

# Методы исследования структуры термоэлектрических материалов



Рентгеновская  
дифрактометри  
я

Растровая  
электронная  
микроскопия

Энерго-  
дисперсионный  
анализ

Просвечивающая  
электронная  
микроскопия

# Общие положения

## Рентгеновская дифрактометрия

- Фазовый анализ
- Определение параметров решетки
- Анализ текстуры
- Определение размера областей когерентного рассеяния и величины микродеформаций

## Растровая электронная микроскопия

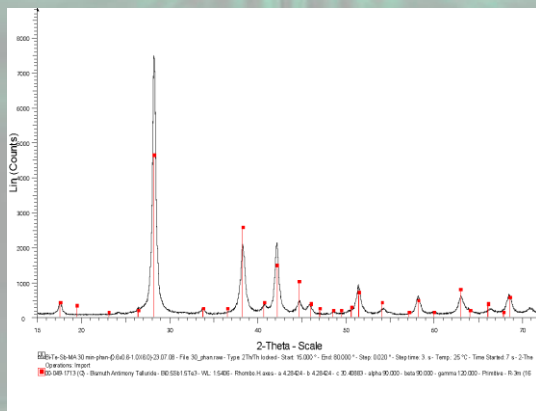
- Определение размеров структурных элементов
- Исследование морфологии поверхности
- Определение элементного анализа с помощью приставки для энергодисперсионной спектроскопии

## Просвечивающая электронная микроскопия

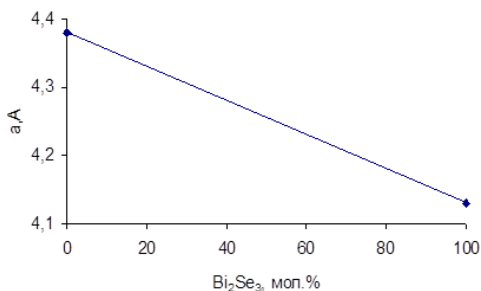
- Определение размеров зерен
- Наблюдение дефектной структуры материала
- Исследование границ зерен
- Локальный фазовый и элементный анализ

# Рентгеновская дифрактометрия

## Фазовый анализ



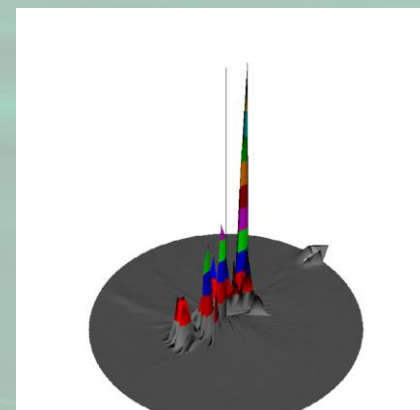
Определение состава твердого раствора по параметру решетки



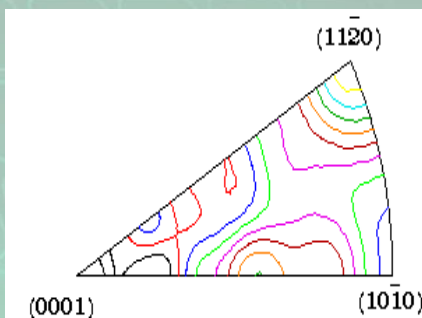
Оценка микронеоднородности состава

Оценку уширения дифракционных максимумов проводили путем сравнения с профилем полученным для эталонного материала, однородного по составу. В этом случае достаточно хорошо расщепляется Ка дублет.

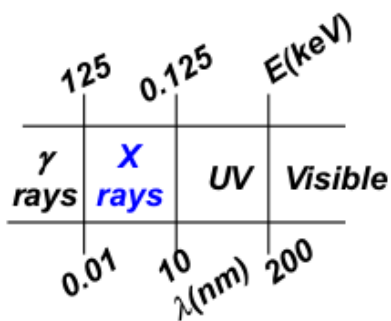
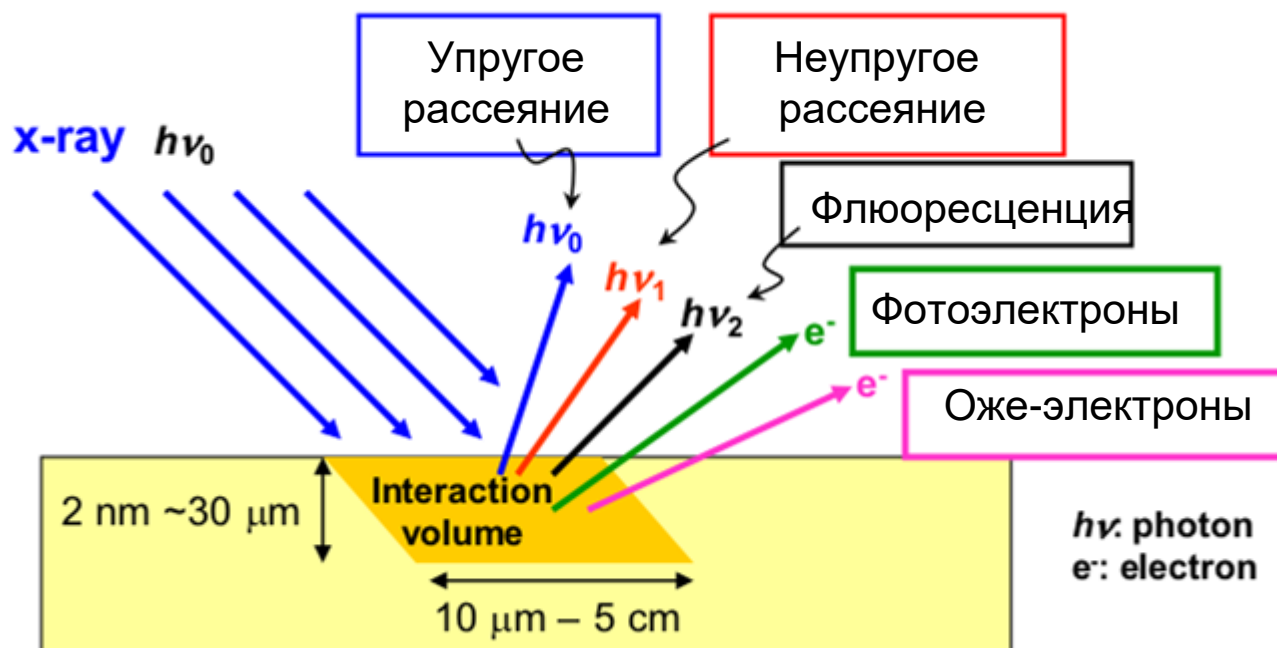
## Анализ текстуры



Прямые и обратные полюсные фигуры



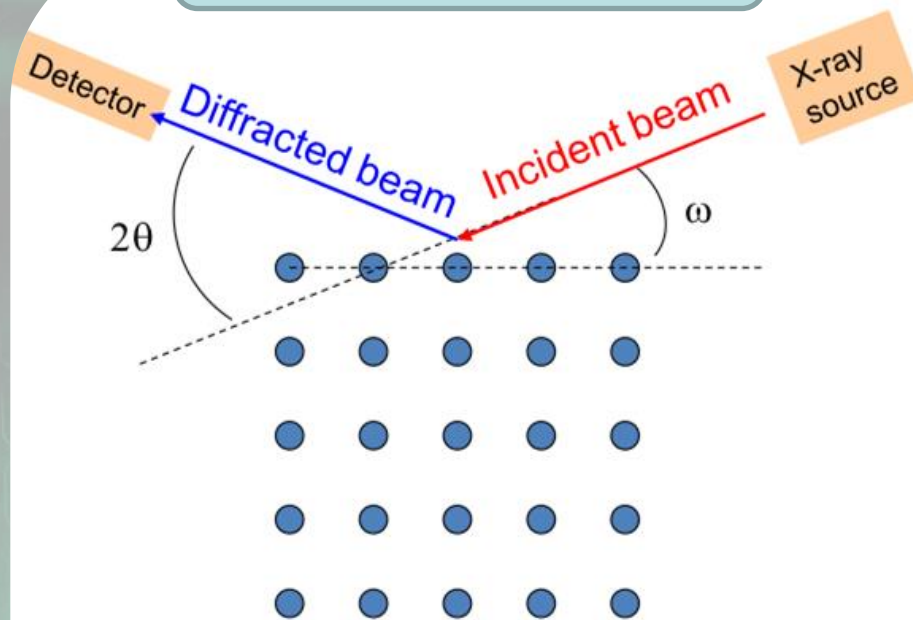
# Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом



В структурных исследованиях наиболее часто используют  $\text{Cu K}\alpha$ :  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$

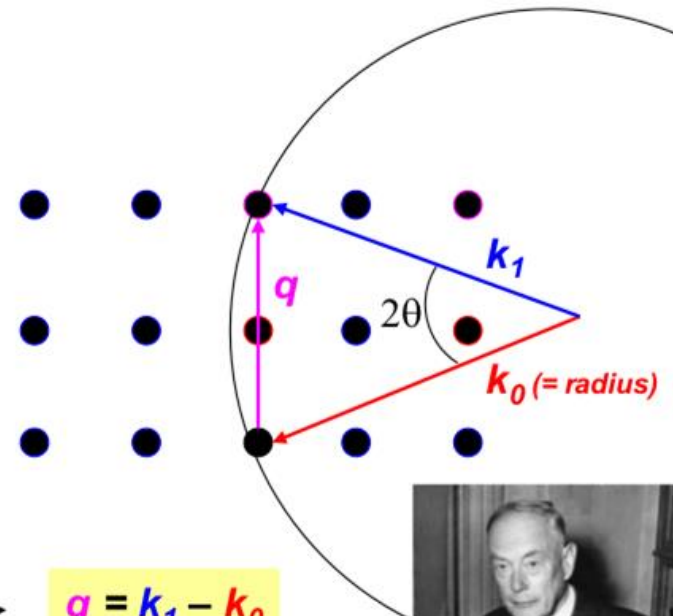
# Закон Брэгга и построение Эвальда

## Закон Брэгга



$$2 d \sin \theta = n \lambda$$

## Сфера Эвальда



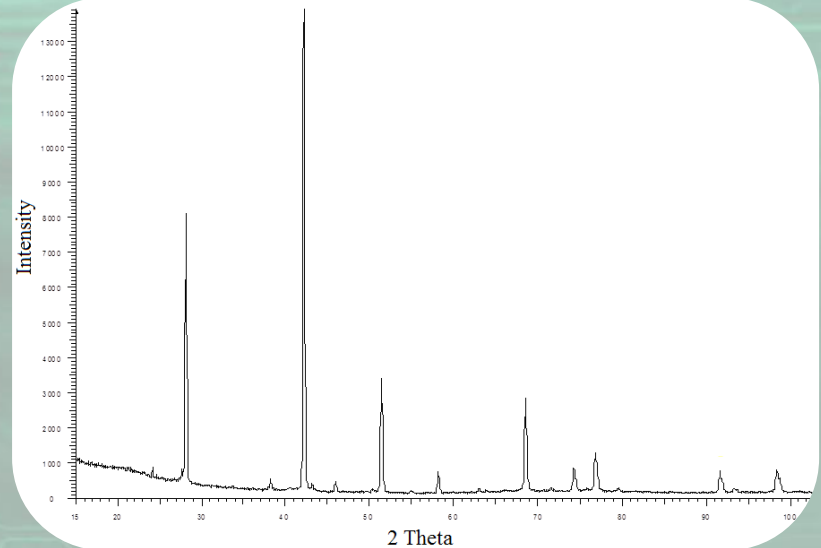
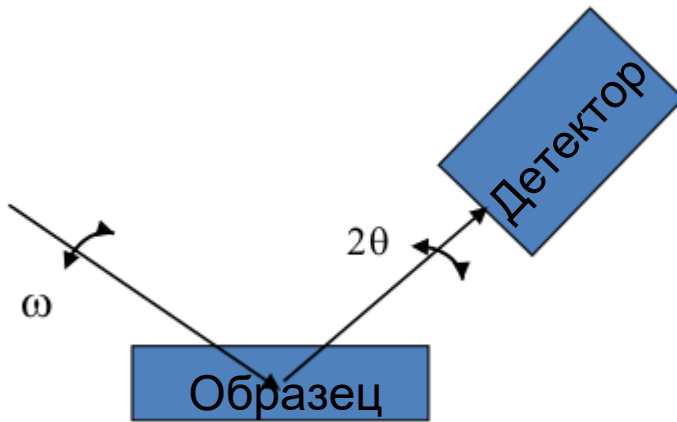
$$q = k_1 - k_0$$

$$q = |k_1 - k_0| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d} = H$$



# Дифрактограмма

X-ray

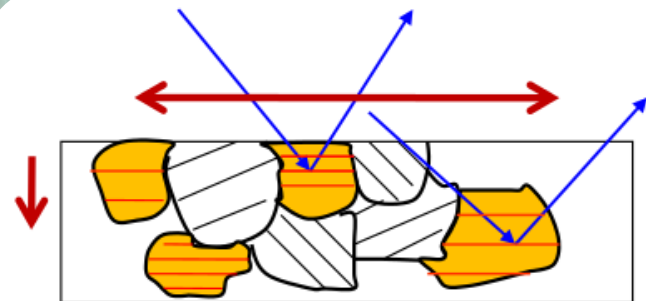


**Положение** пика:  
фаза, структура, параметр решетки

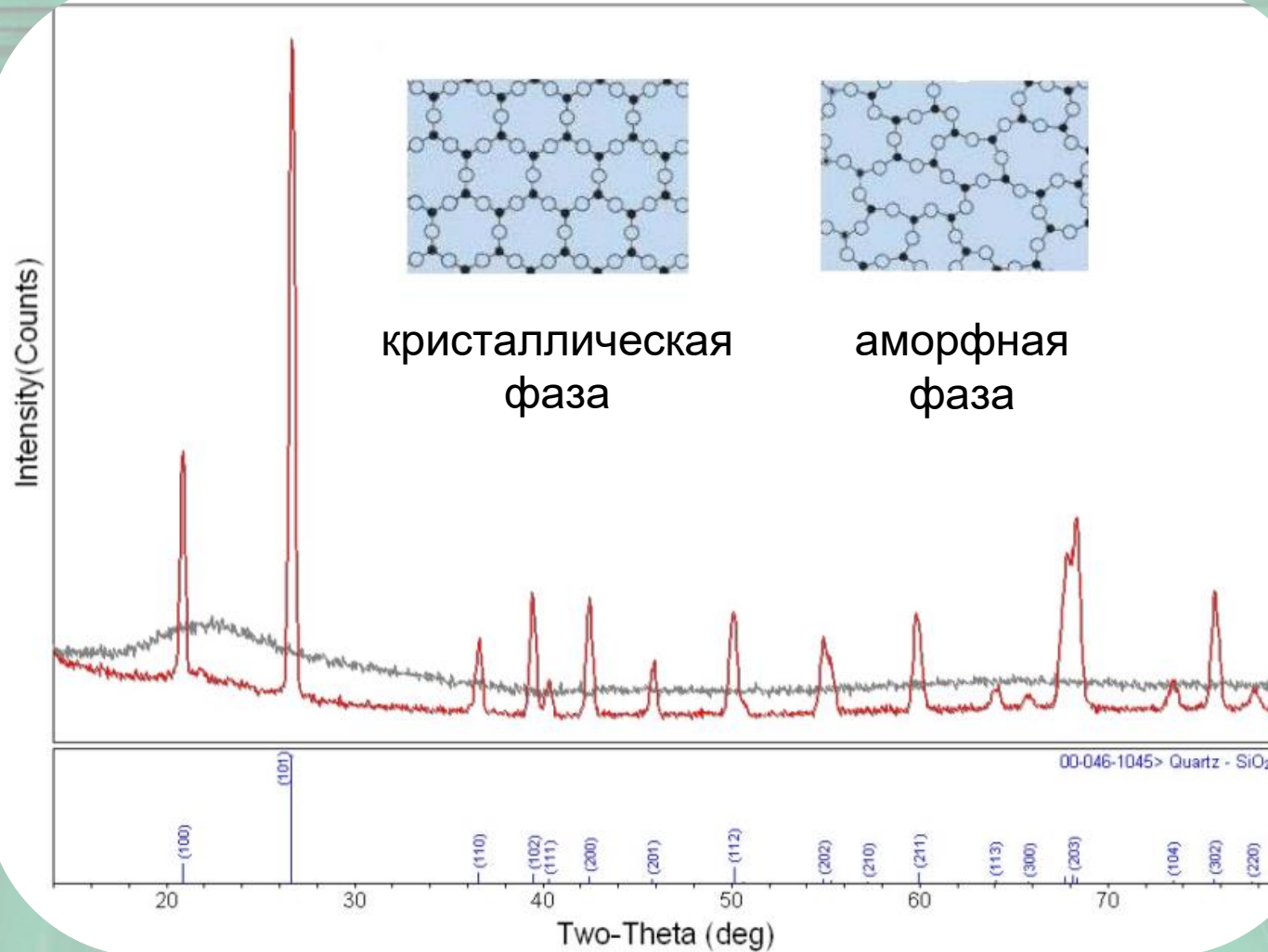
**Ширина** пика:  
ОКР, микродеформации, дефекты

**Интенсивность** пика:  
ориентация кристаллитов

**Фон:**  
наличие аморфной фазы

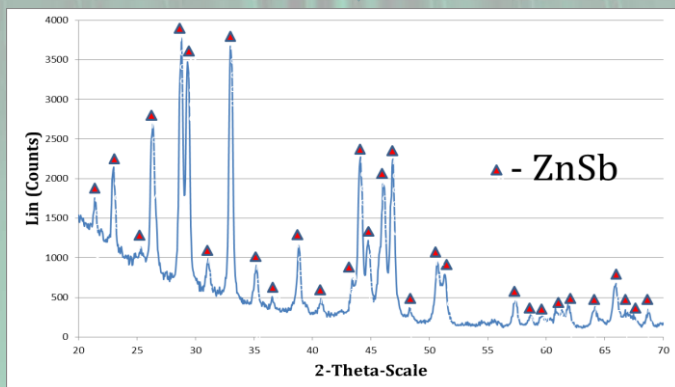
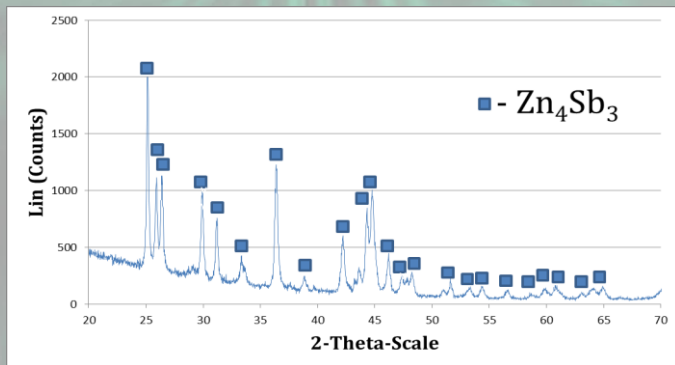


# Кристаллическая или аморфная фаза?

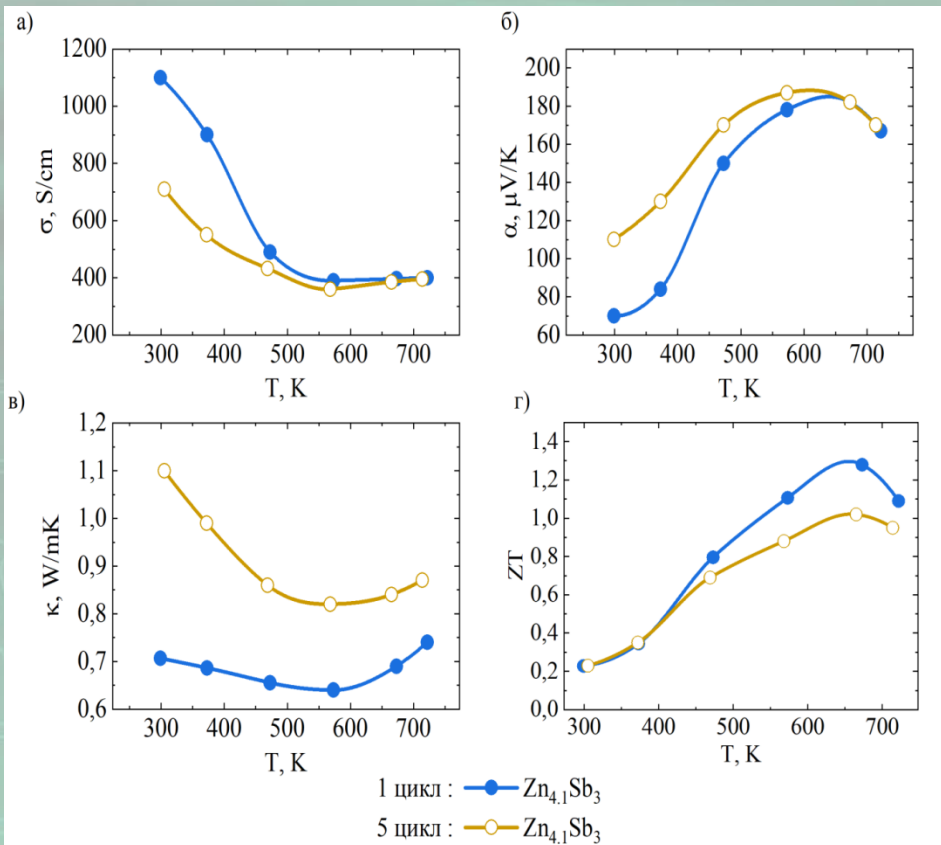


# Фазовый анализ ТЭМ

## Изменение фазового состава



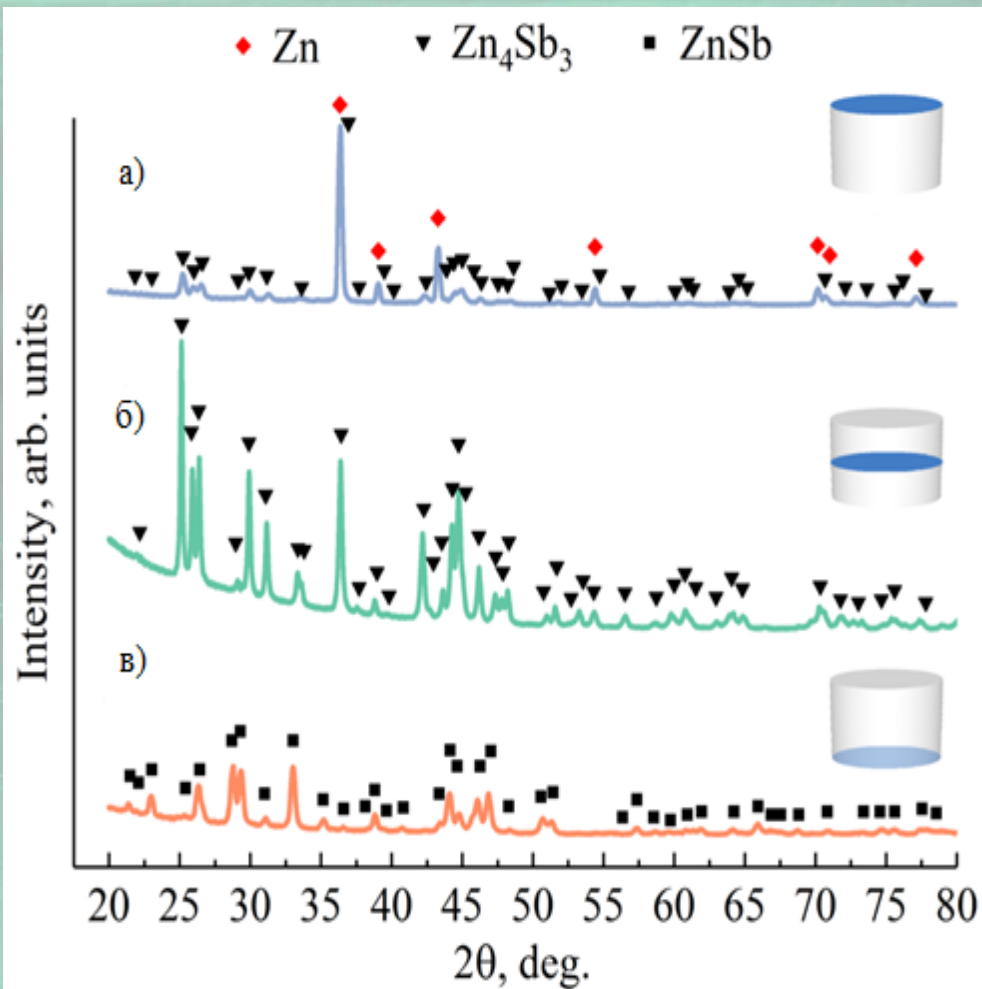
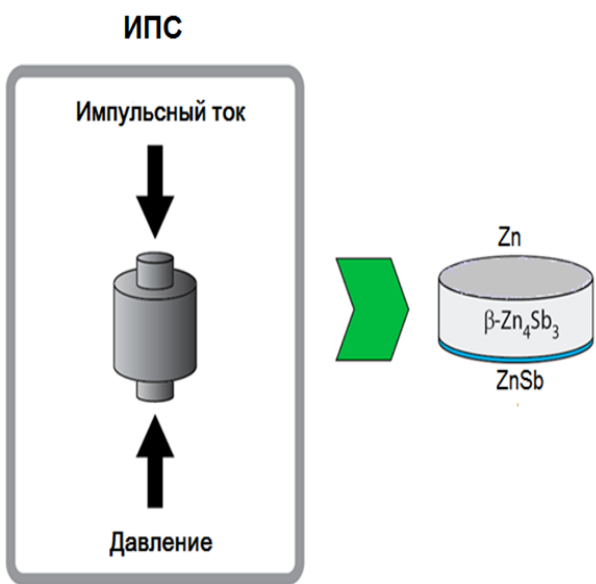
## Изменение термоэлектрических свойств



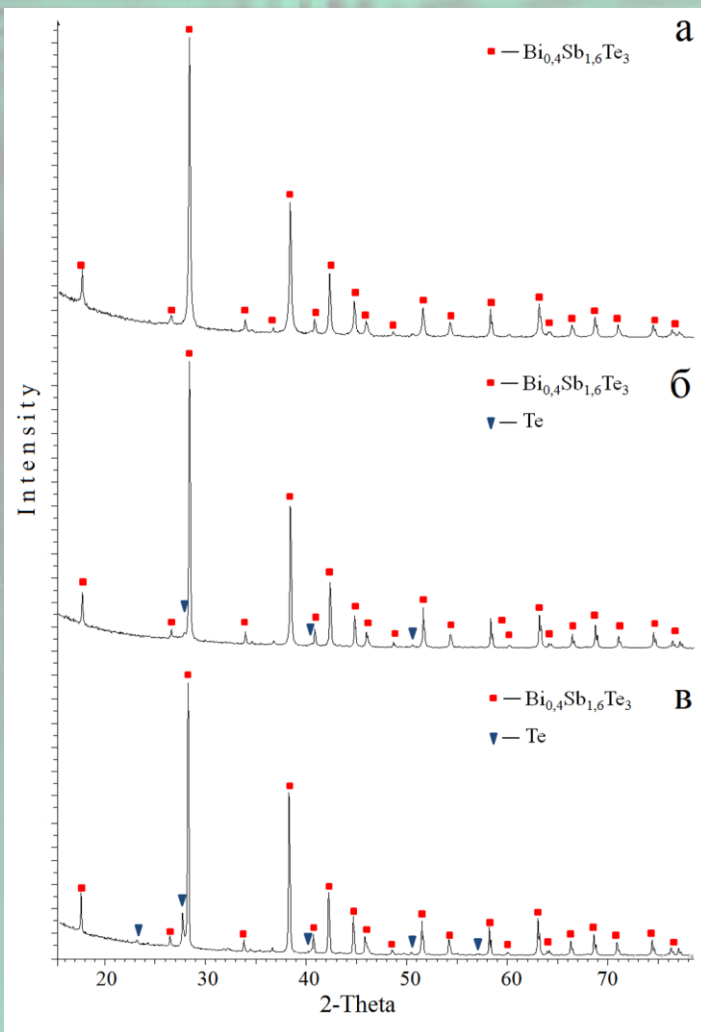


# Фазовый анализ ТЭМ

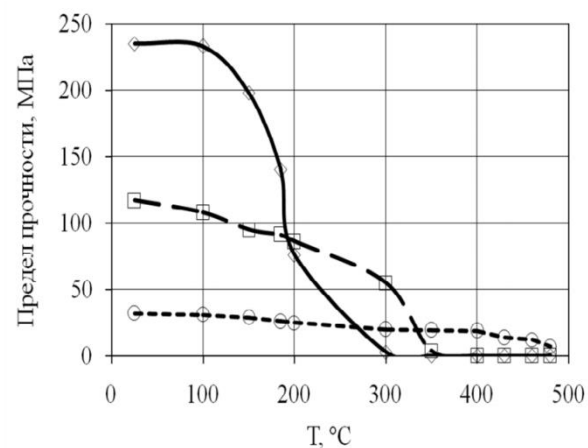
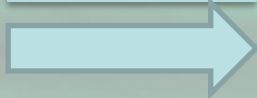
Контроль фазового состава после получения материала



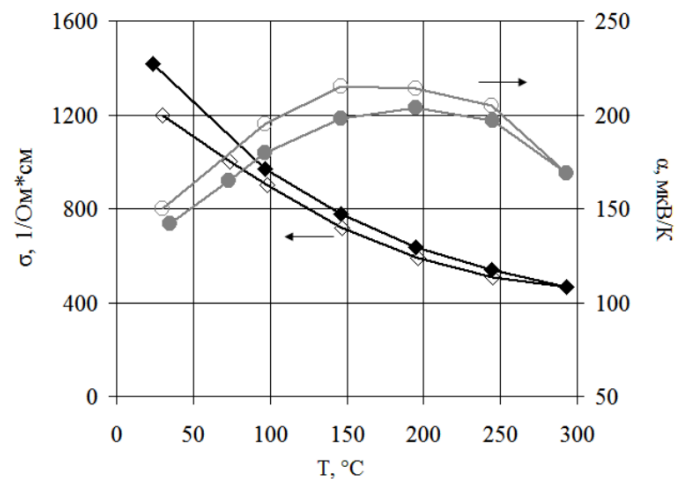
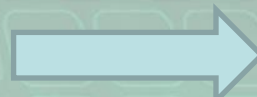
# Фазовый состав низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы



Предел прочности



Свойства



# Определение состава твердого раствора по параметру решетки

Периоды решетки а чистых компонентов:

$$a(\text{Bi}_2\text{Te}_3) = (0,4383 \pm 5 \cdot 10^{-5}) \text{ нм}$$

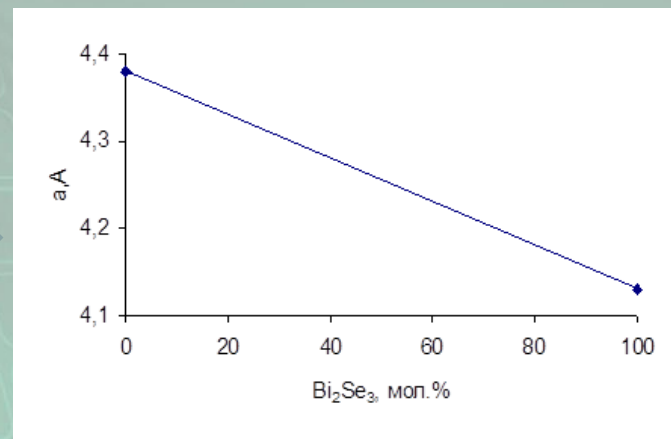
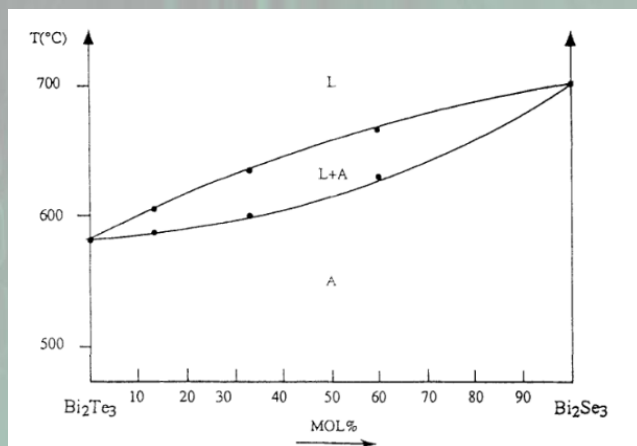
$$a(\text{Sb}_2\text{Te}_3) = (0,4264 \pm 5 \cdot 10^{-5}) \text{ нм}$$

$$a(\text{Bi}_2\text{Se}_3) = (0,4134 \pm 5 \cdot 10^{-5}) \text{ нм}$$

Концентрационные зависимости периодов решетки для растворов, отвечающих псевдобинарным разрезам имеют вид:

$$a(\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3) = 0,43835 (1-0,120x)$$

$$a(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y) = 0,43835 (1-0,25y)$$



Используя концентрационную зависимость периода решетки для псевдобинарных растворов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y$  при постоянных значениях  $x$  и переменных  $y$ , оценивали содержание анионов в этой подрешетке

# Определение параметра решетки

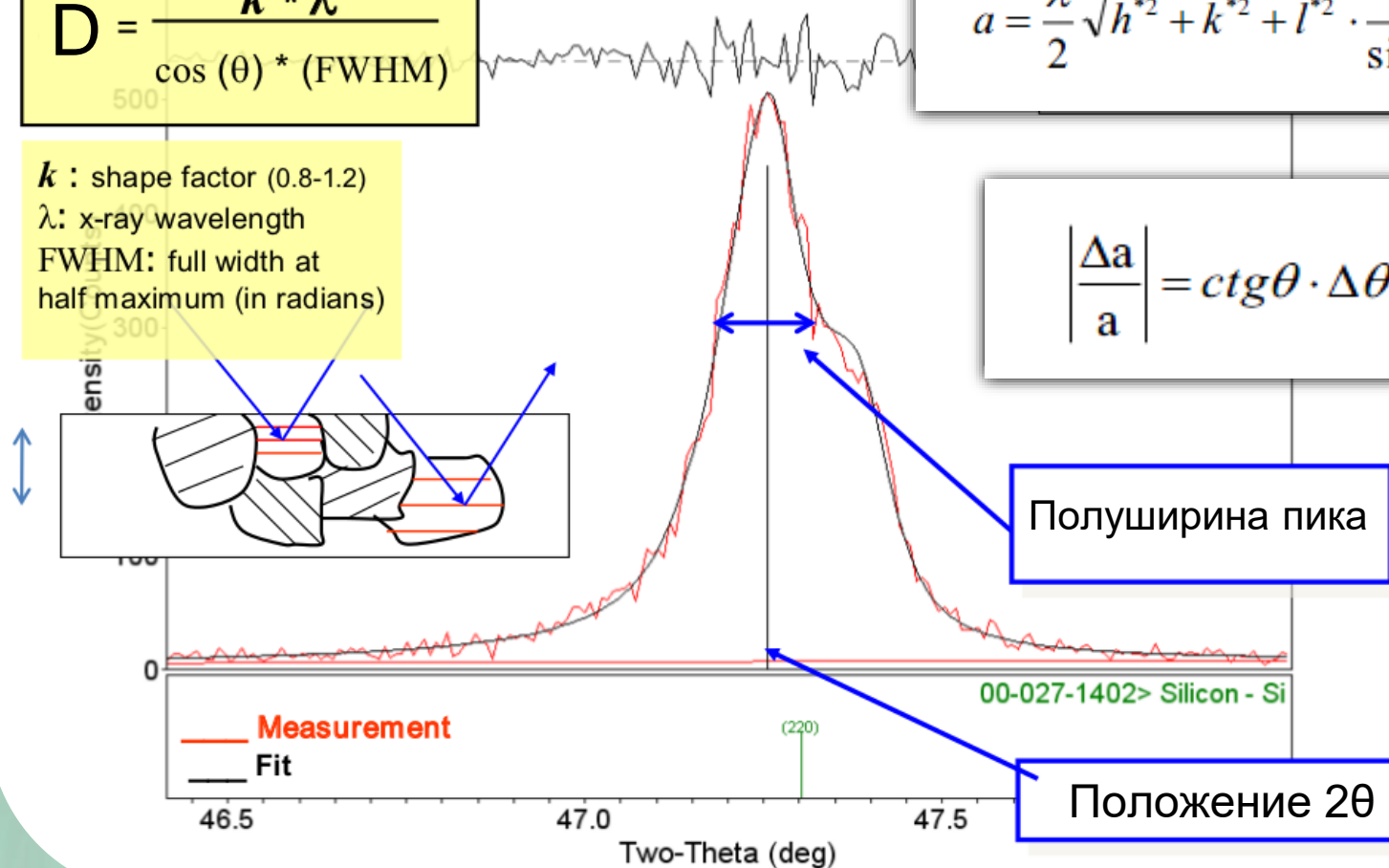
## Формула Шеррера

$$D = \frac{k * \lambda}{\cos(\theta) * (\text{FWHM})}$$

$k$  : shape factor (0.8-1.2)  
 $\lambda$ : x-ray wavelength  
FWHM: full width at half maximum (in radians)

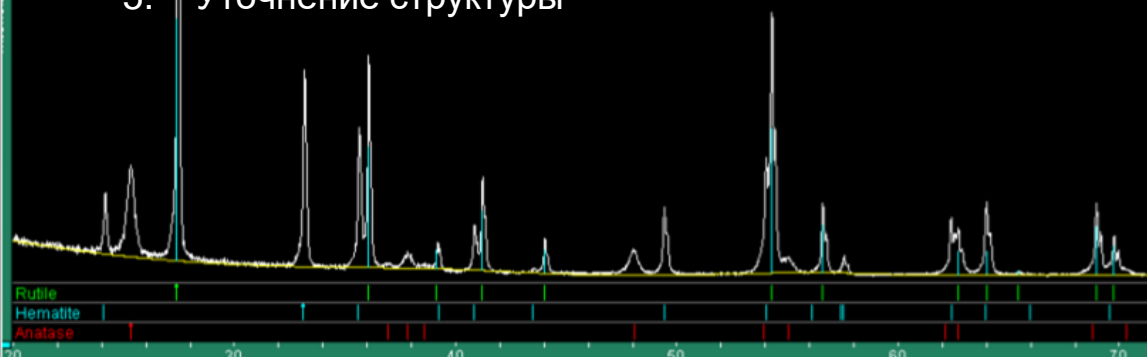
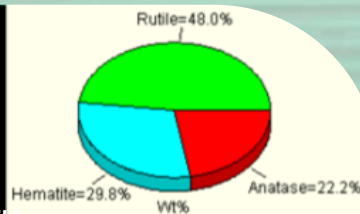
$$a = \frac{\lambda}{2} \sqrt{h^{*2} + k^{*2} + l^{*2}} \cdot \frac{1}{\sin \theta}$$

$$\left| \frac{\Delta a}{a} \right| = \text{ctg} \theta \cdot \Delta \theta$$



# Полнопрофильный анализ

1. Обработка фона
2. Качественный фазовый анализ
3. Количественный фазовый анализ
4. Размеры ОКР, параметры решетки
5. Уточнение структуры



25 Hits Sorted on Figure-OFM...	Chemical Formula	FOM	J	D	PDF-#	Hits	#d/l	I%	2T(°)	RIR	Space Group	a	b	c	Z	G
<input checked="" type="checkbox"/> Rutile, syn	TiO2	2.0	+	D	00-021-1272	0	15	49	-0.020	3.40	P42/mnm (136)	4.593	4.593	2.959	2	
<input type="checkbox"/> Iron Titanium Oxide	Fe9Ti15	5.2	+	D	00-054-1267	0	13	40	0.040		R-3c (167)	5.032	5.032	13.754	1.23	
<input checked="" type="checkbox"/> Hematite, syn	Fe2O3	6.2	+	D	00-033-0664	0	19	18	-0.020	2.40	R-3c (167)	5.036	5.036	13.749	6	
<input type="checkbox"/> Chromium Titanium Antimony ...	Cr2SbO6	8.2	+	D	00-050-0179	0	15	82	0.080		P42/mnm (136)	4.591	4.591	3.009	0.5	
<input type="checkbox"/> Nickel Titanium Oxide	NiTiO3	10.2	+	D	00-033-0960	0	24	25	0.060		R-3 (148)	5.030	5.030	13.790	6	
<input type="checkbox"/> Chromium Niobium Vanadium ...	CrVNbO6	10.5	+	D	00-036-0788	0	11	49	0.120		P42/mnm (136)	4.606	4.606	2.989		
<input type="checkbox"/> Iron Titanium Antimony Oxide	(Ti1.80Fe0.10Sb0....	12.2	+	D	00-055-0051	0	12	97	0.120		P42/mnm (136)	4.601	4.601	2.980	1	
<input type="checkbox"/> Iron Chromium Oxide	(Fe0.6Cr0.4)2O3	15.1	+	D	00-034-0412	0	20	23	-0.100		R	5.017	5.017	13.643	6	
<input type="checkbox"/> Aluminum Tantalum Oxide	AlTaO4	19.6	+	V	00-012-0407	0	12	88	-0.120		P42/mnm (136)	4.568	4.568	2.964		
<input type="checkbox"/> Gallium Antimony Titanium Oxi...	Ga0.33Sb0.33Ti0....	20.9	+	D	00-048-0912	0	11	67	0.120		P42/mnm (136)	4.598	4.598	3.015	2	
<input type="checkbox"/> Iron Manganese Oxide Hydro...	(Fe0.67Mn0.33)OOH	22.1	?	V	00-014-0557	0	4	15	-0.060			2.905	2.905	4.555		
<input type="checkbox"/> Magnesium Chromium Fluoride	MgCrF6	22.2	+	V	00-026-1215	0	11	10	-0.100		R-3 (148)	5.091	5.091	13.143	3	
<input type="checkbox"/> Chromium Tungsten Oxide	Cr2WO6	24.2	+	D	00-035-0791	0	27	34	-0.100		P42/mnm (136)	4.580	4.580	8.867	2	
<input type="checkbox"/> Chromium Rhodium Oxide	CrRhO3	25.1	?	D	00-042-0410	0	15	37	0.080	1.40	R-3 (148)	5.031	5.031	13.767	6	
<input type="checkbox"/> Aluminum Titanium Tantalum ...	AlTiTaO6	28.1	F		00-032-0028	0	12	25	-0.060			4.579	4.579	2.966	0.66	
<input type="checkbox"/> Anatase, syn	TiO2	32.8	+	X	00-021-1272	0	14	18	0.040	3.30	I41/amd (141)	3.785	3.785	9.514	4	
<input type="checkbox"/> Germanium Oxide	CoGeO3	39.8	+	V	00-035-1055	0	10	12	-0.100		R	4.973	4.973	13.832		

Метод Ритвельда:



- Обработка всей дифракционной картины (в том числе фона)
- Нужны данные в широком диапазоне углов
- Дает один средний размер ОКР
- Работает лучше на порошковых образцах (не очень хорошо с пленками с сильной текстурой)

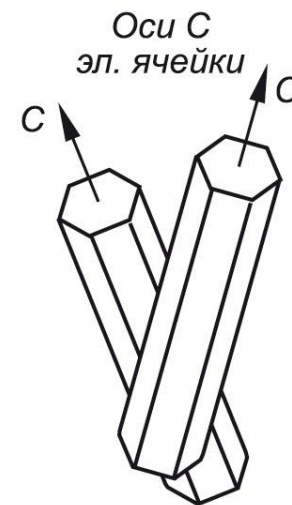
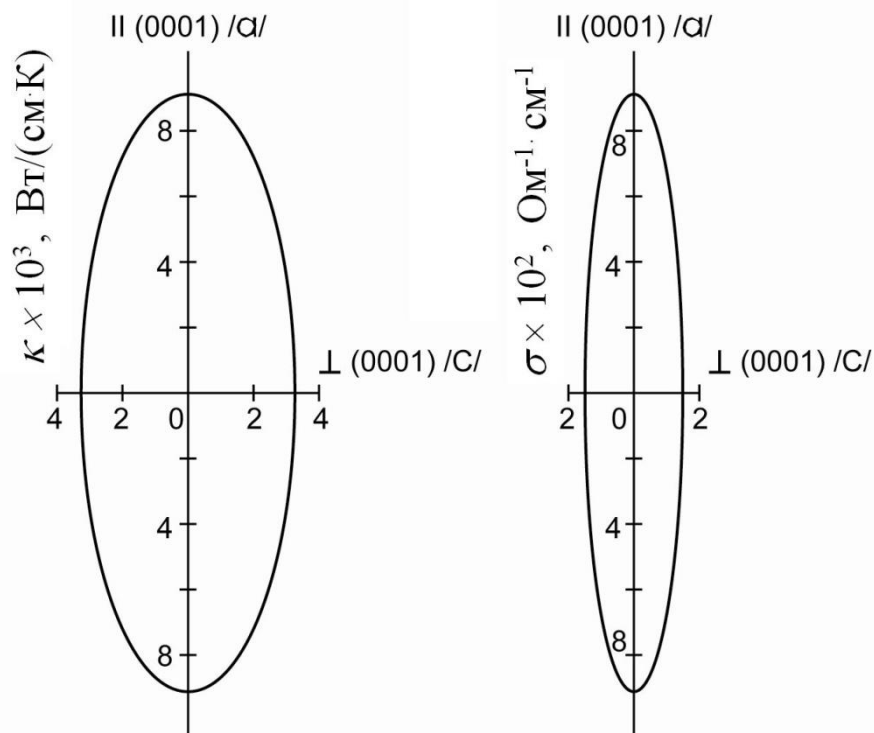
# Анизотропия

Из-за своей структуры теллурид висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  имеет значительную анизотропию электрофизических свойств

$$\frac{\sigma_{n\parallel}}{\sigma_{n\perp}} = 4-6$$

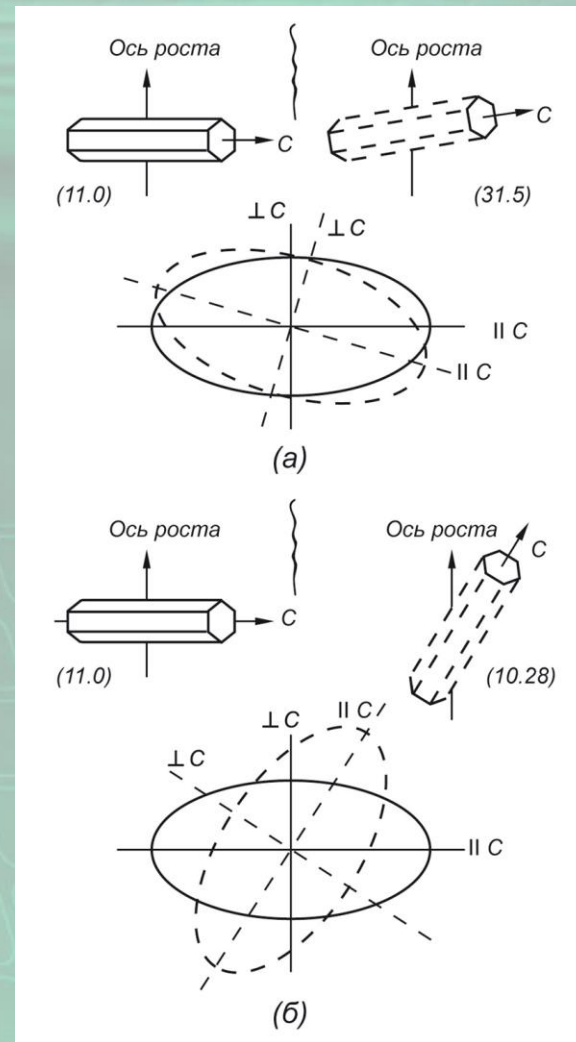
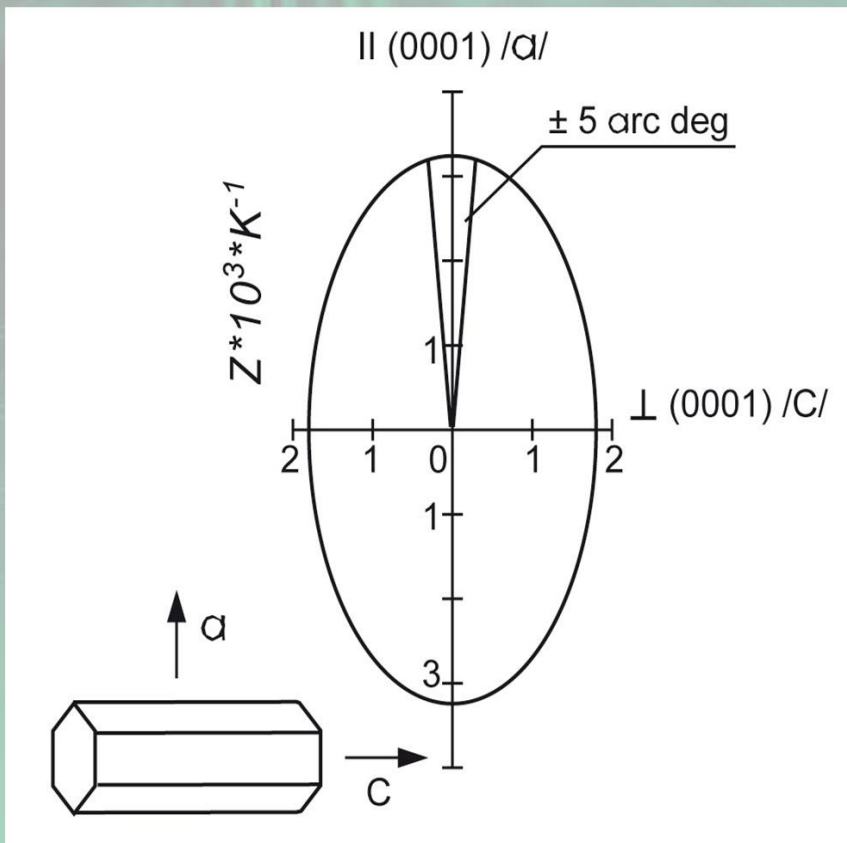
$$\frac{\sigma_{p\parallel}}{\sigma_{p\perp}} = 2,7$$

$$\frac{\kappa_{\text{реш}\parallel}}{\kappa_{\text{реш}\perp}} = 2-3$$



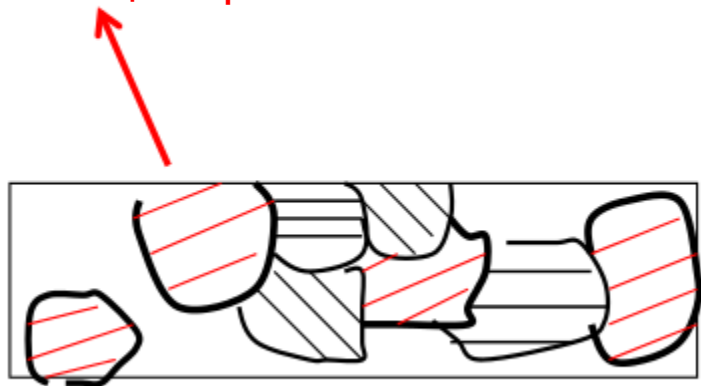
# Анизотропия

Указательные поверхности электрофизических параметров (эллипсоиды вращения) для твердого раствора  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$



# Текстура – преимущественная ориентировка кристаллитов

Преимущественная ориентация кристаллитов



Ориентированы ли зерна случайным образом в образце?

Или есть преимущественная ориентация?

Какая ориентация является предпочтительной?

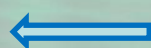
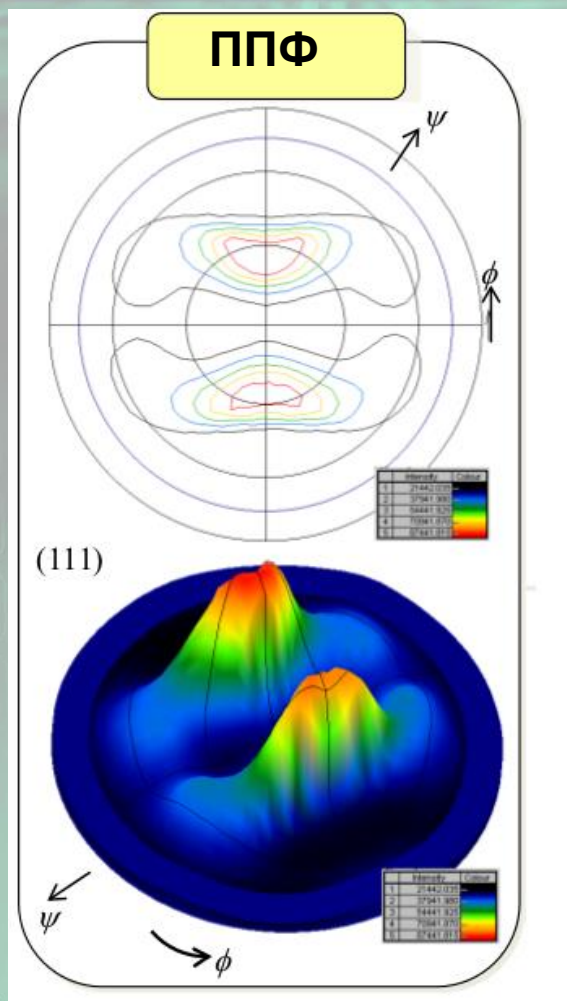
Острота текстуры. Какой объем зерен (%) и как ориентированы?

Для систем пленка - подложка: какая кристаллографическая ориентации между подложкой и слоями?



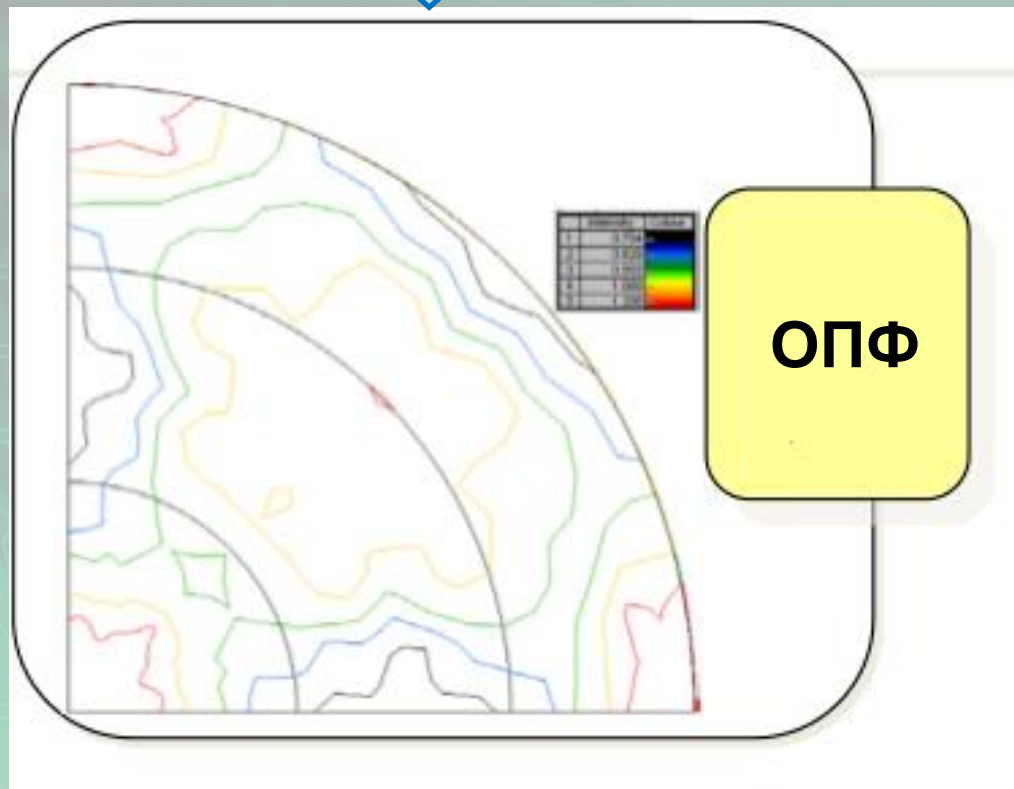
# Рентгеновский анализ текстуры с помощью построения полюсных фигур

Образец – медная фольга. текстура прокатки



Прямая полюсная фигура

Обратная полюсная фигура



# Схема съемки и построение ППФ

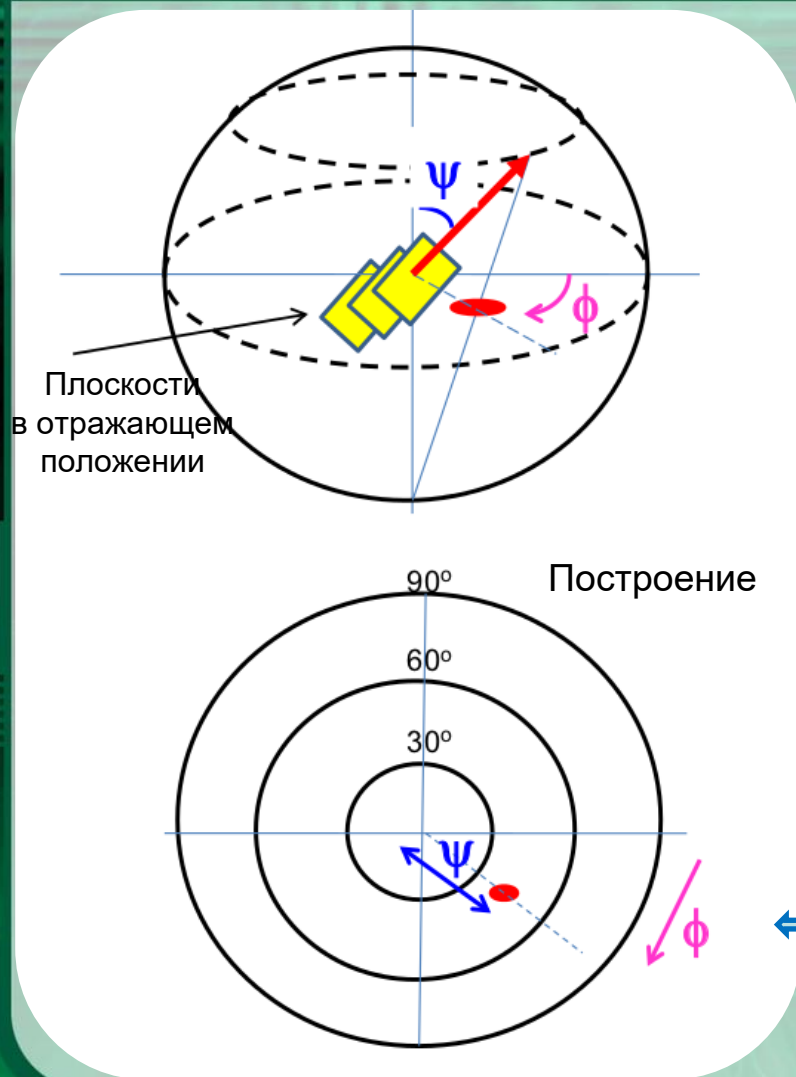
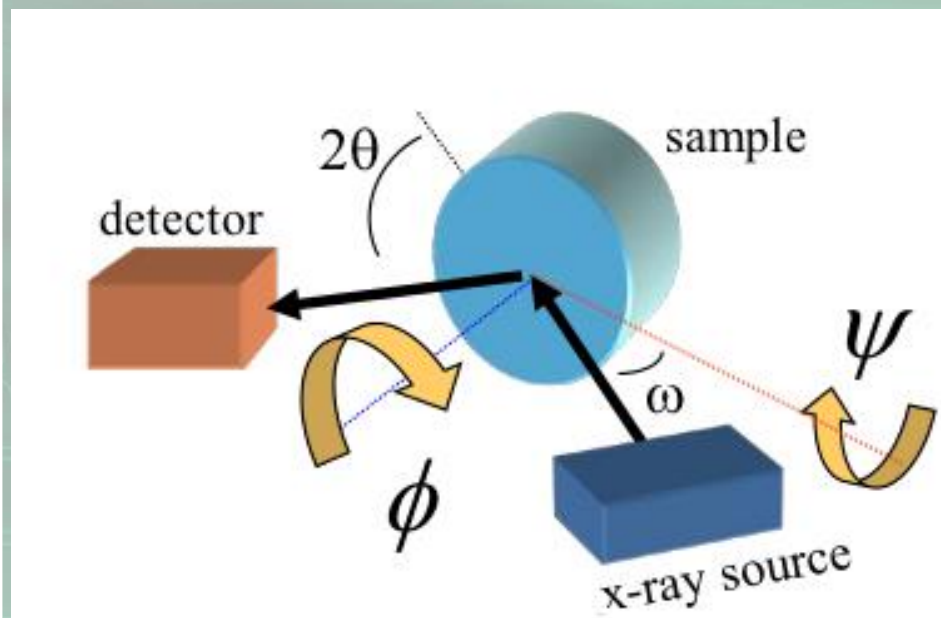
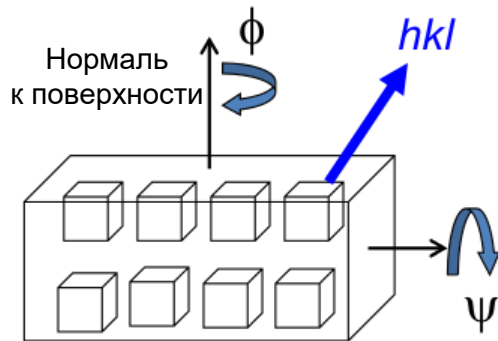


Схема съемки



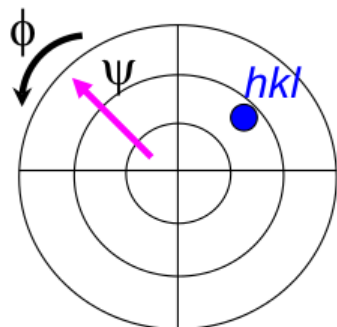
Сетка Болдырева

# Текстура прокатки



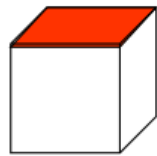
(100) кубический кристалл

Построение ППФ

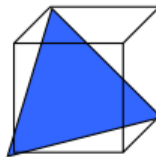


$\psi$ -радиальный угол (наклон)  
 $\phi$  - азимутальный угол (поворот образца в своей плоскости)

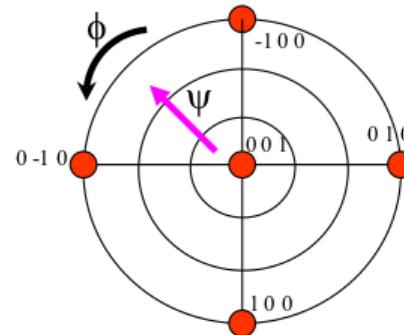
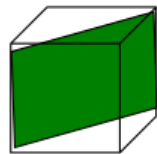
(100) ППФ



(111) ППФ



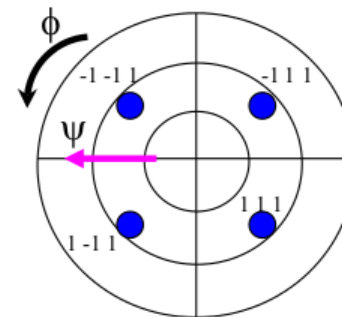
(110) ППФ



Azimuth  
 $\phi = 0, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ$

Tilt  
 $\psi = 0, 90^\circ$

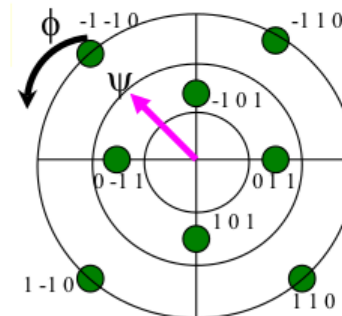
$\psi: [100], [100]$



Azimuth  
 $\phi = 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$

Tilt  $\psi = 54.7^\circ$

$\psi: [100], [111]$



Azimuth  
 $\phi = 0, 90^\circ, 180^\circ, 270^\circ, 45^\circ, 135^\circ, 225^\circ, 315^\circ$

Tilt  $\psi = 45^\circ, 90^\circ$

$\psi: [100], [110]$

# Кристаллизация из расплава

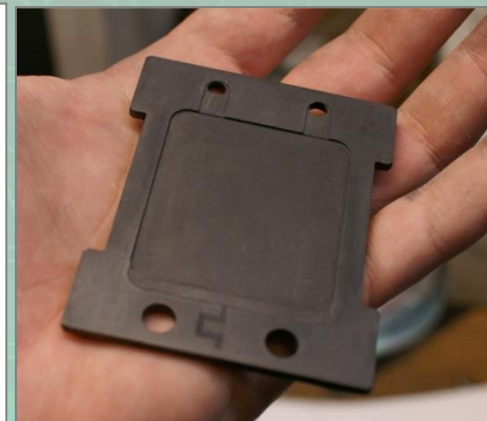
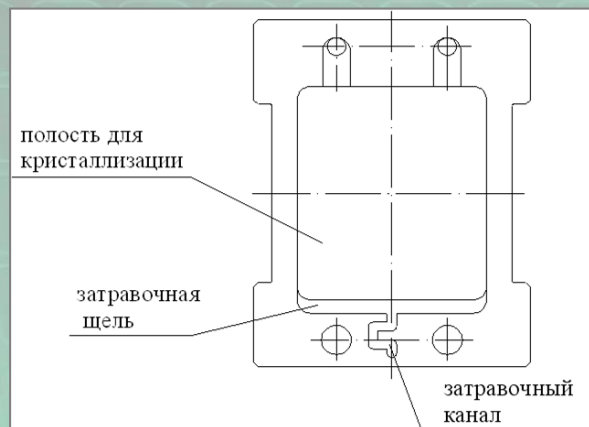
Особенностью получения ТЭМ НПО «Кристалл» является метод кристаллизации из расплава в плоской полости графитовой формы (вариант метода Бриджмена)

Данный методом получают пластины ТЭМ, в которых плоскости спайности располагаются параллельно плоскости пластины и оси роста, что позволяет максимально использовать анизотропию физических и механических свойств характерную для ромбоэдрической кристаллической решетки твердых растворов на основе халькогенидов висмута и сурьмы

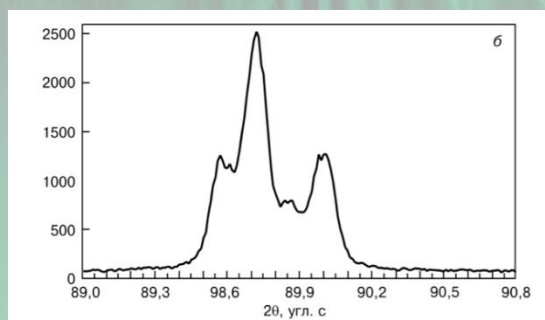
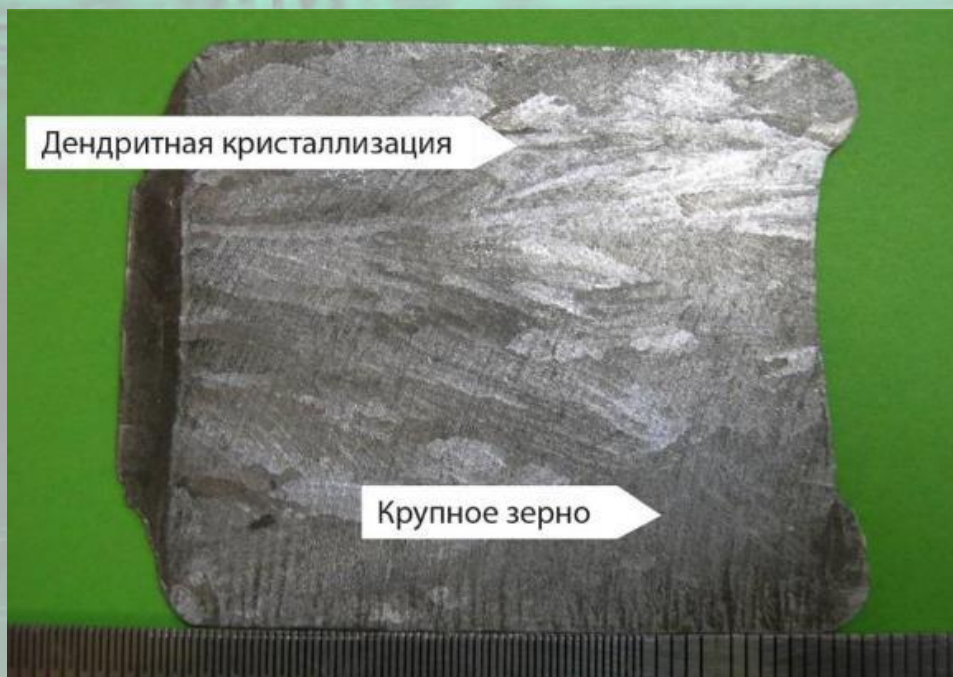
## Внешний вид формообразователя



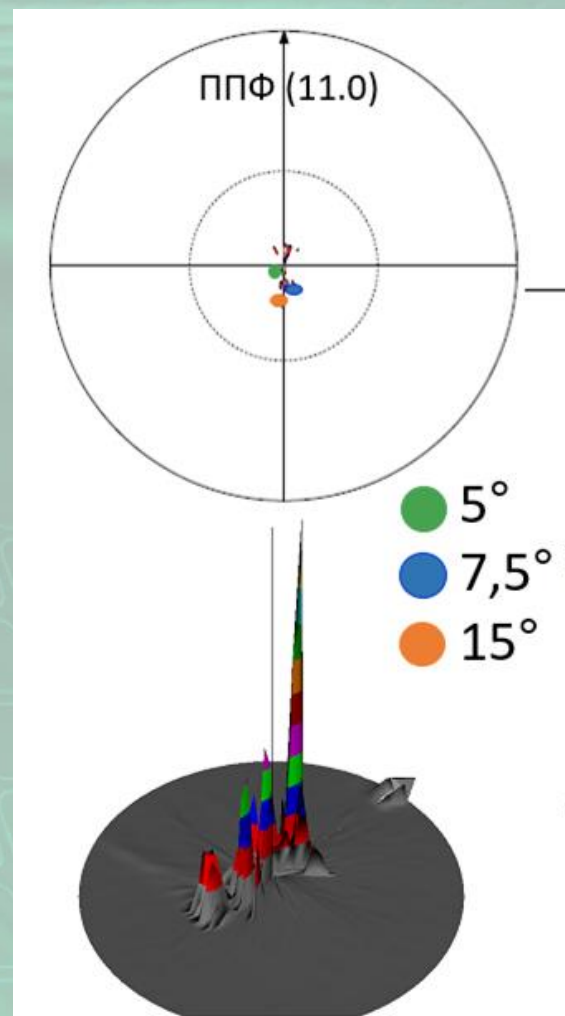
## Формообразующая полость



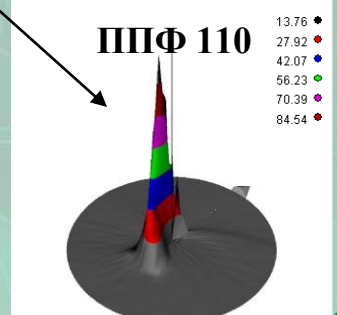
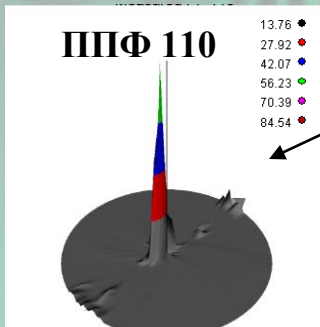
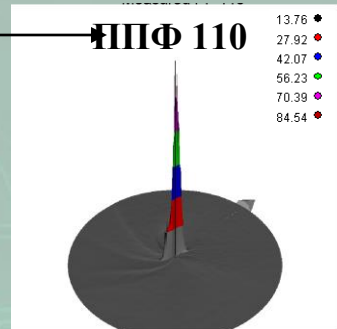
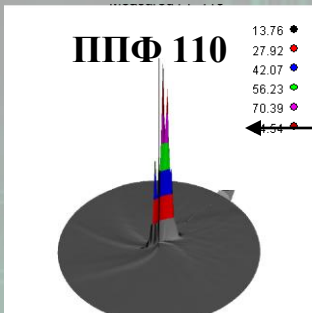
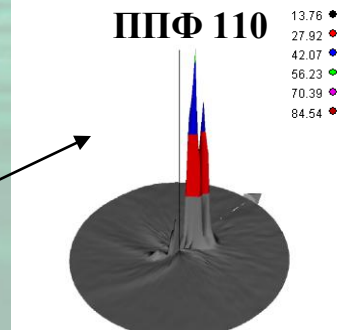
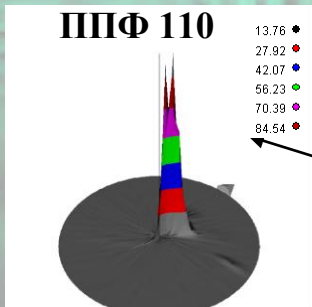
# Кристаллизация из расплава



Оценка  
неоднородности  
состава

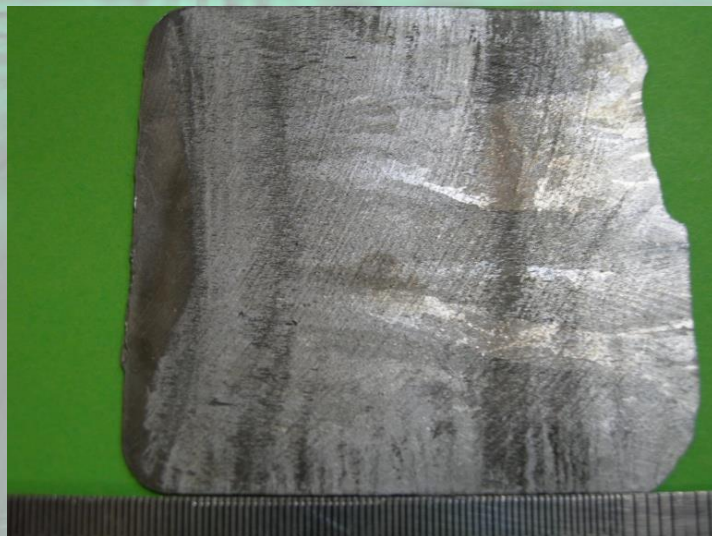


# Оценка формы фронта кристаллизации по анализу текстуры

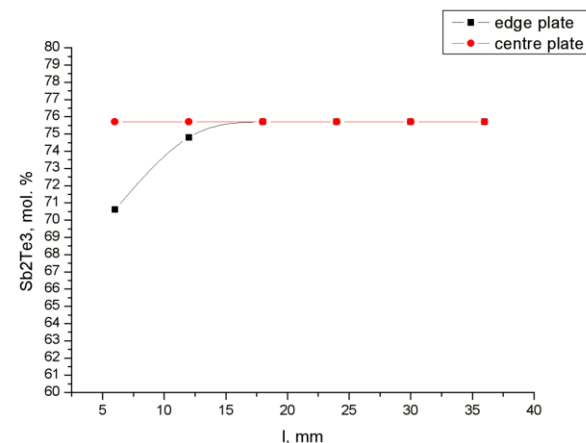


**Искривление формы фронта кристаллизации.  
Наблюдается отклонение плоскостей спайности  
от оси роста на краях пластины**

# Плоский фронт кристаллизации

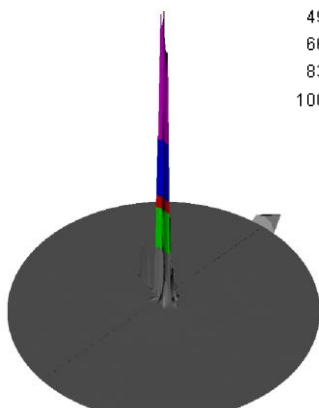


Изменение состава по длине пластины



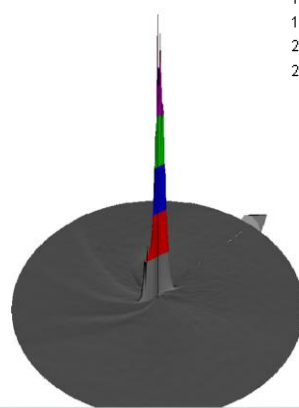
ППФ (001)

162.90 ●  
330.45 ●  
498.00 ●  
665.55 ●  
833.11 ●  
1000.66 ●



ППФ (110)

43.35 ●  
87.94 ●  
132.52 ●  
177.11 ●  
221.70 ●  
266.28 ●

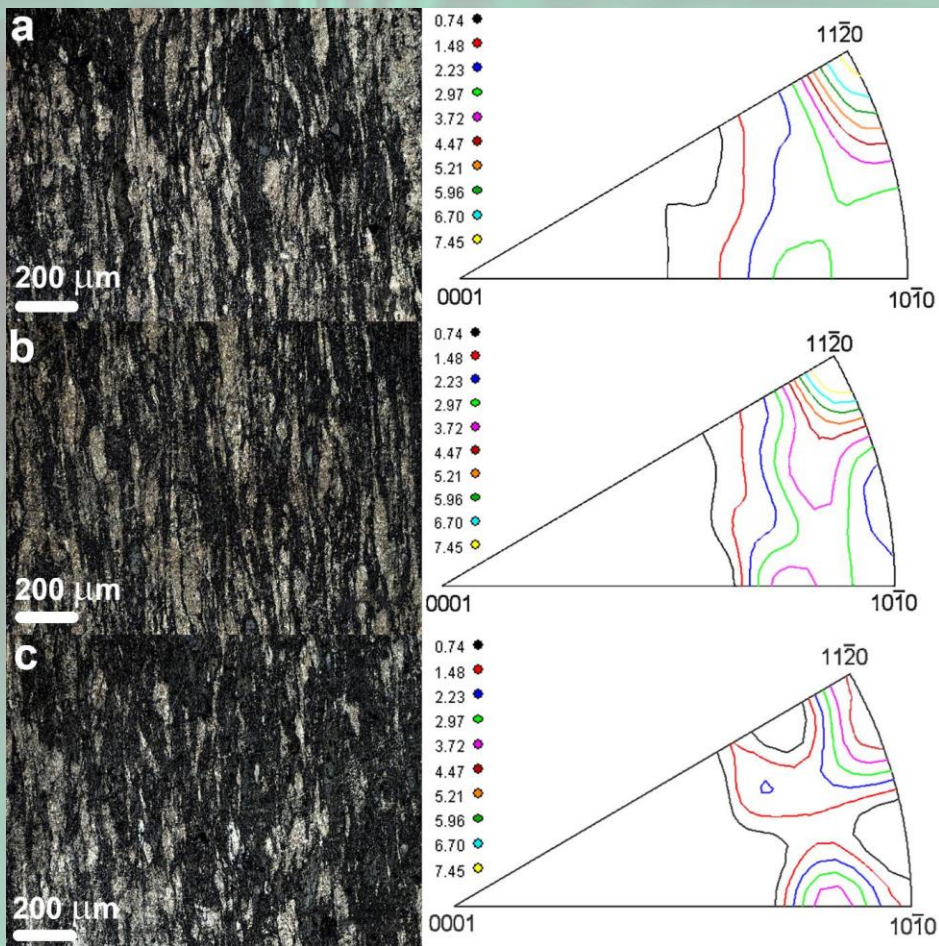


Плоскости спайности ориентируются параллельно плоскости пластины

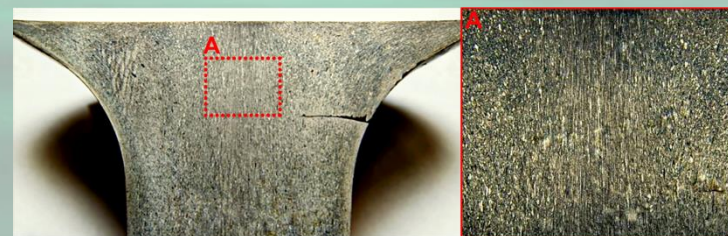
Плоскости спайности ориентируются параллельно оси роста

# Экструзия

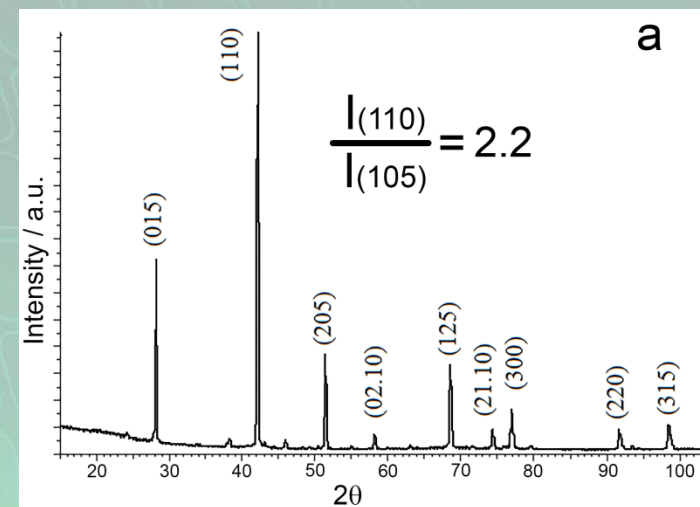
## Обратные полюсные фигуры



## Металлография



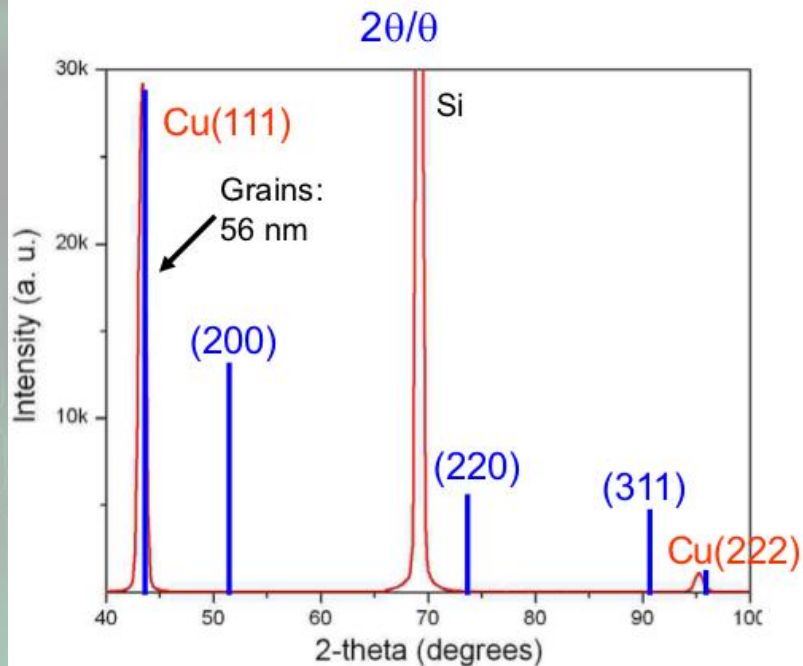
Дифрактограмма от образца, вырезанного перпендикулярно оси экструзии





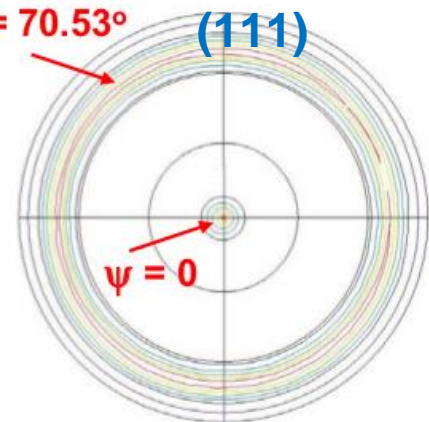
# Аксиальная текстура

Текстурованная пленка Cu  
на подложке Si (001)

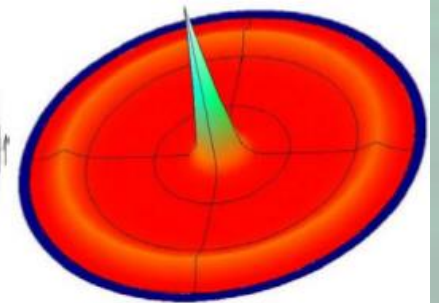


ППФ  
(111)

$\psi = 70.53^\circ$

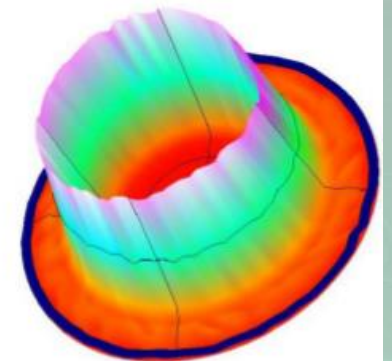
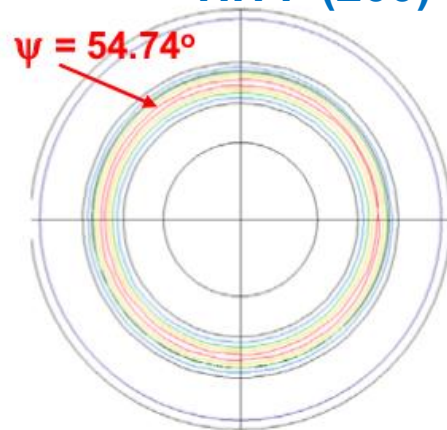


$\psi = 0$



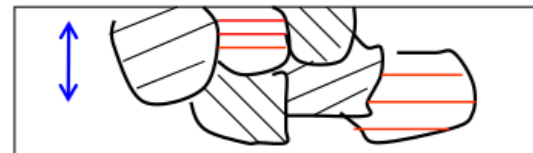
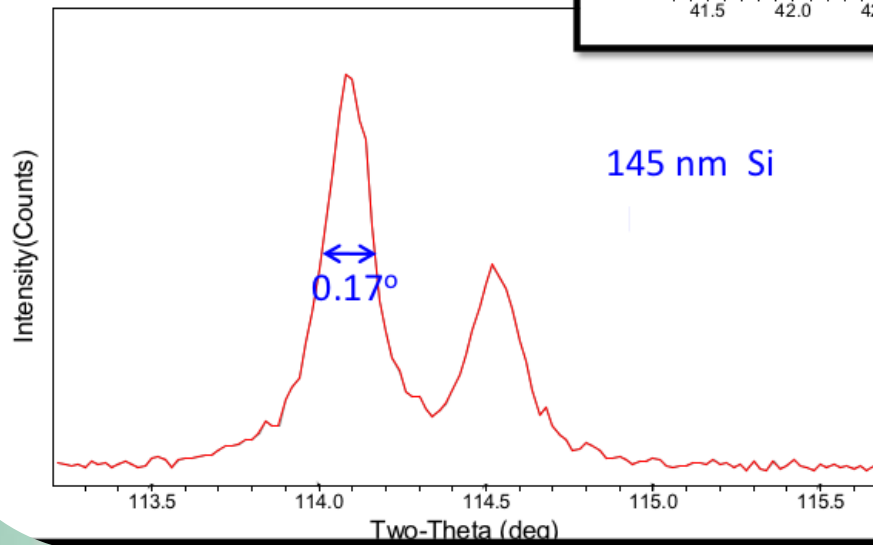
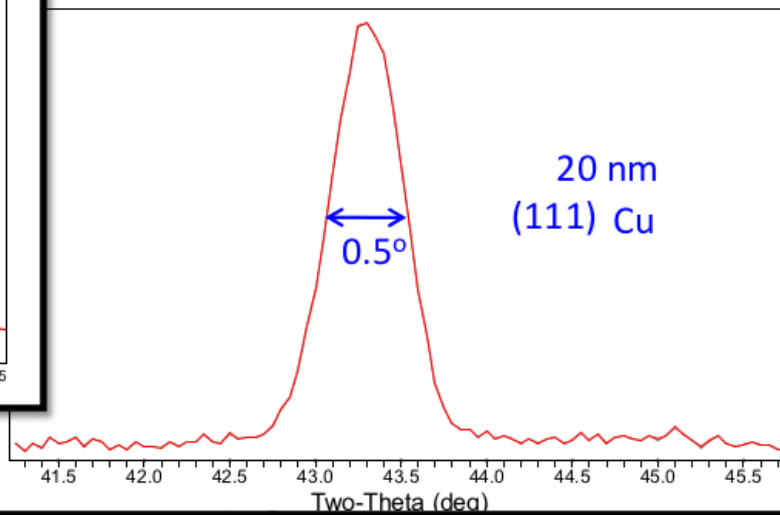
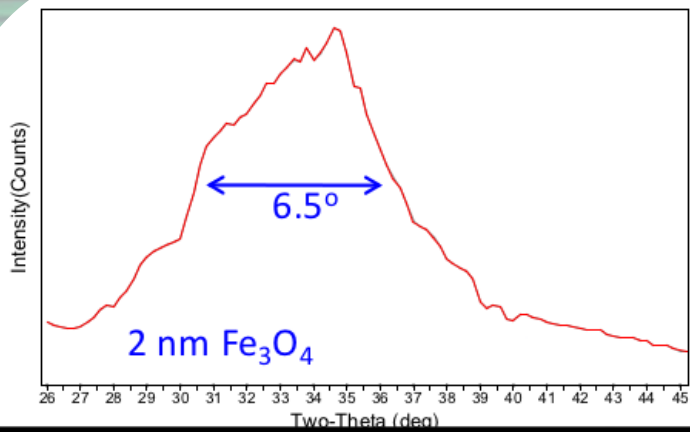
ППФ (200)

$\psi = 54.74^\circ$

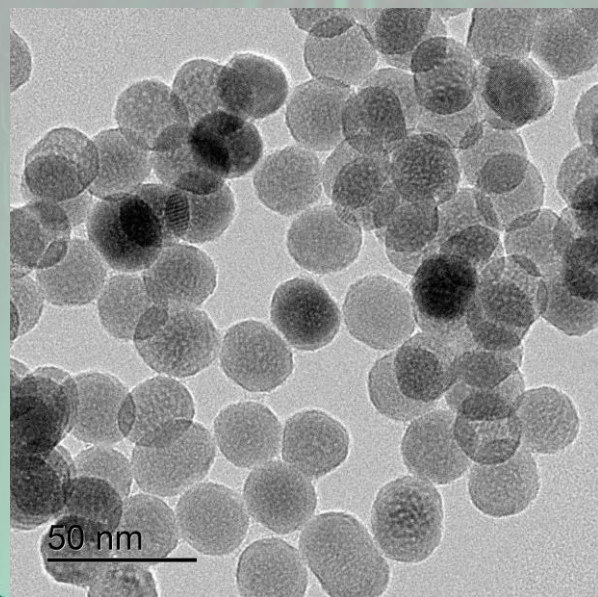
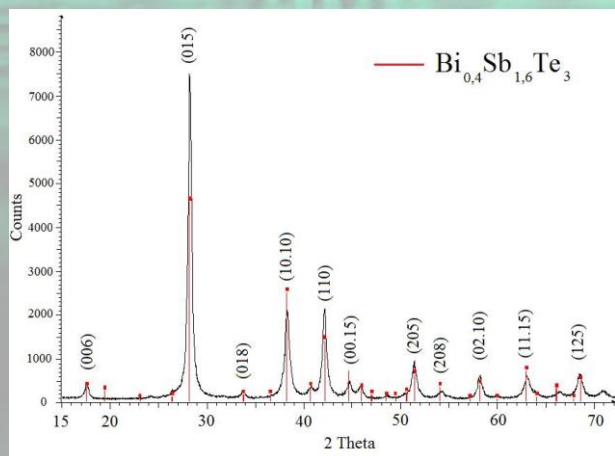


Аксиальная текстура  
<111>

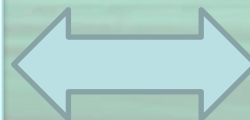
# Определение размеров ОКР



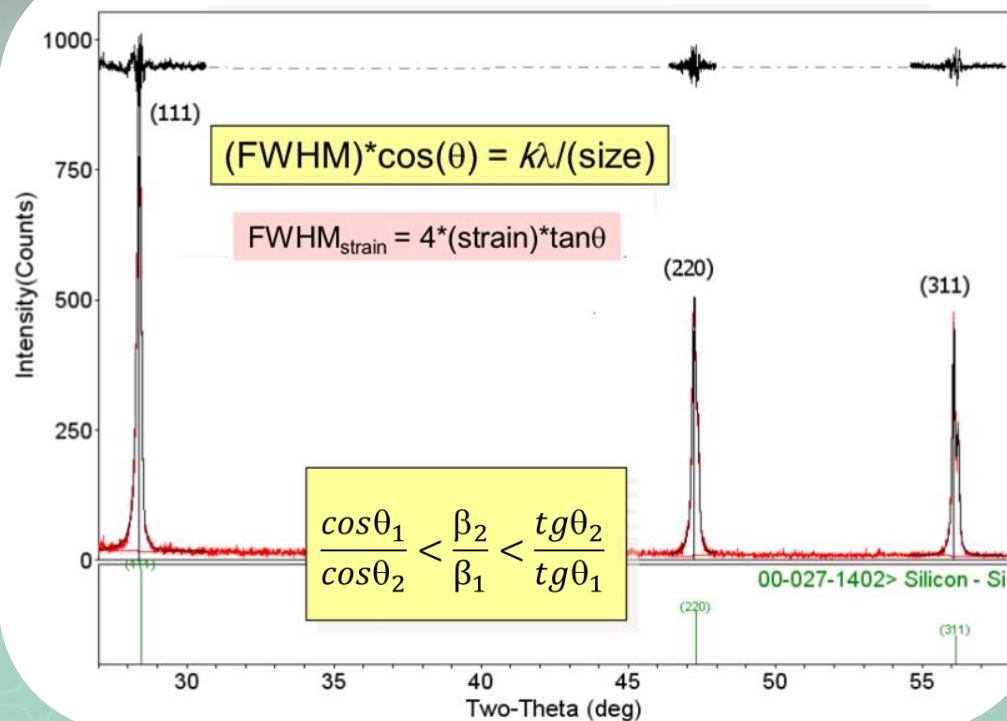
# Определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР)



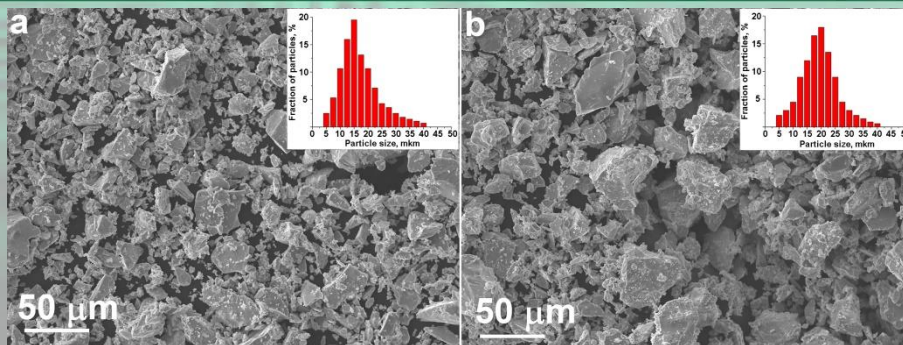
Размер  
р  
частиц



Размер  
ОКР



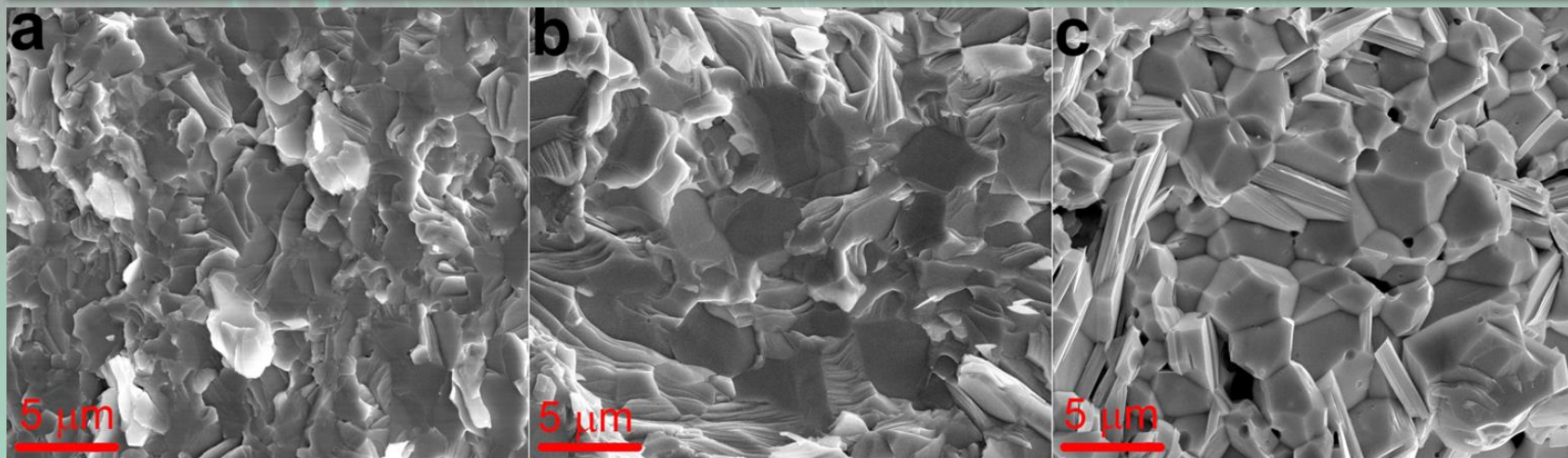
# Сканирующая электронная микроскопия



Изображение частиц порошка и распределение частиц по размерам

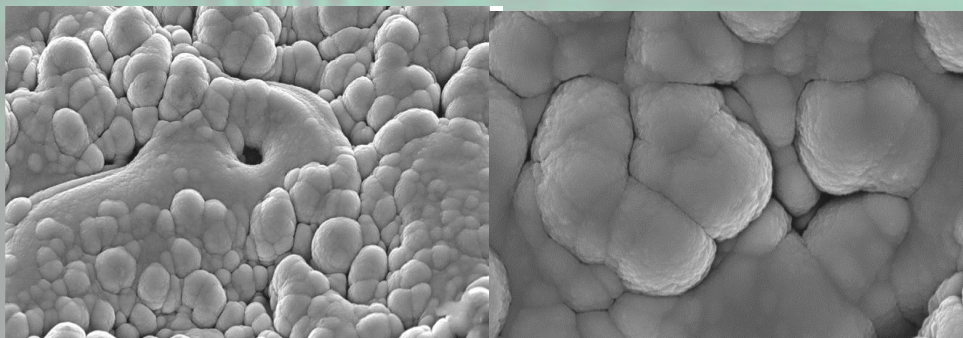


Из-за слабых ван-дер-ваальсовых связей между плоскостями спайности возникает особый рельеф на поверхности скола и размеры зерен достаточно легко оценить по изображениям, полученным во вторичных электронах.

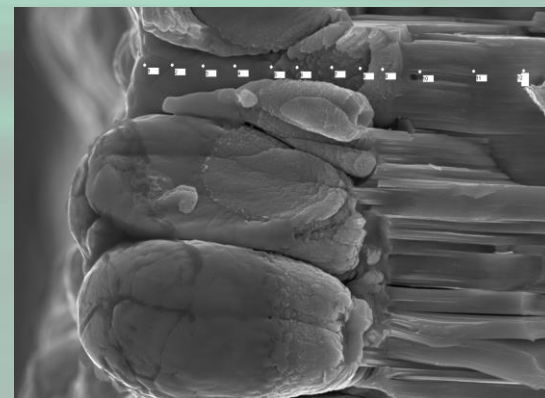


# Обработка поверхности и металлизация

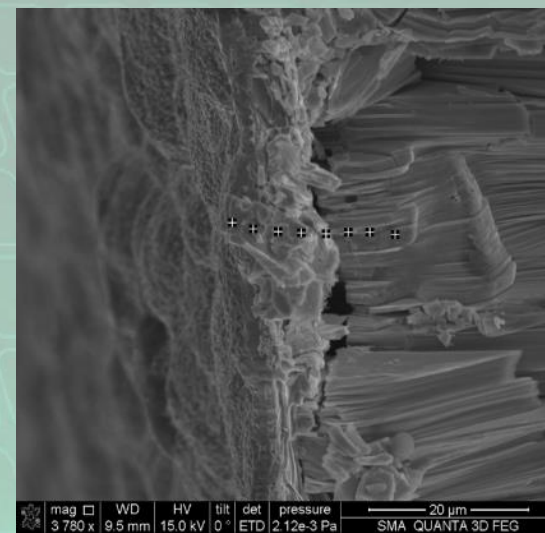
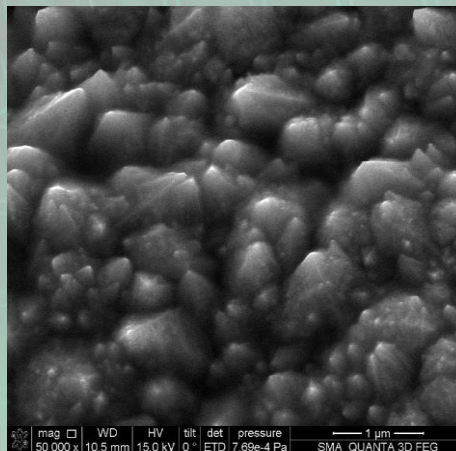
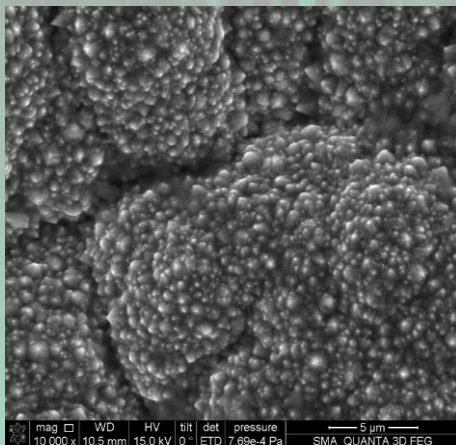
Магнетронное распыление



Поверхность скола

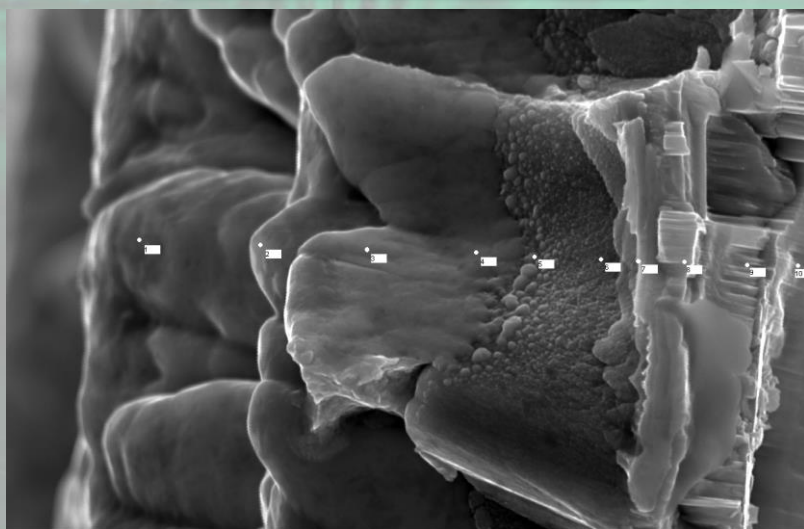


Электрохимическое осаждение



# Исследование коммутационных покрытий

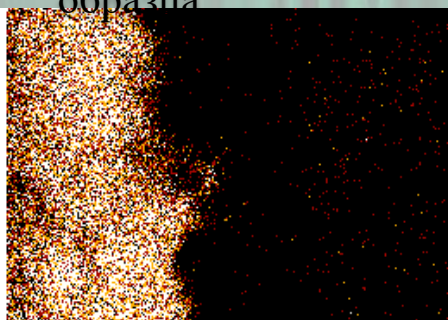
Структура излома образца



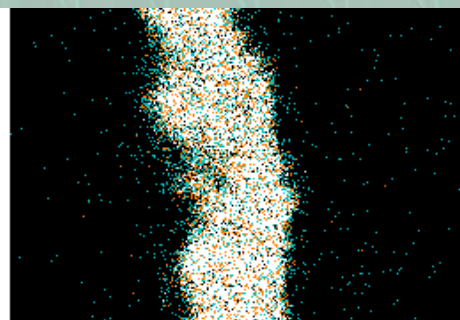
Распределение элементов по глубине образца

Номер спектра	Ni, ат.%	Sn, ат.%	Mo, ат.%	Se, ат.%	Te, ат.%	Bi, ат.%
1	1,69	98,31				
2	2,43	97,57				
3	13,91	86,09				
4	77,86	22,14				
5	95,37	4,63				
6	98,72	1,28				
7	89,28	3,75	6,97			
8	47,14		34,54	1,69	9,61	7,02
9	57,94		3,42	2,86	20,56	15,22
10	26,61			6,33	40,41	26,65

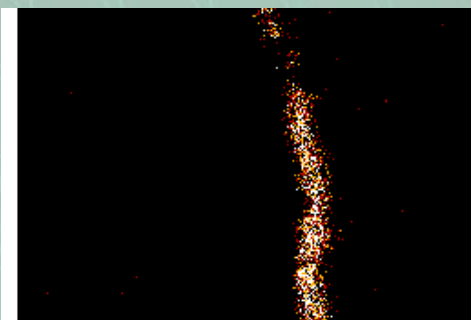
Карты, полученная в лучах молибдена, никеля и олова с поверхности излома образца



Sn La1



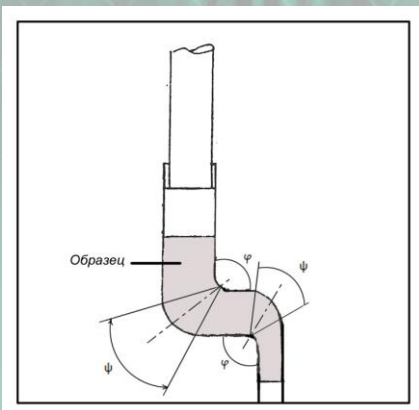
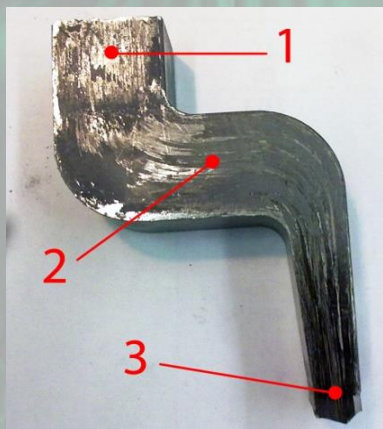
Ni Ka1



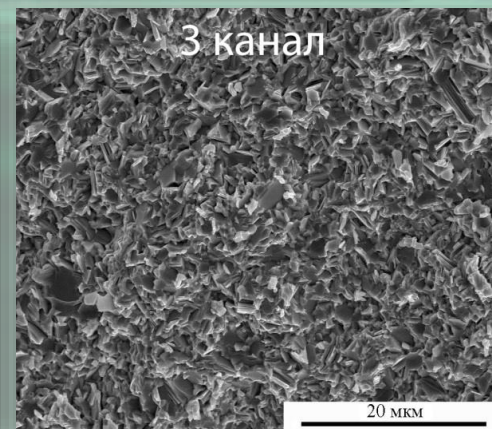
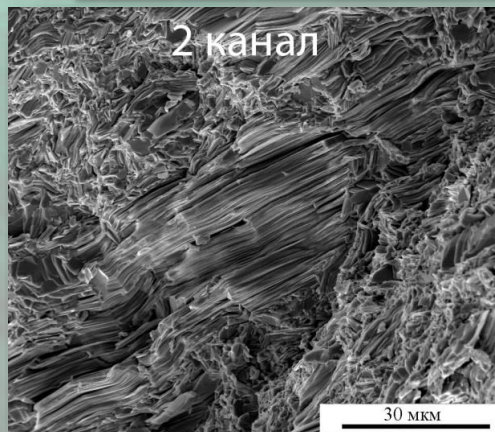
Mo La1

# Изображения дефектной структуры

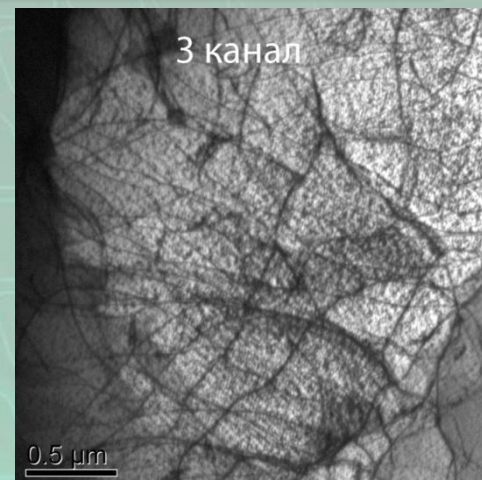
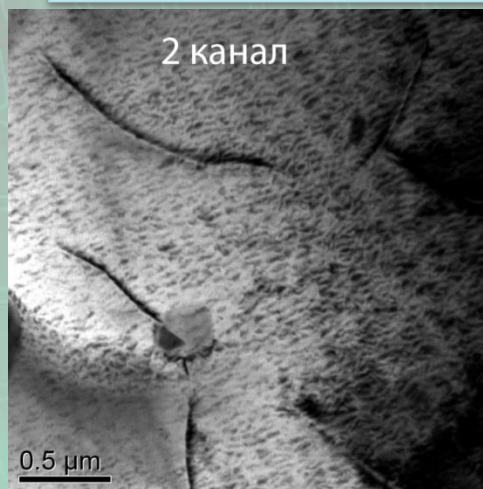
Внешний вид материала в процессе экструзии



Сканирующая электронная микроскопия

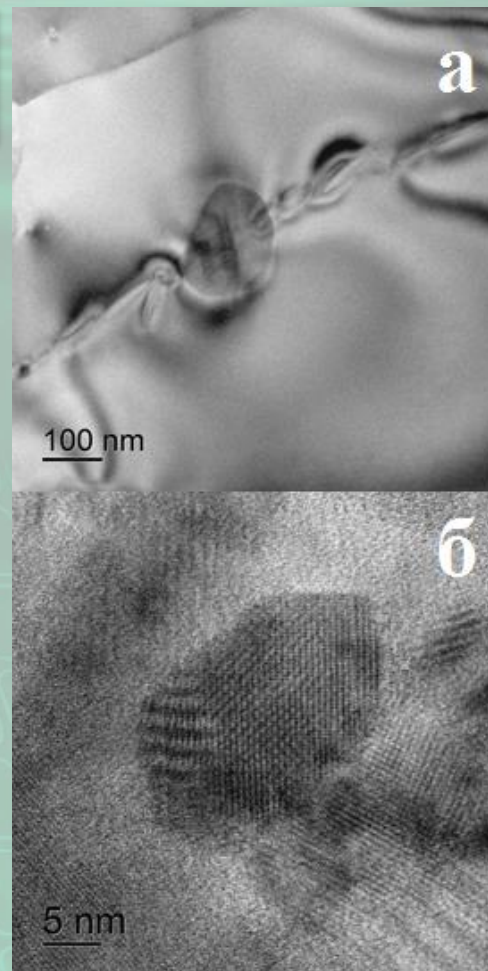
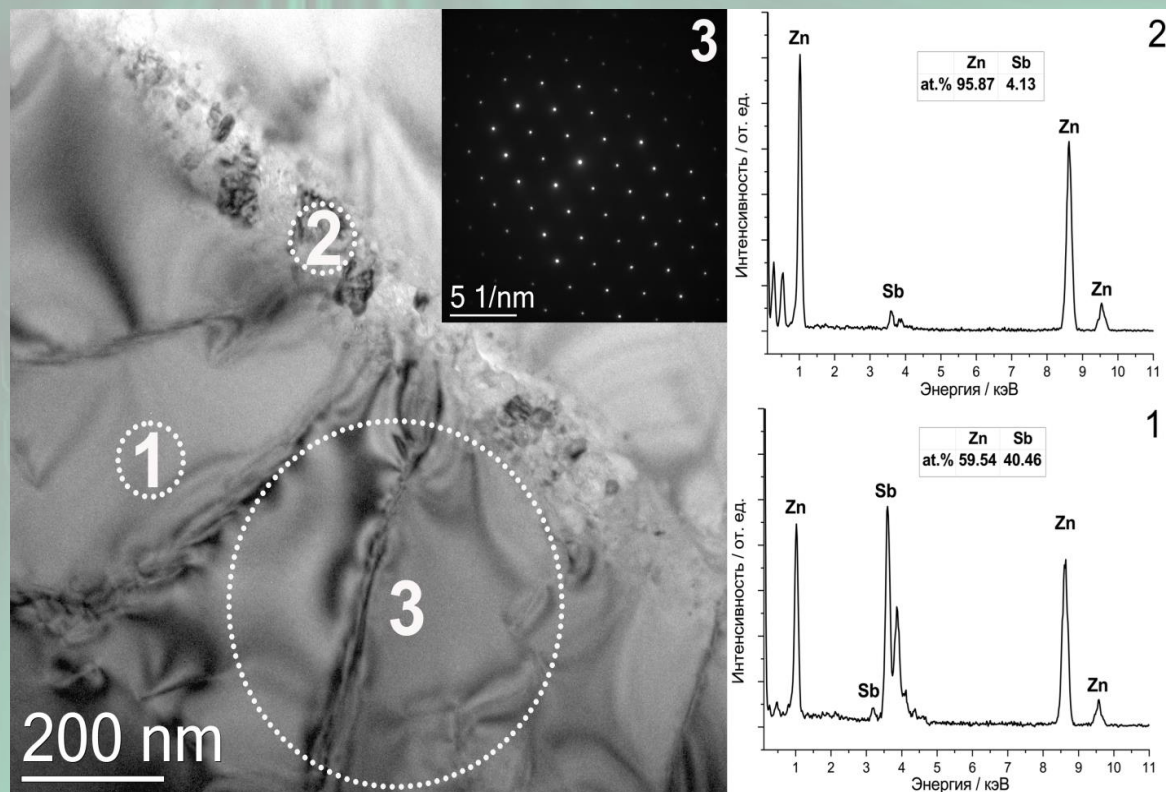


Просвечивающая электронная микроскопия



# Просвечивающая электронная микроскопия

Изображение границы зерен в образце  $Zn_{4.15}Sb_3$  и данные энергодисперсионного анализа





# Заключение

	Рентгеновская дифрактометрия	Микроскопия
Подготовка образцов, Необходимость вакуума	<ul style="list-style-type: none"><li>- вакуум не требуется</li><li>- размер образцов «любой» (зависит от гониометра)</li><li>- не требуется специальной пробоподготовки</li><li>- рекомендуется для обнаружения неизвестных фаз.</li></ul>	Анализ поверхности и методы электронной микроскопии требуют вакуума; Во многих случаях нужна пробоподготовка. Оптическая микроскопия – на воздухе.
Определение состава и примесей	Определение фазы, если ее больше 3-5 % Анализ интегральный, усреднен по большой площади	ЭДС - > 0.1 – 1 w % (локальный объем анализа) Нет прямых данных о фазовом составе
Параметр решетки	0,00001 нм	ПЭМ ~ 0,001 нм
Размер зерна	Получаем данные о среднем размере ОКР; есть ограничения в размерах ОКР, которые можно определить данной методикой	СЭМ и ПЭМ – локальные методы, усреднение информации по небольшой площади
Текстура	Получение информации с большой площади образца	Анализ картин дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD): анализ поверхности, анализ в пределах размеров зерен