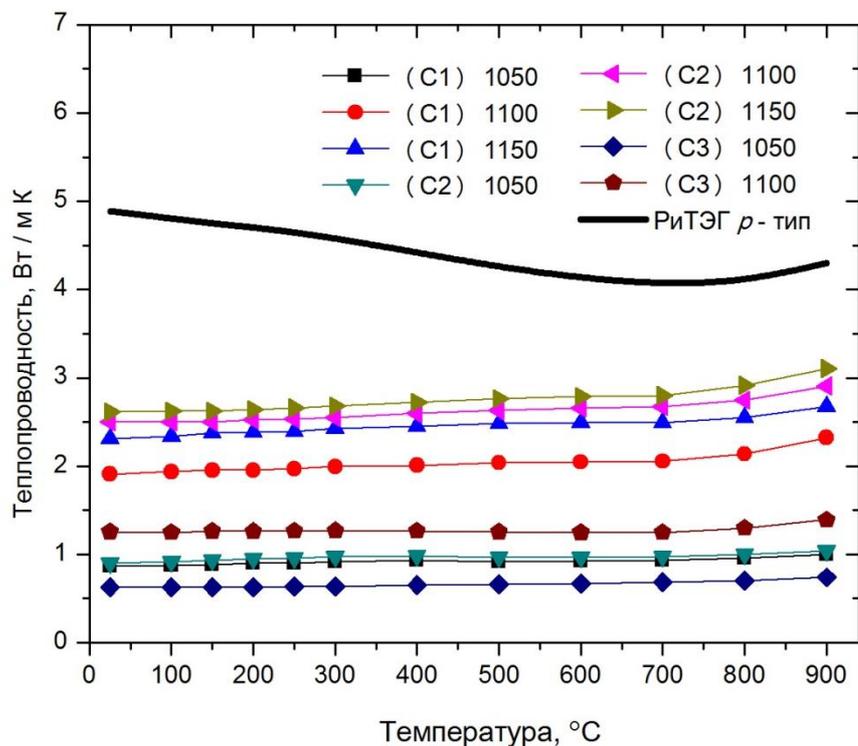


Рисунок 77 – Температурная зависимость теплопроводности наноструктурированных твёрдых растворов SiGe *p* - типа

5.4 Электрофизические свойства сплавов SiGe p-типа

Для многих термоэлектрических материалов характер зависимости электропроводности отличается от типично, то есть электропроводность материала падает с ростом температуры. Это вызвано тем, что термоэлектрические материалы, как правило, являются высоколегированными или даже вырожденными полупроводниками. В данном случае сплавы кремний германия ведут себя подобным образом, за счёт достаточно высокой концентрации носителей. Наибольшие значения электропроводности были получены для наноструктурированных образцов с наибольшей объёмной плотностью и минимальным содержанием примесей (рисунок 78). Оба этих условия сочетаются в образце (С2) 1150, для которого значения удельной электропроводности при комнатной температуре достигли $5.5 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. 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.

Теоретические расчёты показали, что длина свободного пробега в сплавах $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ составляет примерно 5 – 10 нм [116], в то время как размер зёрен в полученных наноструктурированных материалах составляет 20 – 200 нм. Таким образом, можно заключить, что особенности наноструктуры хорошо спечённых образцов способны эффективно рассеивать тепловые носители, не создавая значительных преград для электронного транспорта.

На рисунке 79 представлена зависимость коэффициента термо-ЭДС от температуры исследуемых образцов. Коэффициент термо-ЭДС для большинства образцов растёт практически линейно до 800°C , достигая значений от 240 до 280 мкВ/К для образцов с сформировавшимся твёрдым раствором SiGe, затем незначительно падает. Крайне интересным выглядит увеличение на 15-20% значения термо-ЭДС для образцов с высокой объёмной плотностью таких как (С2) 1100 и (С2) 1150. Это может объясняться несколькими эффектами. Во-первых,

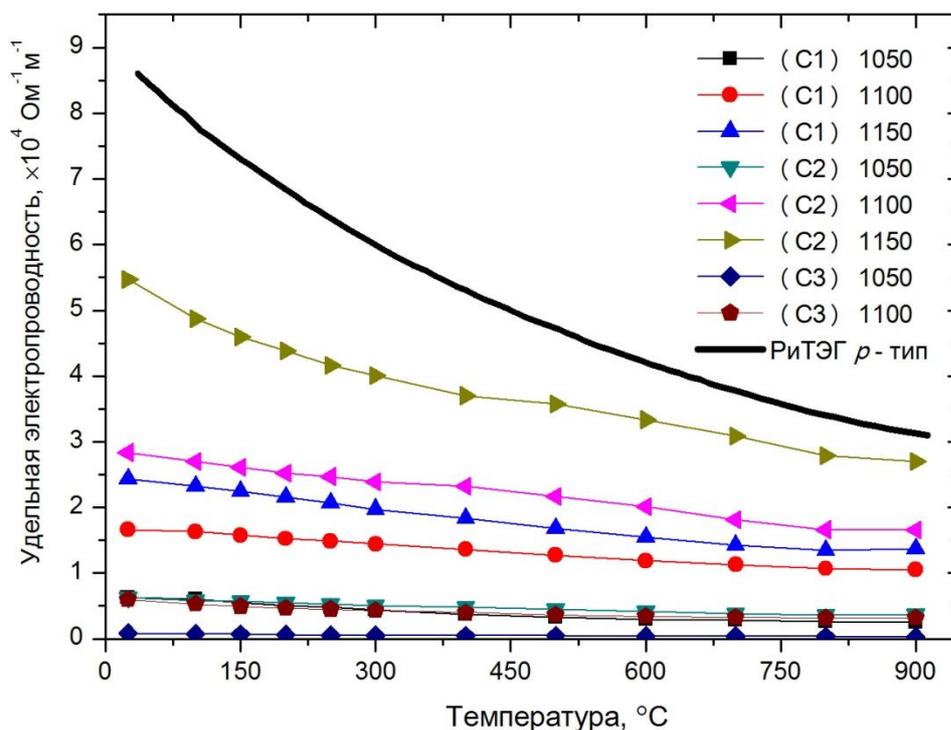


Рисунок 78 – Температурная зависимость удельной электропроводности наноструктурированных твердых растворов SiGe *p*-типа

концентрация носителей, так или иначе падает в наноструктурированных материалах, что приводит к увеличению роли каждого носителя при переносе заряда. С другой стороны, возникающие потенциальные барьеры на границах зёрен и дефектах “обрезают” электронное распределение таким образом, что за пределом барьера энергетическое распределение носителей заряда существенно отличается от равновесного, в нём возрастает доля частиц с повышенной энергией, что приводит к росту подвижности носителей и как следствие коэффициента термо-ЭДС. Такой механизм увеличения эффективности термоэлектрического преобразования за счёт оптимизации электрофизических свойств в зарубежной литературе носит название “Energy filtering”.

Эффективность этого подхода можно наглядно оценить, построив графики для фактора мощности (от англ. power factor) термоэлектрического материала. Зависимость фактора мощности исследуемых материалов от температуры приведена на рисунке 80. Как видно, на примере образца (C2) 1150 в области высоких температур, фактор мощности наноструктурированных образцов может быть больше фактора мощности кристаллического материала.

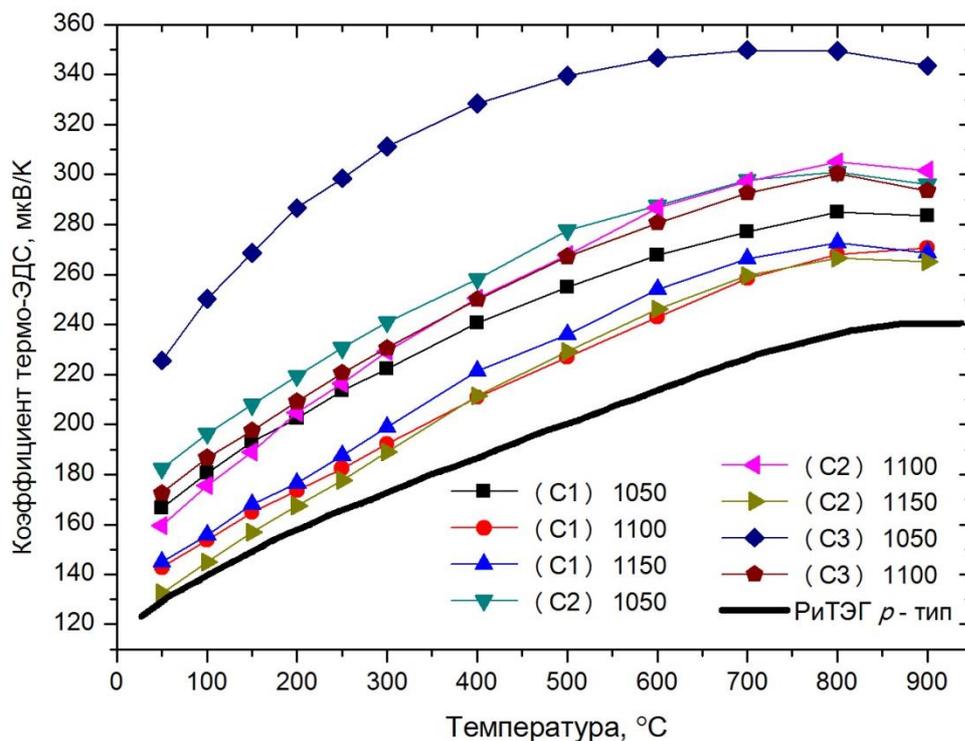


Рисунок 79 – Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС наноструктурированных твёрдых растворов SiGe *p* - типа

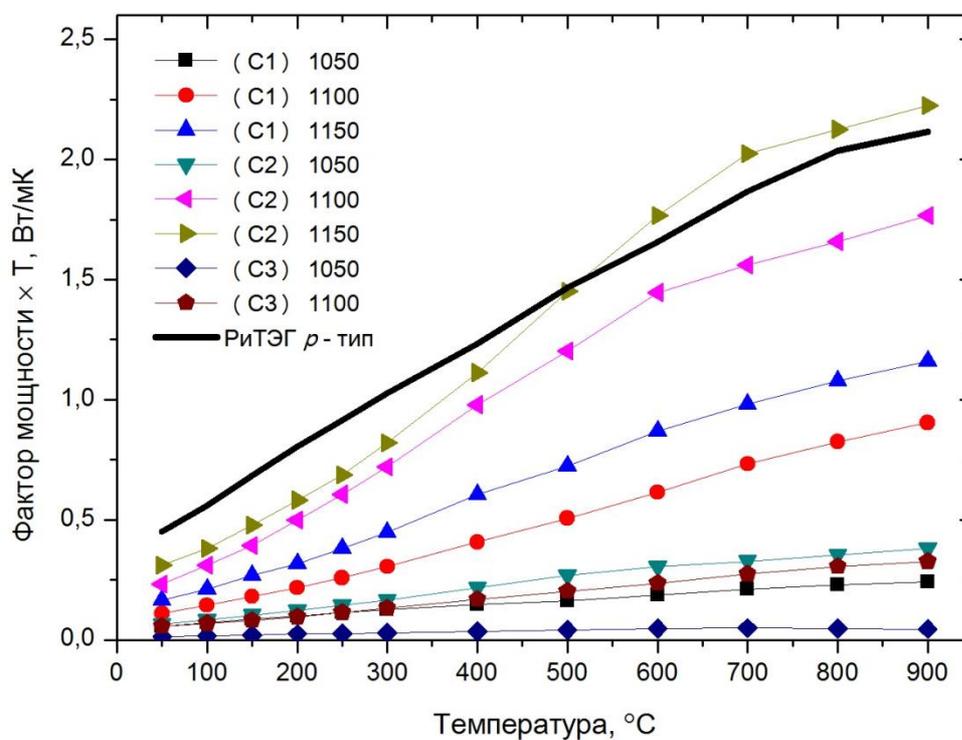


Рисунок 80 – Температурная зависимость фактора мощности наноструктурированных твёрдых растворов SiGe *p* - типа

5.5 Термоэлектрическая добротность сплавов SiGe p-типа

В наноструктурированных образцах кремний германия p – типа могут реализовываться одновременно два механизма повышения термоэлектрической добротности, за счёт снижения решёточной теплопроводности материала и повышения фактора мощности, как было показано в предыдущем разделе.

Графики зависимости коэффициента термоэлектрической добротности от температуры в интервале от 20 до 900°C приведены на рисунке 81 [117]. Наибольшее значение ZT было получено для образца (C2) 1150 и составило – 0,72 при 800°C. Можно отметить, что роль температуры 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.

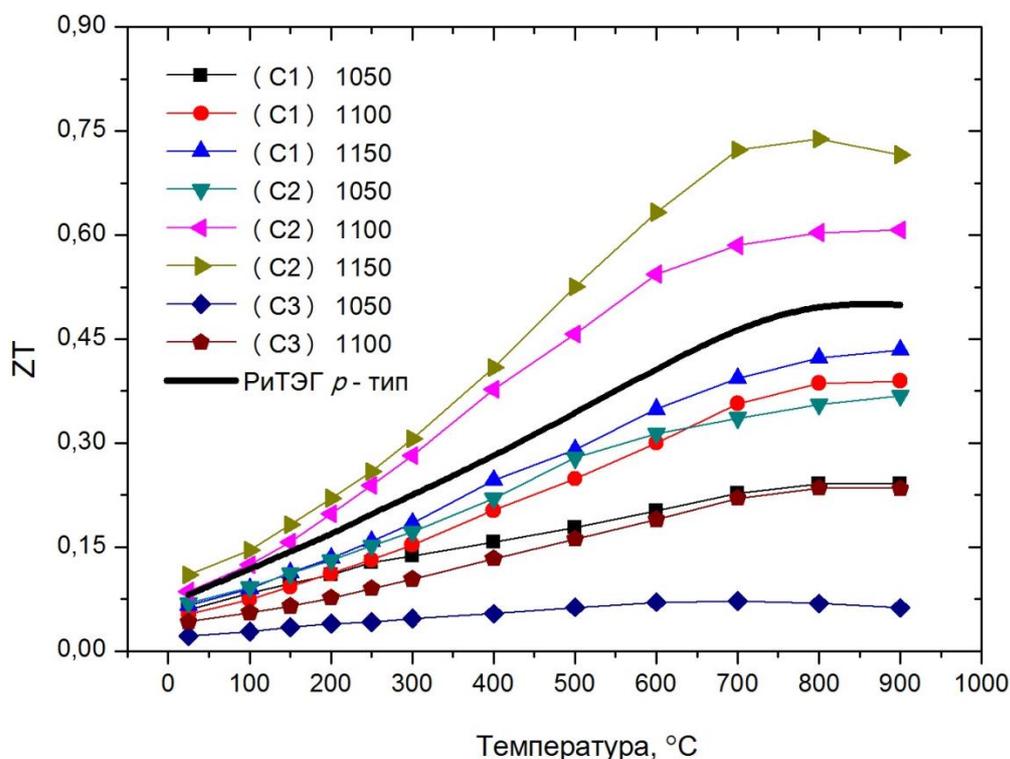


Рисунок 81 – Температурная зависимость термоэлектрической добротности наноструктурированных твердых растворов SiGe p - типа

5.6 Выводы по главе

Были синтезированы наноструктурированные твёрдые растворы SiGe p – типа проводимости путём механоактивации и последующей консолидации методом искрового плазменного спекания.

Для образцов 2-й серии удалось повысить значение термоэлектрической добротности материала на 30% по сравнению с кристаллическим материалом того же состава используемым в производстве. Увеличение эффективности термоэлектрического преобразования, прежде всего, обусловлено снижением решёточной теплопроводности исследуемого материала.

Обнаружен эффект завершения формирования твёрдого раствора для 2-й серии синтезированных образцов на стадии отжига материала, спечённого на установке ИПС. Это открывает новые возможности оптимизации процесса получения твёрдых растворов SiGe.

В ходе микроскопического исследования структуры на просвечивающем микроскопе обнаружены кристаллические включения SiO₂ в матрице SiGe, которые могут являться потенциальными источниками дополнительного фононного рассеяния.

Установлено, что загрязнение порошка 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.

ГЛАВА 6 VI. НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ СПЛАВЫ SiGe-FeSi₂ n-ТИПА ПРОВОДИМОСТИ

6.1. Синтез наноструктурированных сплавов SiGe - FeSi₂ n-типа

В работе использовался полученный ранее порошок №5.4 SiGe с добавлением P в качестве легирующей примеси для активации проводимости n-типа, описанный в главе 4. В работе использовался чистый порошок β -FeSi₂ фирмы Alfa Aesar и особо чистый кобальт.

На первом этапе композиция порошков β -FeSi₂ и Co, соответствующая составу β -Fe_{0,98}Co_{0,02}Si₂, загружалась в планетарную мельницу и подвергалась механической обработке, описанной подробно в работе [76]. 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. 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 G1 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. Основные параметры спекания и объёмная плотность образцов приведены в таблице 15.

Объёмная плотность всех образцов без исключения коррелирует с температурой спекания материала. Образцы, спечённые на установке ИПС, демонстрируют более высокие значения объёмной плотностью по сравнению с образцами, спечёнными на установке Gleeble 3800 при тех же температурах.

Предположительно, это вызвано различием точности температурного контроля, в случае спекания на ИПС использовался инфракрасный пирометр, направленный на стенку пресс-формы, а в случае спекания на установке Gleeble 3800 одноразовые термопары подводились непосредственно к образцу. Менее вероятно, это связано с особенностями подачи тока на установках.

Таблица 15 – Параметры спекания и объёмная плотность образцов SiGe - FeSi₂

Образец	Температура спекания, °С	Время выдержки, мин	Давление, МПа	Объёмная плотность (% от теоретической)
ИПС 1000	1000	5	60	86,3
GL 1000	1000	5	60	83,4
ИПС 1050	1050	5	60	89,7
GL 1050	1050	5	60	88,5
ИПС 1100	1100	5	60	94,3
GL 1100	1100	5	60	92,8

6.2. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ на рисунке 82 представлен для полученной смеси порошков SiGe - β -FeSi₂, спечённых образцов ИПС 1100 и GL 1100, а также отожжённого образца ИПС 1100. На дифрактограмме исследуемого порошка были обнаружены фазы, соответствующие твёрдому раствору SiGe заданного состава, а также фазе α -FeSi₂. 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 -FeSi₂ в α -FeSi₂. Вторичная фаза FeSi полностью растворилась в ходе отжига.

По всей видимости, переход силицида железа из орторомбической модификации в тетрагональную, произошёл в результате процесса измельчения материала в высокоэнергетической планетарной мельнице. Предположительно, матрица кремний германия, в которой была распределена α -фаза дисицида железа препятствовала обратному процессу перестроению решётки материала во время отжига.

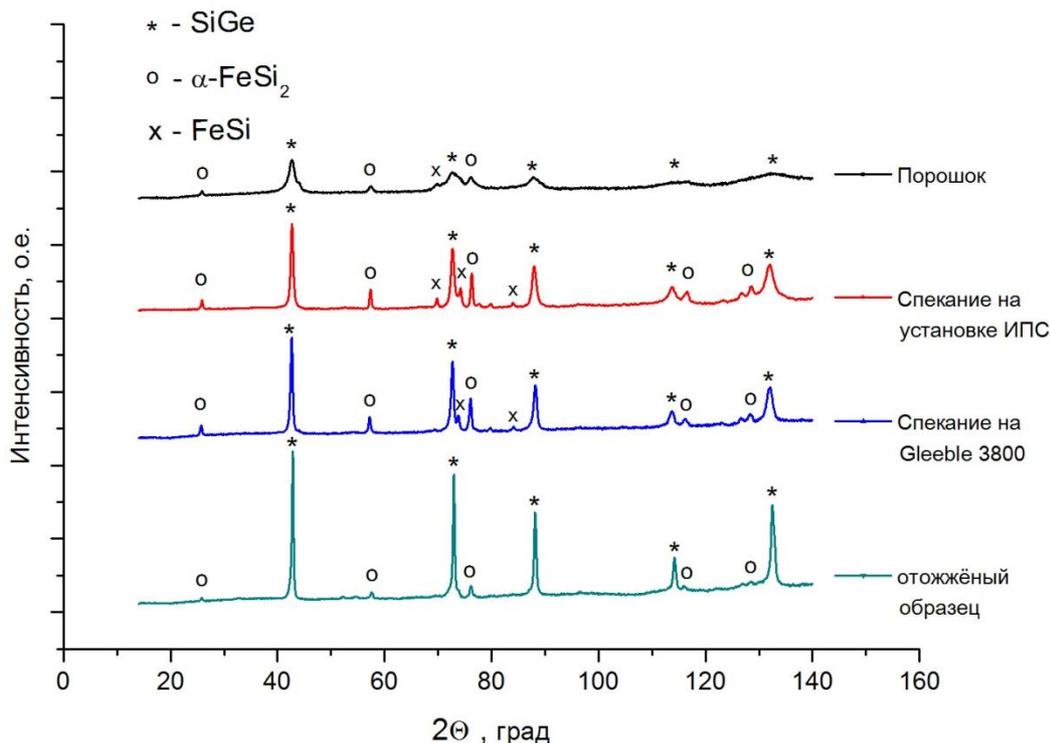


Рисунок 82 – Дифрактограммы порошка, спечённых материалов и отожжённого образца SiGe - β -FeSi₂ *n*-типа

Значительное уширение пиков на дифрактограмме порошка свидетельствует о высокой дисперсности материала и большом количестве дефектов и напряжений, накопленных в процессе измельчения материала. В процессе спекания интенсивность пиков возрастает, что свидетельствует о росте частиц и снижении концентрации дефектов. Продолжительный отжиг приводит к дальнейшему увеличению интенсивности пиков вследствие рекристаллизационного роста, гомогенизации и релаксации внутренних напряжений.

6.3. Просвечивающая электронная микроскопия

Темнопольное изображение микроструктуры образца ИПС 1100 снятое на просвечивающем электронном микроскопе приведено на рисунке 83. По данным электронной дифракции тёмные остроугольные зёрна принадлежат SiGe, а светлые области, располагающиеся по границам, относятся к α -FeSi₂. Частицы кремний германия также можно опознать по характерным двойниковым дефектам.

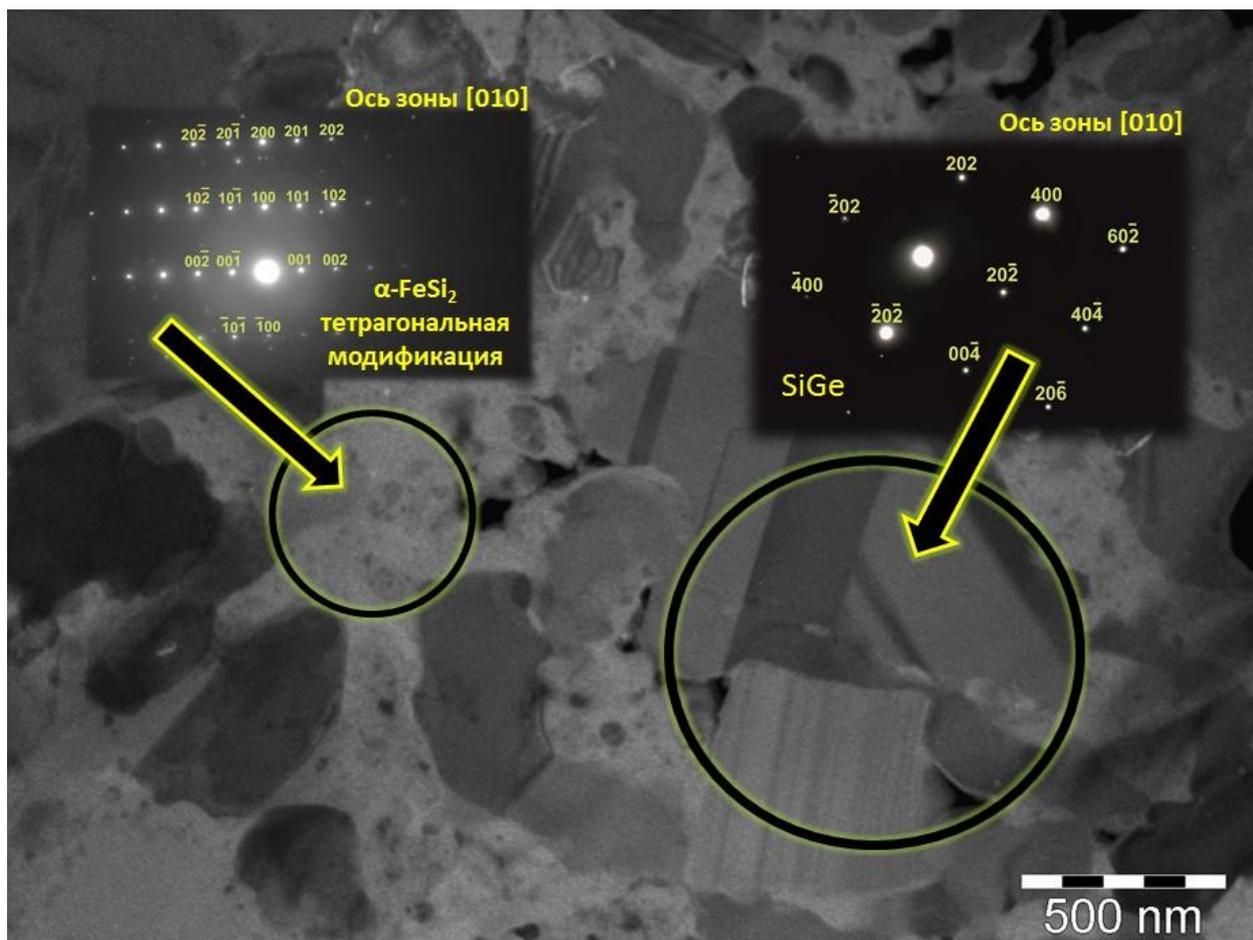


Рисунок 83 – Микрофотография образца ИПС1100 и электронограммы, снятые от частиц SiGe и α -FeSi₂

Можно утверждать, что адгезия между частицами SiGe и α -FeSi₂ заметно ниже, чем между частицами SiGe, что выражается в образовании изолированных пор на границах фаз. Это объясняет меньшую объёмную плотность полученного материала по сравнению с чистым наноструктурным сплавом кремний германия.

6.4 Тепловые свойства сплавов SiGe - FeSi₂ *n*-типа

На рисунке 3 приведена температурная зависимость теплопроводности наноструктурированных сплавов SiGe - β -FeSi₂ *n*-типа, а также её сравнение с наноструктурированным образцом кремний германия №1_5.4 1100 и кристаллическим эталоном SiGe. Для всех образцов явно прослеживается зависимость теплопроводности от температуры спекания и объёмной плотности материала (рисунок 84).

Теплопроводность образцов ИПС 1100 и GL 1100 находится примерно на одном уровне и оказывается ниже теплопроводности чистого наноструктурного SiGe на ~10% при комнатной температуре. Для образцов, синтезированных при более низких температурах, теплопроводность резко падает и опускается до 1,5 Вт м⁻¹ К⁻¹ для образца GI1000. Однако столь пористая структура не может претендовать на высокие значения электрической проводимости.

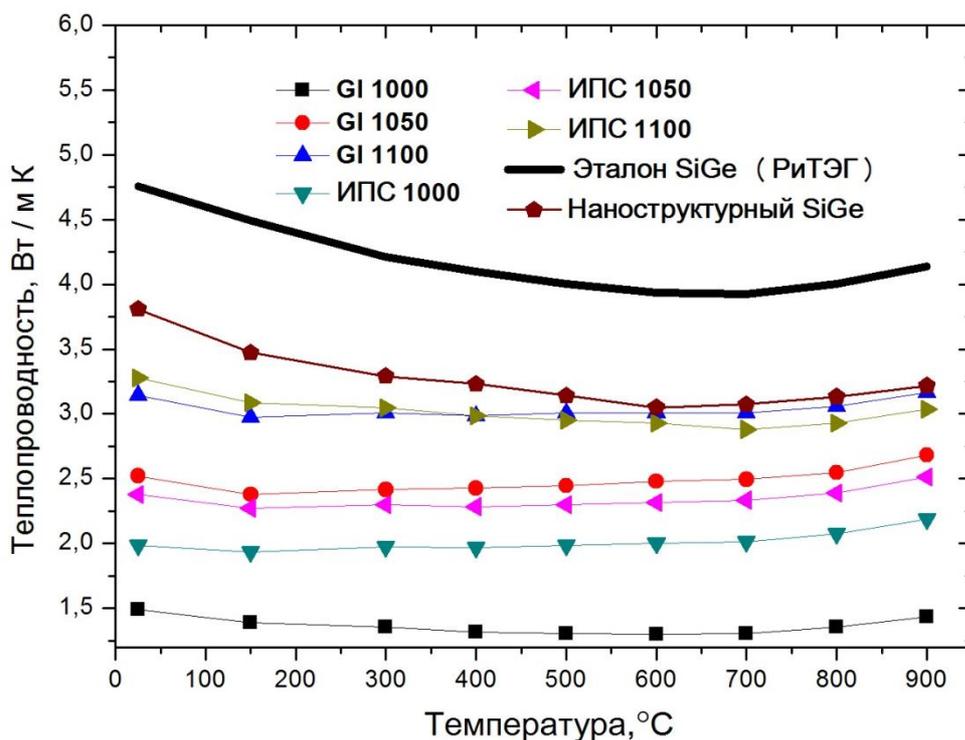
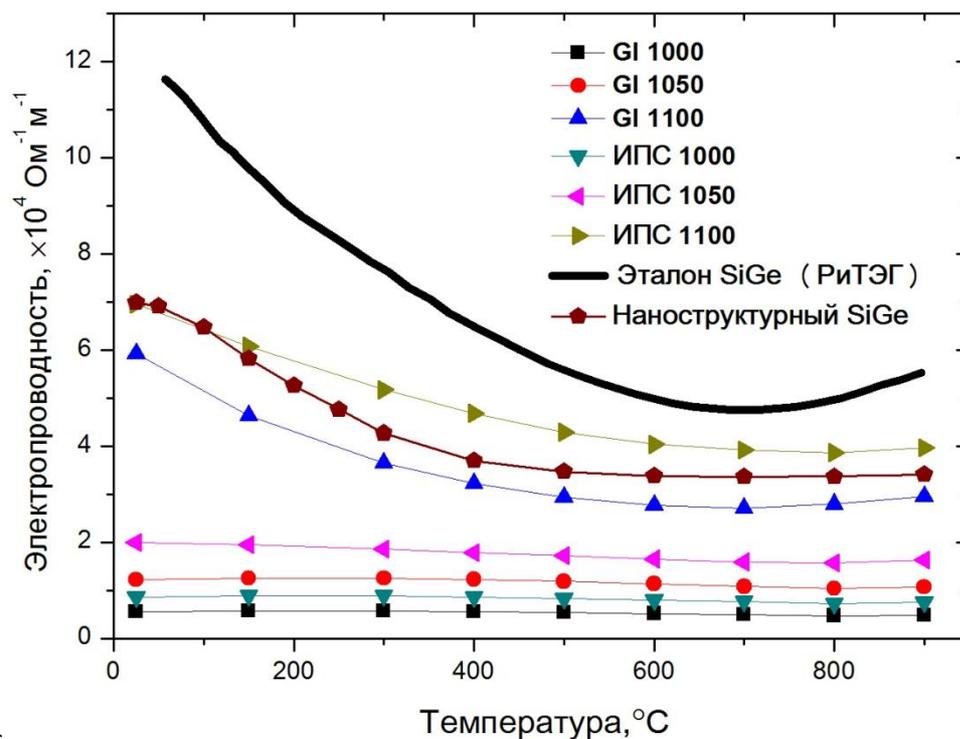


Рисунок 84 – Температурная зависимость теплопроводности наноструктурированных сплавов SiGe - FeSi₂

6.5 Электрофизические свойства сплавов SiGe - FeSi₂ n-типа

Электропроводность образцов спечённых при температурах 1000 °C и 1050 °C резко падает по сравнению с кристаллическим эталоном того же состав и наноструктурированным сплавом (рисунок 85). Удельная электропроводность образцов спечённых при 1050 °C не превышает 2×10^4 Ом⁻¹м⁻¹, а образцов спечённых при 1000 °C – 1×10^4 Ом⁻¹м⁻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 тем-

ператур выше чем для чистого наноструктурированного материала, наиболее вероятно за счёт повышения концентрации носителей, которое вызвано образованием металлической фазы $\alpha\text{-FeSi}_2$.



с

Рисунок 85 – Температурная зависимость удельной электропроводности наноструктурированных сплавов SiGe - 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 86). Однако этот положительный эффект недостаточно велик чтобы перекрыть сильное падение электропроводности.

Измерения коэффициента холла R_H , были проведены для образцов, спечённых при 1050°C и 1100°C , а также для наноструктурного образца сравнения №1_5.4 1100. Типичный характер зависимости холловского сопротивления от величины приложенного поля показан на рисунке 87.

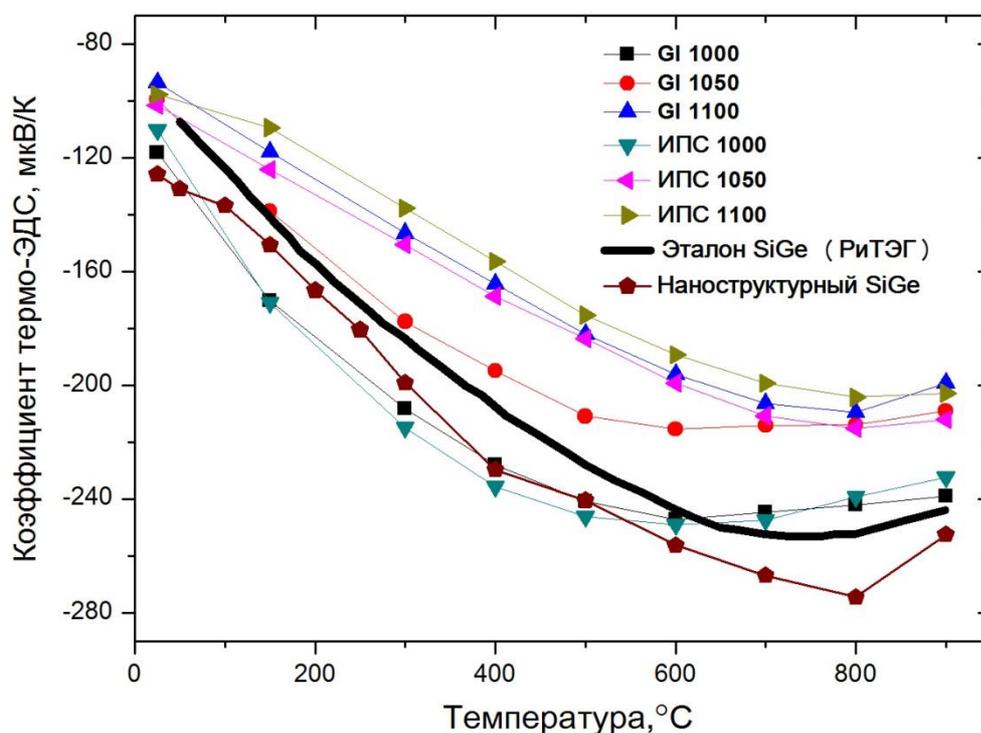


Рисунок 86 – Температурная зависимость коэффициента термо-ЭДС наноструктурированных сплавов SiGe - FeSi₂

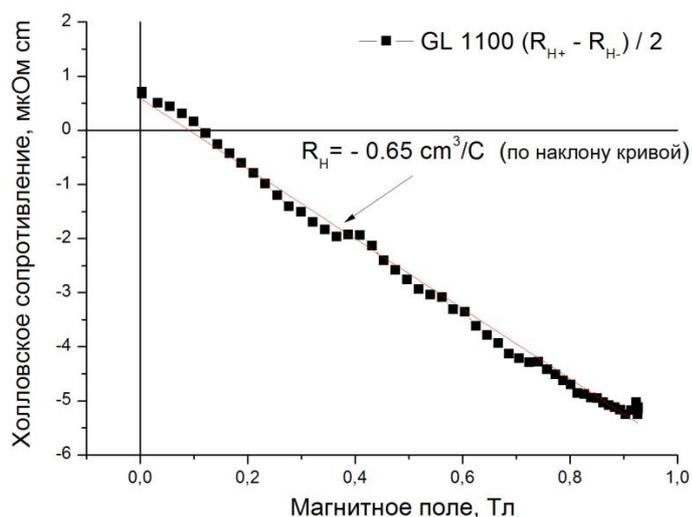


Рисунок 87 – Зависимость холловского сопротивления от величины приложенного магнитного поля для образца GI 1100

Положительных значения холловского сопротивления в низких магнитных полях объясняются систематической ошибкой вследствие асимметрии установки измерительных контактов. В пределах точности измерения, функция холловского сопротивления демонстрирует линейный вид, в этом случае коэффициент Холла рассчитывается через угол наклона кривой. Результаты расчёта коэффициента

Холла, подвижности и концентрации носителей исследуемых материалов приведены в таблице 16.

Таблица 16 – Гальваномагнитные и транспортные свойства исследуемых образцов

Образец	R_H , см ³ /Кл	μ_e , см ² /В·с	n_e , см ⁻³ ×10 ¹⁹
ИПС 1050	-1.14	223.5	0.55
GL 1050	-1.49	236.2	0.42
ИПС 1100	-0.61	265.3	1.02
GL 1100	-0.65	270.9	0.98
Наноструктурный SiGe (№1_5.4 1100)	-0.54	257.1	1.16

6.6 Термоэлектрическая добротность сплавов SiGe - FeSi₂ *n*-типа

Значения коэффициента термоэлектрической добротности ZT наноструктурированных сплавов SiGe-FeSi₂ оказались значительно ниже, чем чистого кристаллического и наноструктурного SiGe (рисунок 88) [119]. 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 $ZT \sim 0,6$.

6.7 Выводы по главе

Были синтезированы многофазные наноструктурированные термоэлектрические материалы на основе SiGe с добавлением тетрагональной модификации α -FeSi₂.

Наиболее вероятно, получение низких значений термоэлектрической добротности многофазной системы SiGe-FeSi₂ обусловлено фазовым переходом орторомбической модификации дисилицида железа в тетрагональную, обладающую металлическими свойствами. К сожалению, продолжительные

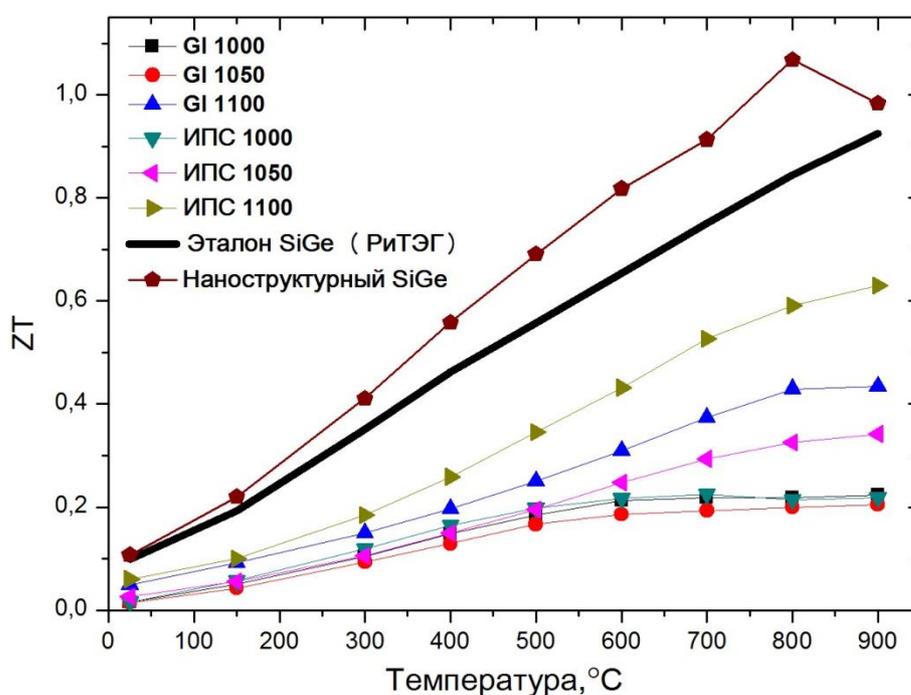


Рисунок 88 – Температурная зависимость термоэлектрической добротности наноструктурированных сплавов SiGe - FeSi₂ *n*-типа

отжижки при разных температурных режимах, целью которых было обратить фазовый переход, не увенчались успехом.

Спечённые на установке ИПС образцы продемонстрировали большие значения объёмной плотности по сравнению с образцами, полученными на установке Gleeble при одинаковых параметрах синтеза, и оказались более эффективными термоэлектрическими преобразователями, за счёт выигрыша в электропроводности.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

- Путём математического моделирования методом конечных элементов определена и количественно изучена связь контактного сопротивления с температурным полем возникающим 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, рекристаллизационный рост частиц в ходе спекания порошка, при этом получив высокую объёмную плотность ~ 99% за счёт высокой скорости нагрева – 10 °C/с 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 $ZT \sim 0,6$ 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.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano / Ed. by D. M. Rowe. – CRC Press Taylor & Francis, 2005. – 1014 p.
2. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А. Ф. Иоффе – Л.: Изд-во Академии наук СССР, 1960. – 188 с.
3. Ohta H. Thermoelectrics based on strontium titanate / H. Ohta // Materials Today. – 2007. – Vol. 10. N. 10. – P. 44-49.
4. Gelbstein Y. High performance n-type PbTe-based materials for thermoelectric applications / Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M. P. Dariel // Physica B: Condensed Matter. – 2005. – Vol. 363. N. 1. – P.196-205.
5. Дмитриев А. В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А. В. Дмитриев, И. П. Звягин // Успехи физических наук. – 2010. – Т. 180. №. 8. – С.821-838.
6. Mahan G. D. Figure of merit for thermoelectrics / G. D. Mahan //Journal of applied physics. – 1989. – Vol. 65. N. 4. – P.1578-1583.
7. Sofo J. O. Optimum band gap of a thermoelectric material / J. O. Sofo, G. D. Mahan // Physical Review B. – 1994. – Vol. 49. N. 7. – P.4565-4570.
8. Bilc D. I. Electronic transport properties of PbTe and $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$ systems / D. I. Bilc, S. D. Mahanti, M. G. Kanatzidis // Physical Review B. – 2006. – Vol. 74. N. 12. – P.125202.
9. Trajic J. Galvanomagnetic and optical properties of chromium doped PbTe / J. Trajica, N. Romcevic, M. Romcevic //Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 602. – P.300-305.
10. Akimov B. A. Carrier Transport and Non-Equilibrium Phenomena in Doped PbTe and Related Materials / B. A. Akimov, A. V. Dmitriev, D. R. Khokhlov, L. I. Ryabova // physica status solidi (a). – 1993. – Vol. 137. N. 1. – P.9-55.

11. Немов С. А. Примесь таллия в халькогенидах свинца: методы исследования и особенности / С. А. Немов, Ю. И. Равич // УФН. – 1998. – Т. 168. № 8. С.817-842.
12. Volkov B. A. Mixed-valence impurities in lead telluride-based solid solutions / B. A. Volkov, L. I. Ryabova, D. R. Khokhlov // Physics-Uspekhi. – 2002. – Vol. 45. N. 8. – P.819-846.
13. Mott N. F. The Theory of the Properties of Metals and Alloys / N. F. Mott, H. Jones. – Clarendon., 1936. – 326 p.
14. Heremans J. P. Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states / J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer // Science. – 2008. – Vol. 321. N. 5888. – P.554-557.
15. Thermoelectric Materials and Devices / Ed. by I. B. Cadoff, E. Miller. – Reinhold Pub. Corp., 1960. – 344 p.
16. Salvador J. R. Transport and mechanical property evaluation of $(\text{AgSbTe})_{1-x}(\text{GeTe})_x$ ($x=0.80, 0.82, 0.85, 0.87, 0.90$) / J. R. Salvador, J. Yang, X. Shi // Journal of Solid State Chemistry. – 2009. – Vol. 182. N. 8. – P.2088-2095.
17. Su T. HPHT synthesis and electrical properties of $\text{AgSbTe}_2\text{-Ag}_2\text{Te}$ thermoelectric alloys / T. Su, X. Jia, H. Ma // Materials Letters. – 2008. – Vol. 62. N. 17. – P.3269-3271.
18. Kadhim A. Electrical characterization of thermoelectric generators based on p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Se}_{2.4}\text{Te}_{0.6}$ and n-type $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{2.4}$ bulk thermoelectric materials / A. Kadhim, A. Hmood, H. Abu Hassan // Materials Letters. – 2013. – Vol. 97. – P.24-26.
19. Yang J. Effect of processing parameters on thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.75}$ prepared via BMA-HP method / J. Yang, T. Aizawa, A. Yamamoto, T. Ohta // Materials chemistry and physics. – 2001. – Vol. 70. N. 1. – P.90-94.
20. Chung D. Y. CsBi_4Te_6 : A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications / D. Y. Chung, T. Hogan, P. Brazis // Science. – 2000. – Vol. 287. N. 5455. – P.1024-1027.

21. Luo W. Electronic structure of a thermoelectric material: CsBi₄Te₆ / W. Luo, J. Almeida, J. M. Osorio-Guillén, R. Ahuja // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2008. – Vol. 69. N. 9. – P.2274-2276.
22. Zhang R. X. Superconductivity in the orthorhombic phase of thermoelectric CsPb_xBi_{4-x}Te₆ with $0.3 \leq x \leq 1.0$ / R. X. Zhang, H. X. Yang, H. F. Tain, J. Li // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – Vol. 232. – P.50-55.
23. Федоров М. И. Влияние германия на решеточную теплопроводность твердых растворов на основе силицида магния / М. И. Федоров, Л. В. Бочков, Г. Н. Исаченко и др. // Вестник МАХ. – 2014. - № 3. – С.26-29.
24. Slack G. A. The Thermal Conductivity of Nonmetallic Crystals / G. A. Slack // Solid State Physics. – 1979. – Vol. 34. – P.1-71.
25. Guo Q. Thermoelectric properties of Sn- and Pb-doped Tl₉BiTe₆ and Tl₉SbTe₆ / Q. Guo, M. Chan, B. A. Kuropatwa, H. Kleinke // Journal of Applied Physics. – 2014. – Vol. 116. N. 18. – P.183702.
26. Wölfing B. High performance thermoelectric Tl₉BiTe₆ with an extremely low thermal conductivity / B. Wölfing, C. Kloc, J. Teubner, E. Bucher // Physical review letters. – 2001. – Vol. 86. N. 19. – P.4350.
27. Cahill D. G., Watson S. K., Pohl R. O. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals / D. G. Cahill, S. K. Watson, R. O. Pohl // Physical Review B. – 1992. – Vol. 46. N. 10. – P. 6131-6140.
28. Cohn J. L. Glasslike heat conduction in high-mobility crystalline semiconductors / J. L. Cohn, G. S. Nolas, V. Fessatidis et al. // Physical Review Letters. – 1999. – Vol. 82. N. 4. – P.779-782.
29. Sales B. C. Filled skutterudite antimonides: Electron crystals and phonon glasses / B. C. Sales, D. Mandrus, B. C. Chakoumakos et al. // Physical Review B. – 1997. – Vol. 56. N. 23. – P.15081.

30. Rogl G. n-Type skutterudites $(R,Ba,Yb)_yCo_4Sb_{12}$ ($R = Sr, La, Mm, DD, SrMm, SrDD$) approaching $ZT \approx 2.0$ / G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl et al. // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 63. – P. 30-43.
31. Li J. F. High-performance nanostructured thermoelectric materials / J. F. Li, W. S. Liu, L. D. Zhao, M. Zhou // *NPG Asia Materials*. – 2010. – Vol. 2. N. 4. – P.152-158.
32. Chen Z. G. Nanostructured thermoelectric materials: Current research and future challenge / Z. G. Chen, G. Han, L. Yang et al. // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2012. – Vol. 22. N. 6. – P.535-549.
33. Minnich A. J. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects / A. J. Minnich, M. S. Dresselhaus, Z. F. Ren, G. Chen // *Energy & Environmental Science*. – 2009. – Vol. 2. N. 5. – P.466-479.
34. Poudel B. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys / B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma et al. // *Science*. – 2008. – Vol. 320. N. 5876. – P.634-638.
35. Wang X. W. Enhanced thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy / X. W. Wang, H. Lee, Y. C. Lan et al. // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 93. N. 19. – P.193121.
36. Joshi G. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys / G. Joshi, H. Lee, Y. Lan et al. // *Nano letters*. – 2008. – Vol. 8. N. 12. – P.4670-4674.
37. Poudeu P. F. P. High Thermoelectric Figure of Merit and Nanostructuring in Bulk p-type $Na_{1-x}Pb_mSb_yTe_{m+2}$ / P. F. P. Poudeu, J. D'Angelo, A. D. Downey // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2006. – Vol. 45. N. 23. – P.3835-3839.
38. Androulakis J. Spinodal Decomposition and Nucleation and Growth as a Means to Bulk Nanostructured Thermoelectrics: Enhanced Performance in $Pb_{1-x}Sn_xTe-PbS$ / J.

Androulakis, C. H. Lin, H. J. Kong // J. Am. Chem. Soc. – 2007. – Vol. 129. – P.9780-9788.

39. Biswas K. High thermoelectric figure of merit in nanostructured p-type PbTe–MTe (M = Ca, Ba) / K. Biswas, J. He, G. Wang et al. // Energy & Environmental Science. – 2011. – Vol. 4. N. 11. – P.4675-4684.

40. Lundstrom M. Fundamentals of carrier transport / M. Lundstrom. – Cambridge University Press, 2009. – 440 p.

41. Singh J. Physics of Semiconductors and their Heterostructures / J. Singh. – McGraw-Hill College, 1992. – 864 p.

42. Chiritescu C. Ultralow thermal conductivity in disordered, layered WSe₂ crystals / C. Chiritescu, D. G. Cahill, N. Nguyen et al. // Science. – 2007. – Vol. 315. N. 5810. – P.351-353.

43. Callaway J. Model for lattice thermal conductivity at low temperatures / J. Callaway // Physical Review. – 1959. – Vol. 113. N. 4. – P.1046-1051.

44. Steigmeier E. F. Scattering of phonons by electrons in germanium-silicon alloys / E. F. Steigmeier, B. Abeles //Physical Review. – 1964. – Vol. 136. N. 4A. – P.A1149.

45. Klenov D. O. Interface atomic structure of epitaxial ErAs layers on (001) In_{0.53}Ga_{0.47}As and GaAs / D. O. Klenov, J. M. Zide, J. D. Zimmerman // Applied Physics Letters. – 2005. – Vol. 86. N. 24. – P. 241901.

46. Hochbaum A. I. Rough silicon nanowires as high performance thermoelectric materials / A. I. Hochbaum, R. Chen, R. D. Delgado // Nature. – 2008. – Vol. 451. – P.163-168.

47. Henry A. S. Spectral phonon transport properties of silicon based on molecular dynamics simulations and lattice dynamics / A. S. Henry, G. Chen // Journal of Computational and Theoretical Nanoscience. – 2008. – Vol. 5. N. 2. – P.141-152.

48. Swartz E. T. Thermal boundary resistance / E. T. Swartz, R. O. Pohl // *Reviews of modern physics*. – 1989. – Vol. 61. N. 3. – P.605.
49. Prasher R. Thermal boundary resistance of nanocomposites / R. Prasher // *International journal of heat and mass transfer*. – 2005. – Vol. 48. N. 23. – P.4942-4952.
50. Zhong H. Interfacial thermal resistance between carbon nanotubes: molecular dynamics simulations and analytical thermal modeling / H. Zhong, J. R. Lukes // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 74. N. 12. – P.125403.
51. Minnich A. Modified effective medium formulation for the thermal conductivity of nanocomposites / A. Minnich, G. Chen // *Applied Physics Letters*. – 2007. – Vol. 91. N. 7. – P.073105.
52. Kim W. Thermal conductivity reduction and thermoelectric figure of merit increase by embedding nanoparticles in crystalline semiconductors / W. Kim, J. Zide, A. Gossard et al. // *Physical Review Letters*. – 2006. – Vol. 96. N. 4. – P.045901.
53. Khitun A. Thermoelectric figure of merit enhancement in a quantum dot superlattice / A. Khitun, K. L. Wang, G. Chen // *Nanotechnology*. – 2000. – Vol. 11. N. 4. – P.327-331.
54. Mingo N. Phonon transmission through defects in carbon nanotubes from first principles / N. Mingo, D. A. Stewart, D. A. Broido, D. Srivastava // *Physical Review B*. – 2008. – Vol. 77. N. 3. – P.033418.
55. Chen Y. Minimum superlattice thermal conductivity from molecular dynamics / Y. Chen, D. Li, J. R. Lukes // *Physical Review B*. – 2005. – Vol. 72. N. 17. – P.174302.
56. Cahill D. G. Nanoscale thermal transport. II. 2003–2012 / D. G. Cahill, P. V. Braun, G. Chen et al. // *Applied Physics Reviews*. – 2014. – Vol. 1. N. 1. – P.011305.
57. Koh Y. K. Frequency dependence of the thermal conductivity of semiconductor alloys / Y. K. Koh, D. G. Cahill // *Physical Review B*. – 2007. – Vol. 76. N. 7. – P.075207.

58. Горелик С. С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С. С. Горелик, М. Я. Дашевский. – М.: МИСИС, 2003. – 480 с.
59. Бонч-Бруевич В. Л. Физика полупроводников / В. Л. Бонч-Бруевич, С. Г. Калашников. – М: Мир, 1977. — 678 с.
60. Кекуа М. Г. Твердые растворы полупроводниковой системы германий-кремний / М. Г. Кекуа, Э. В. Хуцишвили. – Тбилиси: Мецниереба, 1985. – 175 с.
61. Дашевский М. Я. Влияние германия на поведение кислорода в кремнии / М. Я. Дашевский, С. Г. Лымарь, А. А. Докучаева и др. // Изв. АН СССР, Неорг. материалы. – 1985. – Т. 21. №. 11. – С.1827-1830.
62. Levinshtein M. E. Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe / M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur. – John Wiley & Sons, 2001. – 216 p.
63. Randell H. E. Applications of stress from boron doping and other challenges in silicon technology / Randell H. E. – Master of Science thesis – University of Florida, 2005.
64. Zamanipour Z. The effect of synthesis parameters on transport properties of nanostructured bulk thermoelectric p-type silicon germanium alloy / Z. Zamanipour, X. Shi, A. M. Dehkordi et al. // *physica status solidi (a)*. – 2012. – Vol. 209. N. 10. – P.2049-2058.
65. Bathula S. Mechanical properties and microstructure of spark plasma sintered nanostructured p-type SiGe thermoelectric alloys / S. Bathula, M. Jayasimhadri, A. Dhar // *Materials & Design*. – 2015. – Vol. 87. – P.414-420.
66. Mingo N. “Nanoparticle-in-Alloy” approach to efficient thermoelectrics: silicides in SiGe / N. Mingo, D. Hauser, N. Kobayashi et al. // *Nano letters*. – 2009. – Vol. 9. N. 2. – P.711-715.
67. Zamanipour Z. Comparison of thermoelectric properties of p-type nanostructured bulk $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ alloy with $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ composites embedded with CrSi_2 nano-inclusions /

Z. Zamanipour, D. Vashaee // Journal of Applied Physics. – 2012. – Vol. 112. N. 9. – P.093714.

68. Favier K. Influence of in situ formed MoSi₂ inclusions on the thermoelectrical properties of an N-type silicon-germanium alloy / K. Favier, G. Bernard-Granger, C. Navone et al. // Acta Materialia. – 2014. – Vol. 64. – P.429-442.

69. Dynys F. Thermoelectric properties of WSi₂-Si_xGe_{1-x} composites / F. Dynys, A. Sayir, J. Mackey, A. Sehirlioglu // Journal of Alloys and Compounds. – 2014. – Vol. 604. – P.196-203.

70. Lange H. Electronic properties of semiconducting silicides / H. Lange // physica status solidi (b). – 1997. – Vol. 201. N. 1. – P.3-65.

71. Zebarjadi M. Power factor enhancement by modulation doping in bulk nanocomposites / M. Zebarjadi, G. Joshi, G. Zhu et al. // Nano letters. – 2011. – Vol. 11. N. 6. – P.2225-2230.

72. Yu B. Enhancement of thermoelectric properties by modulation-doping in silicon germanium alloy nanocomposites / B. Yu, M. Zebarjadi, H. Wang et al. // Nano letters. – 2012. – Vol. 12. N. 4. – P.2077-2082.

73. Bux S. K. Nanostructured bulk silicon as an effective thermoelectric material / S. K. Bux, R. Blair, P. Gogna et al. // Advanced Functional Materials. – 2009. – Vol. 19. N. 15. – P.2445-2452.

74. Opahle I. High-throughput study of the structural stability and thermoelectric properties of transition metal silicides / I. Opahle, A. Parma, E. J. McEniry et al. // New Journal of Physics. – 2013. – Vol. 15. N. 10. – P.105010.

75. Morikawa K. Improvement of Thermoelectric Properties of β -FeSi₂ by the Addition of Ta₂O₅ / K. Morikawa, H. Chikauchi, H. Mizoguchi, S. Sugihara // Materials transactions. – 2007. – Vol. 48. N. 8. – P.2100-2103.

76. Ur S. C. Mechanical alloying and thermoelectric properties of Co doped FeSi₂ / S. C. Ur // Thermoelectrics, 2003 Twenty-Second International Conference on-ICT. – IEEE, 2003. – P.149-152.

77. Хайдаров К. А. Основы компьютерного моделирования [Электронный ресурс]. – Режим доступа <http://www.bourabai.kz/cm/>, свободный.

78. Olevsky E. A. Fundamental Aspects of Spark Plasma Sintering: II. Finite Element Analysis of Scalability / E. A. Olevsky, C. Garcia-Cardona, W. L. Bradbury et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2012. – Vol. 95 N. 8. – P.2414-2422.

79. Wang X. Finite Element Modeling of Electric Current-Activated Sintering: The Effect of Coupled Electrical Potential, Temperature and Stress / X. Wang, S. R. Casolco, G. Xu, J. E. Garay // Acta Mater. – 2007. – Vol. 55. – P.3611-3622.

80. Antou G. Spark Plasma Sintering of Zirconium Carbide and Oxycarbide: Finite Element Modeling of Current Density, Temperature, and Stress Distributions / G. Antou, M. Gendre, G. Trolliard, A. Maître // J. Mater. Res. – 2009. – Vol. 24. – P.404-412.

81. Olevsky E. A. Constitutive modeling of spark-plasma sintering of conductive materials / E. A. Olevsky, F. Ludo // Scripta Materialia. – 2006. – Vol. 55. – P.1175–1178.

82. Munoz S. Temperature and Stress Fields Evolution During Spark Plasma Sintering Processes / S. Munoz, U. Anselmi-Tamburini // J. Mater. Sci. – 2010. – Vol. 45. – P.6528–6539.

83. Chernikova E. S. An Analysis of Electric Heating of a Cemented Carbide Taking into Consideration the Temperature Relationship of its Characteristics / E. S. Chernikova, A. I. Raichenko, E. A. Olevsky // Powd. Metall. Metal Ceram. – 1992. – Vol. 359. – P.936-940.

84. Raichenko A. I. The Analysis of the Electric Heating of the WC-Co Hard-Alloy Under Consideration of the Temperature Dependence / A. I. Raichenko, E. S. Chernikova, E. A. Olevsky // J. de Physique IV, C7. – 1993. – Vol. 3. – P.1235–1239.

85. Keum T. Computer Simulation of Ceramic Sintering Processes / T. Keum, J. H. Jeon, K. H. Auh // *J. Ceram. Proc. Res.* – 2002. – Vol. 3. – P.195–200.
86. Zavaliangos A. Temperature Evolution During Field Activated Sintering / A. Zavaliangos, J. Zhang, M. Krammer, J. R. Groza // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2004. – Vol. 379. – P.218-228.
87. Vanmeensel K. Modelling of the Temperature Distribution During Field Assisted Sintering / K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke et al. // *Acta Materialia* – 2005. – Vol. 53. – P.4379-4388.
88. Cincotti A. Modeling of SPS Apparatus: Temperature, Current and Strain Distribution with No Powders / A. Cincotti, A. M. Locci, R. Orrù, G. Cao // *AIChE Journal.* – 2007. – Vol. 53. – P.703-719.
89. Huang S. G. Tailored Sintering of VC-Doped WC-Co Cemented Carbides by Pulsed Electric Current Sintering / S.G. Huang, K. Vanmeensel, L. Li et al. // *Int. J. Hard Mater. Refract. Met.* – 2008. – Vol. 26. – P.256-262.
90. Yushin D. I. Cutting tools: finite element modeling of spark plasma sintering to improve their quality / D. I. Yushin, A. V. Smirnov, P. Yu. Peretyagin, R. Torrecillas // *Mechanics & Industry.* – 2015. – Vol. 16. N. 7. – P.713
91. Tiwari D. Simulation of Thermal and Electric Field Evolution During Spark Plasma Sintering / D. Tiwari, B. Basu, K. Biswas // *Ceram. Int.* – 2009. – Vol. 35. – P.699-708.
92. Cai Y. Modeling Temperature Gradient Evolution of CoSb₃ Material for Thermoelectric Devices During Spark Plasma Sintering / Y. Cai, D. Zhao, X. Zhao et al. // *Mater. Trans.* – 2009. – Vol. 50. – P.782-790.
93. Grasso S. Pressure Effects on Temperature Distribution During Spark Plasma Sintering with Graphite Sample / S. Grasso, Y. Sakka, G. Maizza // *Mater. Trans.* – 2009. – Vol. 50. – P.2111-2114.

94. Chennoufi N. Temperature, Current, and Heat Loss Distributions in Reduced Electrothermal Loss Spark Plasma Sintering / N. Chennoufi, G. Majkic, Y. C. Chen, K. Salama // *Met. Mater. Trans. A.* – 2009. – Vol. 40A. – P.2401–2409.
95. Cullity B. D. Elements of X-Ray Diffraction, 3rd Ed. / B. D. Cullity, S. R. Stock. – Prentice-Hall Inc., 2001. – 664 p.
96. Jenkins R. Introduction to X-ray Powder Diffractometry / R. Jenkins, R. L. Snyder. – John Wiley & Sons Inc., 1996. – 432 p.
97. Burkov A. T. Experimental set-up for thermopower and resistivity measurements at 100-1300 K / A. T. Burkov, A. Heinrich, P. P. Konstantinov // *Measurement Science and Technology.* – 2001. – Vol. 12. N. 3. – P.266-269.
98. Павлов Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов: учеб. для студентов вузов. 2-е изд., перераб. и доп. / Павлов Л. П. – М.: Высш. шк., 1987. – 238 с.
99. Кучис Е. В. Гальваномагнитные эффекты и методы их исследования. / Е. В. Кучис. – М.: Радио и Связь, 1990. – 264 с.
100. Hall E. On a new action of the magnet on electric currents / E. Hall // *Am. J. Math.* – 1879. – Vol. 2. – P.287-292.
101. Kim K. T. Fabrication process and thermoelectric properties of CNT/Bi₂(Se, Te)₃ composites / K. T. Kim, Y. S. Eom, I. Son // *Journal of Nanomaterials.* – 2015. – Vol. 2015. – P.83-88.
102. Kim K. T. The influence of CNTs on the thermoelectric properties of a CNT/Bi₂Te₃ composite / K. T. Kim, Y. S. Eom, I. Son // *Carbon.* – 2013. – Vol. 52. – P.541-549.
103. Sun H. Improved thermoelectric performance of Te-doped and CNT dispersed CoSb₃ skutterudite bulk materials via HTHP / H. Sun, X. Jia, P. Lv et al. // *RSC Advances.* – 2015. – Vol. 5. N. 75. – P.61324-61329.

104. Dismukes J. P. Thermal and electrical properties of heavily doped Ge-Si alloys up to 1300 K / J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier et al. // Journal of Applied Physics. – 1964. – Vol. 35. N. 10. – P.2899-2907.

105. Rietveld H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures / H. M. Rietveld // Journal of applied Crystallography. – 1969. – Vol. 2. N. 2. – P.65-71.

106. Shelekhov E. V. Programs for X-ray analysis of polycrystals / E. V. Shelekhov, T. A. Sviridova // Metal Science and Heat Treatment. – 2000. – Vol. 42. N. 8. – P.309-313.

107. Li Z. Y. Comparison of thermoelectric performance of $\text{AgPb}_x\text{SbTe}_{20}$ ($x=20-22.5$) polycrystals fabricated by different methods / Z. Y. Li, M. Zou, J. F. Li // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 549. – P.319-323.

108. Qu X. Microstructure and thermoelectric properties of $\beta\text{-FeSi}_2$ ceramics fabricated by hot-pressing and spark plasma sintering / X. Qu, S. Lü, J. Hu, Q. Meng // Journal of Alloys and Compounds. – 2011. – Vol. 509. N. 42. – P.10217-10221.

109. Di L. I. Improving thermoelectric properties of p-type Bi_2Te_3 -based alloys by spark plasma sintering / L. I. Di, R. Sun, X. Qin // Progress in Natural Science: Materials International. – 2011. – Vol. 21. N. 4. – P.336-340.

110. Vining C. B. A model for the high-temperature transport properties of heavily doped n-type silicon-germanium alloys / C. B. Vining // Journal of Applied Physics. – 1991. – Vol. 69. N. 1. – P.331-341

111. 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.

112. 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.

113. 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.

114. Bernard-Granger G. Thermoelectric properties of an N-type silicon-germanium alloy related to the presence of silica nodules dispersed in the microstructure / G. Bernard-Granger, K. Favier, M. Soulier et al. //Scripta Materialia. – 2014. – Vol. 93. – P.40-43.

115. Petermann N. Plasma synthesis of nanostructures for improved thermoelectric properties / N. Petermann, N. Stein, G. Schierning et al. //Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – Vol. 44. N. 17. – P.174034.

116. Hossain M. A. YB₄₈ the metal rich boundary of YB₆₆; crystal growth and thermoelectric properties / M. A. Hossain, I. Tanaka, T. Tanaka et al. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2015. – Vol. 87. – P.221-227.

117. Usenko A. A. Enhanced thermoelectric figure of merit of p-type Si_{0.8}Ge_{0.2} nanostructured spark plasma sintered alloys with embedded SiO₂ nano-inclusions. / A. A. Usenko, D. O. Moskovskikh, M. V. Gorshenkov et al. // Scripta Materialia. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2016.09.010.



СВИДЕТЕЛЬСТВО

О РЕГИСТРАЦИИ НОУ-ХАУ

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

**МЕТОД ОБРАБОТКИ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Si-Ge С
ЦЕЛЮ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОДИСПЕРСНОГО
ПОРОШКА ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ПРИМЕНЕНИЯ В
НАНОСТРУКТУРНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯХ**

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

Авторы: **В.В. Ховайло,
А.А. Усенко,
А.И. Воронин**



Зарегистрировано в Депозитарии ноу-хау
Отдела защиты интеллектуальной собственности
№ 16-217-2012 ОИС от "18" июля 2012 г.

Проректор по науке и инновациям

М.Р. Филонов