Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого
Институт машиностроения, материалов и транспорта

Работа допущена к защите

Руководитель ОП

С.В. Ганин

«___»_____2020 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

по направлению подготовки (специальности)
22.03.01 Материаловедение и технологии материалов

Направленность (профиль)
22.03.01_01 Материаловедение и технологии новых материалов

Выполнил
студент гр. 3332201/60101 — Е.Д. Нестерова

Руководитель
профессор, д.ф-м.н., профессор — С.А. Немов

Консультант
по нормоконтролю — Р.А. Паршиков

Санкт-Петербург

2020

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ПЕТРА ВЕЛИКОГО
Институт машиностроения, материалов и транспорта

УТВЕРЖДАЮ

Руководитель ОП

С.В. Ганин

« ____ » _____ 20____ г.

ЗАДАНИЕ

по выполнению выпускной квалификационной работы

студенту Нестеровой Екатерине Дмитриевне гр. 3332201/60101

1. Тема работы: Особенности оптических свойств термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута.
2. Срок сдачи студентом законченной работы: 15.06.2020
3. Исходные данные по работе:
   - Перечень литературы по свойствам, методам получения и применение в промышленности полупроводниковых термоэлектрических материалов.
   - Дифрактометр AXS D8 Advance фирмы Bruker (производитель Германия), с помощью которого, в данной работе был проведен рентгеноструктурный анализ экструдированного образца $(Sb,Bi)_2Te_3$.
   - Спектрометр LabRam (Horiba), с помощью которого были построены графики комбинационного рассеяния света.
   - Световой оптический микроскоп Leica DMI 5000 и сканирующий электронный микроскоп Tescan MIRA 3, помощью которого проводился электронно – микроскопический анализ.
4. Содержание работы (перечень подлежащих разработке вопросов):
   - Составление литературного обзора по термоэлектрическим материалам, их свойствам и методам получения.
   - Проводился электронно – микроскопический анализ экструдированного образца на основе теллурида висмута.
   - Проводился рентгено – фазовый анализ экструдированного образца на основе теллурида висмута.
   - В центре и на краю слитка измерялись рентгенограммы, при вращении образца относительно падающего рентгеновского луча.
   - Спектры комбинационного рассеяния света измерялись для промышленных образцов на основе теллурида висмута, изготовленных методами экструзии и зонной плавки.
5. Перечень графического материала (с указанием обязательных чертежей):
   - Экспериментальные изображения дифрактограмм в трех зонах слитка (промежуточная зона, край и центр) для экструдированного образца.
   - Экспериментальные изображения спектров комбинационного рассеяния света в трех зонах слитка (промежуточная зона, край и центр) для экструдированного промышленного образца на основе теллурида висмута.
   - Экспериментальное изображение спектра комбинационного рассеяния света для промыш-

ленного образца на основе теллурида висмута, изготовленного методом зонной плавки.

6. Консультанты по работе: Немов С.А., Андреева В.Д.

7. Дата выдачи задания 08.11.2019

Руководитель ВКР _____ _ С.А. Немов

Задание принял к исполнению 16.11.2019

Студент _____ _ Е.Д. Нестерова

РЕФЕРАТ

На 62 с., 33 рисунков, 5 таблиц

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВО, ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, ТЕЛЛУРИД ВИСМУТА, ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ, ЭКСТРУЗИЯ, ЗОННАЯ ПЛАВКА, p-$(Bi_xSb_{2-x})Te3$, РЕНТГЕНО – ФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, ЭЛЕКТРОННО – МИКРОСКОПИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ, КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА

В теоретической части написан литературный обзор о термоэлектричестве, термоэлектрических материалах, структуре теллурида висмута, диаграммах состояния теллурида висмута и его соединений, методах их получения и спектрах отражения. Целью данной работы является исследование спектров комбинационного рассеяния промышленных образцов на основе теллурида висмута, изготовленных методами экструзии и зонной плавки, для большей точности измерения, по сравнению с рентгеновскими исследованиями. Экспериментальная часть состояла из исследований рентгеновских и рамановских спектров данных образцов. В рентгеновском исследовании для экструдированного образца проводились электронно-микроскопический, рентгено – фазовый анализы, а также снимались рентгенограммы разных частей слитков, вращаемых в плоскости держателя. Было выявлено, что образец, изготовленный методом экструзии, обладает текстурой. Анализ рентгеновских и рамановских спектров для экструдированного образца показали постоянство химического состава в сочетании с небольшой анизотропии, что коррелирует с полученными ранее результатами. Для промышленного образца, полученного методом зонной плавки, был построен только спектр КРС, так как данные образцы обладают случайной неоднородностью распределения состава.

ABSTRACT

62 pages, 33 pictures, 5 tables

THERMOELECTRICITY, THERMOELECTRIC MATERIALS, BISMUTH TELLURIDE, STATUS DIAGRAMS, EXTRUSION, ZONE MELTING, p-(Bi_xSb_{2-x})Te3, X-RAY-PHASE ANALYSIS, ELECTRON-MICROSCOPIC SINECINE

In the theoretical part, a literature review is written on thermoelectricity, thermoelectric materials, the structure of bismuth telluride, state diagrams of bismuth telluride and its compounds, methods for their preparation and reflection spectra. The aim of this work is to study the Raman spectra of industrial samples based on bismuth telluride, manufactured by extrusion and zone melting, for greater measurement accuracy, compared with x-ray studies. The experimental part consisted of studies of X-ray and Raman spectra of these samples. In the X-ray study for the extruded sample, electron-microscopic and X-ray phase analyzes were carried out, as well as X-ray diffraction patterns of different parts of the ingots rotated in the holder plane were taken. It was found that the sample made by extrusion has a texture. The analysis of X-ray and Raman spectra for the extruded sample showed a constant chemical composition in combination with a slight anisotropy, which correlates with previously obtained results. For the industrial sample obtained by the zone melting method, only the Raman spectrum was constructed, since these samples have a random heterogeneity in the distribution of the composition.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 8

Глава 1. Термоэлектричество 10

1.1 Термоэлектрические явления 10

1.2 Эффект Зеебека 10

1.3 Эффект Пельтье 12

1.4 Эффект Томсона 14

1.5 Природа термоэлектрического эффекта согласно зонной модели кристаллов 15

1.6 Термоэлемент. КПД. Термоэлектрическая добротность ТЭМ 17

1.7 Применение в промышленности 20

Глава 2. Структура теллурида висмута и диаграммы состояния используемых в данной работе соединений 21

2.1 Твердые растворы на основе теллурида висмута и структура Bi_2Te_3 21

2.2 Диаграмма состояния Bi – Te 23

2.3 Диаграмма состояния Sb – Te 25

2.4 Диаграмма состояния Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 26

Глава 3. Основные методы получения термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута 28

3.1 Основные понятия о методе экструзии 28

3.2 Основные понятия о зонной плавки 31

Глава 4. Методы колебательной спектроскопии 33

4.1 Метод инфракрасной спектроскопии 33

4.2 Метод комбинационного рассеивания 34

Глава 5. Исследования образцов на основе теллурида висмута, полученных методом экструзии и зонной перекристаллизации 36

5.1 Технологии получения производственных образцов 36

5.2 Рентгеноструктурные исследования $(Sb, Bi)_2 Te_3$ 36

5.3 Электронно-микроскопический анализ 39

5.4 Рентгено – фазовый анализ..... 44

5.5 Рентгенограммы разных частей слитков, вращаемых в плоскости держателя 48

5.6 Спектры комбинационного рассеяния 51

Заключение..... 58

Список используемых источников 60

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время всё большее значение приобретают альтернативные источники энергии, необходимые для сохранения и эффективного использования остаточной («сбросовой») энергии (например, автономные кулеры). Данный вопрос является очень важным с точки зрения экономии и распределения источников энергии. Для этих целей активно используются полупроводниковые термоэлектрические материалы, в частности тройные и четверные твердые растворы на основе Sb и Bi. Данные халькогениды обладают лучшими термоэлектрическими свойства, поэтому именно они широко используются в диапазоне температур 200 − 500 K в термоэлектрических преобразователях энергии (например, генераторы, холодильники, термостаты и другие устройства). Генераторы используются для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую, а холодильники для преобразования электрической энергии в тепловую.

Свойства и влияние технологий получения на свойства термоэлектрических материалов не до конца изучены, поэтому их активное внедрение пока невозможно. Несмотря на то, что с середины прошлого века ведутся исследования термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута и сурьмы, их электронные и оптические свойства мало изучены.

За счет производительности и удовлетворительной механической прочности наиболее эффективными методами производства полупроводниковых термоэлектрических материалов являются методы порошковой металлургии: экструзия и прессование в замкнутой матрице.

В работе были изготовлены промышленные образцы на основе теллурида висмута, полученные методами экструзии и зонной перекристаллизации. В связи с перечисленными выше аспектами, изучались их оптические свойства, в частности снимались спектры комбинационного рассеяния света (КРС), а также проводился рентгено – фазовый анализ.

Из предварительных результатов ясно, что наблюдается корреляция между свойствами и зависимостью расположения исследуемых точек в образце, поэтому целью данной работы является изучение спектра КРС для большей точности измерения, по сравнению с рентгеновскими исследованиями.

Глава 1. Термоэлектричество

1.1 Термоэлектрические явления

Термоэлектрическими явлениями принято называть эффекты возникновения электродвижущих сил (ЭДС) в проводящих средах при градиенте температур или появление теплот, отличных от джоулева тепла, при протекании электрического тока [1].

В настоящее время под термином «термоэлектричество» подразумеваются эффект Зеебека и электротермические эффекты Пельтье и Томсона.

1.2 Эффект Зеебека

Данный эффект был открыт эстонско-немецкий физиком Томасом Зеебеком. Он соединил между собой в замкнутый контур две пластины, изготовленные из разных материалов (висмут и медь). При нагреве одного из контактов Зеебек обнаружил, что магнитная стрелка компаса, стоящего вблизи замкнутого контура, отклонилась от своего начального положения, то есть наблюдалось возникновение магнитного поля (рисунок 1.1). В итоге физик определил этот эффект, как термомагнитный. Впоследствии уже датский ученый Ханс Эрстед дал правильное объяснение открытому Зеебеком эффекту, назвав его термоэлектрическим процессом.

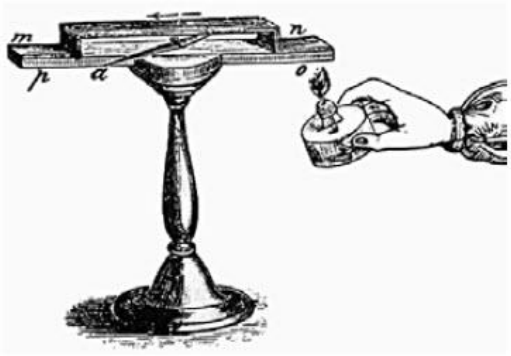

Рисунок 1.1. Схема опыта Зеебека

Обобщая вышесказанное, суть эффекта заключается в следующем: в электрической цепи, состоящей из двух различных проводников (металла А и металла В), возникает термоэлектродвижущая сила (термоЭДС) $E_{1,2}$, если контакты (спаи) находятся при разных температурах T_1 и T_2 (рисунок 1.2). ТермоЭДС есть напряжение (или разность потенциалов) на концах разомкнутой цепи, так как в замкнутой цепи ток и напряжение зависят от удельного электросопротивления проводов. Оно и получило название термоЭДС или ЭДС Зеебека.

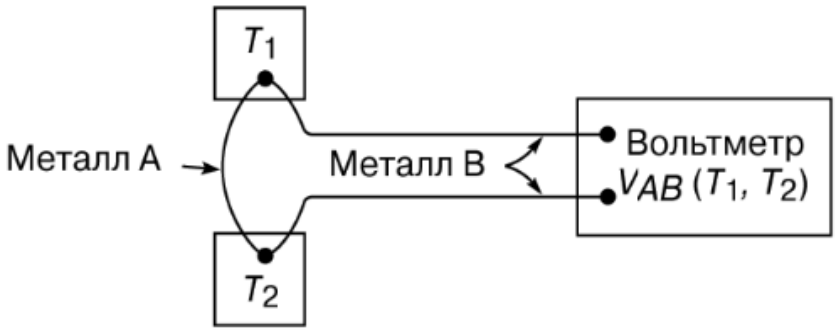

Рисунок 1.2. Схематическое изображение измерения термоЭДС

Заметим, что для наблюдения этого эффекта должны выполняться следующие условия:

1. Электрический ток не существует в разорванной цепи поэтому контур должен быть замкнутый.
2. Контакт должен быть между двумя разнородными металлами, в противном случае никакой разности потенциалов между проводниками не будет наблюдаться. Этими материалами могут быть такие пары, как металл и другой металл, металл и полупроводник или два полупроводника разного типа (p и n).
3. Наличие разности температур между двумя контактами проводников.

Величина термоЭДС зависит от природы материала, из которого состоит термоэлемент, а также определяется разностью температур цепи на спаях, т.е.:

$$E_{1,2} = \alpha_{1,2}\Delta T, \tag{1.1}$$

где $\alpha_{1,2} = \alpha_1 - \alpha_2$ – коэффициенты термоЭДС для материалов А и В.

Так как коэффициенты термоЭДС α_1 и α_2 материалов А и В зависят от температуры, термоЭДС замкнутого контура $E_{1,2}$ будет равно:

$$E_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2}(\alpha_1 - \alpha_2)\, dT \tag{1.2}$$

Коэффициенты термоЭДС α_1 и α_2 материалов А и В не являются постоянными величинами для проводников, они определяются физическими характеристиками обоих проводников: энергетическим спектром, концентрацией, механизмами рассеяния носителей заряда и интервалом температур.

1.3 Эффект Пельтье

Протекание тока в анизотропной среде в зависимости от направления протекания тока может вызывать кроме выделения тепла Джоуля дополнительное выделения или поглощение тепла (теплота Пельтье). В первый раз такие теплоты наблюдались в областях с резко выраженной анизотропией – на спаях разнородных материалов.

Эффект был открыт Жаном-Шарлем Пельтье в 1838 году. Считается прямо противоположным эффекту Зеебека. Пельтье провел следующий эксперимент: он пропускал электрический ток через спай разнородных металлов и обнаружил, что место контакта медь-висмут нагревалось, а место контакта висмут-медь остывало, то есть тепло выделялось или поглощалось при прохождении электрического тока через место контакта разнородных металлов (рисунок 1.3).

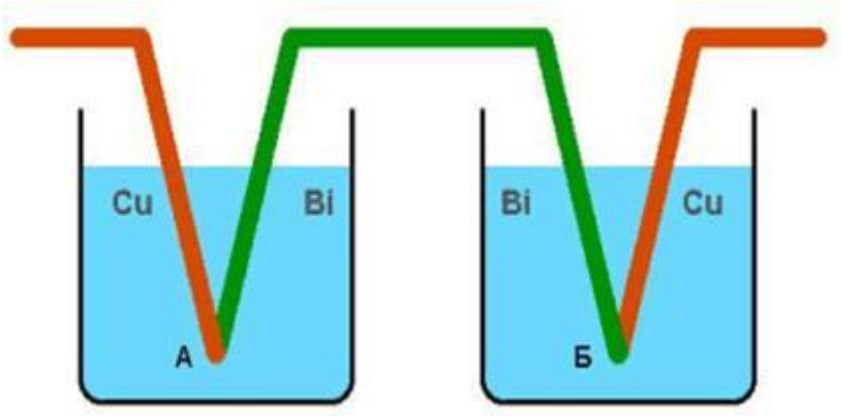

Рисунок 1.3. Схема опыта Пельтье

Пельтье не удалось объяснить сущность открытого явления. Зато удалось Эмилию Христиановичу Ленцу в 1834 году.

Ленц поместил на стык двух полупроводников (висмут-сурьма) каплю воды и подключил к цепи с протекающим электрическим током. Было установлено, что при пропускании тока через контакт двух проводников в одном направлении вода кристаллизовалась (тепло выделялось), а при пропускании тока в другом направлении становилась жидкой (тепло поглощалось).

Количество выделенного тепла можно выразить следующей формулой:

$$Q_n = \pm\pi_{1,2} \cdot I \cdot t, \tag{1.3}$$

где Q_n – теплота Пельтье, I – сила тока, Δt – промежуток времени протекания тока, $\pi_{1,2}$ – коэффициент пропорциональности проводников А и Б. При этом:

$$\pi_{1,2} = \pi_1 - \pi_2, \tag{1.4}$$

где π_1 и π_2 – коэффициенты Пельтье проводников А и Б.

Коэффициенты Пельтье π_1 и π_2 зависят от температуры и природы материалов, находящихся в контакте. Величина теплоты Пельтье Q_n и ее знак зависит, как и от силы тока и времени его прохождения, так и от свойств контактирующих веществ.

1.4 Эффект Томсона

Необходимо упомянуть об открытом в 1856 году термоэлектрическом явлении, эффекте Томсона. Отметим, что данный эффект отличается проявлением в однородной среде и отсутствием контактов разнородных материалов. Если при протекании электрического тока через проводник, существует градиент температур, то, в дополнение к теплоте Джоуля, в проводнике выделяется или поглощается дополнительное количество теплоты (рисунок 1.4).

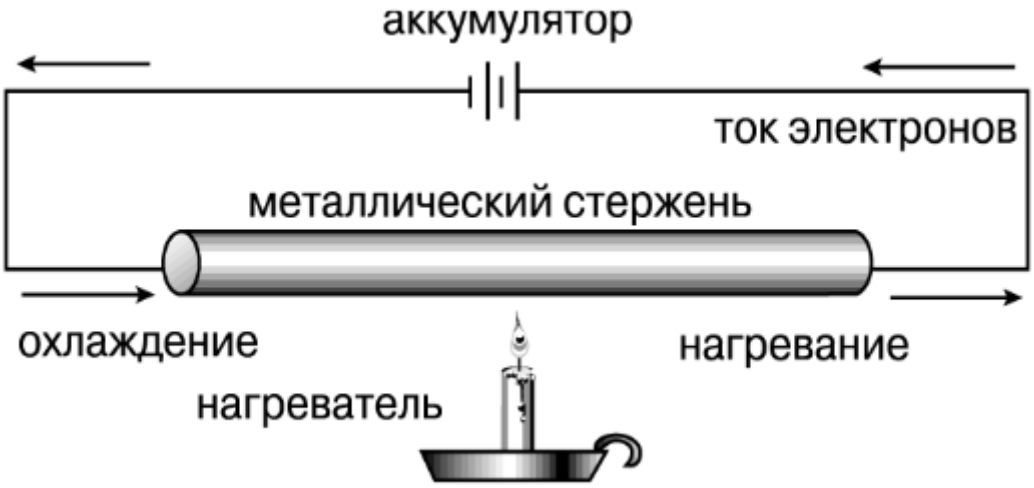

Рисунок 1.4. Схема опыта по наблюдению эффекта Томсона

Термоэлектрическое поле возникает при наличии градиента температур. При движении в данном поле в зависимости от направления тока заряды совершают положительную (выделение тепла) или отрицательную (поглощение тепла) работы.

Теплота Томсона определяется по формуле:

$$dQ_T = \tau \cdot \Delta T \cdot Idt, \tag{1.5}$$

где Idt – количество электричества, прошедшего через проводник, ΔT – градиент температур, τ – коэффициент, зависящий от природы материала.

В своих дальнейших исследованиях Томсон установил связь между тремя термоэлектрическими коэффициентами на основе предположения о том, что в термоэлектрической цепи существуют обратимые процессы, к которым могут быть применены первый и второй законы термодинамики, и необратимые процессы (выделение джоулева тепла и явление теплопроводности), которые связаны с термоэлектрическими явлениями и уменьшают КПД термоэлектрических приборов до значений, меньших КПД идеальной термодинамической тепловой машины, работающей по циклу Карно. Таким образом, Томсону удалось полностью описать эффекты Зеебека и Пельтье.

1.5 Природа термоэлектрического эффекта согласно зонной модели кристаллов

Механизмы возникновения термоэлектрических эффектов и их связи с параметрами электронной и фононной подсистемами кристалла можно описать с помощью зонной модели кристалла. Проводники А и В, находящиеся в контакте, имеют разные положения уровня Ферми, то есть их работы выхода W_A и W_B также будет отличаться. Это приводит к возникновению контактной разности потенциалов. На рисунке 1.5 (а) представлена зонная схема двух контактирующих металлов, в которой уровень Ферми проводника В выше, чем уровень Ферми проводника А, то есть работа выхода проводника А больше, чем работа выхода проводника В ($W_A > W_B$).

Следовательно, при контакте проводников отрицательно заряженные частицы с более высоких уровней энергии проводника В будут падать на более низкие уровни проводника А. В таком случае уровни Ферми проводников сравняются (рисунок 1.5 (б)). В результате в области контакта в проводнике А будет избыточная концентрация электронов N_A (он зарядится отрицательно), а в проводнике В концентрация электронов N_B будет ниже (это эквивалентно

тому, что приповерхностная область металла B зарядится положительно) (рисунок 1.6).

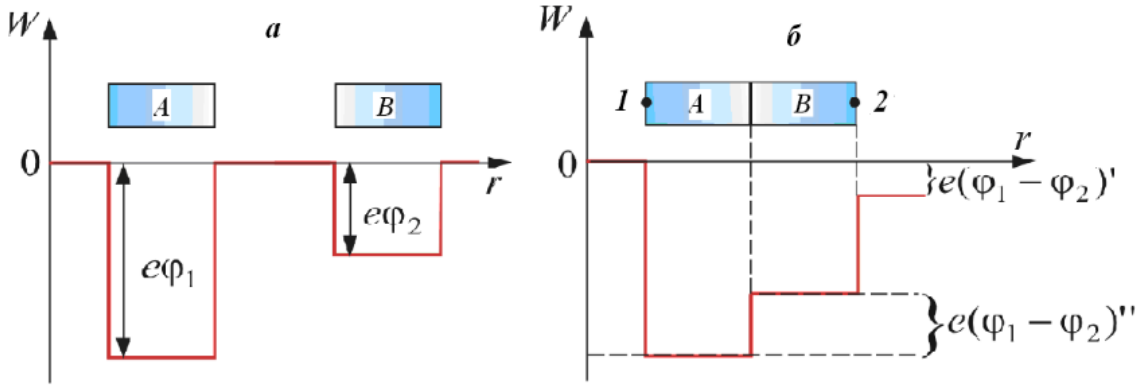

Рисунок 1.5 (а) Зонная схема двух контактирующих металлов, в которой уровень Ферми проводника B выше, чем уровень Ферми проводника A; (б) Зонная схема двух контактирующих металлов, в которой уровень Ферми проводника B равен уровеню Ферми проводника A

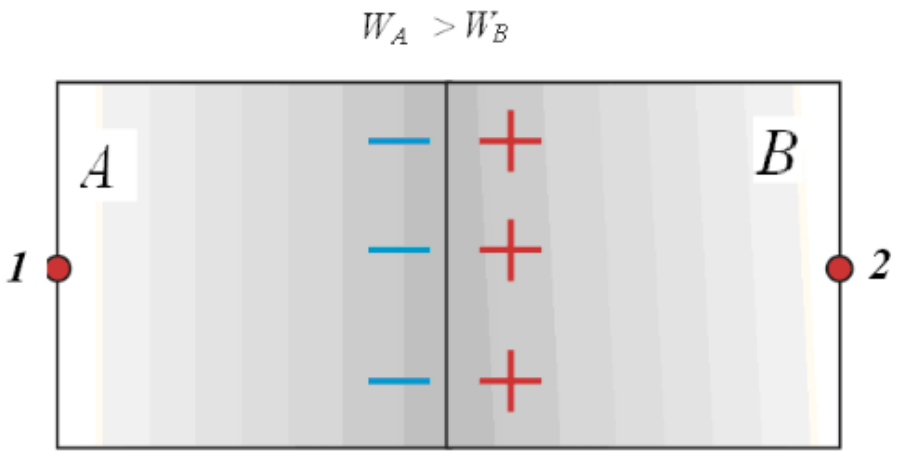

Рисунок 1.6. Распределение зарядов на границе металл A – металл B

Чтобы достичь совпадения уровней Ферми и не изменить работы выхода W_A и W_B (они являются постоянными для проводников и не зависят от того, находятся проводники в контакте или нет) двух соприкасающихся проводников, рассматривается потенциальная энергия отрицательно заряженных частиц в точках, находящихся в непосредственной близости к

поверхности проводников (точки 1 и 2 на рис. 1.5 (б) и 1.6). Между точками 1 и 2 возникает разность потенциалов, которая вычисляется по формуле:

$$\varphi_1 - \varphi_2 = -\frac{W_A - W_B}{e} + \frac{kT}{e}\ln\frac{N_A}{N_B} \qquad (1.6)$$

Возникновение контактной разности потенциалов, зависящей от температуры, и есть термоэлектрический эффект или эффект Зеебека.

1.6 Термоэлемент. КПД. Термоэлектрическая добротность ТЭМ

Термоэлементом или термопарой называют параллельное соединение двух полупроводников с разным типом проводимостями (n- и p- типа). Принцип действия термопар основан на эффекте Зеебека. При одинаковой силе тока уровни энергии электронов не одинаковы. При контакте данных проводников одна из пластин будет охлаждаться (электроны переходят на более высокие уровни энергии), а другая – охлаждаться (электроны тормозятся и излишек выделяемой энергии уходит на нагревание). Схематично термоэлемент изображен на рисунке 1.7.

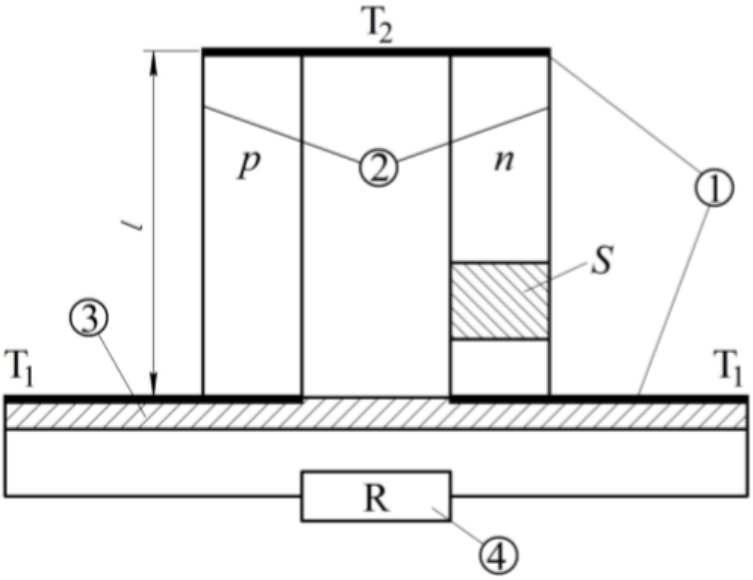

Рисунок 1.7. Схематическое изображение полупроводникового термоэлемента: 1 – коммутационные металлические шины; 2 – электронная и дырочная ветви термоэлемента; 3 – керамическая подложка; 4 – сопротивление нагрузки внешней цепи; T1, T2 – температуры холодного и горячего контактов соответственно.

Коэффициент полезного действия термоэлемента η определяется по формуле:

$$\eta = \frac{I^2 R}{Q_1 + Q_m - \frac{1}{2} I^2 r}, \tag{1.7}$$

где I – сила тока, R – сопротивление нагрузки внешней цепи, Q_1 – мощность тепловой энергии, отдаваемая холодными концами, Q_m – мощность теплового потока, переносимого от горячего конца к холодному по обеим ветвям термоэлемента, r – внутреннее сопротивление источника тока.

В силу того, что коэффициенты Зеебека и Пельтье зависят друг от друга, основной характеристикой ТЭМ является так называемая термоэлектрическая эффективность или добротность, определяемая соотношением Иоффе:

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

где α – коэффициент Зеебека, r – внутреннее сопротивление источника тока, K – полная теплопроводность термоэлемента.

Формула Иоффе (1.7) отражает тот факт, что при данной разности температур вырабатывание электричества будет происходить тем эффективнее, чем больше термоЭДС и ниже непродуктивные потери тепла в термоэлектрических приборах. Чтобы минимизировать эти потери, нужны одновременно высокая проводимость и низкая теплопроводность материала. У полупроводниковых материалов значения коэффициента Зеебека варьируются от 50 до 1000 мкВ/К, а у термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута достигают 100 – 400 мкВ/К [2].

Условие выделения максимальной мощности в термоэлементе соответствует требованию равенства сопротивлений источника и нагрузки, т. е. R = r и m = 1. При этом КПД равен:

$$\eta = \frac{1}{2} \frac{T_2 - T_1}{T_2} \frac{1}{1 + \frac{2}{ZT_2 - \frac{T_2 - T_1}{4}}}. \tag{1.9}$$

Максимальный КПД термоэлемента получим при условии $\frac{d\eta}{dm} = 0$, из которого следует:

$$M = \sqrt{1 + Z\frac{T_1 + T_2}{2}}. \qquad (1.10)$$

КПД при этом условии равен:

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2}\frac{M - 1}{M + \frac{T_1}{T_2}}. \qquad (1.11)$$

Первый множитель описывает КПД идеальной тепловой машины, а второй – показывает его уменьшение в результате необратимых потерь на теплопроводность и теплоту Джоуля.

Из формул 1.9, 1.10, 1.11 следует, что чем больше М по сравнению с 1 и произведения, $Z\frac{T_1+T_2}{2} = Z\bar{T}$ тем больше КПД [3].

Из приведенных выше формул для КПД термоэлемента следует, что для достижения максимального КПД к материалу предъявляется только одно требование – наибольшего допустимого для данного материала произведения $Z\bar{T}$. Значения $Z\bar{T}$ = 1 при комнатной температуре считаются в настоящее время хорошими. Возрастание $Z\bar{T}$ до 2 – 3 привело бы к увеличению КПД термоэлектрических преобразователей примерно до 20 % и к резкому расширению области их применения. Величины $Z\bar{T} \sim 3 - 4$ являются достаточными для того, чтобы термоэлектрические устройства могли конкурировать по эффективности с электрическими генераторами и холодильными агрегатами обычной конструкции. Именно поэтому поиску новых видов ТЭМ с повышенными значениями $Z\bar{T}$ и повышению показателей уже найденных термоэлектрических материалов уделяется сейчас очень большое внимание [4].

1.7 Применение в промышленности

Термоэлектрические материалы (ТЭМ) применяются для создания термоэлектрических генераторов, термоэлектрических холодильников. Основной задачей ТЭМ является энергосбережение.

Принцип работы термоэлектрических генераторов (ТЭГ) основан на эффекте Зеебека. ТЭГ – это устройства превращения тепловой энергии в электрическую. Например, в двигателях внутреннего сгорания отработанная («сбросовая») тепловая энергия от двигателя преобразовывается в электрическую и используется для питания различных устройств в автомобиле.

При пропускании постоянного тока батарея термоэлементов может работать в качестве элемента Пельтье (охладителя или нагревателя). То есть принцип работы термоэлектрических охладители (ТЭХ) основан на эффекте Пельтье. ТЭХ – это устройства для преобразования электричества в холод и измерения температур (от температур близких к абсолютному нулю до тысяч К). Применяются ТЭХ в холодильниках бытового назначения небольшого объема (портативные холодильники, кулеры для напитков, охладители электронных узлов приборов и т.д.), так как это считается более эффективным по сравнению с холодильными устройствами других типов. Преимуществами ТЭХ является их высокая надежность (вследствие простоты конструкции) и способность эффективно работать в условиях значительных ускорений и перегрузок [5 – 7].

Среди полупроводниковых термоэлектрических материалов теллуриды висмута обладают лучшими термоэлектрическими свойствами в интервале температур 200 – 600 К [8 – 9].

Глава 2. Структура теллурида висмута и диаграммы состояния используемых в данной работе соединений

2.1 Твердые растворы на основе теллурида висмута и структура Bi_2Te_3

Наиболее эффективными термоэлектрическими материалами для ТЭГ и ТЭХ при температурах ниже $300 - 350°C$ используются твердые растворы $Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3$ и $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$.

В данной рассматривается твердый раствор на основе теллурида висмута ($Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$). Bi_2Te_3 обладает рядом преимуществ. Во-первых, он обладает достаточно высокими термоэлектрическими параметры. Во-вторых, легированием на его основе можно получить материалы с разным типом проводимости как n – типа, так и p – типа. В-третьих, теллурид висмута проще всего изготовить в виде достаточно совершенных монокристаллов.

Структура теллурида висмута подробно изучена в работе [10]. Bi_2Te_3 представляет собой кристаллическое соединение, структура которого может быть как ромбоэдрической (рисунок 2.1), так и гексагональной, с пространственной группой $R\bar{3}m$ и параметрами для ромбоэдрической решетки:

$$a = 4{,}38 \text{ Å}, \qquad c = 30{,}450 \text{ Å}.$$

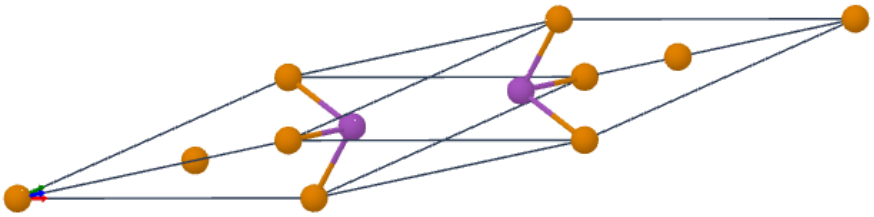

Рисунок 2.1. Ромбоэдрическая элементарная ячейка Bi_2Te_3

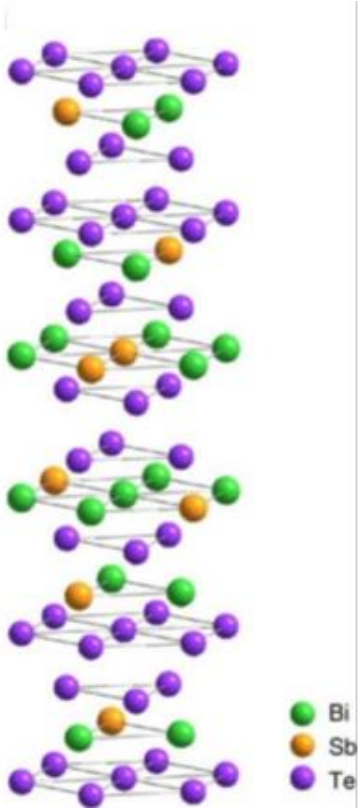

Рисунок 2.2. Структура соединения $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$

Часто структуру Bi_2Te_3 представляют в виде квинтетов, перпендикулярных оси 3-го порядка для гексагональной структуры. Каждый квинтет состоит из пяти слоёв, чередующихся в последовательности:

$$-Te^{(1)} - Bi - Te^{(2)} - Bi - Te^{(1)} -$$

Наглядно квинтеты можно наблюдать на рисунке 2.3.

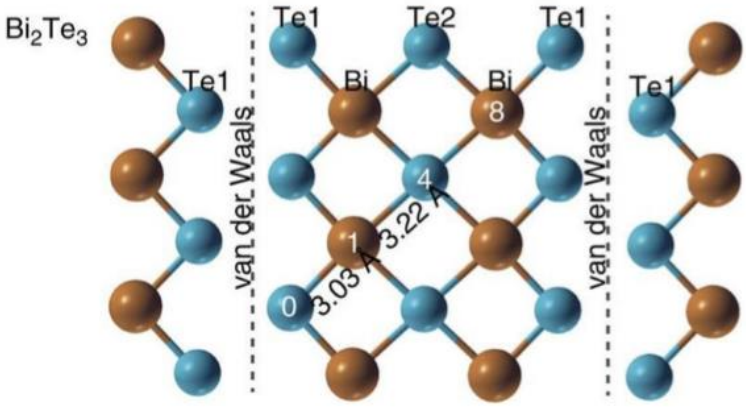

Рисунок 2.3. Структура слоёв Bi_2Te_3

Такая слоистая структура приводит к скалыванию по плоскостям (0001). Вдоль слоев преобладает атомный характер связи, а между слоями действуют силы Ван-дер-Ваальса.

Теллурид сурьмы Sb_2Te_3 имеет такую же пространственную группу $R\bar{3}m$ и похожие параметры по отношению к Bi_2Te_3:

$$a = 4{,}26 \text{ Å}, \quad c = 30{,}458 \text{ Å}.$$

Поэтому теллуриды висмута Bi_2Te_3 и сурьмы Sb_2Te_3 образуют непрерывный ряд твердых растворов Bi_2Te_3— Sb_2Te_3, что позволяет на основе этих материалов создавать высокоэффективные термоэлектрические материалы. В зависимости от состава твердых растворов теллуриды висмута и сурьмы могут иметь дырочную проводимость со стороны Sb_2Te_3 и электронную проводимость со стороны Bi_2Te_3.

Из всех термоэлектрических материалов при температуре 300 К добротность со стороны Sb_2Te_3 имеет наивысшее значение, равное $3 \cdot 10^{-3}$ град$^{-1}$.

Добротность твердых растворов на основе Bi_2Te_3 пытались повысить с помощью внедрения в состав элементов периодической системы [11 – 14] или легированием Bi_2Te_3 элементами третьей и четвертой группы [15 – 16].

2.2 Диаграмма состояния Bi – Te

Диаграмма состояния системы висмут – теллур представлена на рисунке 2.4.

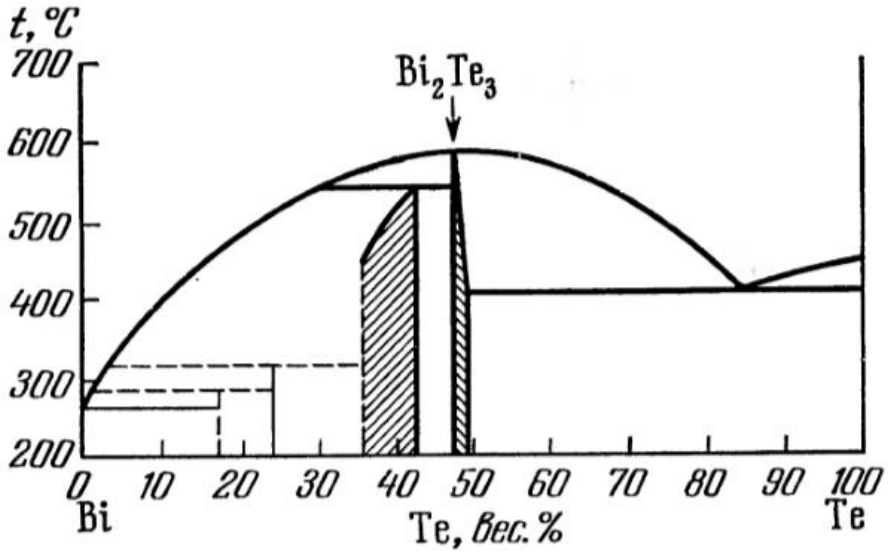

Рисунок 2.4. Диаграмма состояния Bi – Te [10]

По данным исследований смещения стехиометрии Bi_2Te_3 Саттервайтом и Юром была построенная диаграмма состояния Bi – Te в окрестности Bi_2Te_3 (рисунок 2.5). По результатам их исследований максимум на кривой ликвидуса диаграммы состояния Bi – Te соответствовал составу 40,065 ат. % Bi + 59,935 ат. % Te. Такое смещение стехиометрии привело к тому, что теллурид висмута приобрел проводимость p – типа.

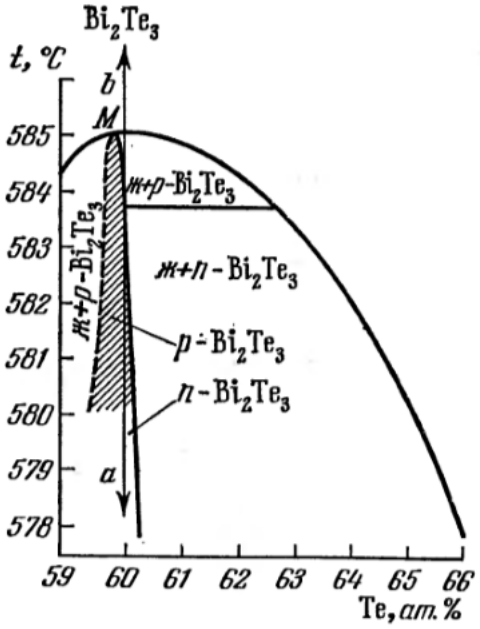

Рис. 2.5. Диаграмма состояния Bi – Te в окрестности Bi_2Te_3 [10]

Так же в работе [17] была получена область гомогенности Bi_2Te_3, лежащая в интервале температур 460 – 520 °C, в пределах 59,8 – 60,2 ат. % Te.

2.3 Диаграмма состояния Sb – Te

Диаграмма состояния Sb – Te представлена на рисунке 2.6.

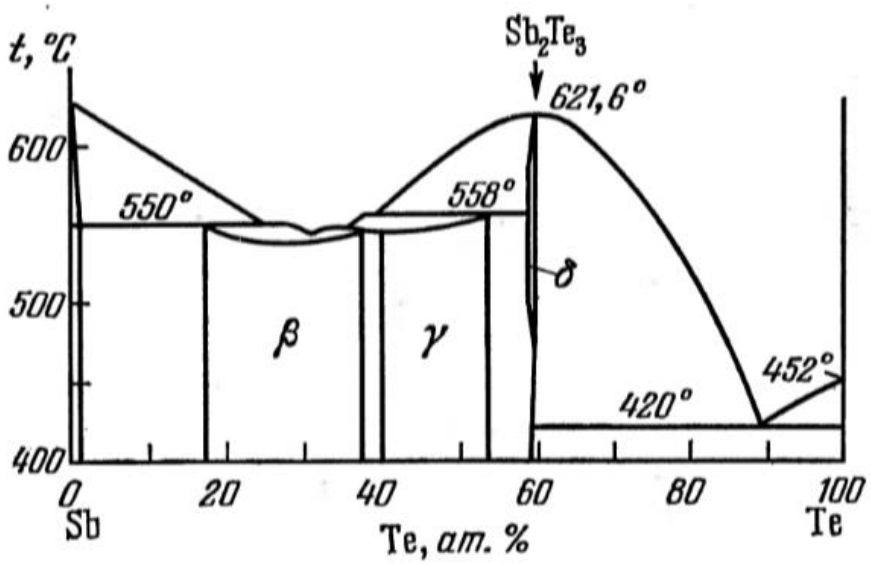

Рисунок 2.6. Диаграмма состояния Sb – Te [10]

В отличии от Bi – Te вопрос о смещении стехиометрии Sb – Te на данный момент времени не решен.

В работе [18] Абрикосовым была построена диаграмма состояния Sb – Te в окрестности Sb_2Te_3 с совпадающим максимумом кривой ликвидуса и стехиометрическим составом Sb_2Te_3 (рисунок 2.7). Позднее в работе [19] Оффергельд и Какенберг установили максимум, соответствующий составу 40,40 ат. % Sb + 59,60 ат. % Te.

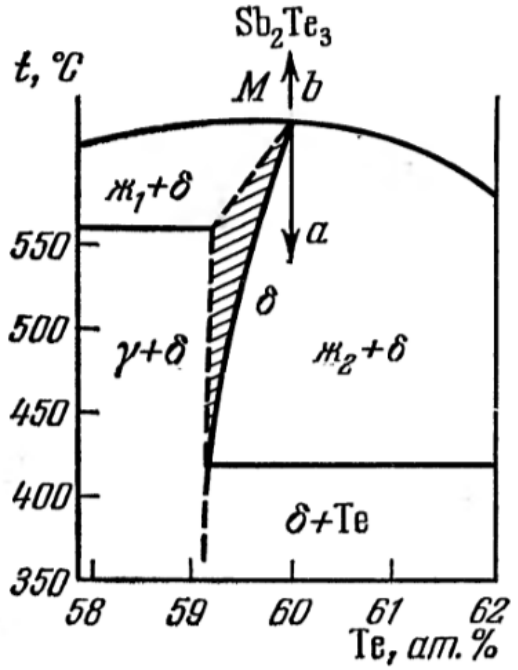

Рисунок 2.7. Диаграмма состояния $Sb - Te$ в окрестности Sb_2Te_3 [10]

Область гомогенности была обнаружена Абрикосовым при температуре выше 400 °C, а отсутствие области гомогенности ниже 400 °C было доказано Родом и Бенелем в работе [20]. Они установили, что при комнатной температуре избыток теллура или сурьмы в расплаве не влияет на коэффициент термоЭДС и электропроводность Sb2Te3.

2.4 Диаграмма состояния Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3

Диаграмма состояния $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ была построена Смитом и др. при скоростях кристаллизации не выше 0,25 мм/час и представлена на рисунке 2.8.

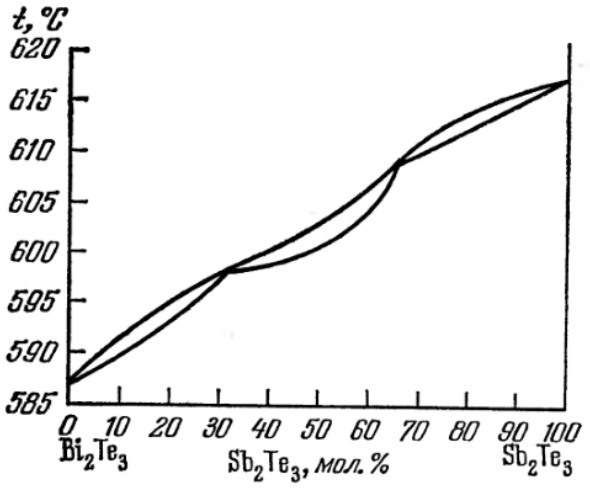

Рис. 2.8. Диаграмма состояния $\mathrm{Bi_2Te_3} - \mathrm{Sb_2Te_3}$ [10]

За счет упорядочения твердых растворов этих составов линии ликвидуса и солидуса на данной диаграмме соединяются для сплавов $Bi_{4/3}Sb_{2/3}Te_3$ и $Bi_{2/3}Sb_{4/3}Te_3$. Коэффициент распределения всех остальных составов чуть больше единицы, однако он может быть меньше единицы для системы $\mathrm{Bi_2Te_3} - \mathrm{Sb_2Te_3}$, если скорость кристаллизации будет 1 мм/час. Если увеличить скорость кристаллизации, то возникнут зазоры между линиями ликвидуса и солидуса для состава $Bi_{2/3}Sb_{4/3}Te_3$.

Таким образом, сплавы $\mathrm{Bi_2Te_3} - \mathrm{Sb_2Te_3}$ находятся в метастабильном состоянии, если скорость роста выше 0,25 мм/час.

Глава 3. Основные методы получения термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута

Методы производства термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута подразделяются на две группы: методы направленной кристаллизации (метод Чохральского, метод Бриджмена и зонная плавка) и методы порошковой металлургии (прессование и экструзия).

Получение ТЭМ на основе Bi_2Te_3 является довольно сложным процессом, по сравнению с выращиванием других полупроводников. Это связано с ярко выраженной анизотропией их термоэлектрических и оптических свойств. Появляются термические напряжения, что приводит к столам по плоскости спайности. Теллурид висмута – соединение со смещенной стехиометрией, поэтому для получения n-типа проводимости вводится избыточный теллур. Все перечисленные факты требуют принятия мер для получения необходимой структуры и фазового состава.

Образцы, изучаемые в данной работе, сделаны методами экструзии и зонной плавки, поэтому более подробно рассмотрим именно эти методы [10].

3.1 Основные понятия о методе экструзии

Экструзия — технология, основанная на получении изделий путём выдавливания исходного вещества через формующее отверстие, расположенное в головной части экструдера. Исходный материал продавливают через фильеру желаемого поперечного сечения. По сравнению с другими методами с помощью процесса экструзии можно получать сложные профили и возможно работать с хрупкими материалами. Также метод экструзии позволяет создать более чистую поверхность (например, по сравнению с ковкой), что снижает затраты на механическую обработку и делает данный метод экономичным.

Экструзия может быть горячая, теплая и холодная, в зависимости от температуры, до которой нагревается формуемое вещество. Так же по непрерывности процесса экструзия делится на непрерывную и полунепрерывную.

Экструзия, как правило, проводится при высоких температурах. Значит в процессе пластической деформации экструдированного материала образуется его структура и текстура. На итоговую структуру и свойства экструдированного металла влияют форма фильеры, скорость деформации (скорость выдавливания), величина деформации, структура исходной пресс-заготовки, тип экструзии (прямая или обратная), условия трения (наличие смазки), механические свойства исходного материала, температура заготовки, контейнера и матрицы.

На рисунке 3.1 показана схема процесса экструзии.

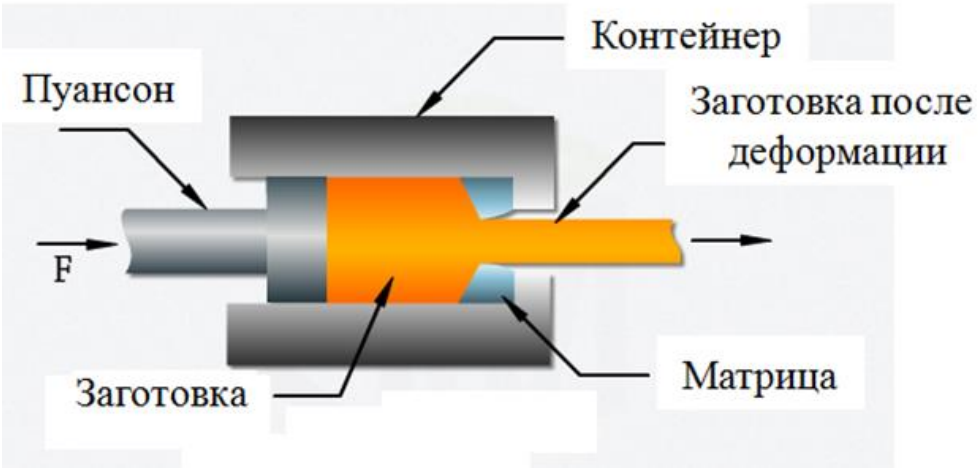

Рисунок 3.1. Схематическое изображение процесса экструзии

Начинается технологический процесс с выбора температуры. Затем материал загружают в матрицу. Пуансоном нагружают материал, чтобы выдавить его в виде экструдата из фильеры. Так же возможна термообработка образца для изменения свойств. Определяющее влияние на результат экструзии оказывают температура, скорость деформации, форма и размер фильеры [21].

Важным параметром является коэффициент экструзии ($\boldsymbol{\lambda}$), который определяется, как отношение площадей поперечного сечения материала до и после процесса:

$$\lambda = \frac{S_{\text{нач}}}{S_{\text{кон}}}, \tag{3.1}$$

где $\boldsymbol{S}_{\text{нач}}$ – начальная площадь поперечного сечения материала; $\boldsymbol{S}_{\text{кон}}$ – конечная площадь поперечного сечения материала.

Важным преимуществом процесса является то, что соотношение площадей может быть достаточно большим, сохраняя при этом хорошее качество деталей.

Если коэффициент экструзии меньше 10, то материал накопит низкое количество пластической деформации. Из литой заготовки получается материал с плохо проработанной крупнозернистой микроструктурой и низким значением механических свойств.

Деформация происходит в два этапа:

- Уплотнение пористого материала в матрице.
- Выдавливание экструдата через фильеру. На данном этапе преобладает сдвиговая деформация, поэтому не происходит сравнительно большого уплотнения. Соблюдая определенные условия деформации, можно наблюдать частичное разуплотнение экструдата.

На выходе из фильеры формируется текстура деформации, ось зоны которой параллельна оси экструзии. Далее по длине экструдированного стержня текстура и микроструктура принципиально не меняются. При этом наблюдается постепенное исчезновение пористости, присутствующей в пресс-заготовке.

Между матрицей и заготовкой существуют силы трения, которые ведут к неравномерной скорости выдавливания в центральных и приповерхностных слоях. В результате образуются зоны застоя (рисунок 3.2), что приводит к неоднородности свойств по сечению экструдата. Силу трения можно

уменьшить с помощью использования смазки на поверхности, соприкасающиеся с заготовкой. Это позволит уменьшить зону застоя [22 – 23].

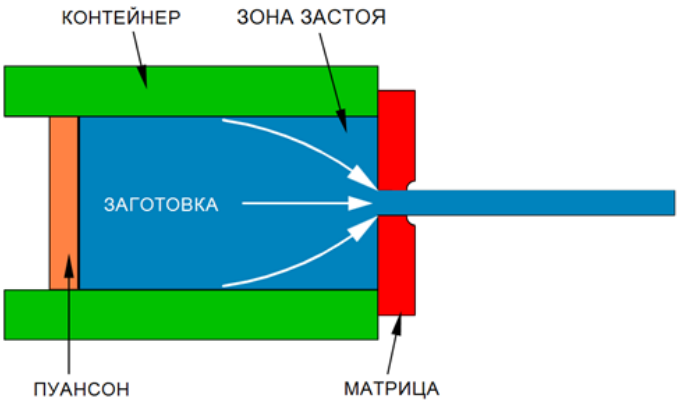

Рисунок 3.2. Схема течения материала при прямой экструзии

3.2 Основные понятия о зонной плавки

Зонная плавка — технология формирования направленной структуры изделий путём перемещения источника тепла, фокусирующего на образце тепловую энергию, вдоль твердого образца образуется узкая расплавленная зона, имеющая две поверхности, на которых происходит как кристаллизация, так и плавление. Различают горизонтальную и вертикальную зонную плавку. Самым распространённым является метод вертикальной зонной плавки. Кристалл выращивается в контейнере, в котором исходные компоненты сплавляются и подвергаются синтезу. Метод зонной плавки заключается в прохождении слитков через нагреватель с образованием расплавленной зоны.

В методе зонной плавки стремятся вырастить сросток направленных поликристаллов. На фронте кристаллизации значение градиента температур находится в интервале 100 - 150 град/см. Скорость выращивания для материала n – типа примерно соответствует 0,1 мм/мин, а для p – типа возможно увеличение скорости. Основные преимущества метода: возможность одновременного создания нескольких образцов, высокая производительность, дешевое и не объёмное оборудование, отсутствует

необходимость контролировать процесс. К недостаткам относится: дорогостоящие кварцевые ампулы. Методом зонной плавка получают слитки с термоэлектрической эффективностью около $(3{,}0 - 3{,}2) \cdot 10^{-3} \cdot К^{-1}$ [10].

В работе [10] утверждается, что значительного снижения термоэлектрических свойств ветвей термоэлемента в процессе зонной плавки не выявлено несмотря на то, что по плоскостям спайности термоэлектрический образец на основе теллурида висмута и сурьмы хрупкий. Однако, трещины, пересекающие плоскости спайности, не образуются, в отличие от образцов, изготовленных методом экструзии.

Глава 4. Методы колебательной спектроскопии

Среди всех существующих методов анализа вещества наибольшей популярностью пользуется колебательная спектроскопия. Главным её преимуществом является возможность исследовать образцы разного агрегатного состояния (газообразного, жидкого или твёрдого).

Сначала необходимо с помощью колебательной спектроскопии получить частоты нормальных колебаний молекулы или кристаллической решётки. Далее эти частоты сравниваются со справочными данными, тем самым определяя состав и строение вещества. Интенсивность полос спектра, полученного методом колебательной спектроскопии, позволяет проанализировать количественный состав смеси. Так с помощью данного метода возможно анализировать равновесия, механизмы и кинетики протекания реакций.

Колебательная спектроскопия способна изучать внутримолекулярные вращения, взаимодействия между молекулами, движения атомов с большими амплитудами.

4.1 Метод инфракрасной спектроскопии

Колебания атомов, входящих в молекулы и кристаллы, происходят в интервале частот 1012 – 1014 Гц, что находиться в инфракрасной области электромагнитного излучения. Поэтому именно метод инфракрасной спектроскопии является основным в получении колебательных спектров. Немонохроматическое инфракрасное излучение облучает образец, приводя к возбуждению колебательных степеней свободы. Падающее излучение поглощается на частотах, соответствующих разнице в энергиях нулевого и первого колебательных уровней. В результате на инфракрасном (ИК) спектре можно наблюдать резкие минимумы, указывающие на соответствующие

характерные частоты колебаний в молекулах и кристаллах. ИК – спектры поглощения измеряются с помощью спектрофотометров (рисунок 4.1).

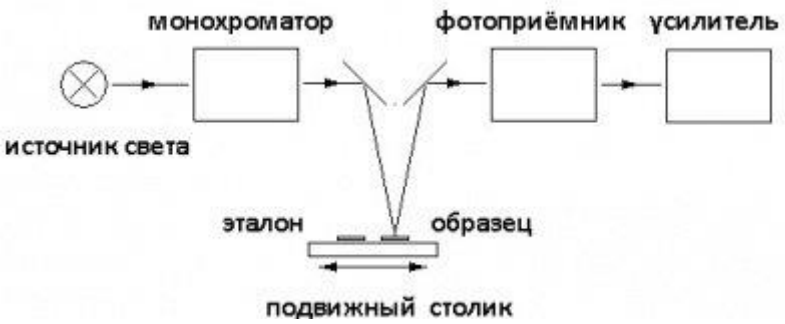

Рисунок 4.1. Спектрофотометр

Падающее от источника света излучение попадает на монохроматор, который выделяет узкий участок спектра и фокусирует его на образец.

Излучение сначала от источника света попадает на монохроматор, который фокусирует узкий участок спектра на образце. После прохождения через образец излучение попадает на фотоприёмник. Фотоприёмник измеряет уровень сигнала [24].

Существует ИК-Фурье-спектроскопия, которая обладает рядом преимуществ:

1. Скорость.
2. Чувствительность
3. Механическая простота
4. Внутренняя калибровка.

4.2 Метод комбинационного рассеивания

В данном методе исследуемый образец облучают монохроматическим излучением, что приводит к переходу атомов молекул и кристаллов в возбужденное состояние. Явление комбинационного рассеивания удобнее оценивать пользуясь представлениями о энергетических уровнях. Молекула

обладает колебательными энергетическими уровнями $h\nu_1$, $h\nu_2$, $h\nu_3$ и т.д. При падении фонон взаимодействует с такой молекулой и приобретает энергию $h\nu_0$. Большое количество, падающей на молекулу, энергии преломляется, отражается или рассеивается, причем энергия (частота) в таком случае не изменяются. Комбинационным рассеянием называется та часть энергии, которая не проходит сквозь вещество, а остаётся внутри вещества и тратится на возбуждение колебательных уровней. Сохраняется такая энергия в виде рассеянного излучения с частотами $(\nu_0 \quad \nu_1), (\nu_0 \quad \nu_2)$ и т.д. Энергетические уровни с частотами ν_1, ν_2 и т. д. будут иметь значительную концентрацию носителей заряда вокруг уровней, если энергетические уровни близко расположены к основному состоянию (это такое состояние, которое характеризуется минимальной энергией). Заселенность определяется распределением Больцмана. В таком случае молекулы после взаимодействия с падающими фононами могут вернуться в основное состояние с суммарными частотами $(\nu_0 + \nu_1), (\nu_0 + \nu_2)$ и т.д. ИК и КРС по следующим механизмам взаимодействия между падающим излучением и энергетическими уровнями молекулы: в ИК поглощении это взаимодействие рассматривается в процессе колебания атомов в молекуле с помощью изменения дипольного момента; в КРС электромагнитное излучение контактирует с пульсирующим, деформируемым (поляризующимся) электронным облаком молекулы [25].

Глава 5. Исследования образцов на основе теллурида висмута, полученных методом экструзии и зонной перекристаллизации

5.1 Технологии получения производственных образцов

Получение однородных кристаллов термоэлектрических материалов висмута и сурьмы является достаточно сложной задачей. Методом Чохральского получают однородные монокристаллы, обладающие повышенной хрупкостью [26]. Методом Бриджмена получают однородные по сечению слитки, состоящие из одного или нескольких кристаллических зерен [27]. В образцах выращенным данным методом наблюдается анизотропия свойств вдоль слитка, связанная с оттеснением теллура фронтом кристаллизации [27 – 28].

В данной работе исследовались промышленные образцы термоэлектрических материалов на основе теллуридов висмута изготовлены методами горячей экструзии и вертикальной зонной плавки.

5.2 Рентгеноструктурные исследования $(Sb, Bi)_2 Te_3$

Из литературных источников мы знаем, что промышленные образцы, полученные методом зонной плавки, обладают случайной неоднородностью распределения состава. Поэтому нами был выбран образец, изготовленный методом экструзии.

В данном разделе анализировался фазовый состав в различных зонах поперечного сечения слитка $(\mathrm{Sb}, \mathrm{Bi})_2\mathrm{Te}_3$, полученного экструзией.

Для эксперимента использовались образцы, представляющие собой шайбы с размерами: диаметр – 25,4 мм, высота – 5 мм. Перед циклом измерений поверхности очищались от оксидной пленки.

Через программу Origin Pro 8, в которой можно создать карты цветов, составлялось распределение плотности (рисунок 5.1). Выделялись 3 зоны

(промежуточная зона, центр и край), которые рассматриваются и сравниваются в дальнейшей работе.

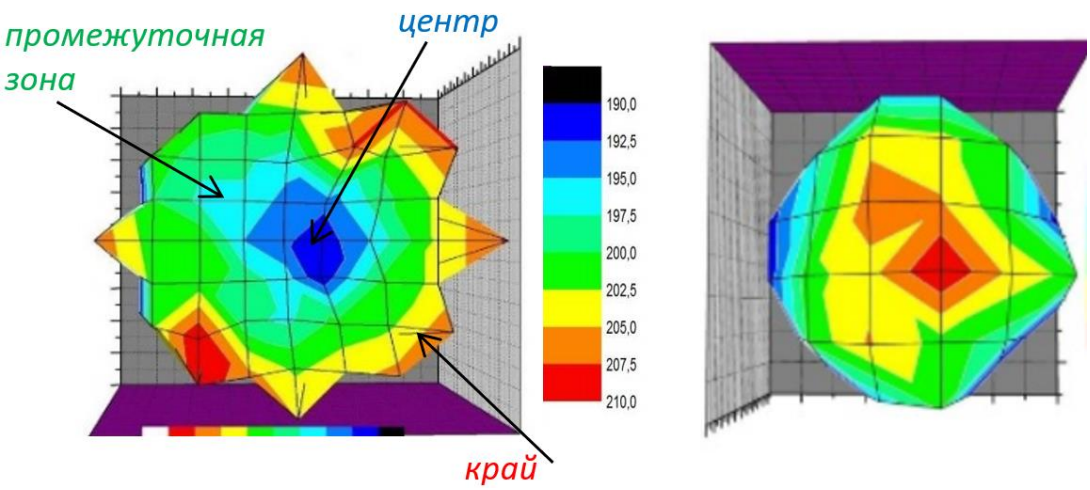

Рисунок 5.1 Распределение плотности в поперечном сечении экструдированного образца

Рентгенофазовый анализ для образцов $(Sb, Bi)_2Te_3$ проводился с помощью, созданного в Германии, дифрактометра AXS D8 Advance фирмы Bruker. Для первичной обработки рентгенограмм (удаления фона) и определения фазового состава использовалось программное обеспечение Diffrac^{Plus} EVA (компания Bruker AXS).

Принцип действия дифрактометра D8 ADVANCE (рисунок 5.2): расходящийся пучок рентгеновского излучения исходит из фокуса рентгеновской трубки. После этого пучок проходит через систему апертурных щелей, которая состоит из соллера S1, S2 и S3. Далее пучок лучей отражается от образца, проходит через систему щелей детектора S4, S5, приемную (аналитическую) щель S6, и наконец через антирассеивающую щель S7 попадает на счетчик.

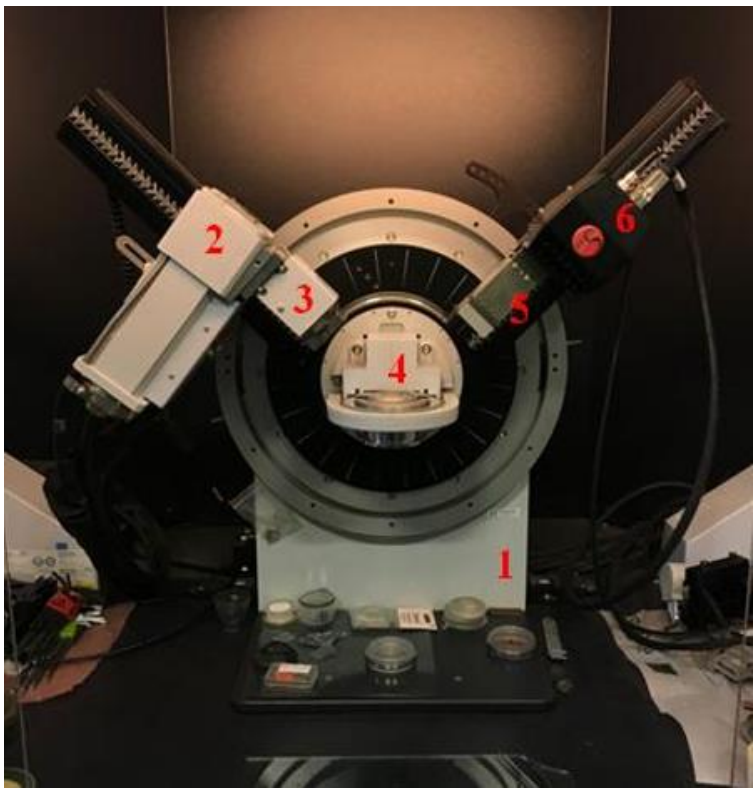

Рисунок 5.2 Дифрактометр D8 ADVANCE: 1 – Гониометр, 2 - Стойка трубки, 3 - Система апертурных щелей, 4 – Прободержатель, 5 - Система щелей детектора, 6 - Детектор (высокоскоростной линейный PSD Lynx-Eye).

Фазовый состав – фаза переменного состава на основе химических соединений Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3. Преимущественно, близкого к составу $(Bi_{0.5}Sb_{1.5})Te_3$. Экструдированный образец не является монокристаллическим. По краям слитка достаточно много рентгено – аморфной фазы, количество которой к центру снижается практически до 0 (рисунок 5.3).

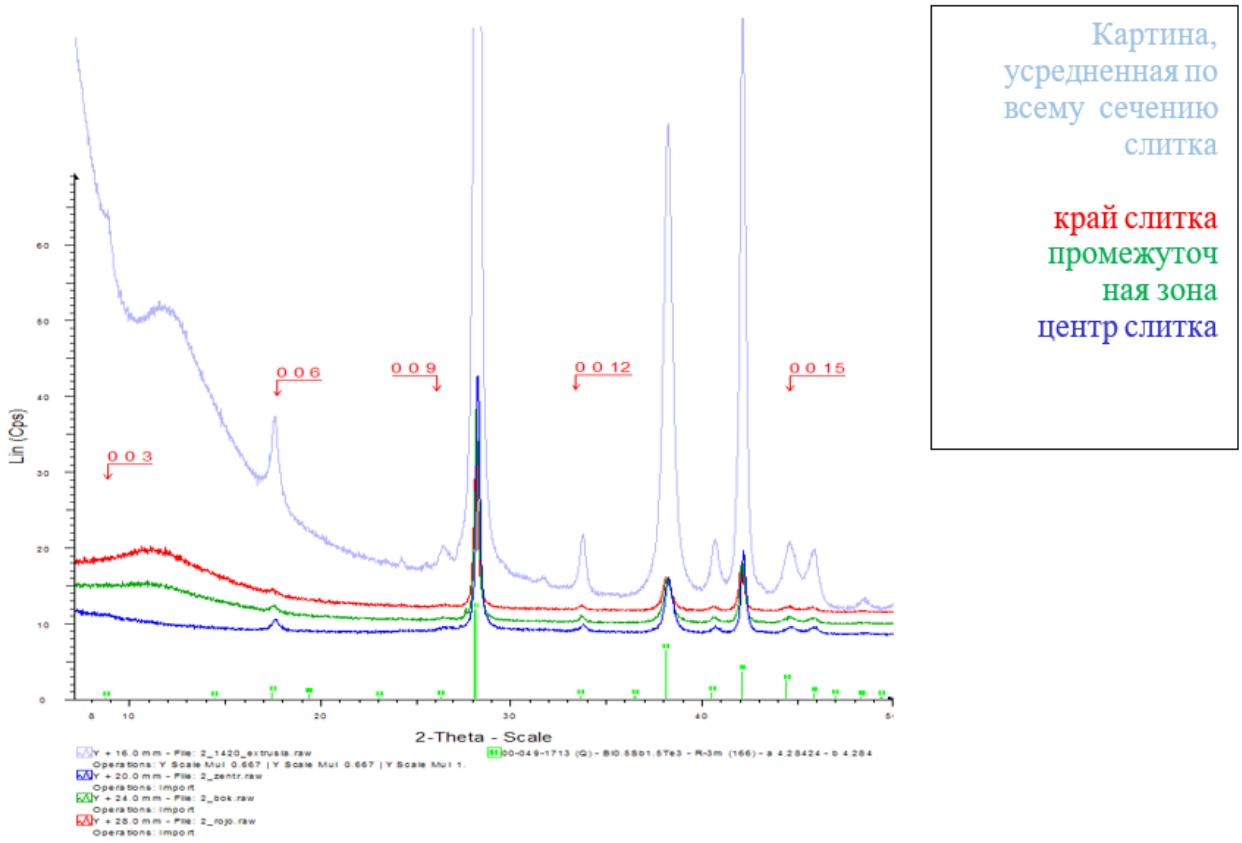

Рисунок 5.3 Дифрактограмма экструдированного образца: синяя линия – центр слитка, зеленая линия – промежуточная зона, красная линия – край слитка, голубая линия – картина, усредненная по всему сечению слитка

5.3 Электронно-микроскопический анализ

Электронно-микроскопический анализ позволил уточнить элементный состав слитка в различных его зонах.

Центральная зона

Исследования состава проводились в 3 точках для центральной области. Результаты представлены в таблице 5.1 и рисунок 5.4.

По всей исследуемой поверхности обнаружен однородный (одинаковый) состав твердого раствора, примерно равный 0,43 – 0,44 ат. доля Bi.

Таблица 5.1. Элементарный состав слитка в центральной зоне

Спектр	Sb	Te	Bi
1	31.99	59.34	8.67
2	31.86	59.65	8.49
3	32.28	58.79	8.92
Среднее	32.04	59.26	8.70
Станд. отклонение	0.22	0.43	0.22
Макс.	32.28	59.65	8.92
Мин.	31.86	58.79	8.49

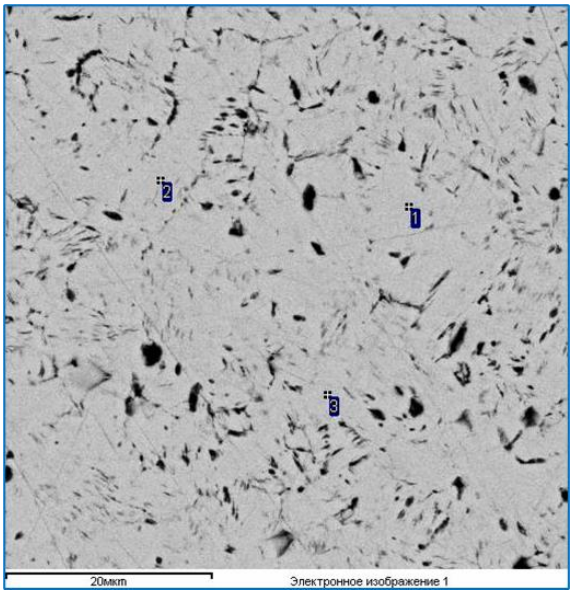

Рисунок 5.4 Структура экструдированного образца в центральной зоне в режиме обратно отраженных электронов (BSE)

1. $Bi_{0,43}Sb_{1,59}Te_{2,96}$
2. $Bi_{0,43}Sb_{1,59}Te_{2,98}$
3. $Bi_{0,44}Sb_{1,61}Te_{2,94}$

На рисунке 5.5 изображена структура экструдированного образца в центральной зоне. На ней можно наблюдать кристаллические зерна угловатой формы размером 3-10 мкм. Так же видны следы плоскостей скольжения, ориентированные друг относительно друга на углы 30, 45 или 90 град. Имеется незначительная пористость (размер пор 1-5 мкм).

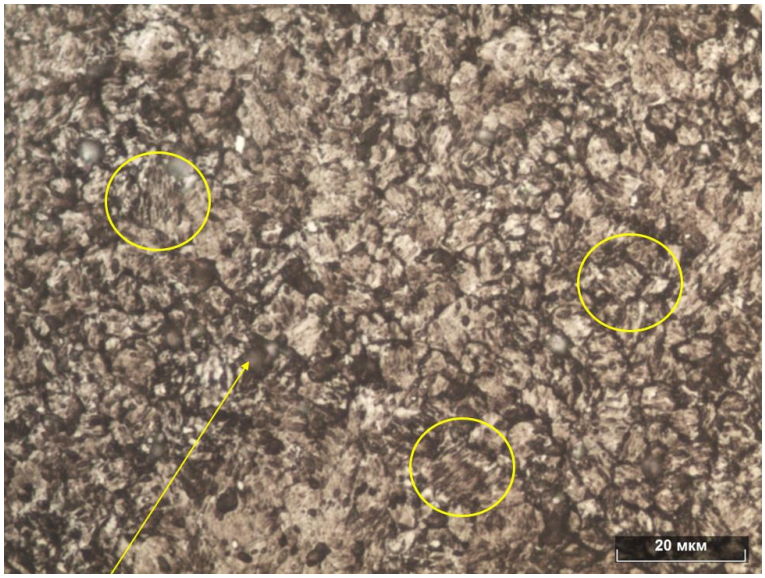

Рисунок 5.5 Структура экструдированного образца в центральной зоне, полученная на оптическом микроскопе

Край слитка

Для края слитка также проводился электронно-микроскопический анализ. Результаты представлены в таблице 5.2, таблице 5.3 и на рисунке 5.6, рисунке 5.7.

Таблица 5.2. Элементарный состав №1 края слитка

Спектр	Sb	Te	Bi
Спектр 1	31.68	59.82	8.50
Спектр 2	32.11	59.12	8.77
Среднее	31.90	59.47	8.64
Станд. отклонение	0.30	0.50	0.20
Макс.	32.11	59.82	8.77
Мин.	31.68	59.12	8.50

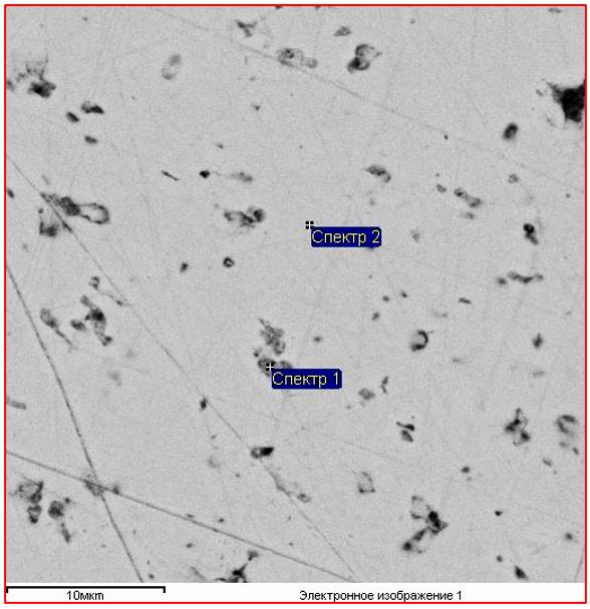

Рисунок 5.6 (а) Структура экструдированного образца края слитка №1 в режиме обратно отраженных электронов (BSE)

1. $Bi_{0,42}Sb_{1,58}Te_3$
2. $Bi_{0,44}Sb_{1,60}Te_{2,96}$ – матрица.

Темные участки менее насыщены Bi (0,42, а не 0,44 ат. доли Bi).

Таблица 5.3. Элементаный состав №2 края слитка

Спектр	Sb	Te	Bi
1	31.37	59.30	9.32
2	31.86	59.15	8.99
3	32.14	58.98	8.88
Среднее	31.79	59.14	9.06
Станд. отклонение	0.39	0.16	0.23
Макс.	32.14	59.30	9.32
Мин.	31.37	58.98	8.88

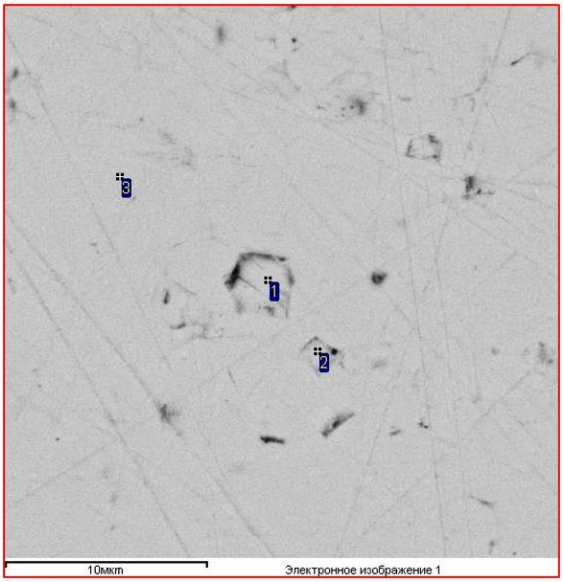

Рисунок 5.6 (б) Структура экструдированного образца края слитка №2 в режиме обратно отраженных электронов (BSE)

1. $Bi_{0,46}Sb_{1,56}Te_{2,96}$
2. $Bi_{0,45}Sb_{1,59}Te_{2,96}$
3. $Bi_{0,44}Sb_{1,61}Te_{2,95}$ – матрица.

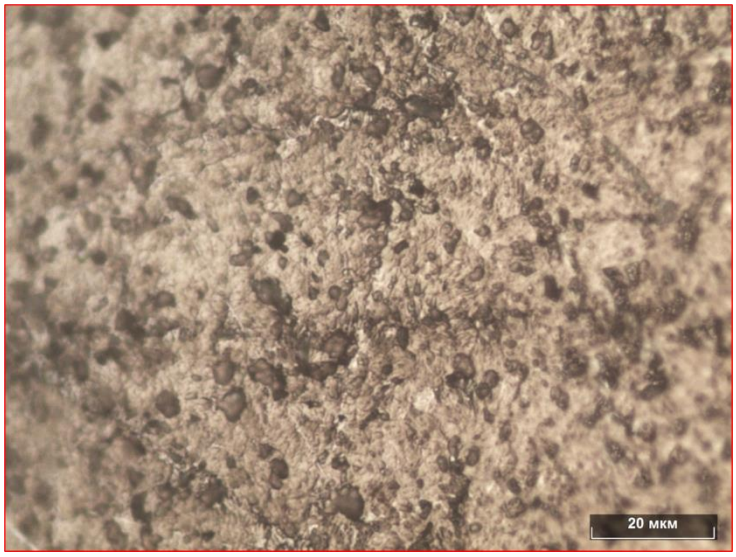

Рисунок 5.7 (а) Структура экструдированного образца №1 края слитка, полученная на оптическом микроскопе

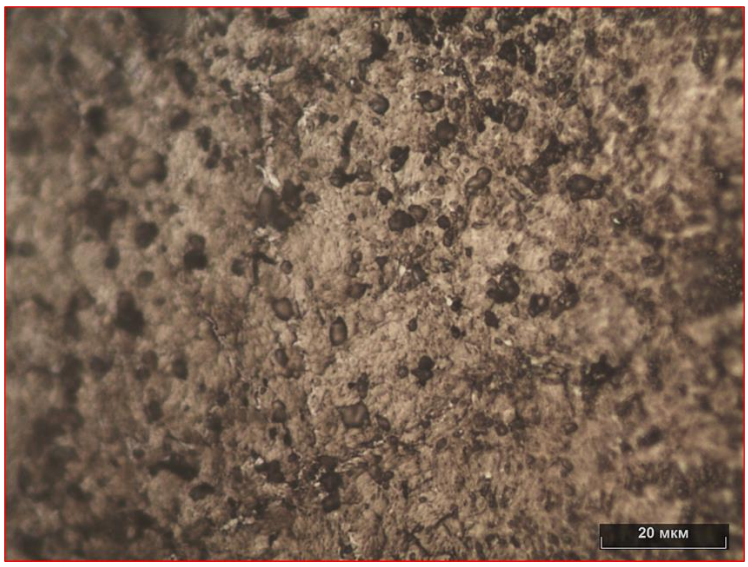

Рисунок 5.7 (б) Структура экструдированного образца №2 края слитка, полученная на оптическом микроскопе

Светлые участки более насыщены Bi (0,46, а не 0,44 атомной доли Bi).

Состав аморфной фазы близок к составу кристаллической матрице центральной части слитка - $Bi_{0,44}Sb_{1,61}Te_{2,95}$. Однако наблюдаются отдельные участки менее богатые Bi (спектр 1 на рис.5.7 – $Bi_{0,42}Sb_{1,58}Te_3$ – размером 0,5 – 2 мкм), а также отчетливо видны отдельные кристаллы размером 2 мкм (точка 2) и 5 мкм (точка 1), содержащие в своем составе больше Bi – $Bi_{0,46}Sb_{1,56}Te_{2,96}$.

5.4 Рентгено – фазовый анализ

Наличие небольшой химической ликвации (неоднородности) подтверждает и рентгено-фазовый анализ различных зон поперечного сечения слитка. Были рассмотрены одинаковые характерные участки рентгенограмм ($2\Theta = 90 - 96°$), полученные при съемке отдельных областей поперечного сечения слитка – центральная зона, промежуточная область и край образца. Предварительно было произведено выделение α_1 – дублетной составляющей дифракционной картины. Как видно на рисунке 5.8, при этом проявились

признаки асимметрии рассматриваемых пиков 110 (2Θ около 92°) и 0015 (2Θ приблизительно 93,5°) твердого раствора $(Sb, Bi)_2Te_3$. Результат сопоставления рассчитанных при этом параметров решеток составляющих твердого раствора с эталонными фазами, указанными в порошковой базе ICDD PDF – 2 (Powder Diffraction File – Release 2019) показан в таблице 5.4.

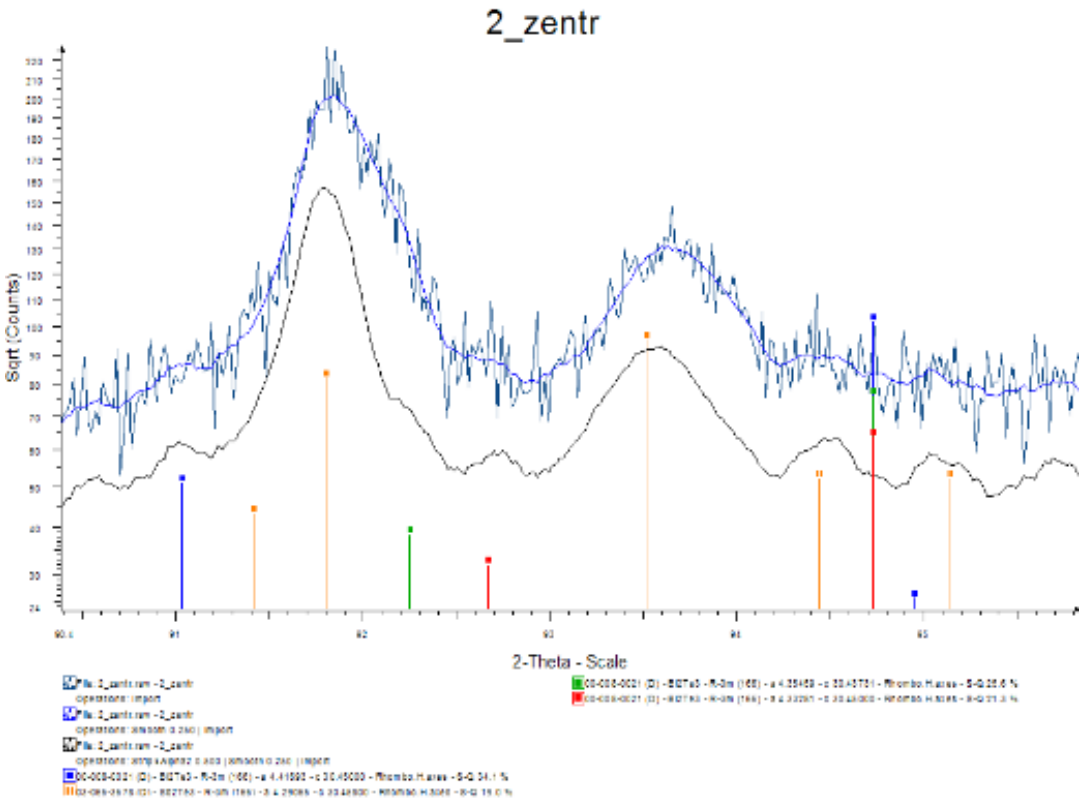

Рисунок 5.8 (а) Дифрактограмма экструдированного образца в цетральной зоне

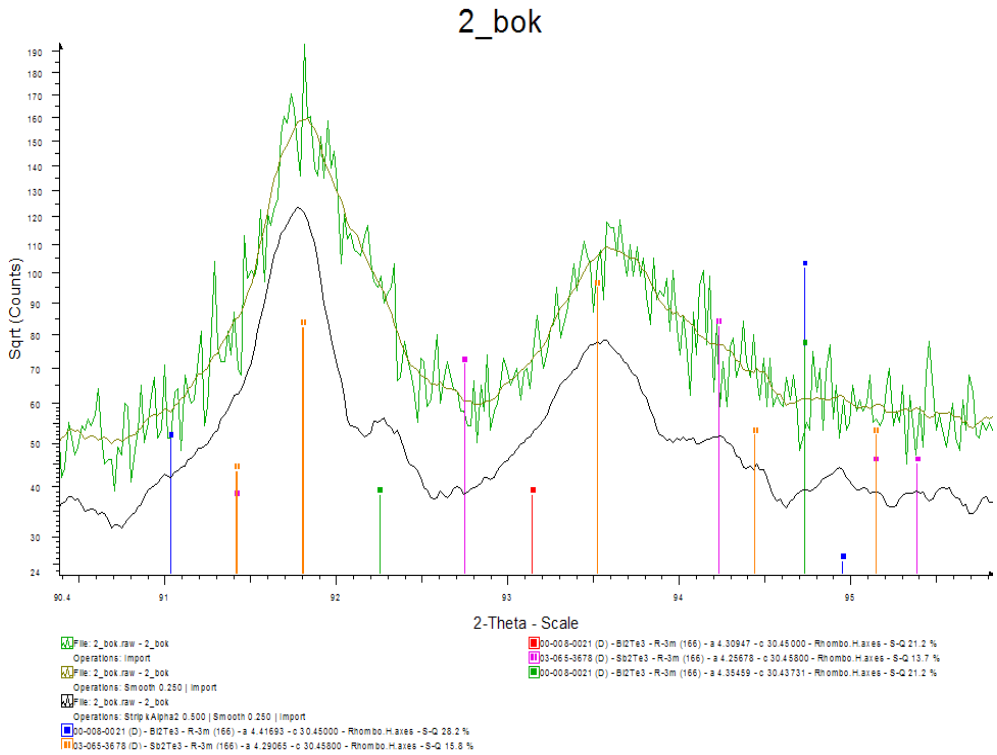

Рисунок 5.8 (б) Дифрактограмма экструдированного образца края слитка

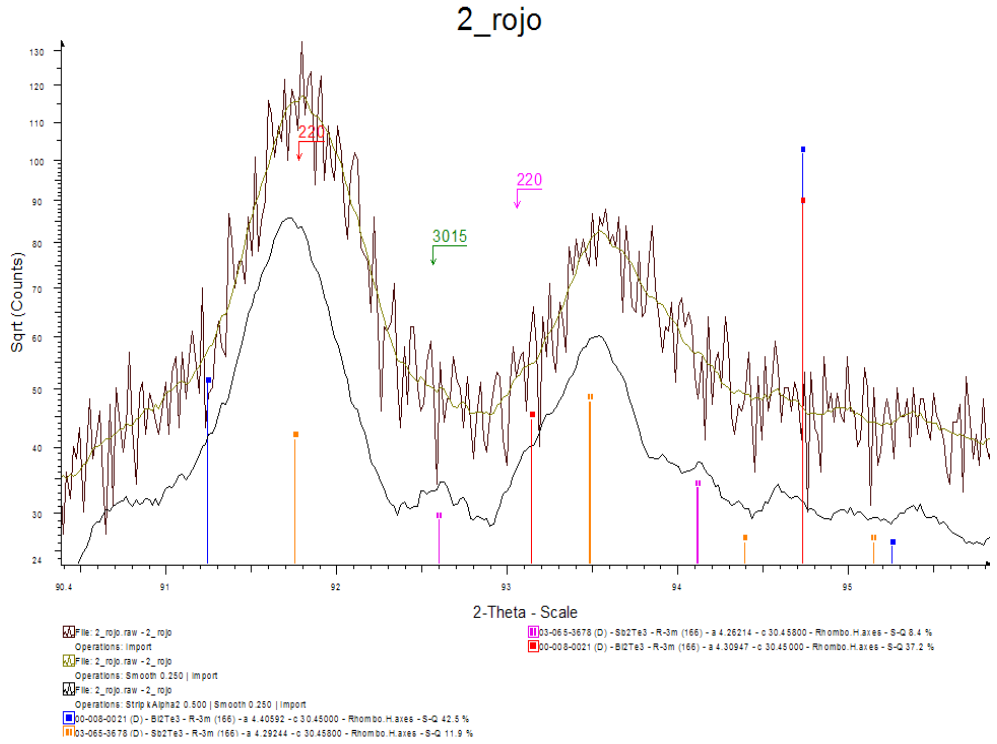

Рисунок 5.8 (в) Дифрактограмма экструдированного образца в промежуточной зоне

Таблица 5.4 Состав и параметры решетки a и c твердого раствора Sb_2Te_3 – Bi_2Te_3 в различных зонах поперечного сечения слитка

	Центр		Промежуточная зона		Край	
	a, Å	c, Å	a, Å	c, Å	a, Å	c, Å
Sb_2 Te_3	-	-	4,25678	30,458	4,26214	30,458
$Bi_{0,3}Sb_{1,7}Te_3$	4,29065	30,458	4,29065	30,458	4,29244	30,458
$Bi_{0,8}Sb_{1,2}Te_3$	-	-	4,30947	30,45	4,30947	30,45
$(Bi_{0,5}Sb_{0,5})_2Te_3$	4,33281	30,45	-	-	-	-
$Bi_{1.5}$ $Sb_{0.5}$ Te_3	4,35459	30,437	4,35459	30,43731	-	-
Bi_2 Te_3	-	-	-	-	4,40592	30,45
Bi_8 Te_9	4,41693	30,45	4,41693	30,45	-	-
Аморфная фаза	0 %		60%		75 %	

Параметр решетки c практически постоянен во всех случаях и составляет 30,437 – 30,458 Å, в то время как параметр a меняется от 4,256 до 4,406 Å для твердого раствора переменного состава $(Sb,Bi)_2Te_3$.

Боковая поверхность слитка на 75% состоит из аморфной фазы. Соотношение же кристаллической составляющей Sb_2Te_3/Bi_2Te_3 здесь близко к оптимальным значениям 70/30 (т.е. суммарный состав близок к $Bi_{0,3}Sb_{1,7}Te_3$), четко выделяются рефлексы Sb_2Te_3. Бóльшая часть Bi содержится в аморфной фазе.

При удалении от поверхности увеличивается доля Bi в кристаллизующемся твердом растворе, количество Sb_2Te_3 постепенно уменьшается, появляются четкие пики $Bi_{1,5}Sb_{0,5}Te_3$. Ширина пика 110 сильно уменьшается (кристаллы становятся крупнее). Доля аморфной составляющей падает. Небольшая доля фазы BiTe или Bi_8Te_9, имеющей температуру кристаллизации ниже, чем основной твердый раствор (Тпл. ≈ 400 – 500 град) и (согласно литературным источникам) кристаллизующейся при сверхбыстром охлаждении расплава.

В центральной области аморфной фазы нет. Основа по-прежнему – $Bi_{0,3}Sb_{1,7}Te_3$ с некоторой долей $(Bi_{0,5}Sb_{0,5})_2Te_3$ и $Bi_{1,5}Sb_{0,5}Te_3$. Состав близок к соотношению Sb_2Te_3 / Bi_2Te_3 = 65/35 (что хуже, чем 70/30).

5.5 Рентгенограммы разных частей слитков, вращаемых в плоскости держателя

Центр слитка

При изменении ориентировки образца относительно падающего рентгеновского луча (при вращении его φ = 0 – 360 град. в плоскости держателя) вокруг оси, совпадающей с направлением 001 (анализировалась зона в центре слитка) интенсивность и форма пиков меняется, что также говорит о значительных химических ликвациях (красная линия – φ = 60°, голубая – φ = 195°, синяя – φ=300°) (рисунок 5.9).

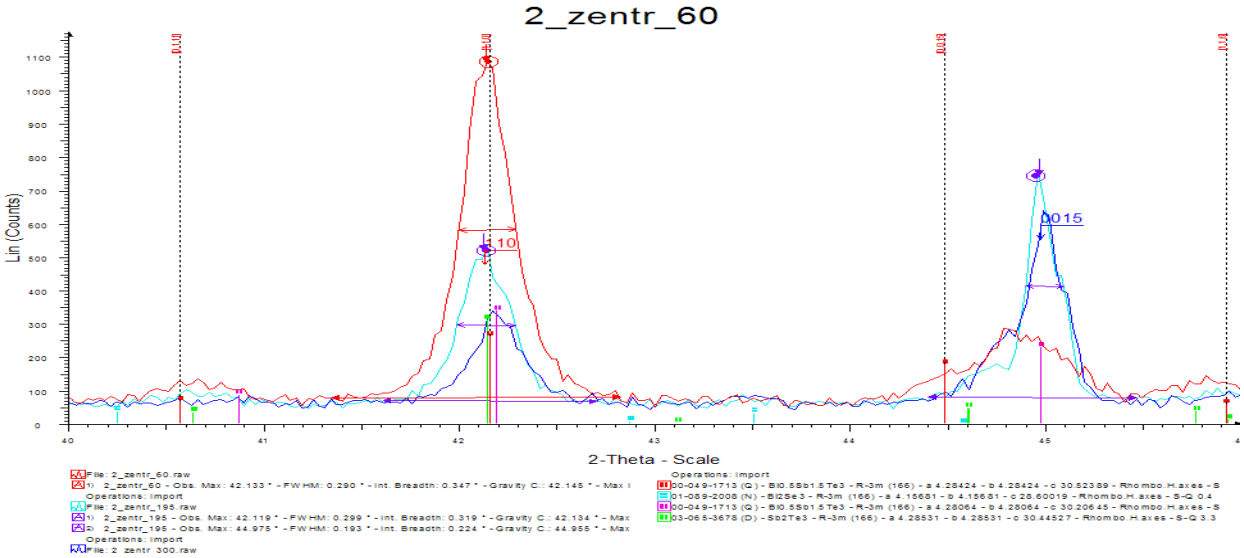

Рисунок 5.9 Дифрактограмма центра слитка, вращаемого в плоскости держателя

Текстура – ориентировка плоскости ((110) - 2Θ=42°) в направлении роста слитка рассеяна относительно оси слитка φ = 4 – 12 град. (рисунок 5.11 (а) – синяя линия). Кристаллиты достаточно крупные, однородные по размеру

(полуширина FWHM 2Θ = 0,3° (рисунок 5.10 (б) – синяя линия), ОКР: 600 – 800 Å).

Слои (по плоскостям спайности ((0015) - 2Θ=45° – чешуйки) - разориентированных (φ = 4 – 9 град) (рисунок 5.10 (б)), неоднородны по толщине (FWHM =0.3-0.5° рисунок 5.9 (б) – ОКР- 400-600Å).

Рассмотрим интенсивность и полуширину пика в центре слитка на рисунке 5.11 (а, б), где синей линией обозначена плоскость 110, красной – плоскость 0015. Интенсивность пика характеризует текстуру материала. Полуширина пика характеризует размер ОКР и измеряется в градусах.

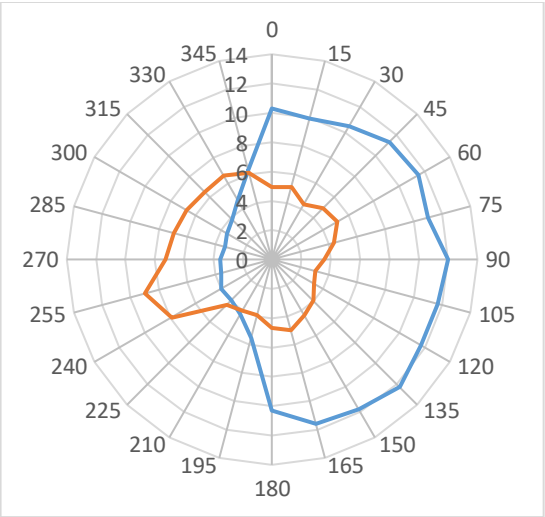

Рисунок 5.10 (а) Текстура экструдированного образца в центре слитка

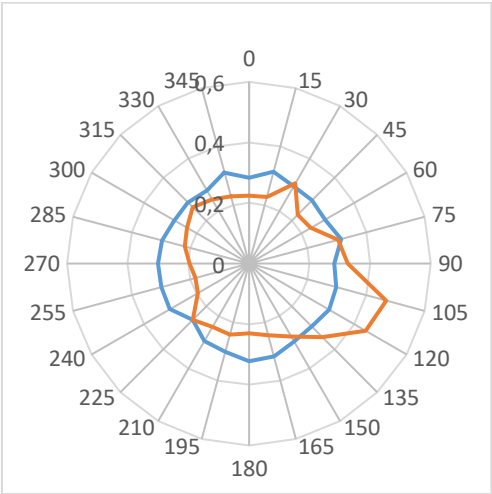

Рисунок 5.10 (б) Полуширина пика экструдированного образца в центре слитка

Край слитка

Анализировался участок поперечного сечения слитка на краю (рисунок 5.11). Меняются вид и интенсивность пиков 110 и 0015 с изменением угла вращения φ от 0 до 360 град. относительно вертикальной оси в плоскости сечения образца (красная линия – φ=120°, фиолетовая φ=225°, синяя φ=360°).

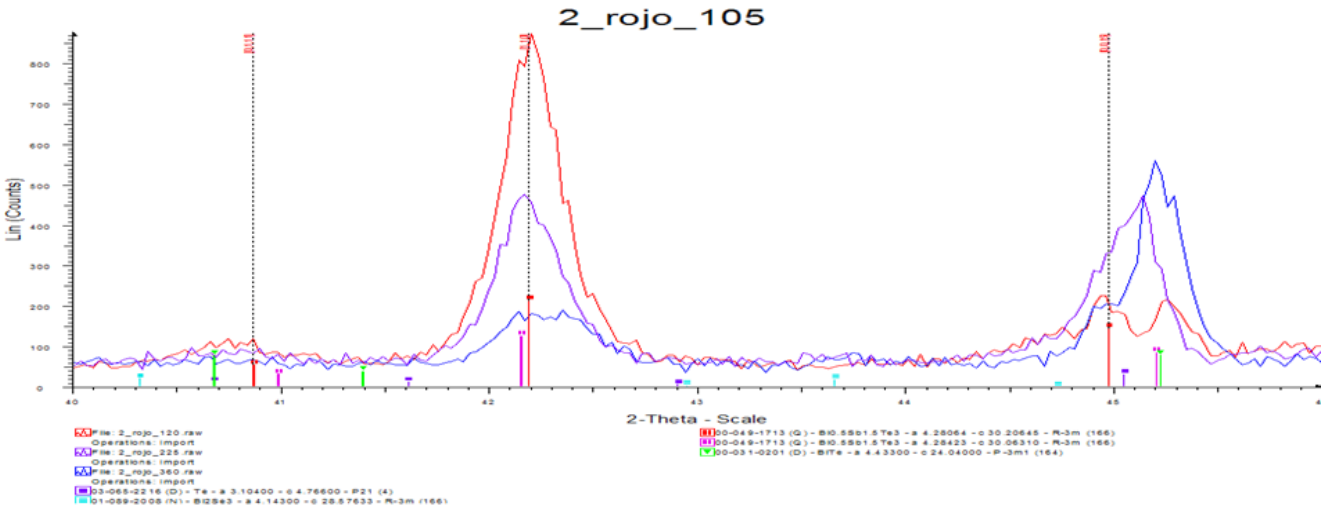

Рисунок 5.11 Дифрактограмма края слитка, вращаемого в плоскости держателя

Рассмотрим интенсивность и полуширину пика в центре слитка на рисунках 5.10 (а, б), где синей линией обозначена плоскость 110, красной – плоскость 0015.

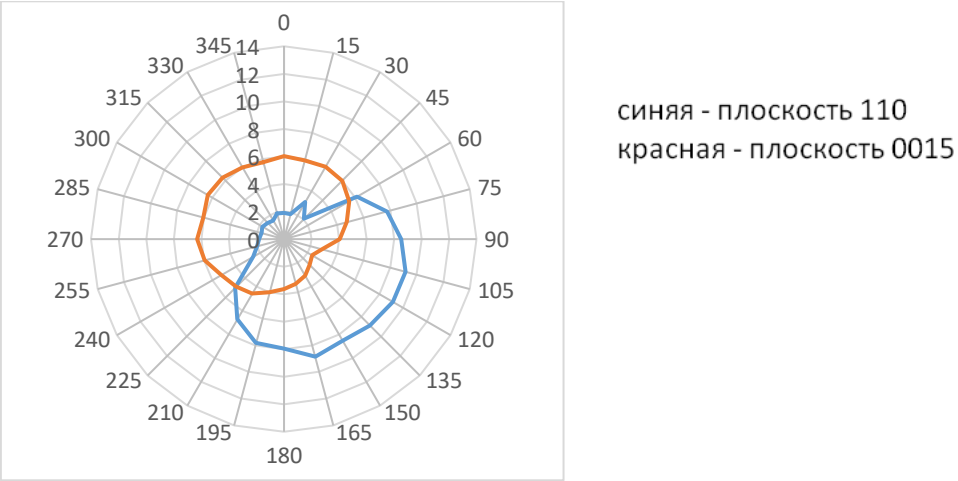

Рисунок 5.12 (а) Текстура края слитка

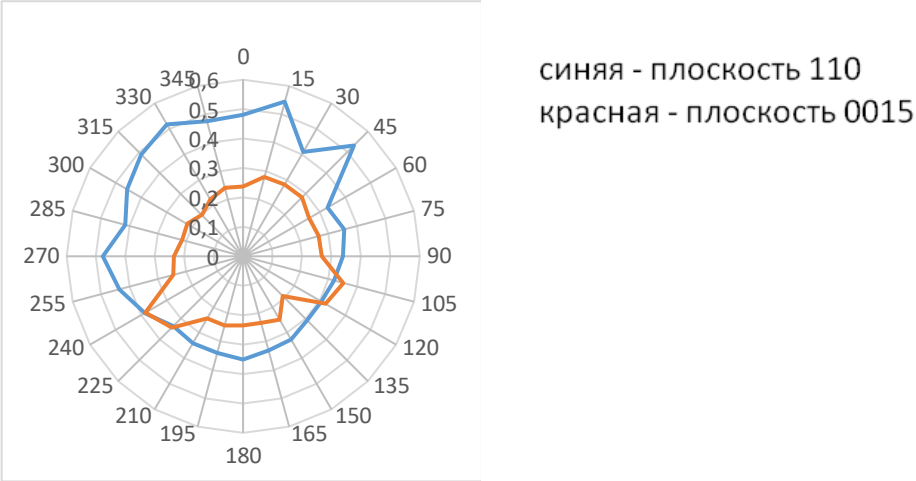

Рисунок 5.12 (б) Полуширина пика края слитка

Структура более дисперсная, чем в центре слитка - чешуйки (110) малого размера (FWHM =0.3-0.55° (рисунок 5.13 (б)) - ОКР=400-600 Å), меньше разброс ориентировок (от оси слитка φ = 0 до 8-9 град) – рисунок 5.12 (а).

Слои (чешуйки) почти параллельны оси слитка (разброс не более φ=4-6 град) (рисунок 5.13 (а)), достаточно толстые - FWHM =0.1-0.4° (рисунок 5.12 (б)) – ОКР=500-1000 Å).

5.6 Спектры комбинационного рассеяния

Структурные особенности кристаллов исследовались с помощью спектров КРС.

Элементарная ячейка Bi_2Te_3 состоит из 5 атомов, состоящих в центре зоны Бриллюэна (при $q = 0$) их 15 решеточных колебательных мод (3 – акустические, 12 – оптических). Оптические моды характеризуются симметрией $2E_g + 2A_{1g} + 2E_u + 2A_{1u}$. Все моды E_g и A_{1g} дважды вырождены. Колебания мод E_g^1 и E_g^2 возываются смещением атомов перпендикулярно относительно оси симметрии 3 – го порядка (параллельно плоскости квинтетов). Колебания мод A_{1g}^1 и A_{1g}^2 вызываются смещением

атомов параллельно относительно оси симметрии 3-го порядка (перпендикулярно плоскости квинтетов) (рисунок 5.13).

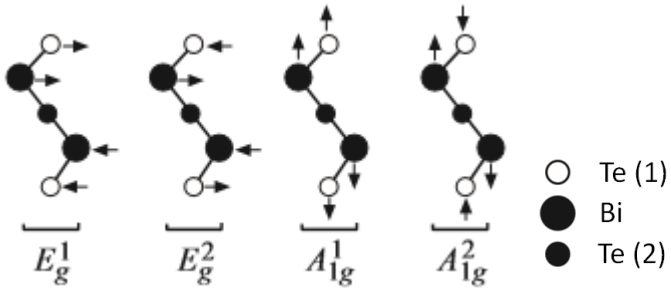

Рисунок 5.13 Смещения атомов в элементарной ячейке кристаллов Bi_2Te_3 для каждой КР-активной моды E_g^1, E_g^2, A_{1g}^1, A_{1g}^2

Для халькогендов слоистых кристаллов справедлива зависимость частот мод E и A от колебаний атомов ближайших слоев относительно друг друга. Мода E_g^1 отвечает за колебания, при которых ближайшие слои сдвигаются относительно друг друга, а мода A_{1g}^1 отвечает за колебания, при которых ближайшие слои сдвигаются относительно друг друга вдоль оси 3 – го порядка. Причем в модах E_g^1 и A_{1g}^1 колебания пар атомов $Te(1) - Bi$ обладают одинаковым знаком, амплитудой и фазой, потому в основном напряжены связи $Bi - Te(2)$. При этом можно считать массу равной сумме масс атомов Bi и Te:

$$M = m_{Bi} + m_{Sb} \tag{5.1}$$

Поскольку расстояния между атомами Bi − Te(2) больше, чем расстояния Te(1) − Bi, можно предположить, что силовые постоянные связи Bi − Te(2) меньше, чем связи Te(1) − Bi. Поэтому моды E_g^1 и A_{1g}^1 имеют более низкие частоты, чем моды E_g^2 и A_{1g}^2. Моды E_g^2 и A_{1g}^2 обусловлены внутрислоевыми противофазными смещениями атомов Te(1) − Bi под воздействием сильных ковалентных связей и обладают более высокой частотой. Для мод E_g^2 и A_{1g}^2 используют приведенные массы:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_{Bi}} + \frac{1}{m_{Sb}}$$

Зависимость частоты мод E и A от массы определяется соотношением:

$$\nu_{\mathrm{E,A}}^2 = \frac{k}{M} \tag{5.2}$$

Зависимоти мод A и E от масс приведены на рисунках 5.14 (а,б).

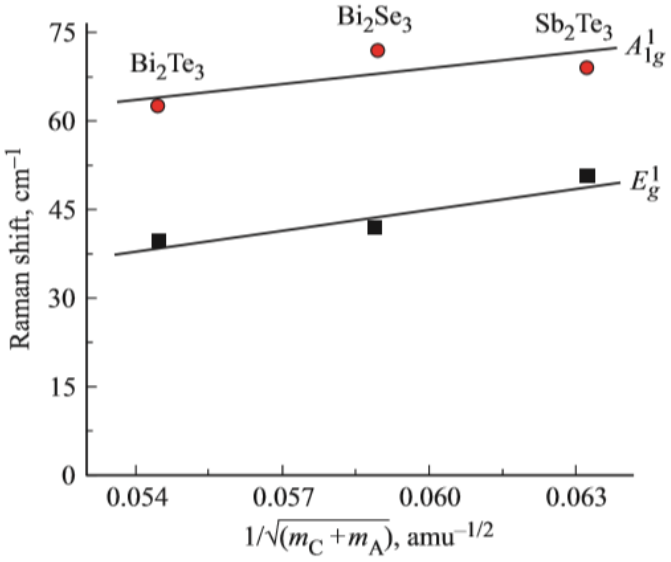

Рисунок 5.14 (а) Зависимости частот мод E_g^1 и A_{1g}^1от массы M = m_C + m_A соединений Bi_2Te_3, Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 (m_C — массы катионов Bi, Sb, m_A — массы анионов Te, Se соответственно) [30]

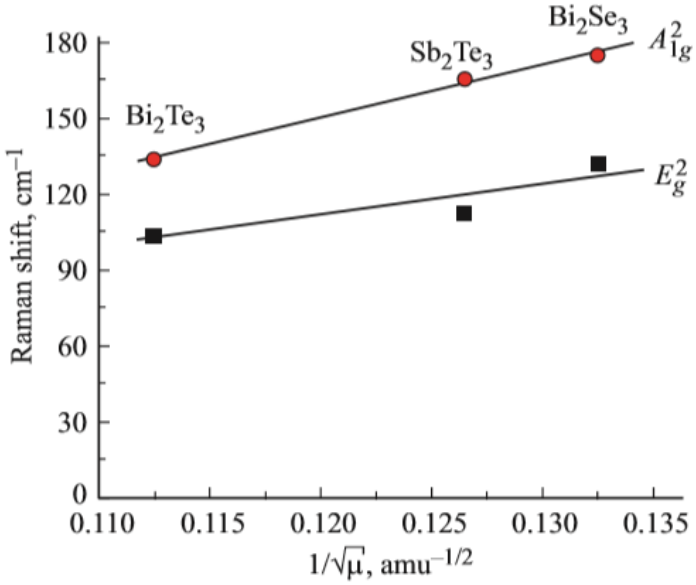

Рисунок 5.14 (б) Зависимости частот мод E_g^2 и A_{1g}^2 от приведенной массы μ соединений Bi_2Te_3, Bi_2Se_3 и Sb_2Te_3 [30]

Спектры комбинационного рассеяния света и ИК отражения Bi_2Te_3 и других монокристаллов подробно исследованы В. Рихтером в 1977 году [31]. Частоты активных мод при температуре T = 300K для монокристалла Bi_2Te_3 представлены в таблица 5.5.

Таблица 5.5 Величины частот ($см^{-1}$) КР – активных (E_g^1, E_g^2, A_{1g}^1, A_{1g}^2) и ИК – активных (E_u^1, E_u^2, A_{1u}^1, A_{1u}^2) мод в монокристаллах Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 [31]

Состав	A_{1g}^1	A_{1g}^2	E_g^1	E_g^2	A_{1u}^1	A_{1u}^2	E_u^1	E_u^2
Bi_2Te_3	62.5	134	–	103	94	120	50	95
Sb_2Te_3	69	165	–	112	–	–	–	–

Особенности спектров ИК отражения и комбинационного рассеяния полупроводниковых материалов на основе соединений $A_{IV}B_{VI}$ изучены в работах [32 – 36].

Неоднородность термоэлектрических параметров материалов на основе теллурида висмута была изучена ранее в работах [37].

Исследовались спектры КРС двух образцов на основе теллурида висмута, полученные методом экструзии и зонной плавки.

Все исследуемые графики КРС были измерены с помощью спектрометра LabRam (Horiba) при возбуждении лазером с длиной волны генерации 63,8 нм, мощностью 3 мВт, в конфигурации обратного рассеяния с использованием конфокального микроскопа и микрообъектива с кратностью увеличения ×50. Диаметр фокального пятна лазерного излучения на поверхности исследуемого образца можно было варьировать от 2 мкм. Полученные результаты нормированы по площади и представлены на рисунках 5.15 (а, б, в).

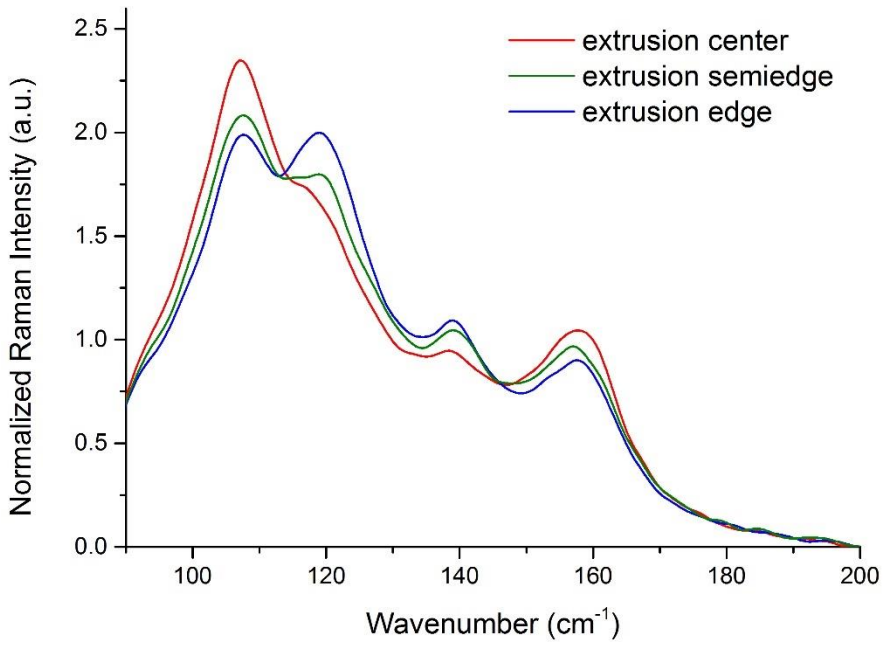

Рисунок 5.15 (а) Спектры КРС $(Bi_xSb_{2-x})Te_3$, изготовленного методом экструзии: красная линия – центр образца, зеленая линия – промежуточная область, синяя линия – край образца

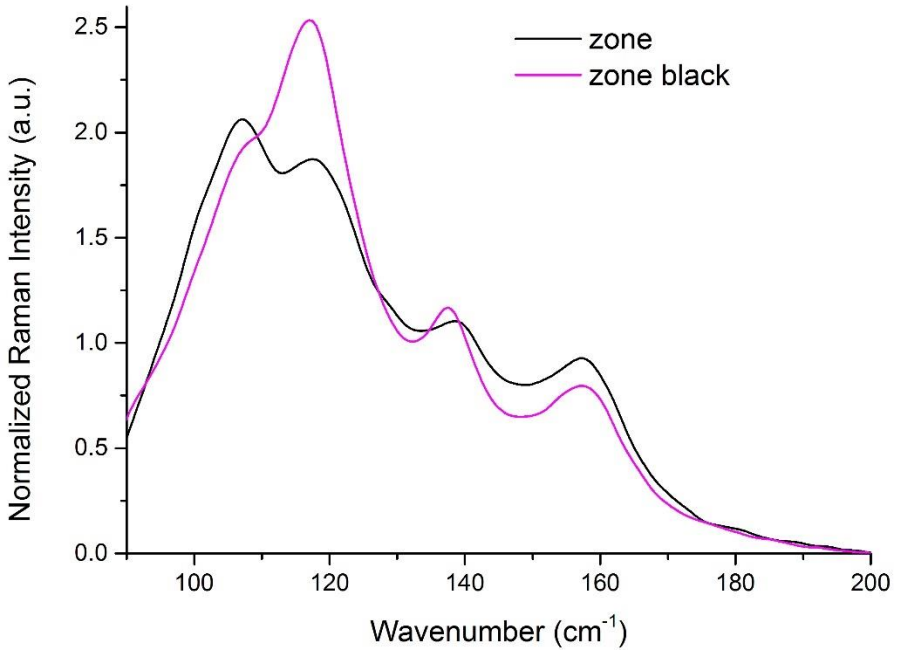

Рисунок 5.15 (б) Спектры КРС $(Bi_xSb_{2-x})Te_3$, изготовленного методом зонной плавки

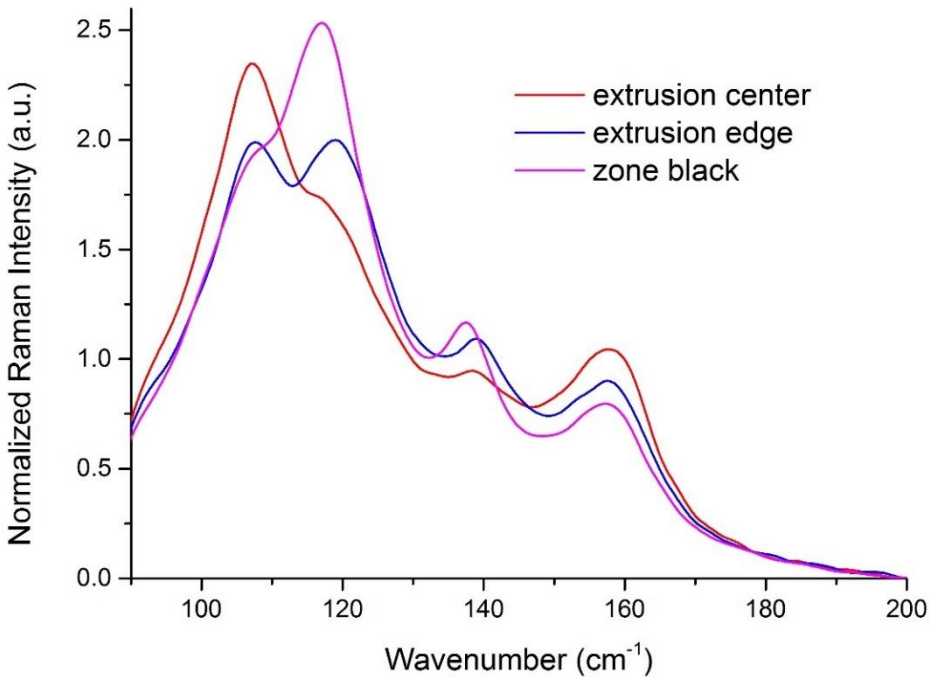

Рисунок 5.15 (в) Объединённые спектры КРС $(Bi_xSb_{2-x})Te_3$

В исследуемых образцах также, как и в монокристаллах, наблюдаются пики A и E. Пики хорошо выражены, то есть кристаллические фрагменты достаточно большие. Это говорит о том, что исследуемый материал является поликристаллом, но с достаточно большими монокристаллитами. По проведенному электронно-микроскопическому анализу размер кристаллического зерна составил примерно 5 мкм. Размеры кристаллитов намного больше размеров лазерного пучка. В эксперименте лазер наводили на центр кристаллитов, чтобы посмотреть химический состав и монокристалличность. Кристаллиты достаточно хорошего качества. Пики узкие, а химический состав близок к тому, что было заложено в момент синтеза при процессе зонной плавки. Кристаллиты по химическому составу близки к составу шихты.

На графиках наблюдается небольшое уширение пиков. Это может быть связано с неоднородностью химического состава и с наличием напряжений.

По формуле 5.2 видно, что флуктуации химического состава зависят от частоты мод, что ведет к уширению пиков.

Хорошо видно, что полосы 107 и 158 см$^{-1}$ уменьшаются, а полосы в области 117 и 138 см$^{-1}$ растут. Линий уширяются по мери движения к краю слитка, то есть возрастают деформации от центра к краю. Это может происходить из – за истечения металла в процессе экструзии. За счет сил трения возникают сдвиговые деформации и линии уширяются. Подобное напряженно - деформированное состояния в различных участках было установлено в работе [38] с помощью математического моделирования процесса горячей экструзии термоэлектрических материалов.

Заключение

Подведем итоги данной выпускной работы:

1. Составлен литературный обзор по термоэлектричеству, структуре и методам получения термоэлектрических материалов на основе теллурида висмута и спектрам отражения.
2. Зондовый методом создавалась расположение точек на поверхности образца и создавалась карта цветов по распределению плотности. Выделили 3 зоны: центральная, промежуточная и край слитка.
3. С помощью дифрактометра D8 ADVANCE создовалась дифрактограмма в этих зонах.
4. Проводился электронно – микроскопический анализ. Изучение строения поверхностей шлифованных, полированных и протравленных образцов проводились на двух типах оборудования: на световом оптическом микроскопе Leica DMI 5000 и на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3. Построены графики структур в трех зонах, измерен их элементарный состав. Обнаружена небольшая неоднородность.
5. Проводился рентгено – фазовый анализ. Были рассмотрены одинаковые характерные участки рентгенограмм, полученные при съемке отдельных областей поперечного сечения слитка. Обнаружена небольшая неоднородность (например, содержание аморфной фазы и параметр а).
6. В центре и на краю слитка измерялись рентгенограммы, при вращении образца относительно падающего рентгеновского луча. Выявлена текстура. Структура более дисперсная на краю, чем в центре слитка, меньше разброс ориентировок. Интенсивность и форма пиков меняется, что также говорит о небольших химических ликвациях.

7. Структурные особенности кристаллов исследовались с помощью спектров КРС. Получили хорошие результаты: пики ярко выраженные, узкие, а химический состав близок к составу шихты. Однако результаты исследований показали наличие небольшой анизотропии, что коррелирует с полученными ранее результатами. Для экструдированного образца это может быть связано с наличием сдвиговых деформаций.

Список используемых источников

1. Анатычук, Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. – Киев «Наукова думка», 1979.
2. Карчевский А.И., Термоэлектрические материалы и преобразователи, Изд.-во «Мир», Москва, 1963. – стр. 25
3. Дмитриев А. В., Звягин И. П., Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов, УФН, 2010, том 180, номер 8, 821838 - стр. 822.
4. Иоффе А. Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М., 1960.
5. Лякишев Н. П., Банных О. А., Рохлин Л. Л. Диаграммы состояния двойных металлических систем. 1996, Машиностроение, т. 1, 992 с.
6. Иванова Л. Д., Гранаткина Ю. В., Сидоренко Н. А. // Доклады VII Межгосударственного семинара. «Термоэлектрики и их применения», ноябрь, СанктПетербург, 2000.
7. Гасенкова И. В., Свечникова Т. Е. // Доклады VIII Межгосударственного семинара. «Термоэлектрики и их применения», ноябрь, Санкт-Петербург, 2002, с. 145— 150.
8. Воронин А.И. дис. Физические основы получения анизотропных твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы модифицированным методом Бриджмена и формирования термоэлементов на их основе, Москва, 2017, с. 19-21.
9. N.A. Abdullaev, L.N. Alieva, R.A. Suleimanov. Phys. Status Solidi B, 129, K13 (1985).
10. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута. – Москва «Наука», 1972.
11. Jeon H. — W., H H. — Pa, Hyun D. — B, Shim J. — D. // J. Phys. Chem., 1991, vol. 9, p. 1213.

12. Марков О. И. // Автореферат дисс. докт. физ. — мат. наук. Курск, 2012.
13. Kulbachinskii V. A., Kytin V. G., Tarasov P. M., Yuzeev N. A. // Physics of Solid State, 2010, т. 52, № 9, p. 1707.
14. Kutasov V. A., Lukyanov L. N. // Physics of Solid State, 2006, vol., 48, № 12, p. 2164.
15. Pauly, C.; Bihlmayer, G.; Liebmann, M.; Grob, M. Two Topological Surface Bands of Sb 2 Te 3 by Spin-Polarized Photoemission Spectroscopy. Phys. Rev. B 2012, 86, 235106.
16. Sánchez-Barriga, J.; Golias, E.; Varykhalov, A.; Braun, Ultrafast spin-polarization control of Dirac fermions in topological insulators. Phys. Rev. B 2016, 93, 155426.
17. R. Brebrick, J. Phys. Chem.Sol. 30, 719 (1968).
18. Порецкая Л.В., Абрикосов Н.Х., Глазов В.М., ЖНХ 8, 1196 (1963).
19. G. Offergeld, J. van Cakenberghe, Nature 184, 185 (1960).
20. H. Rodot, H. Benel, Sol. St. Phys. Electronics Telekomm. 2, 692 (1960).
21. Физические свойства и применение поликристаллических полупроводников. Ред. Харбике.М., 1989,342 с.
22. D.Vasilevsky, S.Turenne, R.Masut. Proc. of 6th European Conference on Thermoelectrics, July 2-4, 2008, Paris, France, p.I-04-1
23. Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец. Пленочные термоэлементы. М.: Наука, 1985. 232 с.
24. Купцов, Жижин, Фурье КР и Фурье ИК спектры полимеров. – Москва Техносфера, 2013
25. Сущинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. – Москва издательство «Наука», главная редакция физико – математической литературы, 1969.
26. Чижевская С.Н. и др. Механические и термоэлектрические свойства сплавов $BiTe_{3-x}Se_x$ (x = 0; 0,12; 0,3) в зависимости от метода их получения//Физ. -хим. обработка материалов. 1989.

27. Yim W.M., Fitzke E.V. The Effect of Groweth on Thermoelectric Properties of Bi_2Te_3 – Sb_2Te_3 – Sb_2Se_3 Pseudoternary Alloys. J. Electrochem. Soc. 1968.
28. Harman J.C. at. al. Prepartion and Some Physical Properties of Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, and As_2Te_3. J. Phys. Chem. Solids. 1957.
29. Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец, Пленочные термоэлементы: физика и применение, Изд.-во «Наука», 1983, 232 с.
30. Абдулаев Н.А. Ангармонизм колебаний кристаллической решетки монокристаллов Bi_2Se_3, Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, 2018.
31. W. Richter, H. Kohler, C.R. Becker. Phys. Status Solidi B, 84, 619 (1977).
32. Абрикосов Н.Х., Шалимова Л.Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A_{IV}B_{VI}$. Москва, Наука, 1975, 198 с.
33. Лякишев Н. П., Банных О. А., Рохлин Л. Л. Диаграммы состояния двойных металлических систем. 1996, Машиностроение, т. 1, 992 с.
34. С.А. Немов, Ю.В. Улашкевич, А.А. Аллаххах, М.Б. Джафаров. ФТП, 51, 1034 (2017).
35. С.А. Немов, Ю.В. Улашкевич, А.В. Поволоцкий, И.И. Хламов. ФТП, 50, 1343 (2016).
36. С.А. Немов, Ю.В. Улашкевич, А.А. Аллахах. ФТП, 51, 1346 (2017).
37. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов, Миркин Л.И., Уманский Я.С., 1961.
38. М.Г. Лаврентьев, М.В. Меженный, В.Б. Освенский, А.И. Простомолотов. Математическое моделирование процесса экструзии термоэлектрического материала. – Моделирование процессов и материалов. – Материалы электронной техники. №3. – 2012. – С. 35-40.