

Гочуа Константин Владиславович

ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ СТРУКТУРЫ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ Bi И Sb,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ВЕРТИКАЛЬНОЙ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ  
И ЭКСТРУЗИИ

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства  
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

АВТОРЕФЕРАТ  
диссертации, на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

Москва  
2013

Работа выполнена на кафедре материаловедения полупроводников и диэлектриков федерального государственного автономного образовательного учреждения “Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»”

**Научный руководитель:** доктор физико-математических наук, профессор  
Бублик Владимир Тимофеевич

**Официальные оппоненты:**

Штерн Юрий Исаакович – доктор технических наук, доцент, Национальный исследовательский университет «МИЭТ».

Иванова Лидия Дмитриевна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН.

**Ведущая организация:** НПО «Кристалл».

Защита состоится « 17 » октября 2013 г. в « 14.30 » часов в ауд. К-212 на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 Национального исследовательского технологического университета «МИСиС» по адресу: 119049, Москва, Крымский вал, д. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке НИТУ “МИСиС”

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » сентября 2013 г.

Учёный секретарь  
диссертационного совета,  
д. ф.-м. н.

В.Г. Костишин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Полупроводниковые твёрдые растворы систем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  широко используются при создании термоэлектрических охлаждающих устройств, работающих в области температур 150-350 К. Высокие требования к термоэлектрическим материалам (ТЭМ) предъявляются с первых дней промышленного использования термоэлектрических устройств и задача повышения их термоэлектрической эффективности  $Z$  всегда актуальна.

Целенаправленное изменение свойств материалов на основе твёрдых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  невозможно без исследования их физико-химических свойств, определения действия легирующих примесей, изучения структурных дефектов, текстуры, состава и однородности посредством создания оптимальных технологических условий.

В настоящее время поликристаллы на основе тройных твёрдых растворов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$  получают несколькими способами: методом Бриджмена, зонной плавкой, прессованием порошка, экструзией, методом электроимпульсного плазменного спекания (SPS) и др.

Наибольшее распространение получения этих материалов приобрели метод вертикальной направленной кристаллизации (ВНК) и метод экструзии.

Перед докторантом в интересах ОАО «Гиредмет» в связи с переходом на получение поликристаллических слитков ТЭМ с диаметром 20 на 30 мм без ухудшения качества материала ( $Z=3,0\text{-}3,2\cdot10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) была поставлена задача определения влияния технологических параметров на структуру, текстуру, однородность состава по длине и сечению, а также исследования влияния размеров частиц исходного порошка, температуры и времени отжига при заданном коэффициенте вытяжки на формирование текстуры и величину механодонорного эффекта (повышение концентрации электронов в зоне проводимости) экструдированных образцов.

В работе изучены: зависимости от состава термоэлектрической эффективности  $Z$  материалов, имеющих благоприятную для реализации электрофизических свойств структуру и высокую степень однородности, а также влияние на величину  $Z$  текстуры. Показано, что, управляя дефектностью структуры можно добиться повышения значений  $Z$ .

Для того чтобы получить максимально достижимое значение термоэлектрической эффективности, характерное для монокристаллов, на более дешёвых поликристаллических образцах, необходимо создать такие технологические условия их получения, при которых плоскости спайности в зёдрах выращенного слитка располагались бы параллельно оси роста слитка, так как в этом случае в слитках возникает благоприятная анизотропия. При этом пластины, вырезанные перпендикулярно оси слитка, обладают наилучшими предпосылками для использования анизотропии при изготовлении модуля [1].

Для улучшения свойств ТЭМ проводили совершенствование технологий на базе комплекса диагностических методов (определение состава по параметру кристаллической решётки, определение микро- и макронеоднородности по уширению дифракционных максимумов, оценка текстуры путём построения прямых и обратных полюсных фигур, измерение термоэлектрических свойств методом Хармана). Одной из проблем, возникающей при выращивании слитков ТЭМ диаметром 30 мм методом вертикальной направленной кристаллизации (ВНК), является неустойчивость гладкого фронта кристаллизации, которая проявляется в виде дендритного роста. В этом случае возникает микронеоднородность, которая отрицательно сказывается на уровне и однородности термоэлектрических параметров. Обеспечив однородность слитков по длине и диаметру и хорошо выраженную текстуру материала, можно достигнуть повышенных термоэлектрических свойств получаемого материала приближающихся к монокристаллам.

Однако ТЭМ, полученные методами кристаллизации из расплава, обладают недостаточной механической прочностью. С помощью экструзии можно получить достаточно текстурированные слитки ТЭМ с более высокой механической прочностью и высокой степенью однородности. Достоинством метода экструзии является высокая производительность технологии и возможность использования более дешёвых материалов за счёт снижения в допустимых пределах требований к их чистоте. Экструдированные материалы на основе твёрдых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  лишь незначительно уступают в термоэлектрической эффективности материалам, полученным методами кристаллизации из расплава. В результате горячей экструзии были получены значения термоэлектрической добротности при комнатной температуре ( $T = 300$  К) до  $3,3 \cdot 10^{-3}$  К<sup>-1</sup> для сплавов *p*-типа проводимости  $(\text{Bi}_{0,2}\text{Sb}_{0,8})_2\text{Te}_3$  и  $2,85 \cdot 10^{-3}$  К<sup>-1</sup> для сплавов *n*-типа  $(\text{Bi}_{0,95}\text{Sb}_{0,05})_2(\text{Te}_{0,95}\text{Se}_{0,05})_3$  с оптимизированными составом и концентрацией носителей заряда [2]. Вследствие того, что экструзию сплавов на основе теллурида висмута обычно проводят при температуре  $450 \pm 20$  °С, экструдированное состояние – результат деформации, возврата и рекристаллизации. Поэтому предсказать, как влияет размер зёрен, при которых в процессе пластической деформации и отжига дефектов создаются оптимальные свойства, невозможно. Вследствие этого необходимо осуществить прямой эксперимент.

Для повышения надёжности измерений характеристик термоэлектрической эффективности материалов методом Хармана необходимо учитывать существенную роль теплового излучения с боковых поверхностей образца, теплопередачи через токовые и зондовые провода и тепла, выделяющегося в подводящих проводах.

Для эффективной работы многокаскадного охлаждающего прибора должна быть учтена зависимость термоэлектрической эффективности материала термоэлемента от температуры. Для точного расчёта длины составных частей ветвей термоэлемента, состоящих из последовательно соединённых термоэлектрических материалов, оптимизированных при разных интервалах тем-

ператур, также необходимо учитывать температурную зависимость термоэлектрических параметров.

Выполненная работа является актуальной и имеющей существенное значение для технологии и материаловедения полупроводниковых термоэлектрических материалов и приборов.

### **Основные цели работы:**

1. На основе изучения закономерностей влияния структуры на электрофизические свойства ТЭМ на основе халькогенидов Bi и Sb, определить технологические условия ВНК, позволяющие получить однородные по длине и сечению слитки диаметром 30 мм с благоприятной для реализации электрофизических свойств текстурой.

2. Исследовать влияние текстуры деформации на анизотропию свойств ТЭМ и степень нарушенности структуры на повышение концентрации электронов в зоне проводимости с целью повышения уровня термоэлектрической эффективности экструдированных образцов.

3. Адаптировать рентгеновские методы для изучения структуры крупнозернистых поликристаллических слитков.

4. Усовершенствовать метод Хармана позволяющий провести более строгий учёт факторов, влияющих на величину термоэлектрической эффективности образца при измерении свойств.

5. Усовершенствовать технологию получения оптимизированных составов ТЭМ (определение действия легирующих примесей, исследование структурных дефектов в каждом из каскадов) для создания на их основе многоскладных термоэлектрических охладителей с улучшенными характеристиками.

6. Провести расчёт оптимального размера составной части ветви термоэлектрических генераторов (ТЭГ) и оптимальных токов с использованием принципа максимума Понтрягина.

**Объектами исследования** служили пластины ТЭМ, изготовленные в ОАО «Гиредмет».

Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выявить влияние технологических параметров (скорость роста слитка, градиент температуры и плоский фронт кристаллизации) на структуру, текстуру, однородность состава по длине и сечению и термоэлектрическую эффективность поликристаллических слитков ТЭМ диаметра 30 мм.
2. Определить влияние размеров частиц (50, 150-200 и 200-400 мкм) исходного порошка и режимов отжига ( $T = 375$  °C в течение 48 и 96 часов) на формирование текстуры и величину механодонорного эффекта (повышение концентрации электронов в зоне проводимости) экструдированных образцов твёрдого раствора  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ .
3. Измерить методом Хармана температурные зависимости термоэлектрических параметров ( $Z$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha$ ,  $\kappa$ ) оптимизированных по составу материалов *n*- и *p*-типа, определяю-

щие разность температур на многокаскадных охлаждающих термоэлектрических модулях в диапазоне температур  $330 \div 150$  К.

4. Провести расчёт оптимальной длины составных частей для генераторной ветви и оптимальных токов с использованием принципа максимума Понтрягина, учитываяющего температурную зависимость термоэлектрических параметров.

### **Научная новизна работы**

1. Разработан комплекс методов контроля состава и текстуры крупнозернистых слитков при определении технологических условий, позволяющих получить однородные по длине и сечению слитки твёрдых растворов халькогенидов Bi и Sb диаметра 30 мм и обладающие благоприятной для реализации электрофизических свойств текстурой ( $Z=3,0\text{-}3,2 \cdot 10^{-3}$  К $^{-1}$ ).

2. Установлено, что в четырёхкомпонентных твёрдых растворах  $\text{Bi}_{1,0}\text{Sb}_{1,0}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09}$  *p*-типа проводимости, полученных методом ВНК без добавления избыточного теллура, формируется текстура, при которой рассеяние нормалей к плоскостям (110) от оси слитка не превышает  $5^\circ$ , что существенно не сказывается (в пределах  $0,2 \cdot 10^{-3}$  К $^{-1}$ ) на значении термоэлектрической эффективности  $Z$ .

3. Установлено, что для экструдированных образцов твёрдых растворов *n*-типа  $\text{Bi}_{2,7}\text{Te}_{0,3}$  с разными размерами зёрен (50, 150-200 и 200-400 мкм) исходного порошка максимальное значение коэффициента мощности  $\alpha^2\sigma$  равное  $36,1$  мкВт/(К $^2$ см) получено на образцах, изготовленных из порошка с размером частиц 150-200 мкм, что вероятно обусловлено механодорным эффектом и возникновением текстуры деформации.

4. Предложена *модификация метода Хармана*, позволяющая учитывать радиационные потери с измеряемого образца и подводящих проводов, а также тепловые потоки вдоль образца и подводящих проводов. При решении задачи измерений свойств ТЭМ по методу Хармана была построена математическая модель метода, учитывающая тепло, выделяющееся в токовых проводах, что даёт существенный поправочный вклад в величину безразмерной добротности  $ZT$ .

5. Разработана методика расчёта оптимального размера составной части ветви ТЭГ и оптимальных токов с использованием принципа максимума Понтрягина.

### **Практическая ценность результатов исследования:**

1. Разработанный комплекс диагностических методов адаптирован при определении технологических условий ( $\text{grad}T/V \geq 5 \cdot 10^5$  град·сек/см $^2$ ), позволяющих путём контролируемого изменения условий роста получить однородные слитки ТЭМ диаметра 30 мм и обладающие благоприятной для реализации электрофизических свойств текстурой. Однородность слитков по длине и диаметру и чёткая текстура материала обеспечивают хорошие термоэлектрические свой-

ства получаемого материала, приближающиеся к монокристаллам и более высокую механическую прочность.

2. Для повышения значения коэффициента мощности  $\alpha^2\sigma$  экструдированных образцов твёрдых растворов *n*-типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  изготовленных из порошков с разными размерами зёрен (50, 150-200 и 200-400 мкм) выбраны оптимальные условия получения благоприятной текстуры (последующий отжиг образцов с исходным размером частиц порошка 150-200 мкм в течение 96 часов при  $T = 375$  °C).

3. Предложен и усовершенствован метод Хармана, позволяющий проводить измерения температурной зависимости термоэлектрических параметров ( $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $Z$ ) оптимизированных материалов *n*- и *p*-типа в диапазоне температур  $330 \div 150$  K, учитывающие влияние тепла, выделяющегося в токовых проводах на свойства изучаемых образцов.

4. Показано, что использование оптимизированных по составу материалов *n*- и *p*-типа для каждого каскада модуля в данном интервале температур с учётом вклада температурных зависимостей каждого из термоэлектрических параметров ( $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $Z$ ), позволяет получить на многоскадном термоэлектрическом модуле дополнительный выигрыш в разности температур без изменения конфигурации модуля.

5. Разработанная методика расчёта оптимальных размеров составных частей для генераторной ветви и оптимальных токов с использованием принципа максимума Понтрягина, применена для инженерного приложения математического моделирования ТЭГ.

#### **Научные результаты, выносимые на защиту:**

1. Комплекс методов оценки неоднородности крупнозернистых слитков тройных твёрдых растворов Bi-Sb-Te и Bi-Se-Te с помощью рентгенодифрактометрического анализа. На этой основе отработана технология, позволяющая увеличить диаметр слитков твёрдых растворов халькогенидов Bi и Sb с 20 до 30 мм без ухудшения качества материала ( $Z=3,0 \div 3,2 \cdot 10^3$  K $^{-1}$ ).
2. Показано, что для экструдированных образцов твёрдого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  с разными размерами зёрен (50, 150-200 и 200-400 мкм) исходного порошка максимальное значение коэффициента мощности  $\alpha^2\sigma$  получено на образцах, изготовленных из порошка с размером частиц 150-200 мкм. В этом случае максимально реализуется анизотропия электрофизических параметров, и влияние механодонорного эффекта на термоэлектрические свойства оптимально.
3. Физико-химическая модель, объясняющая механизм возникновения механодонорного эффекта при пластической деформации: Предполагается, что механодонорный эффект связан с увеличением растворимости избыточного теллура в основной фазе, растворением разрушенных скользящими дислокациями комплексов атомов теллура и образованием ва-

кансиевого висмута и теллура. Под воздействием высокой температуры освобождённые атомы теллура замещают атомы висмута в их антиструктурных позициях, вытесняя висмут в междоузлия, или занимают места вакансий теллура в кристаллической решётке.

4. Результаты измерений температурных зависимостей термоэлектрических свойств ( $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ ,  $Z$ ) оптимизированных по составу материалов (в этом случае состав твёрдых растворов существенно отличается от материала, обычно применяемого при охлаждении в однокаскадных термоэлектрических модулях)  $n$ - и  $p$ -типа в интервале температур  $330 \div 150$  К.
5. Проведённое испытание многокаскадного термоэлектрического охладителя с ветвями из покаскадно оптимизированных материалов показало, что максимальная разность температур  $\Delta T_{max}=147$  К, а холодопроизводительность  $Q_{max}=1,38$  Вт.
6. Метод расчёта оптимального размера составной части ветви ТЭГ и выражения для оптимальных токов с использованием принципа максимума Понтрягина.

**Личный вклад автора** состоит в том, что соискатель выполнил литературный обзор по теме диссертации, участвовал в постановке задач, выполнении технологических экспериментов, обработке, анализе и обобщении полученных результатов. Им лично выполнены представленные в диссертационной работе расчёты, необходимые для решения поставленных задач. Экспериментальная часть работы выполнена в сотрудничестве со специалистами ОАО «Гиредмет». Отдельные результаты работы получены и опубликованы в печати в соавторстве с сотрудниками ГНУ «ИХПМ», ЗАО «РМТ».

### **Внедрение результатов работы**

Разработанный в диссертационной работе комплекс диагностических методов был использован в ОАО «Гиредмет» при отработке оптимальных технологических режимов выращивания, позволяющих получить однородные по длине и сечению слитки ТЭМ диаметра 30 мм с благоприятной для реализации электрофизических свойств текстурой, характерной для ромбоэдрической кристаллической решётки – факт об использовании результатов кандидатской диссертационной работы от “ \_14\_ ” февраля\_ 2013 г.

### **Апробация работы**

Результаты, представленные в диссертации, докладывались и обсуждались на:

- 6<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics, 2008, Paris, France;
- XIV Национальная конференция по росту кристаллов и IV Международная конференция «Кристаллофизика XXI века», посвящённая памяти М.П. Шаскольской, 2010, Москва.

### **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 4 научные работы, в том числе 3 статьи в журналах, рекомендованных ВАК по специальности, 1 статья в сборнике материалов и докладов международной конференции.

## **Структура и объём диссертации**

Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов и списка цитируемой литературы, состоящего из использованных источников из 97 наименований. Общий объём диссертации 174 страницы, включая 92 рисунка и 15 таблиц.

## **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

Во **введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность темы, сформулированы основные цели настоящей работы, объекты исследования, её научная новизна и выдвигаемые на защиту положения.

**Первая глава** представляет собой аналитический обзор литературы, в котором сформулированы основные цели настоящей работы, задачи, которые необходимо решить для достижения указанных целей и методы получения поликристаллических ТЭМ на основе тройных твёрдых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  и  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ . Все объекты исследования были получены в ОАО «Гиредмет».

Во **второй главе** приведено описание экспериментальных методик, используемых в работе. Методики должны решать проблему совершенствования технологий для улучшения свойств ТЭМ на базе методов диагностики.

*Рентгенодифракционный анализ фазового состава, параметра решётки, текстуры крупнозернистых текстурованных объектов и тонкой кристаллической структуры материалов.* Исследуемые образцы, полученные методом Бриджмена, при их диаметре 30 мм отличались значительной крупнозернистостью, что потребовало использования приёмов, увеличивающих усреднение информации, получаемой во время съёмки.

*«Прицельная» дифрактометрия для оценки неоднородности состава твёрдого раствора по изменению параметра кристаллической решётки вдоль фронта кристаллизации.*

Чётко выявленная на продольных шлифах столбчатая макроструктура слитков позволила разработать методику локального прицельного измерения параметра кристаллической решётки с помощью текстурной приставки к дифрактометру: для определения параметра кристаллической решётки твёрдого раствора съёмку производили в режиме " $\theta$ - $2\theta$ ", а для определения локальных разориентировок по «кривым качания» в режиме изменения угла  $\theta$  при  $2\theta = \text{const}$  последовательно во всех выбранных заранее точках.

Для оценки текстуры крупнозернистых слитков применяли *метод построения прямых и обратных полюсных фигур*.

При анализе профиля дифракционных кривых использовали интегральную полуширину двух порядков и оценивали параметры решётки.

*Методика измерений параметров термоэлектрического модуля.*

1. *Измерение максимальной разности температур  $\Delta T_{max}$  и тока  $I_{max}$  модуля.* Вначале измеряется при различных токах разность температур на модуле с двумя припаянными к холодному теплопереходу 5 каскада модуля термопарами. Температура теплоперехода определяется как среднее по измерениям двух термопар. Затем делается то же самое и в тех же условиях, но с одной припаянной термопарой. Разность температур между результатами двух измерений представляет собой температурные потери за счёт теплопроводности термопарных проводов на одной термопаре. Для того чтобы оценить истинную разность температур на модуле, необходимо прибавить эти температурные потери к разности температур, полученной при измерении с одной термопарой. Это позволяет получить истинную зависимость разности температур от тока. Максимально достижимая разность температур и есть  $\Delta T_{max}$ , а ток, при котором она достигается, есть  $I_{max}$ .

2. *Измерение максимальной холодопроизводительности  $Q_{max}$  модуля.* Для каждой подводимой мощности измерялась максимально достижимая разность температур на модуле по методу, описанному в разделе 1. Такие измерения проводились не менее чем для четырёх значений подводимой мощности. По результатам измерений строили зависимость  $\Delta T$  от подводимой мощности  $Q$ . Экстраполяцией этой кривой к  $\Delta T=0$  находили величину  $Q_{max}$ .

*Методика измерений свойств термоэлектрических материалов методом Хармана.* Метод Хармана [3] известен возможностью прямого измерения добротности при комнатной температуре. Из проведённых оценок в [3, 4, 5] ясно, что влияния подводящих проводов на измеряемые свойства изучаемого образца избежать невозможно, и для оценки результатов измерений необходимо провести, возможно, более строгий учёт всех факторов, влияющих на эти результаты при измерении. В данной главе получен поправочный коэффициент для учёта потери тепла излучением при более высоких температурах, контактных сопротивлений и геометрического фактора образца.

В работе получено решение задачи теплопроводности в системе «образец – подводящие провода» в одномерном приближении и на его основе разработан метод более корректного вычисления термоэлектрической эффективности образца. Конструкция образца проста и показана на рисунке 1. Образец (полоса или ветвь относительно узкая и длинная) спаян с линиями питания. Припой покрывает всю поверхность обоих концов образца так, чтобы направление течения тока было параллельно продольной оси образца.

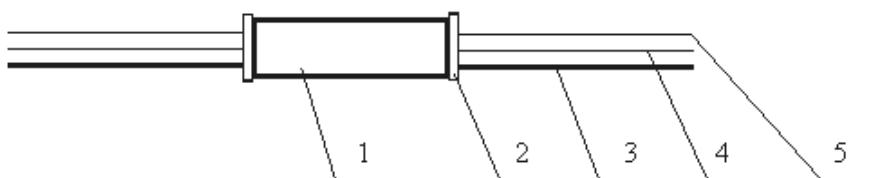


Рис. 1. Конструкция образца: 1 – образец, 2 – токораспределительная медная пластина, 3 – постоянный провод, 4 – токовый медный провод, 5 – зондовый медный провод.

Введение добавочных термопарных проводов (константановый провод) к торцам образца (6 проводная схема измерений) позволяет выполнять измерения не только термоэлектрической эффективности, но и термоЭДС и электропроводности. Контроль качества и численные расчёты термоэлектрических материалов методом Хармана обычно осуществляются на образцах в форме параллелепипеда со стандартным размером  $4 \times 4 \times 10$  мм<sup>3</sup>, но усовершенствованная установка позволяет проводить измерения и на образцах других размеров. Все измерения проводятся в вакууме  $10^{-5}$  Торр. Точность измерений термоэлектрической эффективности составляет 2 %.

Рассмотрены основные требования к измерительной методике, которые должны обеспечиваться при измерении методом Хармана свойств термоэлектрических материалов. Установлено, что учёт тепла, выделяющегося в токовых проводах, даёт существенный поправочный вклад ( $b_s/2\kappa_s$  – поправочный коэффициент, где  $b_s$  – коэффициент черноты образца, а  $\kappa_s$  – теплопроводность образца) в величину ZT. Поэтому при трактовке результатов измерений всегда нужно учитывать влияние возможных неоднородностей на свойства изучаемых образцов. Весь комплекс диагностических методов был использован в ОАО «Гиредмет». Сочетание измерений структурных характеристик (текстуры, ОКР и микродеформации решётки) и свойств по методу Хармана позволяет совершенствовать технологические режимы выращивания.

В главе 3 выявлено влияние технологических параметров (скорость роста слитка и градиент температуры) на структуру и уровень термоэлектрических свойств поликристаллических слитков ТЭМ диаметра 30 мм.

Приведены результаты исследования структуры ТЭМ после отработки режима (скорость роста слитка, градиент температуры и плоский фронт кристаллизации), полученных методом зонной плавки для образцов *n*- и *p*-типа проводимости. Исследована текстура материала и однородность состава по длине и сечению слитка. Рентгенодифрактометрические исследования показали, что материал во всех слитках однофазный. Это даёт основание полагать отсутствие дендритов в поликристаллическом слитке, так как для дендритного типа кристаллизации характерна неоднородность состава и расслоение твёрдого раствора. Наблюдаемое на дифрактограммах расщепление  $K_\alpha$  – дублета на всех исследуемых шайбах говорит об отсутствии микронеоднородности, что является также критерием бездендритного роста. Исследования однородности поликристаллов тройных твёрдых растворов  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$  (материал *n*-типа) методом растровой электронной микроскопии также подтвердило отсутствие неоднородности состава, размером в несколько микрометров или субмиллиметрового размера.

Кристаллизация происходит в результате роста базисных плоскостей (001) параллельно направлению теплоотвода. Образуется аксиальная текстура с малым рассеянием плоскостей (001) относительно оси слитка ТЭМ. Такой слиток обладает текстурой, позволяющей получить высокий уровень термоэлектрических свойств (плоский фронт кристаллизации).

В гл. 3 продемонстрирована зависимость однородности состава от условий выращивания на примере многокомпонентных слитков *p*-типа, состав которых  $\text{Bi}_{1,0}\text{Sb}_{1,0}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09} + 3,0\%$  (масс.)  $\text{Te}_{\text{изб.}}$  оптимизирован для 5-го каскада.

На рисунке 2 представлено изменение состава твёрдого раствора по длине и сечению слитка с оптимизированным для 5-го каскада составом  $\text{Bi}_{1,0}\text{Sb}_{1,0}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09}$  с избытком теллура 3% масс., который был выращен при температурном градиенте 100°C/см со скоростью 0,2 мм/мин. Состав твёрдого раствора по длине слитка меняется от 48 до 49 мол.%  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

Наличие небольшой радиальной неоднородности слитка является следствием того, что фронт кристаллизации не плоский и имеет небольшую кривизну, так как при плоской форме фронта не наблюдается радиальная неоднородность состава многокомпонентных твёрдых растворов.

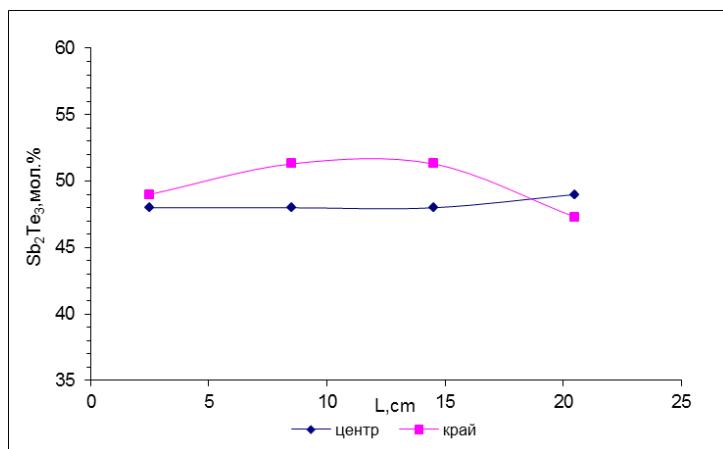


Рис. 2. Изменение состава твёрдого раствора по длине и сечению слитка ( $\text{Bi}_{1,0}\text{Sb}_{1,0}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09} + 3,0\%$  масс.  $\text{Te}_{\text{изб.}}$ ).

На рисунке 3 показано изменение состава по длине и поперечному сечению слитка того же состава, но выращенного при градиенте температур на фронте кристаллизации 130°C/см и скорости перемещения расплавленной зоны 0,08 мм/мин. Небольшое изменение состава твёрдого раствора по сечению слитка (от 53,8 до 54,5 % (мол.)  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) наблюдается только в начальной части, соответствующей спонтанной кристаллизации, при которой зарождается значительное количество зёрен, не вытянутых вдоль оси роста и имеющих различную ориентацию. Таким образом, состав твёрдой фазы в пределах ошибки постоянен по длине и сечению слитка и отвечает заданному составу расплава. Радиальная неоднородность практически отсутствует, что свидетельствует о близком к плоскому фронте кристаллизации. С учётом отсутствия по длине и сечению слитка микронеоднородностей можно сделать вывод, что указанный режим выращивания является оптимальным для получения однородных твёрдых растворов.

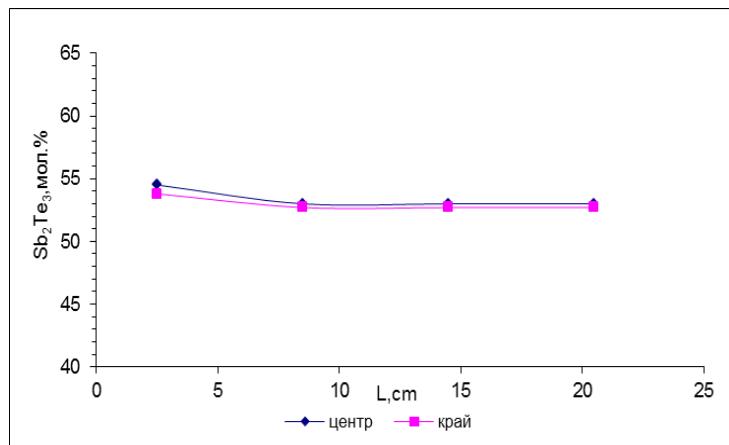


Рис. 3. Изменение состава твёрдого раствора по длине и сечению слитка ( $\text{Bi}_{1,0}\text{Sb}_{1,0}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09} + 3,0\% \text{ масс. Te}_{\text{изб.}}$ ).

Анализ диаграммы анизотропии  $Z$  показал, что рассеяние ориентировок в пределах  $\pm 5$  угловых градусов существенно не сказывается (в пределах  $0,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) на величине  $Z$  (рисунок 4).

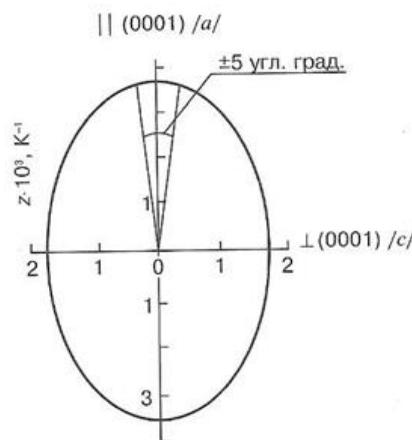


Рис. 4. Сечение указательной поверхности коэффициента термоэлектрической эффективности (эллипсоиды вращения) для твёрдого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ .

Таким образом, подавления ликвации при выращивании многокомпонентных поликристаллических слитков  $p$ -типа ( $\text{Bi}_{1,0}\text{Sb}_{1,0}\text{Te}_{2,91}\text{Se}_{0,09} + 3,0\% \text{ масс. Te}_{\text{изб.}}$ ) и получения высокой воспроизводимости термоэлектрических свойств удалось добиться благодаря проведению корректировки по текстуре условий выращивания слитков, что позволило достичь стабильности формы фронта кристаллизации на микроуровне. Однако, монокристаллы и «направленные» крупнозернистые поликристаллы, в которых плоскости спайности зёрен ориентированы параллельно определённому «осевому» направлению раскалываются по плоскостям спайности, что обусловлено наличием упругих напряжений. Однородный состав и наличие границ близко ориентированных зёрен уменьшают упругие напряжения и несколько улучшают механические свойства.

Известно, что экструдированные мелкозернистые поликристаллы ТЭМ на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  обладают более высокой (в несколько раз) механической прочностью по сравнению с материалами, полученными кристаллизацией из расплава, что значительно увеличивает выход годного

при резке материала на ветви, так как в процессе горячей экструзии образцы подвергаются стабилизирующему высокотемпературному отжигу деформационных дефектов.

При этом пластическая деформация сопровождается генерацией точечных дефектов, по-видимому, вакансационного типа. В свою очередь, характер пластического течения, текстура деформации и степень дефектности зёрен в образце могут зависеть от размеров частиц исходного порошка.

В **главе 4** проведён анализ влияния кристаллической структуры исходной заготовки (литой материал, полученный методом зонной плавки, без измельчения и порошок того же материала с размером частиц 150-200 мкм) на текстуру в экструдированном материале на основе халькогенидов Bi и Sb. Исследования проводились на экструдированных образцах *n*- и *p*-типа проводимости на основе твёрдых растворов  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0,3}\text{Te}_{2,7}$  и  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ . Было показано, что при использовании кристаллической структуры исходной заготовки в виде порошка (размер частиц 150-200 мкм) материала *n*-типа проводимости количество зёрен с благоприятной ориентировкой плоскостей спайности незначительно больше, чем при использовании исходной заготовки в виде литого материала *p*-типа проводимости, полученного методом зонной плавки. Поэтому, чаще всего исходным материалом экструзии являются порошки, предварительно спрессованные в компактные заготовки – брикеты.

Также в гл. 4 рассмотрено влияние размеров частиц исходного порошка и режимов термообработки на термоэлектрические свойства экструдированных образцов твёрдого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ . Исследования проводили на экструдированных образцах с размерами зёрен 50, 150-200 и 200-400 мкм. Термоэлектрические параметры образцов измерялись в направлении оси экструзии при  $T=300$  К. Эксперименты проводили как на исходных экструдированных образцах, так и на образцах, прошедших дополнительный отжиг при температуре 375 °С в течение 48 и 96 часов. Эксперименты были проведены на нескольких сплавах, с различной концентрацией носителей тока, что обеспечивалось введением разных количеств хлорсодержащей лигатуры ( $\text{Bi}_{11}\text{Se}_{12}\text{Cl}_9$ ).

Установлено, что максимально благоприятная для реализации электрофизических параметров текстура формируется в экструдированных образцах с исходным размером частиц 150-200 мкм. В остальных случаях текстура хуже.

Для расчёта относительного вклада в электропроводность зёрен определённой ориентации рассчитывался коэффициент электропроводности ( $K_\sigma$ ) с помощью диаграммы анизотропии, представленной в гл. 3.

Значение электропроводности в определённом направлении задавалось направляющими косинусами вектора  $n_i$ :  $\sigma_n = \sigma_{ij} n_i n_j$ .

Зависимость коэффициента анизотропии электропроводности ( $K_\sigma$ ) экструдированных образцов от размера частиц исходного порошка представлена ниже.

$d, \text{ мкм}$	$K_\sigma, \text{ отн. ед.}$
50	1,78
150-200	2,08
200-400	1,82

Максимальное значение коэффициента электропроводности  $K_\sigma$  наблюдается для образцов с размером частиц исходного порошка 150-200 мкм. Можно было бы полагать, что эти образцы обладают более высокой подвижностью носителей заряда, чем образцы с размером частиц исходного порошка 50 и 200-400 мкм. При одинаковом количестве вводимой хлорсодержащей лигатуры, обеспечивающей одинаковую концентрацию носителей заряда, экструдированные образцы с исходным размером частиц 150-200 мкм должны обладать максимальной электропроводностью. Измерение электрофизических свойств (табл. 1) показало увеличение электропроводности с уменьшением размера частиц исходного порошка.

Таблица 1. Влияние размера зёрен исходного порошка и количества вводимой лигатуры на электропроводность  $\sigma$  экструдированных образцов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$ .

[BiSeCl], %	$\sigma, (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$		
	50 мкм	150-200 мкм	200-400 мкм
0,14	1406	1172	913
0,145	1788	1164	1004
0,15	1970	1001	988

Возрастание электропроводности с уменьшением размера частиц исходного порошка в материале  $n$ -типа есть следствие увеличения концентрации носителей заряда, так как подвижность носителей заряда не может увеличиваться с ростом концентрации дефектов. Это позволяет сделать вывод о том, что рост электропроводности связан с механодонорным эффектом (повышением концентрации электронов в зоне проводимости [6, 7]), обусловленным ростом плотности дислокаций (приводит к увеличению точечных дефектов), так как уширение дифракционных линий пропорционально ( $N_{\text{дислок.}}$ ) $^{1/2}$  [8].

Для того чтобы влияние механодонорного эффекта на термоэлектрические свойства было оптимальным, т.е. при котором возможно получить оптимальное значение коэффициента мощности  $\alpha^2\sigma$ , необходимо подобрать оптимальное состояние (сочетание размера частиц исходного порошка, температуры и времени отжига). Поэтому в данной главе также изучено влияние размеров частиц исходного порошка на механодонорный эффект. Полагали, что механодонорный эффект больше там, где больше плотность дислокаций, поэтому была проведена оценка степени

дефектности зёрен (по уширению дифракционных максимумов) после экструзии в зависимости от размера частиц исходного порошка. Результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2. Зависимость уширения дифракционных максимумов от размера частиц исходного порошка.

d, мкм	индексы отражений	
	(110)	(220)
B <sub>H/2</sub> , угл. мин.		
50	30	80
150-200	24	68
200-400	22	64

С уменьшением диаметра частиц исходного порошка степень наклёпа зёрен возрастает. Известно, что состояние наклёпанного материала является термодинамически неустойчивым. Поэтому были проведены высокотемпературные отжиги экструдированного материала.

Отжиг в течение 48 часов при температуре 375 °C материала с исходным размером частиц 150-200 мкм приводит к уменьшению объёма зёрен с благоприятными ориентировками. По характеру изменения текстуры можно сказать, что идёт процесс первичной рекристаллизации. При этом наблюдается увеличение электропроводности и коэффициента термоЭДС (таблица 3), что связано с увеличением концентрации носителей заряда из-за генерации точечных дефектов в ходе первичной рекристаллизации.

Таблица 3. Термоэлектрические параметры экструдированных образцов твёрдого раствора Bi<sub>2</sub>Se<sub>0,3</sub>Te<sub>2,7</sub> до и после отжига при T=375°C.

До отжига			
d, мкм	$\sigma$ (Ом·см) <sup>-1</sup>	$\alpha$ мкВ/К	$\alpha^2\sigma$ мкВт/(К <sup>2</sup> см)
50	1764	122	17,3
150-200	1001	174	30,3
200-400	930	171	27,1
После отжига 375 °C, 48 часов			
50	1936	135,5	35
150-200	1362	162	35,7
200-400	1205	168	34
После отжига 375 °C, 96 часов			
50	1866	132,5	32,7
150-200	1208	173	36,1
200-400	1322	164	35,5

В процессе первичной рекристаллизации изменяется концентрация носителей заряда: с одной стороны, происходит отжиг деформированных дефектов, дающих донорные уровни, с другой стороны – генерация точечных дефектов при движении высокоугловых границ [9] в ходе

рекристаллизации. Соотношение генерации и отжига дефектов определяется температурой и временем отжига. Генерация дефектов наиболее интенсивна при температуре формирования центров рекристаллизации. Повышение температуры приводит к преимущественному отжигу донорных центров.

Отжиг в течение 96 часов не приводит к дальнейшим текстурным изменениям исследуемых образцов. Значит должен преобладать отжиг дефектов дающих донорные уровни. Это подтверждается изменением электрофизических параметров: происходит уменьшение электропроводности и увеличение коэффициента термоЭДС.

Таким образом, в качестве исходного материала экструзии целесообразнее использовать порошки, предварительно спрессованные в компактные заготовки – брикеты. Максимальным количеством зёрен с благоприятной, для реализации электрофизических параметров, ориентированной, при которой плоскости спайности располагаются параллельно оси экструзии, обладают образцы с исходным размером частиц порошка 150-200 мкм. Изменений текстуры при отжиге образцов (150-200 мкм) в течение 96 часов при температуре 375 °С не происходит, значит, преобладает отжиг точечных дефектов над генерацией дефектов в процессе первичной рекристаллизации. Это должно приводить к изменению механизма рассеяния носителей заряда (преобладает рассеяние на колебаниях решётки) и росту подвижности носителей заряда. Поэтому, в данной работе по результатам исследований был выбран размер частиц исходного порошка 150-200 мкм и режим отжига:  $T = 375 \text{ } ^\circ\text{C}$  в течение 96 часов.

В главе 5 приведены температурные зависимости термоэлектрических параметров оптимизированных материалов *n*- и *p*-типа, определяющие разность температур на многокаскадных охлаждающих термоэлектрических модулях. Температурную зависимость  $Z$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha$ ,  $k$  измеряли на образцах размером  $4 \times 4 \times 10 \text{ } \text{мм}^3$  методом Хармана в диапазоне температур  $330 \div 150 \text{ K}$ .

В данной главе рассмотрена проблема оптимизации свойств термоэлектрических материалов с точки зрения функционирования их в многокаскадных термоэлектрических охладителях. Максимальная разность температур, приводимая обычно как одна из основных характеристик термоэлектрического модуля, к реальному режиму работы модуля и к подбору материалов для каскадов модуля имеет довольно косвенное отношение. Стандартная задача, которую решает термоэлектрический модуль, - это обеспечение заданной разности температур и холодопроизводительности. С такой точки зрения оптимизация материалов для рабочего режима модуля играет первостепенную роль, а максимальная разность температур неизбежно получается тем более высокой, чем большая разность температур обеспечена в рабочем режиме модуля. В рабочем режиме все каскады модуля обычно работают в условиях максимального холодильного коэффициента, и этим условием определяется оптимальная последовательность температур на каскадах.

В рабочем режиме модуля, который обеспечивает охлаждение от комнатных температур, температура на горячем теплопереходе модуля из-за неизбежных тепловых потерь оказывается приблизительно на 15 К выше комнатной температуры. В дальнейшем рассмотрении считали температуру горячего теплоперехода равной 310 К. Разность температур на первом каскаде в рабочем режиме обычно составляет около 50 - 60 К, что заметно ниже  $\Delta T_{max}$ , а разность температур на втором каскаде в тех же условиях составляет 35 - 40 К. Исходя из этих разностей температур на каскадах, будем подбирать оптимизированные для них термоэлектрические материалы, рассчитанные для второго каскада для работы от температур 250-260 К, для третьего каскада от температур 210-220 К. На последующих каскадах разности температур последовательно уменьшались. Учитывая этот факт, считалось, что для четвёртого каскада термоэлектрического модуля надо выбрать оптимизированные составы для работы от температур горячей стороны 200-190 К, а для пятого каскада от температур 180-170 К.

Обычная зависимость термоэлектрической эффективности от температуры носит колоколообразный характер, причём максимум довольно пологий, так что для температурной области протяжённостью 50 К вблизи максимума изменения  $Z$  не превышают 5%. Это значительно меньше, чем обычные колебания свойств материалов при различных процессах их получения. Поэтому при оптимизации достаточно, чтобы указанная область максимума попадала в нужный температурный интервал. Было показано, что руководствоваться только средними значениями эффективности при выборе термоэлектрических материалов для работы в каскадах многокаскадного модуля недостаточно. Во внимание надо принимать всю совокупность температурных зависимостей термоэлектрических параметров.

Наиболее полную информацию о поведении термоэлектрического материала при низких температурах можно получить из температурных зависимостей термоэлектрических параметров: термоЭДС –  $\alpha$  (Т), электропроводности –  $\sigma$  (Т) и теплопроводности –  $\kappa$  (Т). Для выбора материала необходимо по этим температурным зависимостям установить наиболее перспективные составы. Сложность такой оценки состоит в правильном учёте вклада температурных зависимостей каждого из термоэлектрических параметров. Общепринятой практикой является оценка свойств материала по усреднённым тем или иным образом значениям термоэлектрических параметров, однако такая оценка является приближённой.

Исходя из общих принципов оценки распределения температур по каскадам многокаскадного модуля и учёта влияния температурных зависимостей термоэлектрических параметров, выбирали оптимизированные составы материалов для работы в каждом из каскадов. Для материалов *n*-типа выбор оптимальных составов достигался подбором соответствующего уровня легирования основы  $Bi_2Te_{2,7}Se_{0,3}$ , а для составов *p*-типа – изменением соотношения *Bi* и *Sb* и уровня избыточного *Te*.

В качестве примера на рисунках 5 – 8 приведены температурные зависимости термоэлектрических параметров материалов, оптимизированных для работы пятого каскада термоохладителя в диапазоне температур 330 – 150 К.

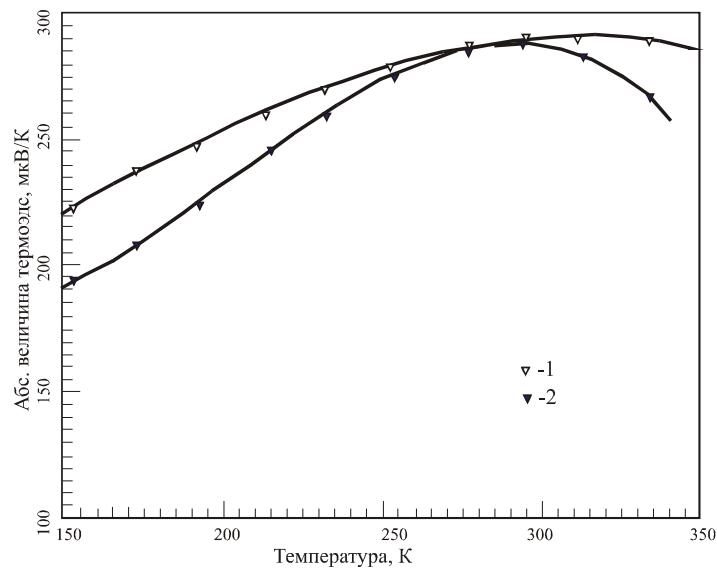


Рис. 5. Температурные зависимости термоЭДС, 1 - образец *n*-типа,  $\alpha^{300} = -290$  мкВ/К, 2 - образец *p*-типа,  $\alpha^{300} = 286$  мкВ/К.

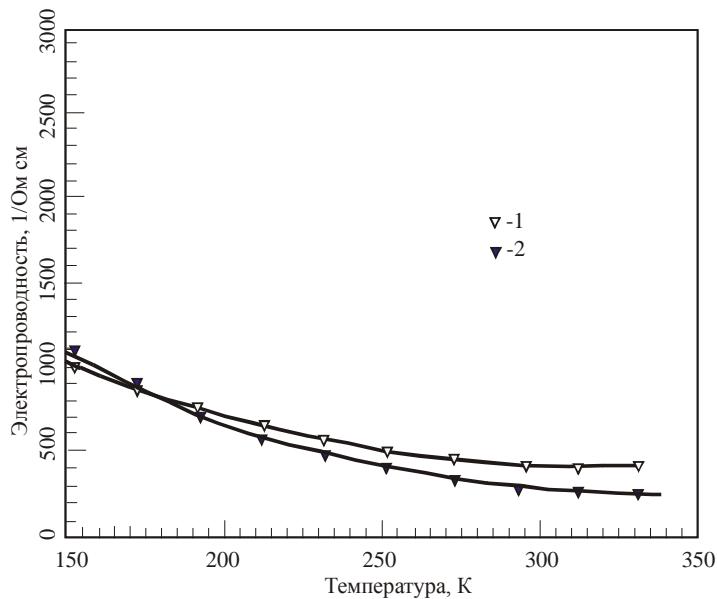


Рис. 6. Температурные зависимости электропроводности, обозначения те же, что на рис. 5.

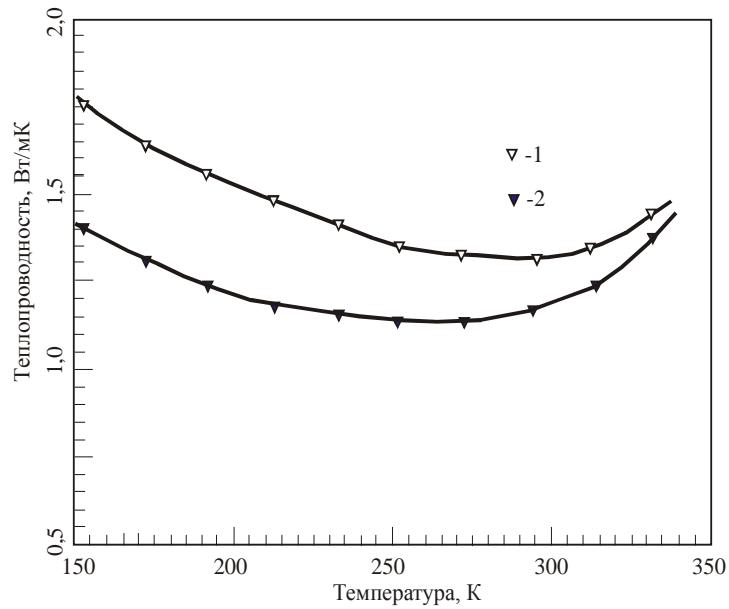


Рис. 7. Температурные зависимости теплопроводности, обозначения те же, что на рис. 5.

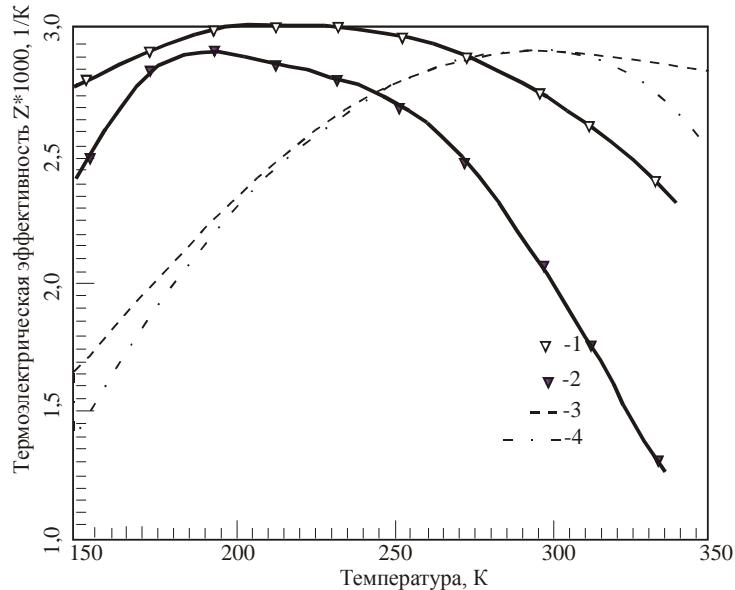


Рис. 8. Температурные зависимости Z, обозначения те же, что на рис. 5, 3 - кривая для материалов *n*-типа, обычно применяемых при охлаждении в однокаскадных термоэлектрических модулях, 4 - для *p*-типа.

Таким образом, использование взамен материалов, обычно применяемых при охлаждении в однокаскадных термоэлектрических модулях оптимизированных материалов для каскадов многоскладного термоэлектрического модуля, позволяет получить на пятикаскадном модуле дополнительный выигрыш в разности температур без изменения конфигурации модуля около 14 – 14,5 К. Дальнейшее увеличение разности температур при использовании оптимизированных материалов можно получить за счёт улучшения конфигурации модуля, например при небольшом увеличении коэффициента каскадирования, изменении размеров ветвей и т.п., что представляет самостоятельную задачу, решаемую расчёты путём.

Приведённые в настоящей главе результаты показывают, что при комнатной температуре (300 К) значения термоЭДС находятся для указанных каскадов соответственно в интервалах: 240÷265 мкВ/К для 2-3 каскадов и 270÷290 мкВ/К для 4-5 каскадов. Значения термоэлектрической эффективности при температурах горячего теплоперехода для всех каскадов находятся в интервале  $(2,8 \div 3) \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ . Максимальная разность температур на 5-каскадном модуле, в котором используются покаскадно оптимизированные материалы, как показали результаты измерений, составляет 147,6 К, что превышает разность температур на стандартных 5-каскадных модулях на величину 12-14 К. Изменение конфигурации модуля представляет дополнительный резерв для увеличения разности температур на модуле.

Полупроводниковые твёрдые растворы систем  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  -  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  имеют максимальное значение добротности в сравнительно узком интервале температур. Этот интервал значительно меньше рабочего, в котором эти материалы могут работать в действительности. Согласно теории А. Ф. Иоффе, максимум добротности достигается при оптимальной концентрации носителей тока. В то же время оптимальная концентрация – функция температуры. Поэтому термоэлемент, работающий в широком интервале температур, должен иметь переменную концентрацию носителей тока по своей длине (каскадный термоэлемент концентрационного типа). С помощью концентрационных каскадов не удаётся добиться постоянства добротности во всём температурном интервале.

При конструировании ТЭГ целесообразно применение составных ветвей каскадных термоэлементов, т.е. ветвей, состоящих из последовательно соединённых и различных ТЭМ, оптимизированных при разных интервалах температур и обладающих максимальной добротностью в своём рабочем интервале температур. Преимуществом составных ветвей в сравнении с ветвями каскадных термоэлементов, у которых один и тот же ТЭМ – матрица, но отдельные участки (каскады) его имеют различную концентрацию носителей тока, является отсутствие тепловых потерь, присущих каскадированию. Однако для точного расчёта длины составных частей ветви также необходимо учитывать температурную зависимость термоэлектрических параметров. Размер составной части такой ветви, и генераторный ток подбираются на основе максимума КПД генератора при заданных температурах горячего и холодного спаев ветви. В методе оптимального управления для получения максимального КПД каждая ветвь термоэлемента (модуля) должна обеспечить максимальный КПД. Кроме того, каждая составная часть также должна действовать при максимальном КПД. В данной работе процедуру расчёта размеров составных частей для генераторной ветви удобно проводить, используя принцип максимума Понтрягина [10], допускающий температурную зависимость термоэлектрических параметров. Кроме того, этот метод позволяет получить как оптимальные величины поперечных сечений составных частей, так и учесть ограничения, наложенные на эти величины.

Таким образом, создавая на основе низко-, средне- и высокотемпературных ТЭМ такой составной каскадный термоэлемент, можно получить параметры, которыми обладают современные полупроводниковые материалы.

Термоэлектрические генераторы и холодильники являются устройствами непосредственного превращения тепловой энергии в электрическую или переноса тепла между спаями в термоэлектрических материалах при прохождении электрического тока. Принцип действия термоэлектрического генератора основан на применении эффекта Зеебека, в то время как в термоэлектрических холодильниках используется эффект Пельтье, обратный явлению Зеебека.

В главе 6 приведены расчёт оптимальных размеров составных частей для генераторной ветви и выражения для определения оптимальных токов с использованием метода (принципа) максимума Понtryгина. Применение этого метода для холодильных термоэлектрических батарей содержится в работе [11]. Для расчёта оптимального размера составной части ветви ТЭГ и оптимальных токов разработано программное обеспечение на языке Turbo Pascal.

Задача решалась для генераторного термоэлемента с ветвями, состоящими из разных термоэлектрических материалов. Считаем, что материалы в каскадах могут выбираться произвольно. Разбивка для такой составной ветви термоэлемента показана на рис. 9.

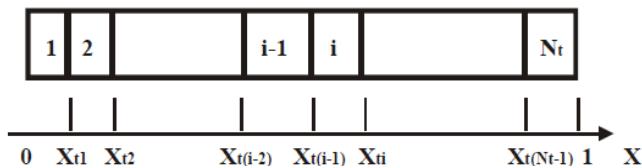


Рис. 9. Разбивка составной ветви термоэлемента.

Пусть ветвь  $p$ -типа состоит из  $N_p$  составных частей, а ветвь  $n$ -типа состоит из  $N_n$  составных частей, соответственно. Величина  $N_p$  может отличаться от величины  $N_n$ . Целью решения задачи является получение оптимальных длин составных частей и тока через термоэлемент.

Задача решалась в одномерном приближении. Уравнение теплопроводности сводится к системе двух уравнений первой степени [11]:

$$\begin{cases} \frac{\partial T_{ti}}{\partial x} = -\frac{j\alpha_{ti} T_{ti}}{\kappa_{ti}} + \frac{q_{ti} j}{\kappa_{ti}} \\ \frac{\partial q}{\partial x} = -\frac{j\alpha_{ti}^2}{\kappa_{ti}} T_{ti} + \frac{j\alpha_{ti}}{\kappa_{ti}} q_{ti} - j\rho_{ti} \end{cases}, \quad (1)$$

$$\text{где } q_{ti} = \frac{\left( \kappa_{ti} \frac{\partial T_{ti}}{\partial x} + T_{ti} j\alpha_{ti} \right)}{j} \quad (2)$$

- плотность теплового потока, поделённая на плотность тока.

Система уравнений (1) решается при следующих граничных условиях: температура на холодном конце ветви  $T_{t1}(0) = T_c$ , температура на горячем конце ветви  $T_{tN_t}(1) = T_h$ , на стыках составных частей

$$T_{t(i-1)}(x_{t(i-1)} - 0) = T_{ti}(x_{t(i-1)} + 0) - \delta_{ti} \quad (3)$$

где символом  $\delta_{ti}$  обозначают тепловые потери коммутации между составными частями. Кроме того,

$$q_{t(i-1)}(x_{t(i-1)} - 0) = q_{ti}(x_{t(i-1)} + 0) \quad (4)$$

Эта задача сводится к задаче Коши и решается с помощью стандартных приближений.

В методе оптимального управления для получения максимального КПД каждая ветвь термоэлемента (модуля) должна обеспечить максимальный КПД. Кроме того, каждая составная часть также должна действовать при максимальном КПД.

Условия трансверсальности [11] являются граничными условиями для решения уравнения в частных производных для сопряжённых (вспомогательных) функций:

$$\psi_{2t}(x_{ti}) = -\frac{1}{q_{ti}(x_{ti})}, t = n, p, i = 1, \dots, N_t \quad (5)$$

$$\psi_{1t_{(i-1)}}(x_{t_{(i-1)}} - 0) = \psi_{1t_i}(x_{t_{(i-1)}} + 0) \\ t = p, i = 1, 2, \dots, N_p; t = n, i = 1, 2, \dots, N_n \quad (6)$$

Алгоритм решения задачи (нахождения оптимальной длины составной части ветви):

1. Берём какое-нибудь распределение длин составных частей.
2. При нулевом приближении считаем распределение температуры вдоль ветви линейным и заменяем термоэлектрические коэффициенты с их средними температурными величинами.
3. Вычисляем при нулевом приближении значения  $j^{(0)}$  и  $q_{ti}(0)^{(0)}$ ,  $t = n, p$  для каждой ветви.
4. Затем решаем систему (1) заменяя  $q_{ti}(0)$ , до достижения граничных условий  $T_{t_{N_t}} = T_h$ ,  $t = n, p$ .
5. После определения распределения температур применяем (5)-(6) для определения граничных условий для  $\psi_{2t_i}$ ,  $t = n, p$ ;  $i = 1, 2, \dots, N_t$ , решая систему (6) и определяем значения  $\psi_{1t_i}$ ,  $t = n, p$ ;  $i = 1, 2, \dots, N_t$ .

6. Вычисляем плотность тока при первом приближении  $j^{(1)}$ .
7. Так как значения  $\psi_{1t_i}$ ,  $t=n, p$ ;  $i=1,2..N_t$  не удовлетворяют условиям (5)-(6), заменяем значения  $x_{t_i}$ ,  $t=n, p$ ;  $i=1,2..(N-1)_t$ , чтобы удовлетворять условиям (5)-(6), приближая зависимость  $\psi_{1t_i}(x)$ , по крайней мере, линейно, находим распределение длин составных частей при первом приближении.
8. Затем берём новое значение для плотности тока и новое распределение длин составных частей, решаем уравнение (1) и повторяем описанную выше процедуру до тех пор, пока изменения в КПД термоэлемента перестанут превышать пределы заданной (необходимой) точности.

Величина электродвижущей силы  $E$  термоэлектрического генератора рассчитывается как:

$$E = \sum_{\substack{t=n, p \\ i=1,..N_t}} \int_{x_{t(i-1)}}^{x_{ti}} \alpha(T_t) \frac{dT_i}{dx_i} dx_i \quad (7)$$

А внутреннее сопротивление  $R$  равно:

$$R = \sum_{\substack{t=n, p \\ i=1,..N_t}} \int_{x_{t(i-1)}}^{x_{ti}} \rho(T_t) \frac{dx_i}{dT_i} dT_i \quad (8)$$

Если поперечные сечения составных частей произвольны, то решение упрощается, так как нет необходимости задавать распределение длин составных частей. Задача может быть решена для длин составных частей равных единице, а после этого необходимые сечения отбираются с учётом геометрического фактора.

#### **Основные результаты и выводы:**

1. Предложена неразрушающая методика оценки неоднородности крупнозернистых слитков тройных твёрдых растворов Bi-Sb-Te и Bi-Se-Te с помощью рентгенодифрактометрического анализа.
2. Полученные рентгеновские данные о типе микроструктуры (по уширению дифракционных линий) и форме фронта кристаллизации (по характеру изменения текстуры от центра к периферии слитка) хорошо совпадают с данными металлографического анализа пластин ТЭМ после подавления дендритного роста.

3. На основе рентгеноструктурной диагностики состава, текстуры и однородности по длине и сечению слитков подобраны и отработаны оптимальные технологические режимы выращивания ТЭМ вертикальным методом Бриджмена: градиент температуры и скорость роста,

обеспечивающие плоский фронт кристаллизации и отсутствие дендритного роста в поликристаллических слитках тройных твёрдых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  (n-тип) и  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$  (p-тип), позволяющие увеличить диаметр слитков с 20 до 30 мм без ухудшения качества материала ( $Z=3,0-3,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ).

4. Исследование экструдированного материала с разным размером частиц исходного порошка показало, что оптимальными являются размеры частиц 150-200 мкм. В этом случае получается благоприятная для реализации электрофизических свойств текстура и влияние механодонорного эффекта (повышение концентрации электронов в зоне проводимости) на термоэлектрические свойства было оптимальным.

5. Предложена физико-химическая модель, объясняющая механизм возникновения механодонорного эффекта в процессе экструзии, состоящего в увеличении электропроводности после деформации и последующего отжига на материалах *n*-типа и уменьшении электропроводности на материалах *p*-типа. Возрастание электропроводности в материале *n*-типа есть следствие увеличения концентрации носителей заряда, так как подвижность носителей заряда не может увеличиваться с ростом концентрации дефектов.

6. Установлено, что отжиг экструдированных образцов по-разному влияет на свойства материала с разным размером частиц исходного порошка. При отжиге движение малоугловых границ, порождаемых дефектами, поглощает встречающиеся на их пути дислокации (по Горелику С.С. – «собирательная полигонизация»). Собирательная полигонизация положительно сказывается на свойствах термоэлектрических материалов, т.к. она приводит к увеличению доли зёрен с благоприятной аксиальной текстурой и уменьшению концентрации точечных дефектов. Отжиг, сопровождающийся первичной рекристаллизацией, приводит к нежелательным изменениям текстуры. Предполагается, что при этом происходит генерация точечных дефектов вакационного типа.

7. Отработан метод для расчёта оптимального размера составной части ветви ТЭГ и выражения для оптимальных токов. Результаты применимы для инженерного приложения математического моделирования ТЭГ.

#### **Список цитированной литературы:**

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . – М.: Наука, 1972.
2. Hot extruded  $(\text{Bi},\text{Sb})_2(\text{Te},\text{Se})_3$  alloys for advanced thermoelectric modules / D. Vasilevskiy, N. Kukhar, S. Turenne, R. A. Masut // Proceedings of the 5th European Conference on Thermoelectrics. – Odessa (Ukraine), 2007.

3. Измерение термоэлектрических свойств образцов методом Хармана / В.Н. Абрютин, И.А. Драбкин, И.И. Марончук, В.Б. Освенский // IX Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения». – СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 2004.
4. Harman, T.C. *et al*, “Measurement of the thermal conductivity by utilization of the Peltier effect”, *J. Appl. Phys.*, Vol. 30, No.9 (1959), pp. 1351-1359.
5. A. Jacquot, M. Jägle, J. König, D.G. Ebling, H. Böttner. “Theoretical Study of the Harman-Method for Evaluating the Thermoelectric Performance of Materials and Components at High Temperature”. Proceedings of the 5th European Conference on Thermoelectrics, Odessa (Ukraine), 2007.
6. Горелик С.С., Дубровина А.Н., Лексина Р.Х., Дроздова Г.А. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1977. Т. 13. №11. С. 1991-1996.
7. Горелик С.С., Абламский В.Л. В сб.: Структура и свойства термоэлектрических материалов. М., изд. МИСиС, 1974, с.95-99.
8. Бублик В.Т., Дубровина А.Н. Методы исследования структуры полупроводников и металлов. М., Изд. Металлургия, 1978, 271 с.
9. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. М., Изд. Металлургия, 1967, 403 с.
10. Понtryгин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. Математическая теория оптимальных процессов, (Москва, 1983), стр. 13-132.
11. Анатычук Л. И., Семенюк В. А. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов, Прут (Черновцы, 1992), стр. 68-96.

#### **Основные результаты диссертации опубликованы в работах:**

1. Optimization of thermoelectric generator with segmented elements / I. A. Drabkin, L. B. Ershova, K. V. Gochua // Proceedings of the 6th European Conference on Thermoelectrics. – Paris (France), 2008. – P. 2–31.
2. К. В. Гочуа. Изменение характеристик структуры при нагреве твёрдого раствора  $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ . // Изв. ВУЗов, Материалы электронной техники, 2011, №1, с.48-51.
3. К. В. Гочуа. Изучение закономерностей формирования и влияния структуры на свойства термоэлектрических материалов на основе халькогенидов Ві и Sb, полученных методом вертикальной направленной кристаллизации. // Изв. ВУЗов, Материалы электронной техники, 2011, №4, с. 57-62.
4. К. В. Гочуа. Изучение закономерностей формирования и влияния структуры на свойства термоэлектрических материалов на основе халькогенидов Ві и Sb, полученных методом экструзии. // Изв. ВУЗов, Материалы электронной техники, 2011, №4, с. 62-66.