

# ЛЕКЦИЯ 18. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

## *Общие положения*

Рентгеновская дифрактометрия:

- фазовый анализ;
- определение параметров решетки;
- анализ текстуры;
- определение размера областей когерентного рассеяния и величины микродеформаций.

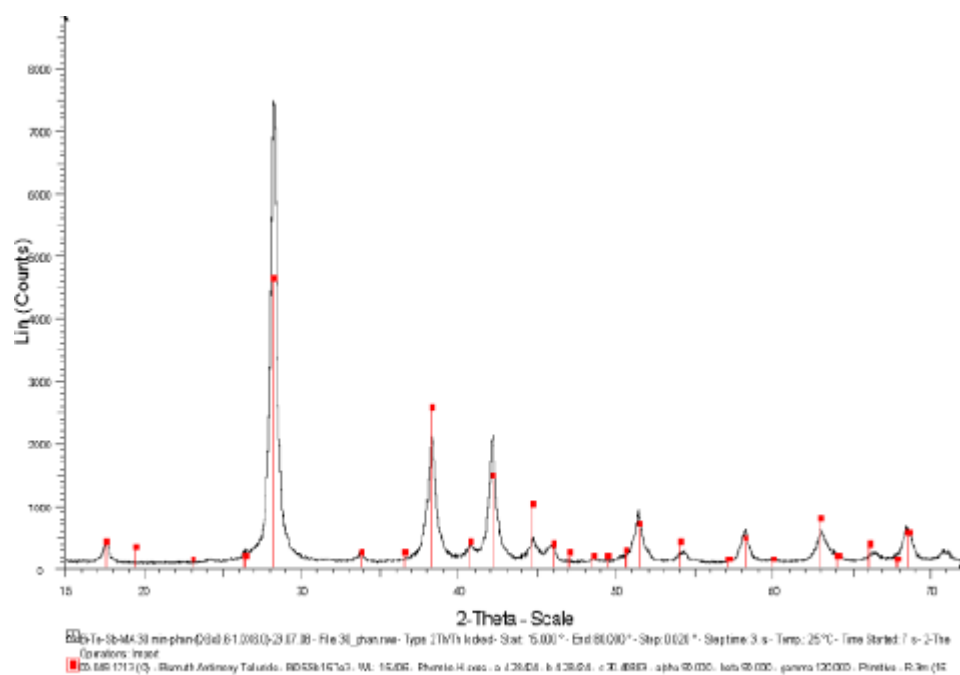
Растровая электронная микроскопия:

- определение размеров структурных элементов;
- исследование морфологии поверхности;
- определение элементного анализа с помощью приставки для энергодисперсионной спектрометрии.

Просвечивающая электронная микроскопия:

- определение размеров зерен;
- наблюдение дефектной структуры материала;
- исследование границ зерен;
- локальный фазовый *и элементный анализ*.

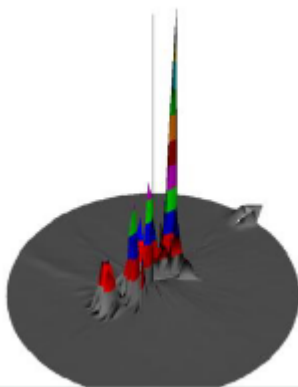
## *Рентгеновская дифрактометрия*



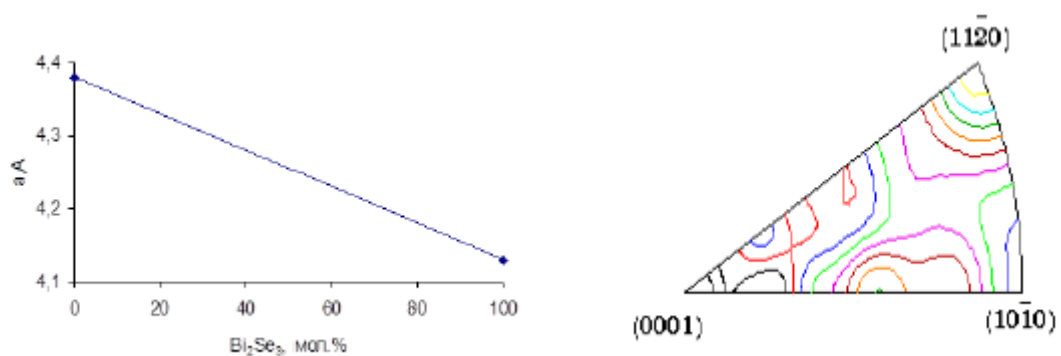
*Рисунок 1. Фазовый анализ. Определение состава твердого раствора по параметру решетки*



*Рисунок 2. Рентгеновский дифрактометр*



**Рисунок 3. Анализ текстуры. Прямые и обратные полюсные фигуры**



**Рисунок 4. Графики зависимости**

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

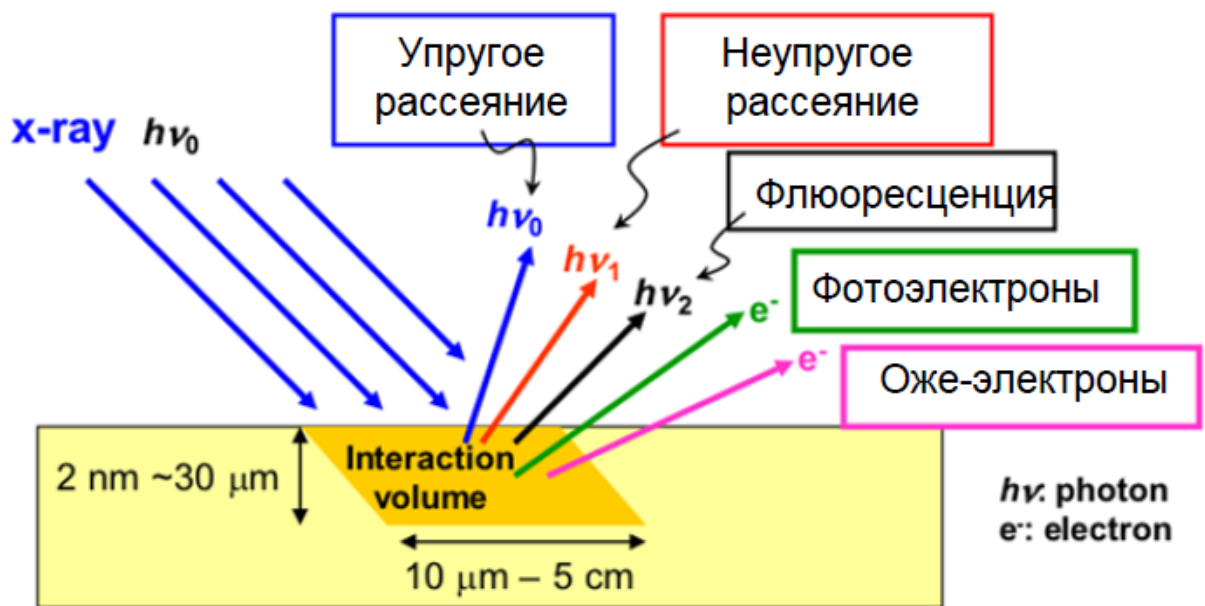


Рисунок 5. Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом

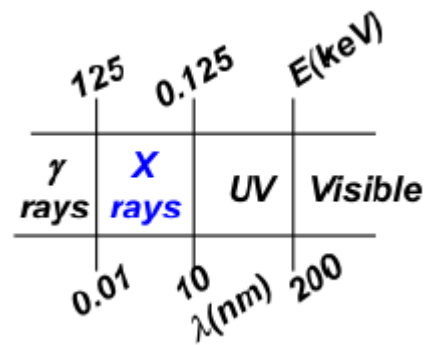
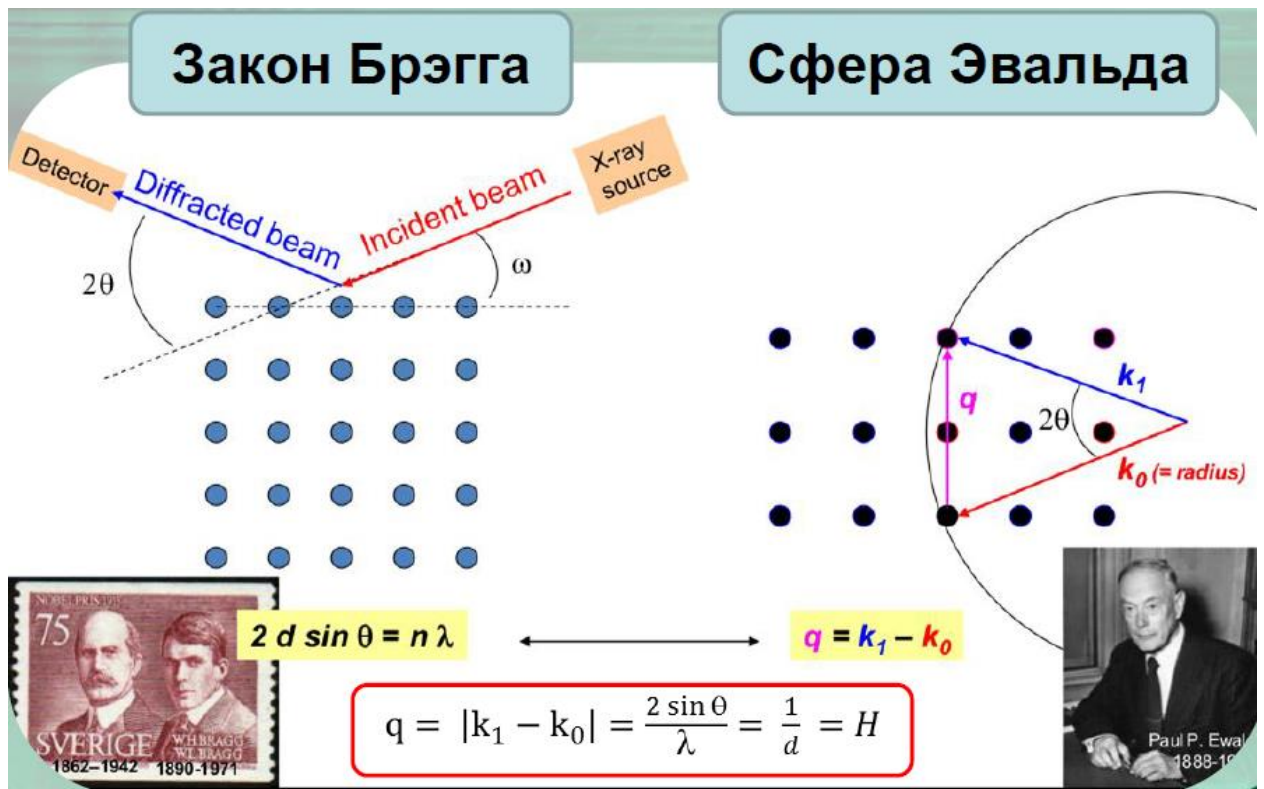


Рисунок 6. Виды излучения и соответствующие длины волн

В структурных исследованиях наиболее часто используют:

Cu K $\alpha$ :  $\lambda = 0.15418$  nm



*Рисунок 7. Закон Брэгга и построение Эвальда*

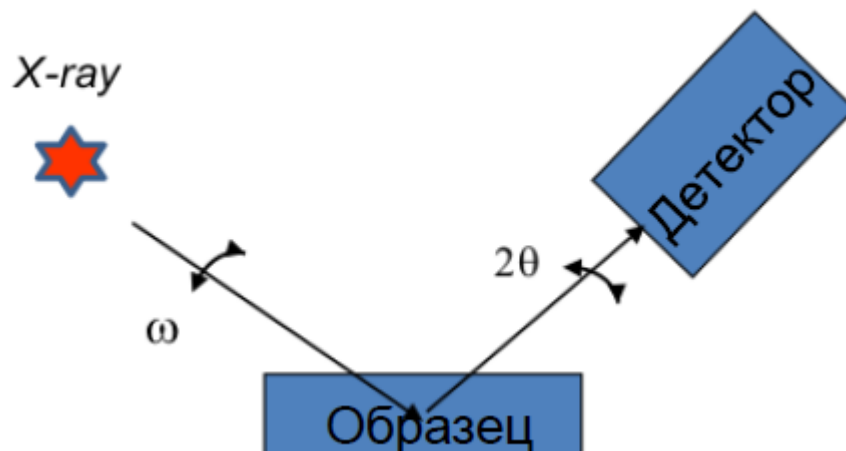
### *Дифрактограмма*

Положение пика: фаза, структура, параметр решетки.

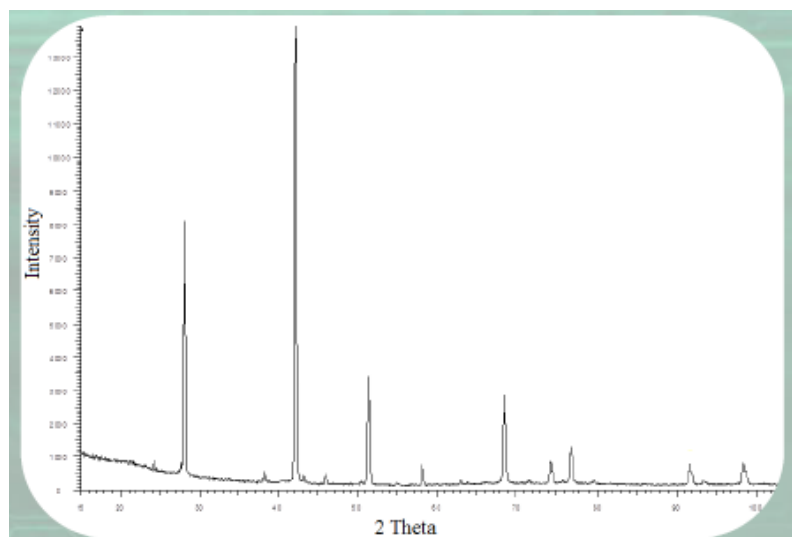
Ширина пика: ОКР, микродеформации, дефекты.

Интенсивность пика: ориентация кристаллитов.

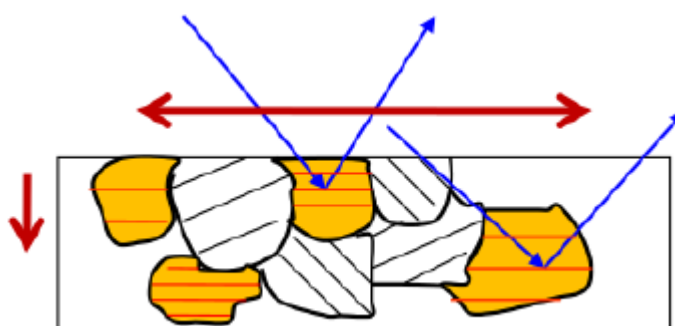
Фон: наличие аморфной фазы.



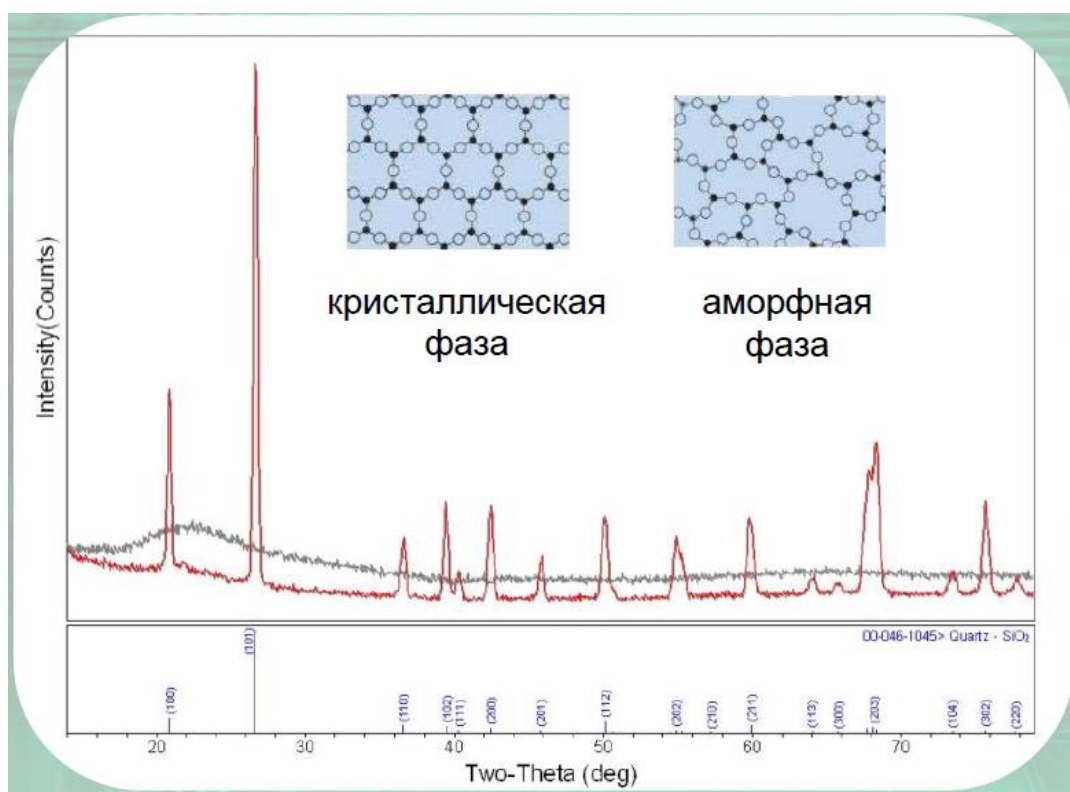
*Рисунок 8. Схема действия прибора*



**Рисунок 9. Пример дифрактограммы**



**Рисунок 10. Пример образца**



**Рисунок 11. Сравнение кристаллической или аморфной фаз**

## Фазовый анализ ТЭМ

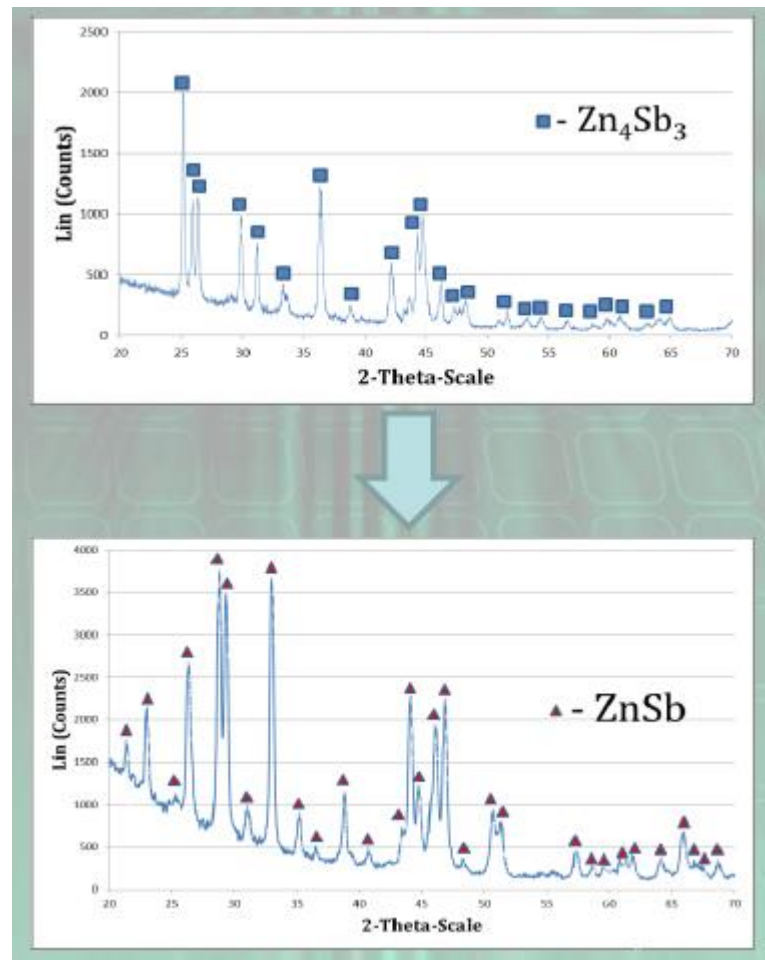
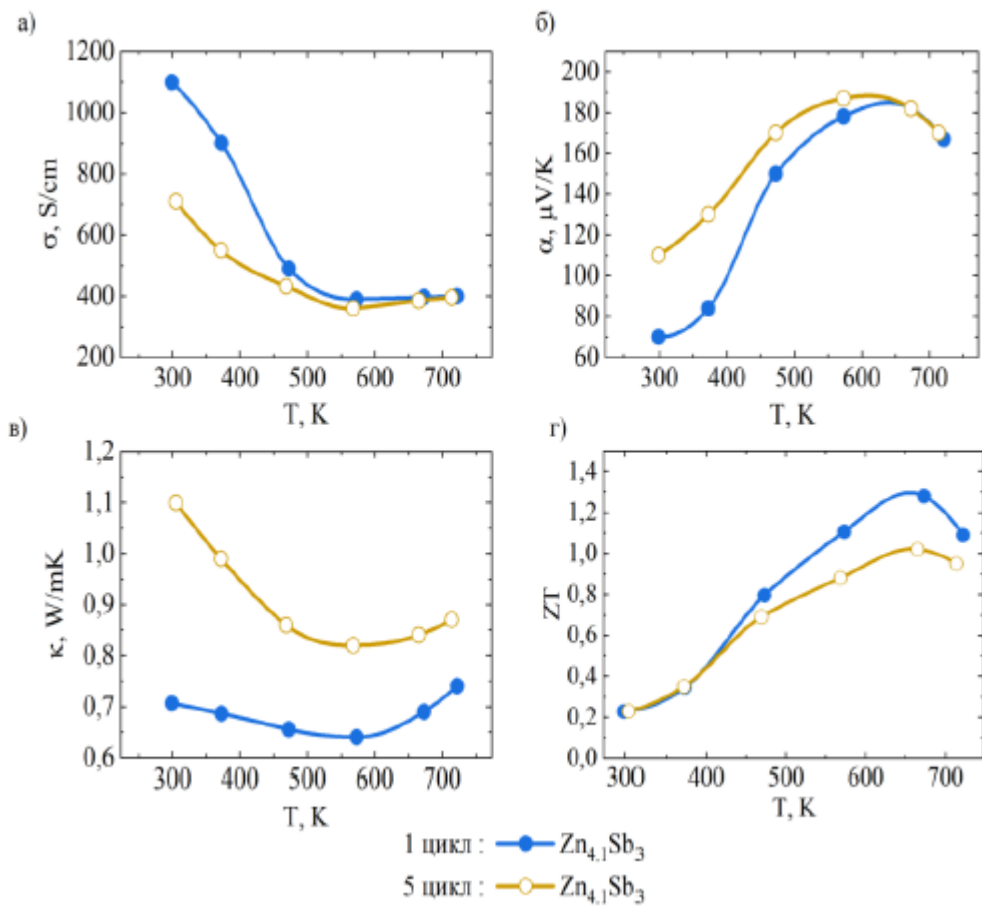
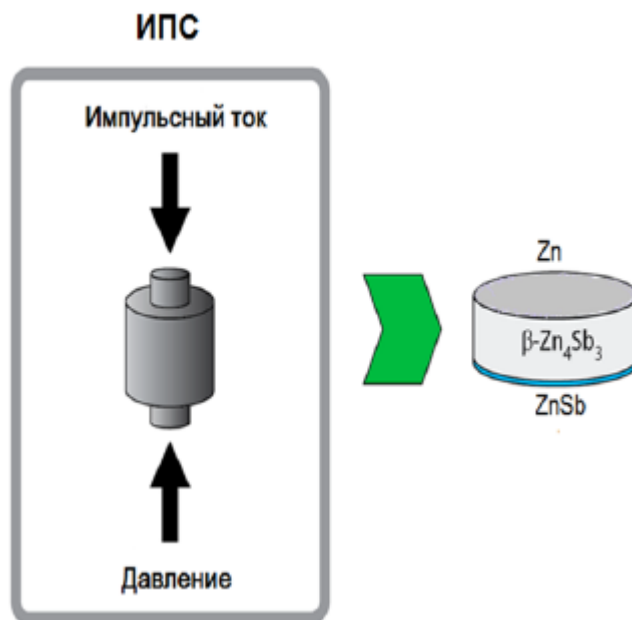


Рисунок 12. Изменение фазового состава

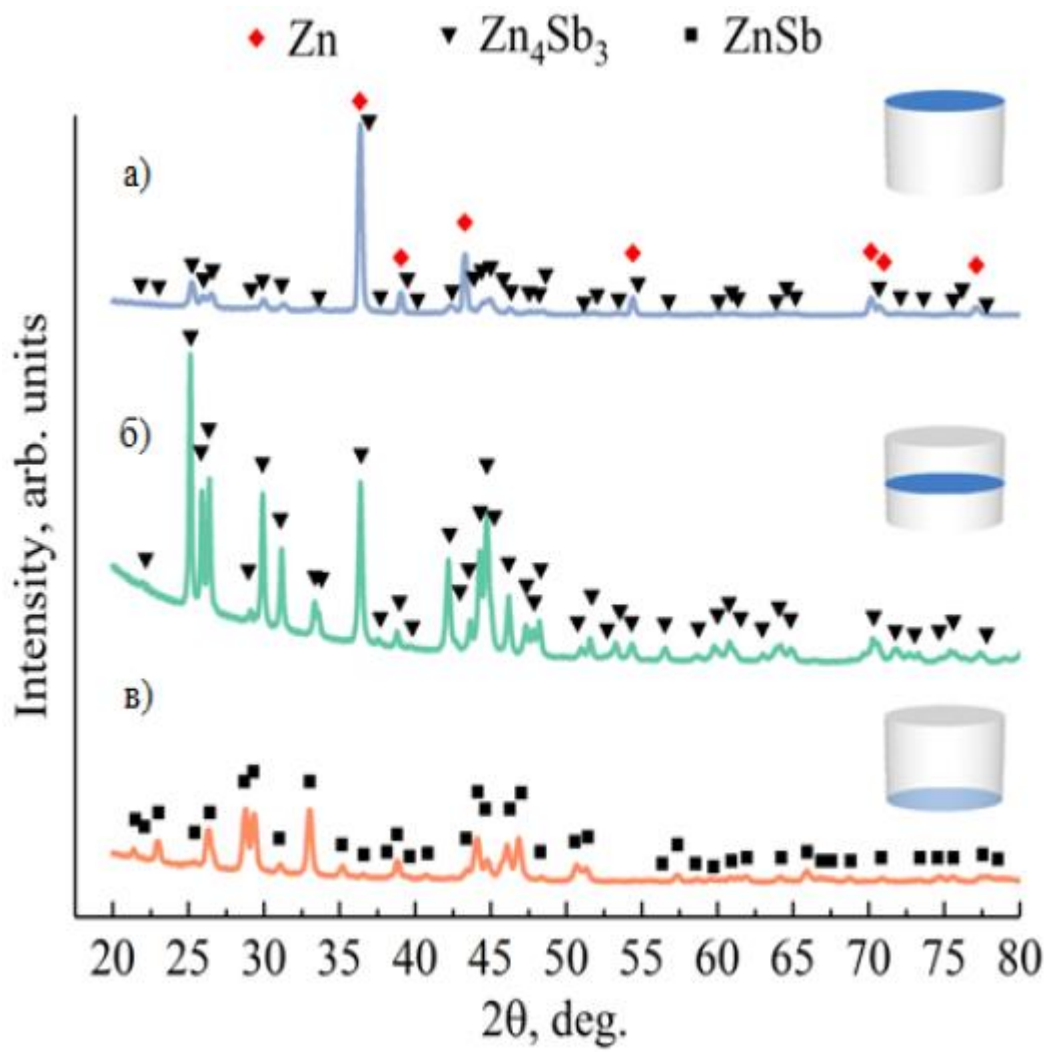


**Рисунок 13.** Изменение термоэлектрических свойств

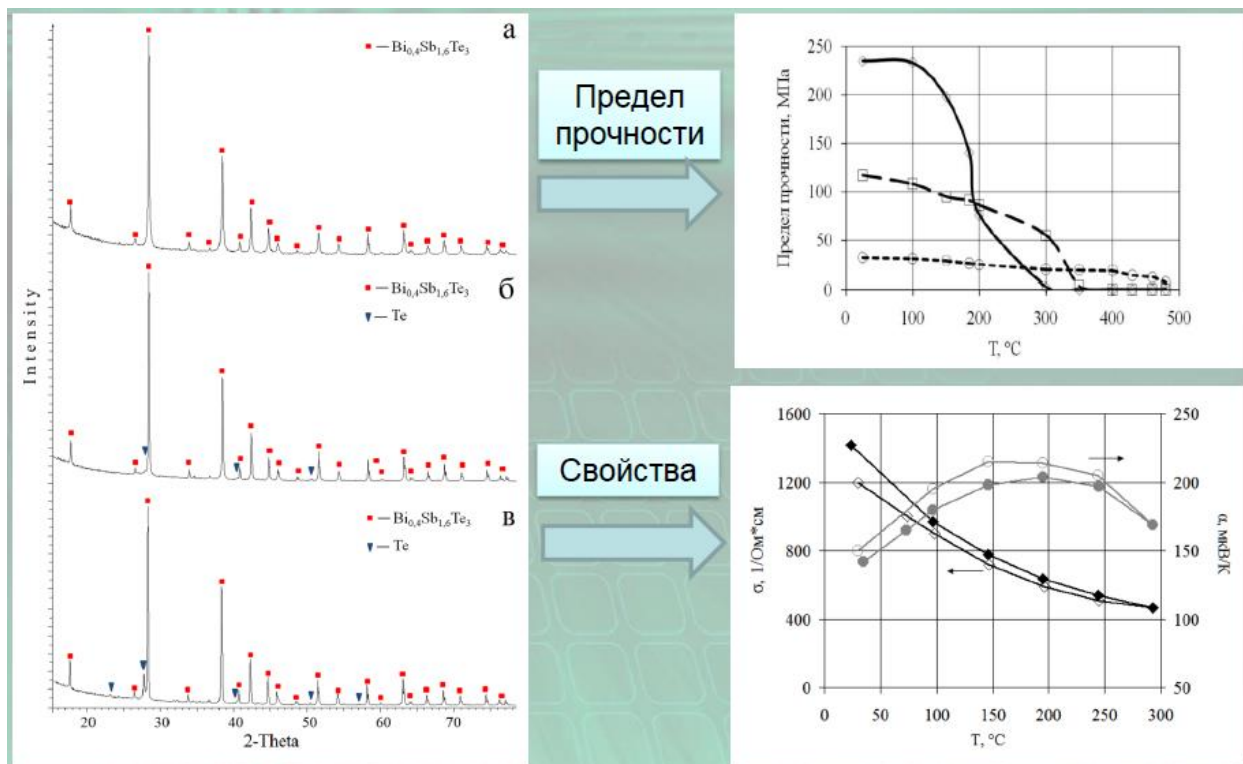


**Рисунок 14.** Исследование образца под давлением





*Рисунок 15. Контроль фазового состава после получения материала*



**Рисунок 16. Фазовый состав низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы**

**Определение состава твердого раствора по параметру решетки**

Периоды решетки а чистых компонентов:

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

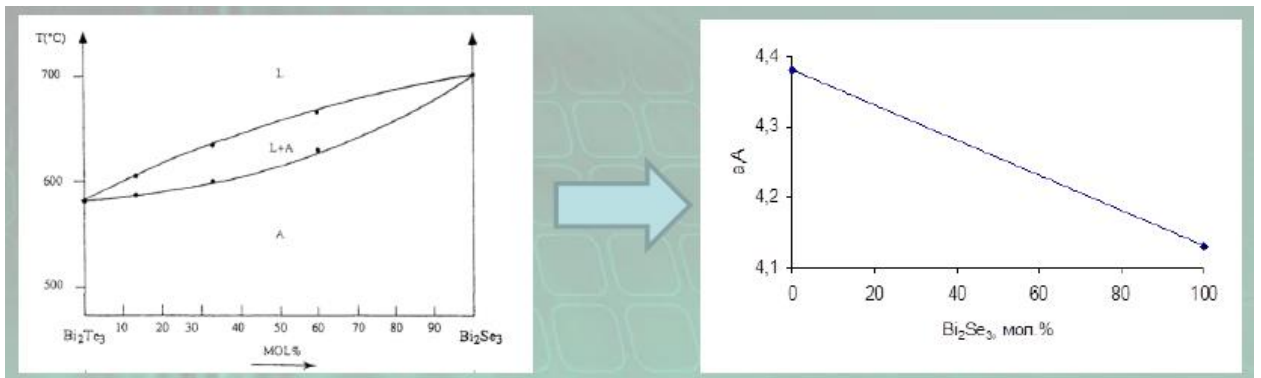
$$a(\text{Sb}_2\text{Te}_3) = (0,4264 \pm 5 \cdot 10^{-5}) \text{ нм}$$

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

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

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

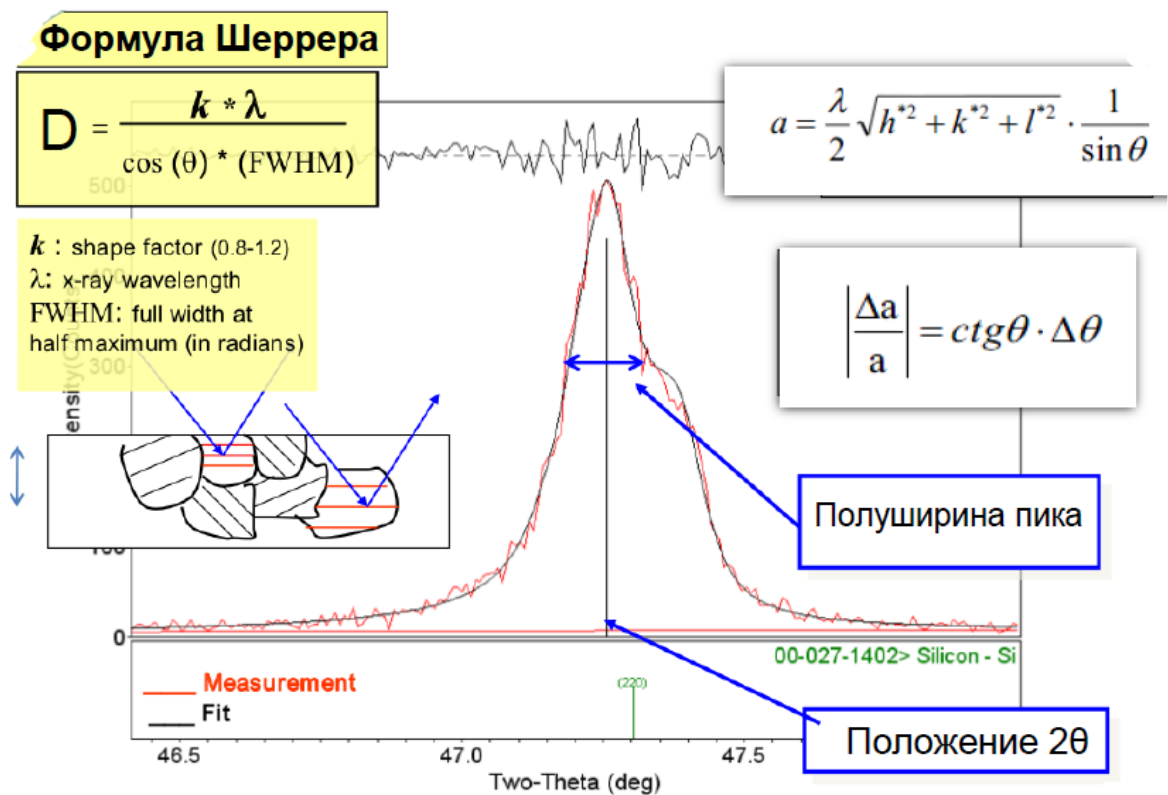
$$a(\text{Bi}_2\text{Te}_{3-y}\text{Se}_y) = 0,43835 (1 - 0,25y)$$



**Рисунок 17. Графики зависимости**

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**



**Рисунок 18. Определение параметра решетки**

## Полнопрофильный анализ

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).

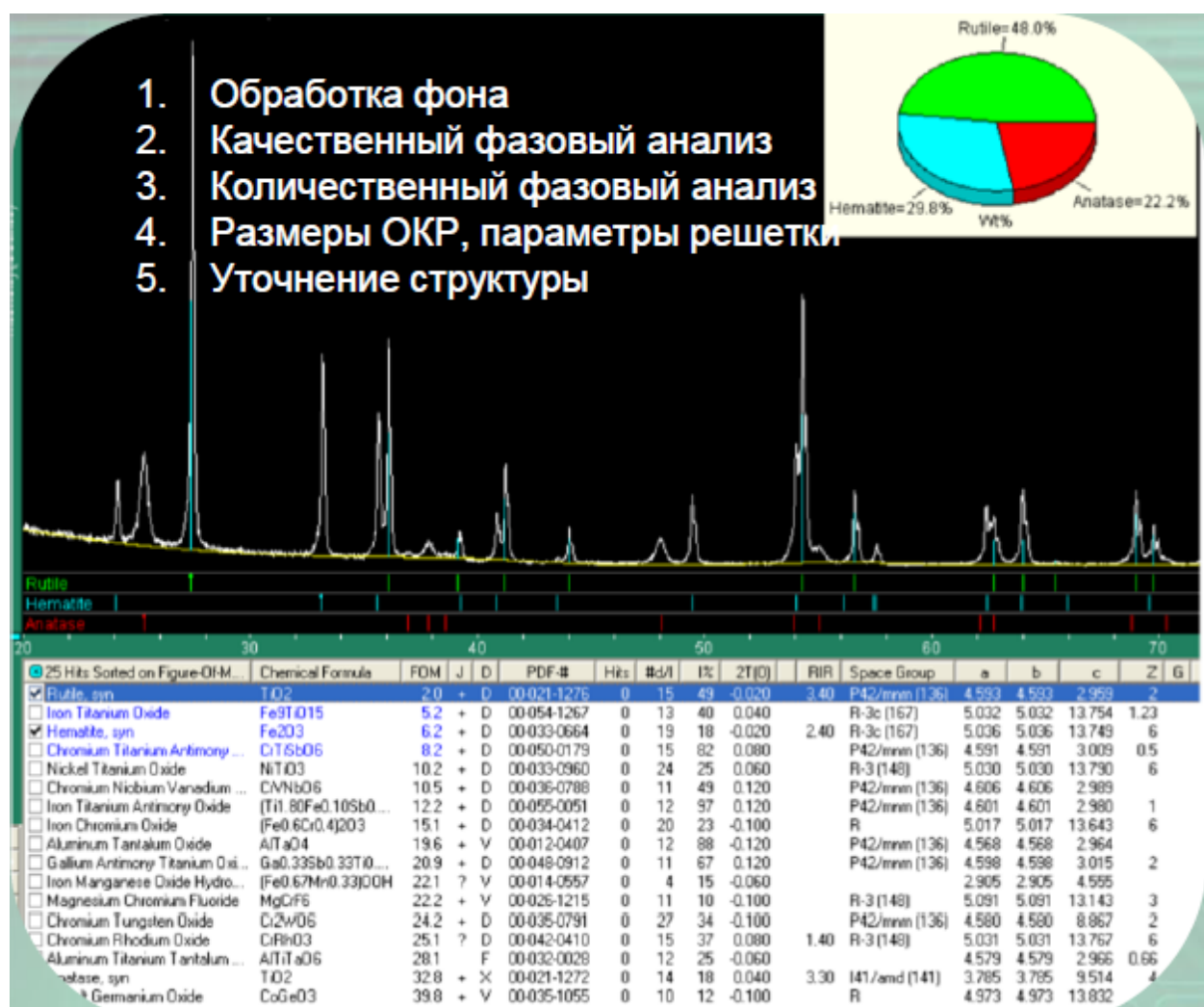


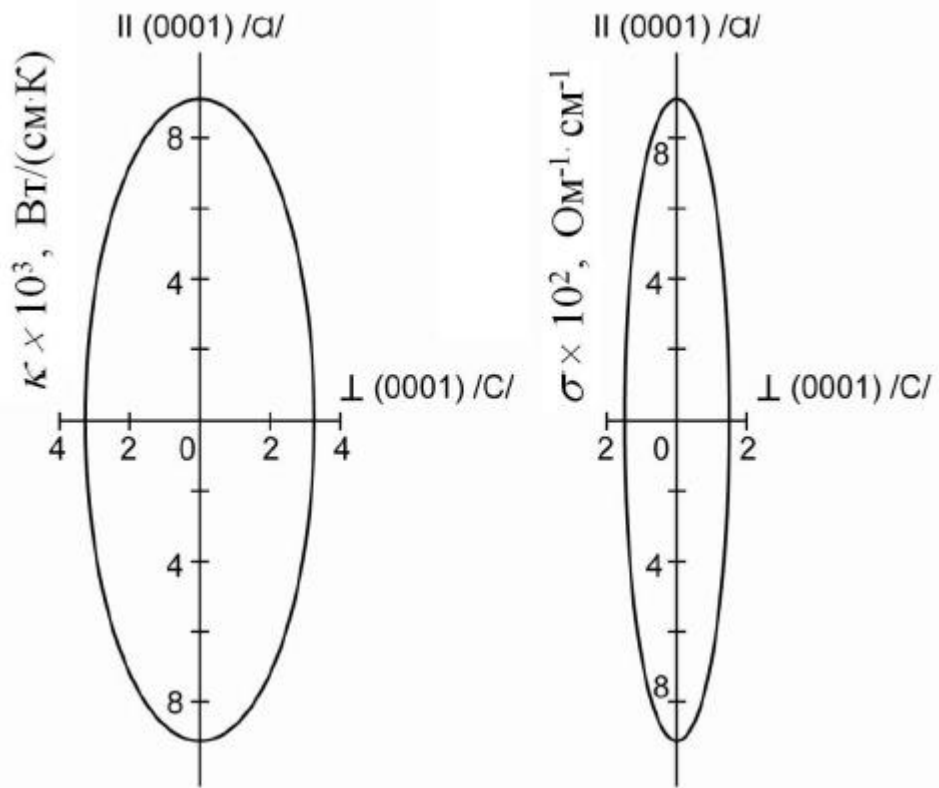
Рисунок 19. План уточнения структуры

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

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

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

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



*Рисунок 20. Анизотропия*

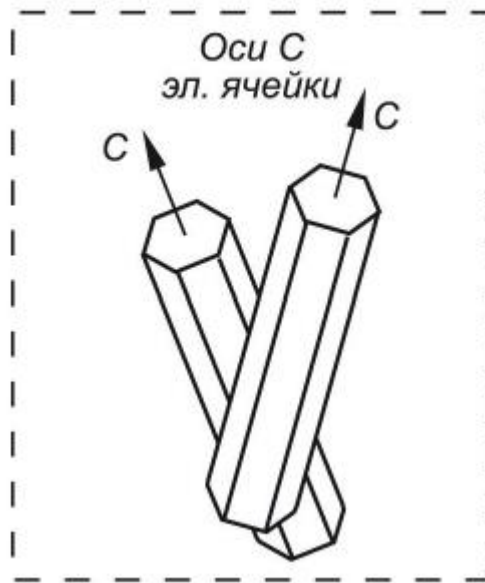


Рисунок 21. Направление кристалла

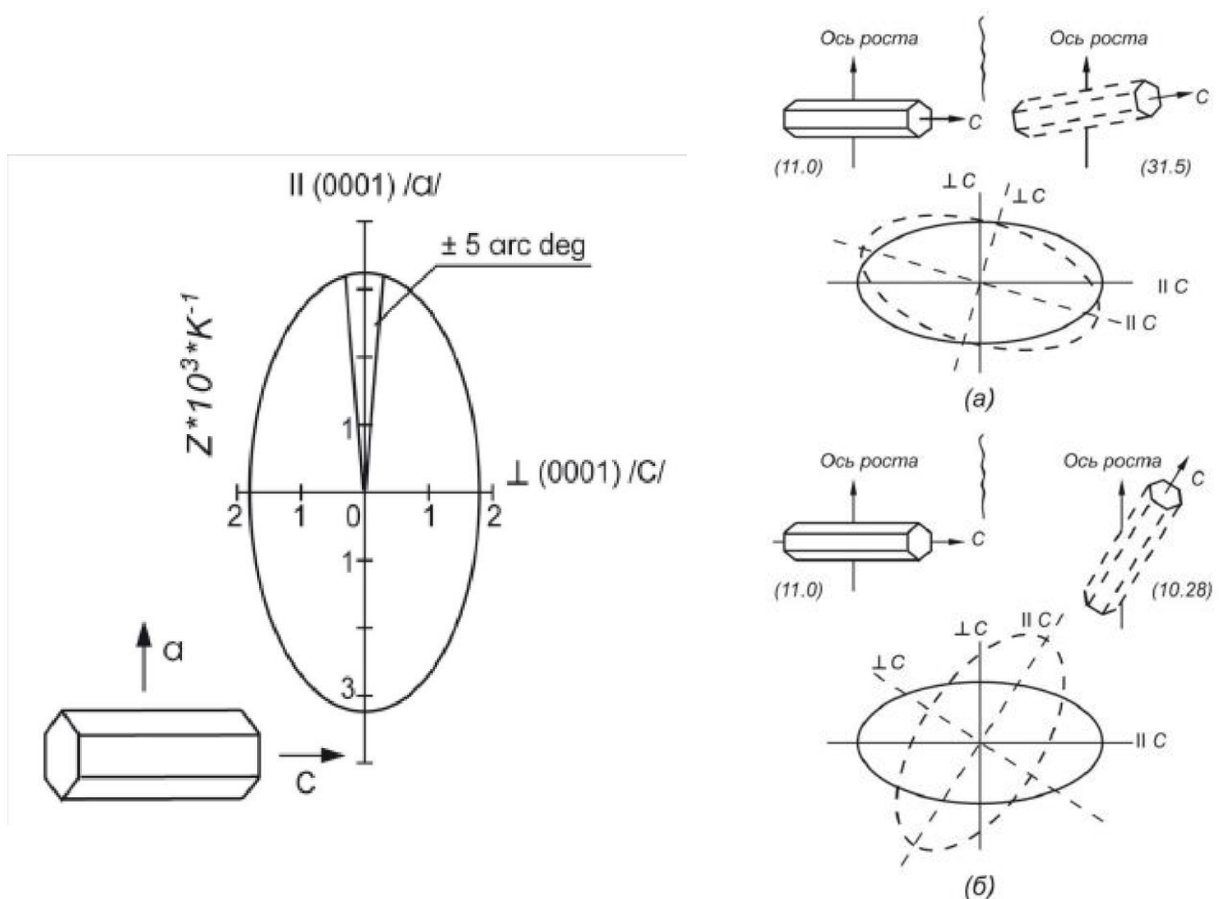
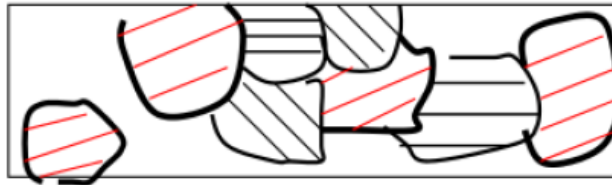


Рисунок 22. Указательные поверхности электрофизических параметров (эллипсоиды вращения) для твердого раствора  $Bi_2(Te,Se)_3$

Текстура – преимущественная ориентировка кристаллитов.

Преимущественная  
ориентация кристаллитов



*Рисунок 23. Определение преимущественной ориентации кристаллов*

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.

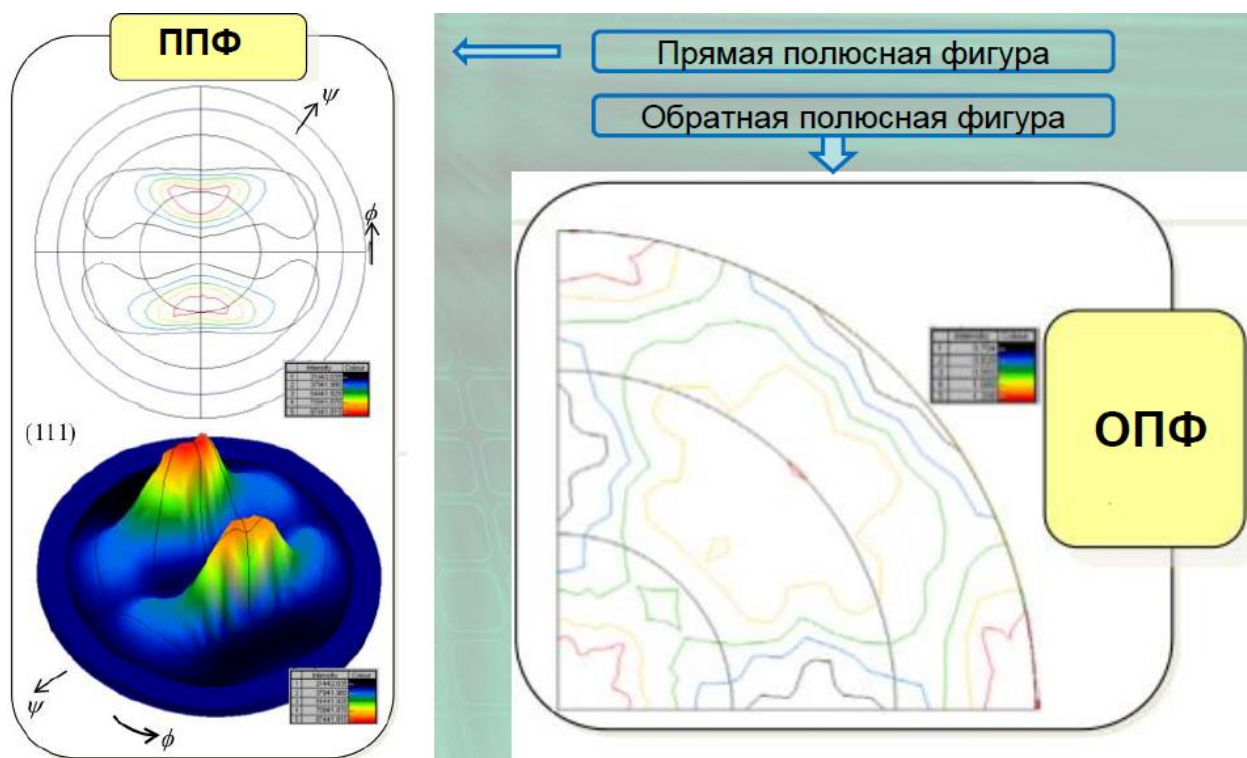


Рисунок 24. Прямая и обратная полюсные фигуры

Схема съемки и построение ППФ

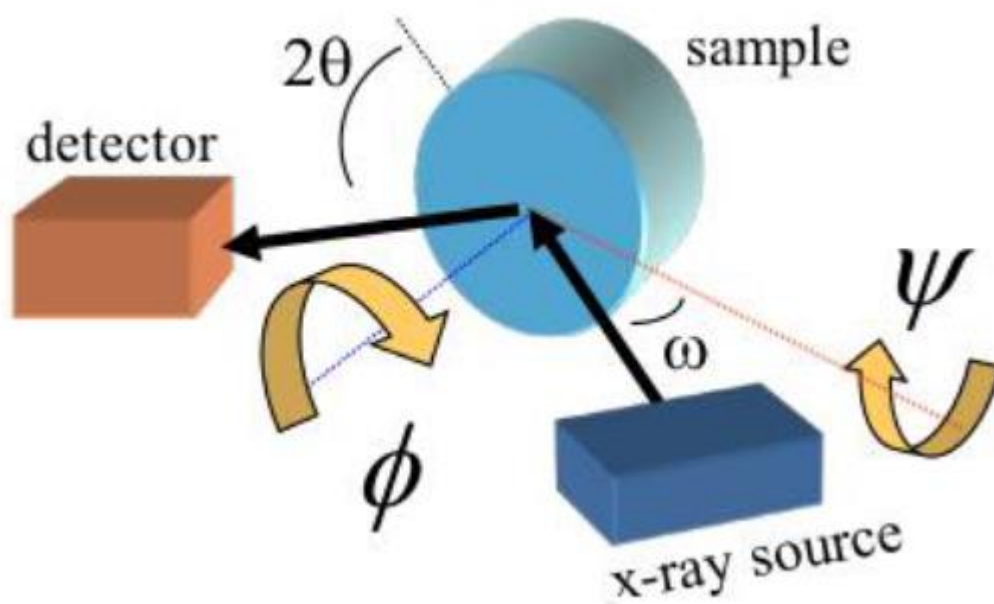


Рисунок 25. Схема съемки и построения ППФ



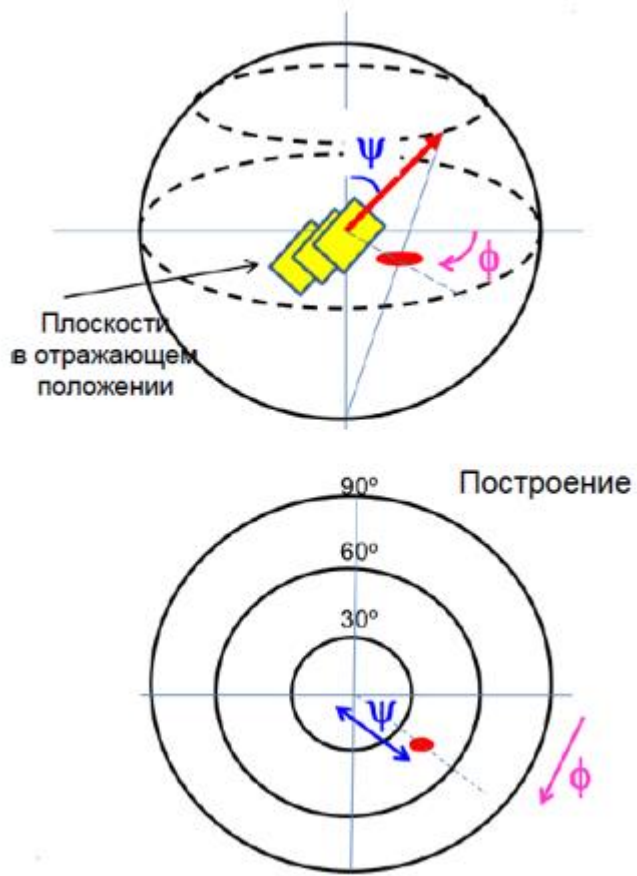


Рисунок 26. Сетка Болдырева

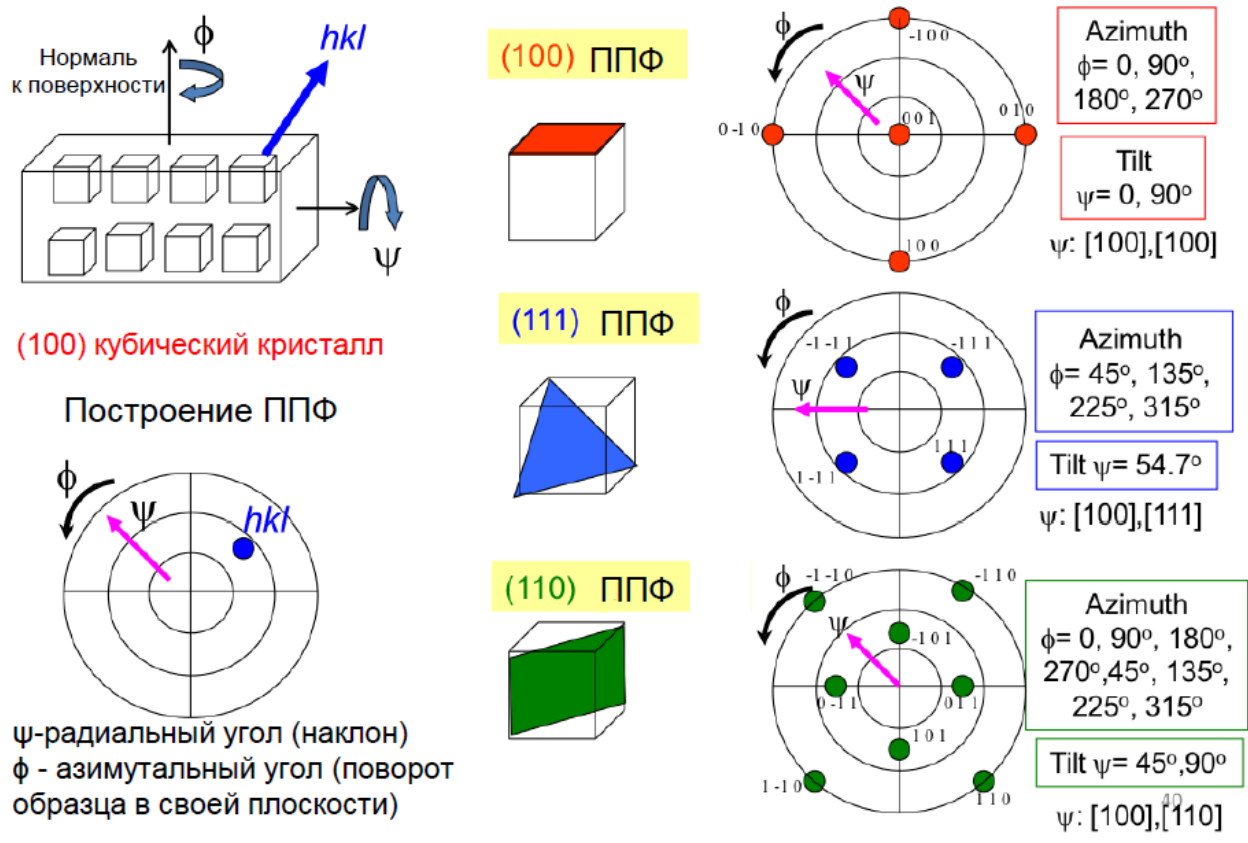


Рисунок 27. Текстура прокатки

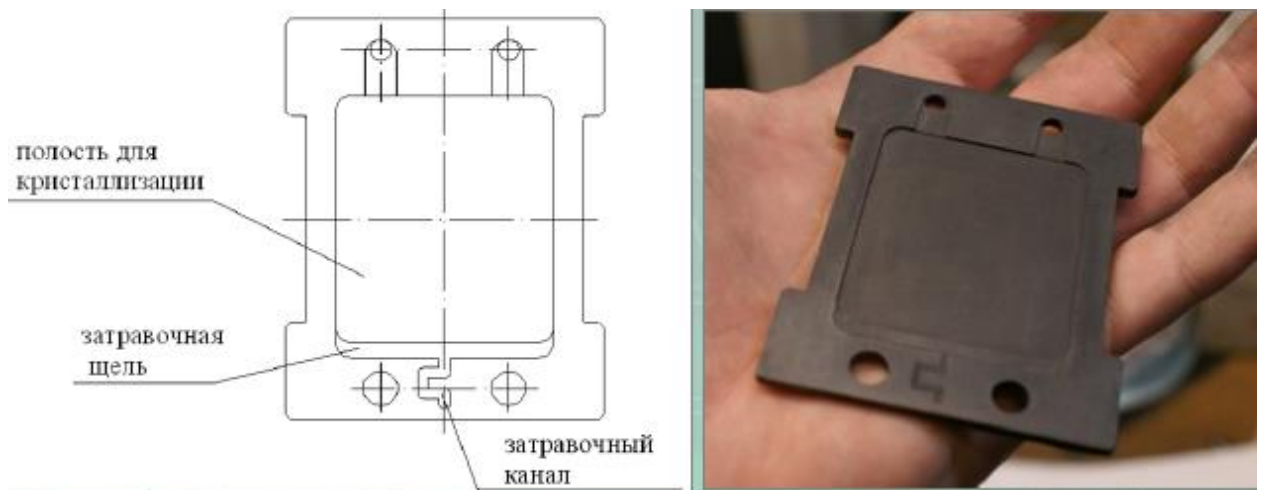
## *Кристаллизация из расплава*

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.



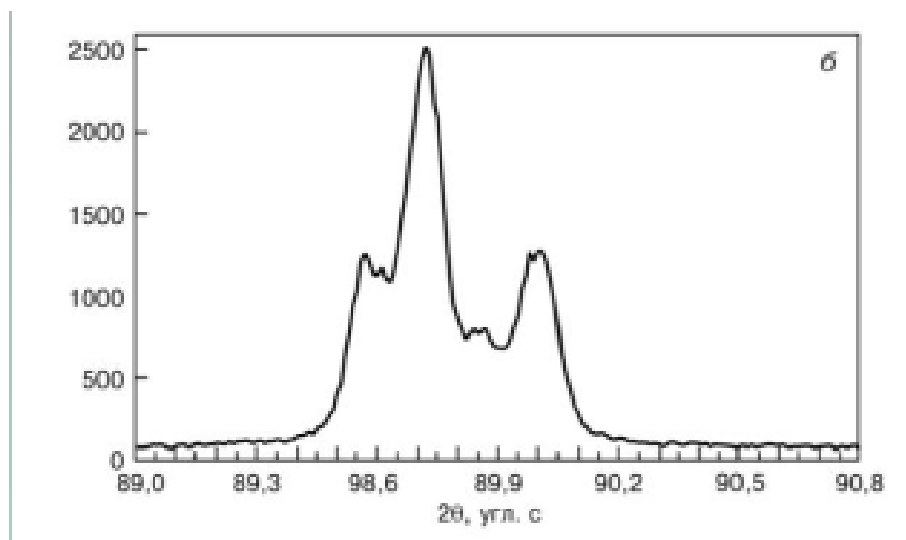
*Рисунок 28. Внешний вид формообразователя*



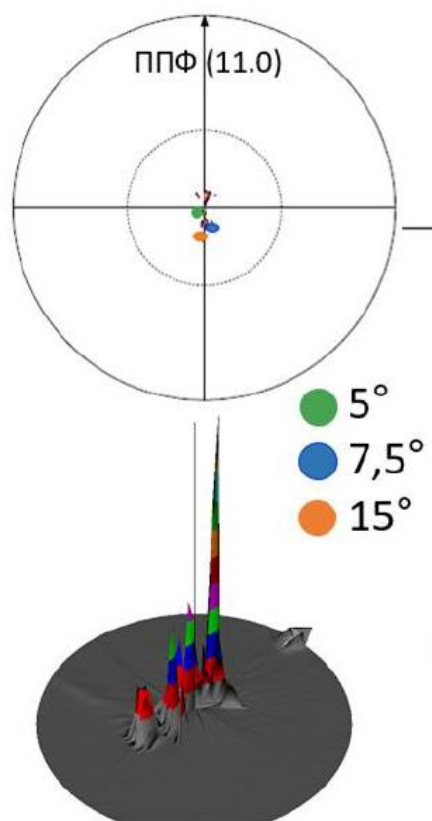
*Рисунок 29. Формообразующая полость*



*Рисунок 30. Виды кристаллизации*



*Рисунок 31. Результаты съемки образца*



**Рисунок 32. Оценка неоднородности состава**

**Оценка формы фронта кристаллизации по анализу текстуры**



**Рисунок 33. Оценка формы фронта кристаллизации**

## Плоский фронт кристаллизации

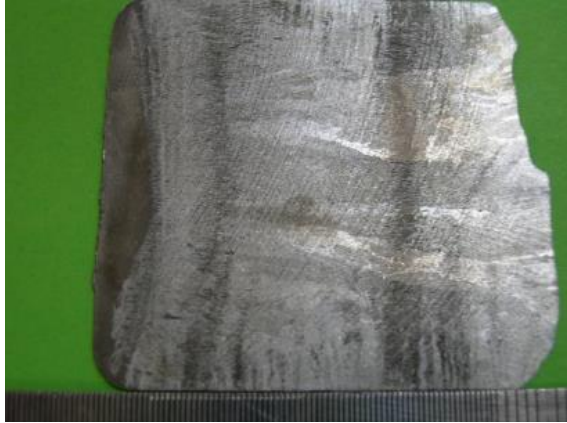


Рисунок 34. Плоский фронт кристаллизации

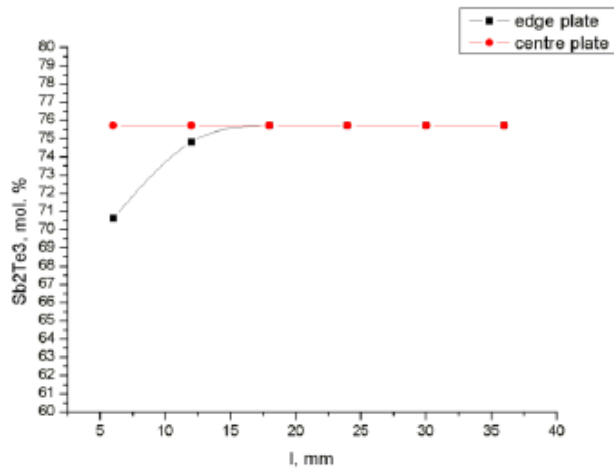


Рисунок 35. Изменение состава по длине пластины

Изменение состава по длине пластины. Плоскости спайности ориентируются параллельно оси роста.

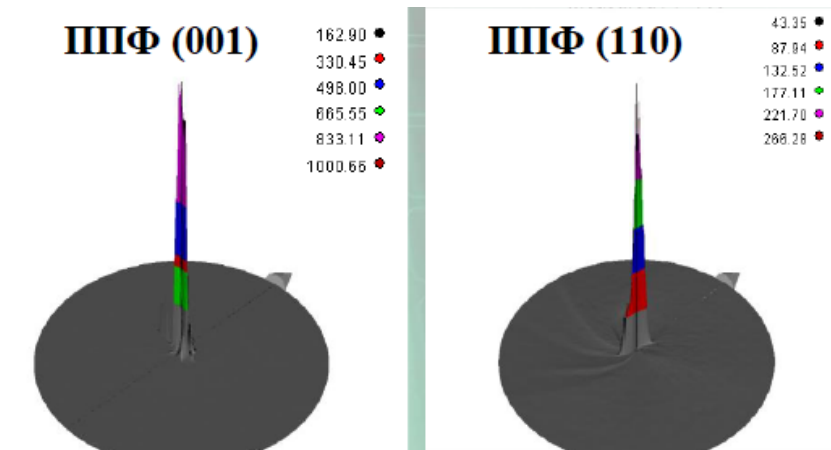


Рисунок 36. ППФ

## Экструзия

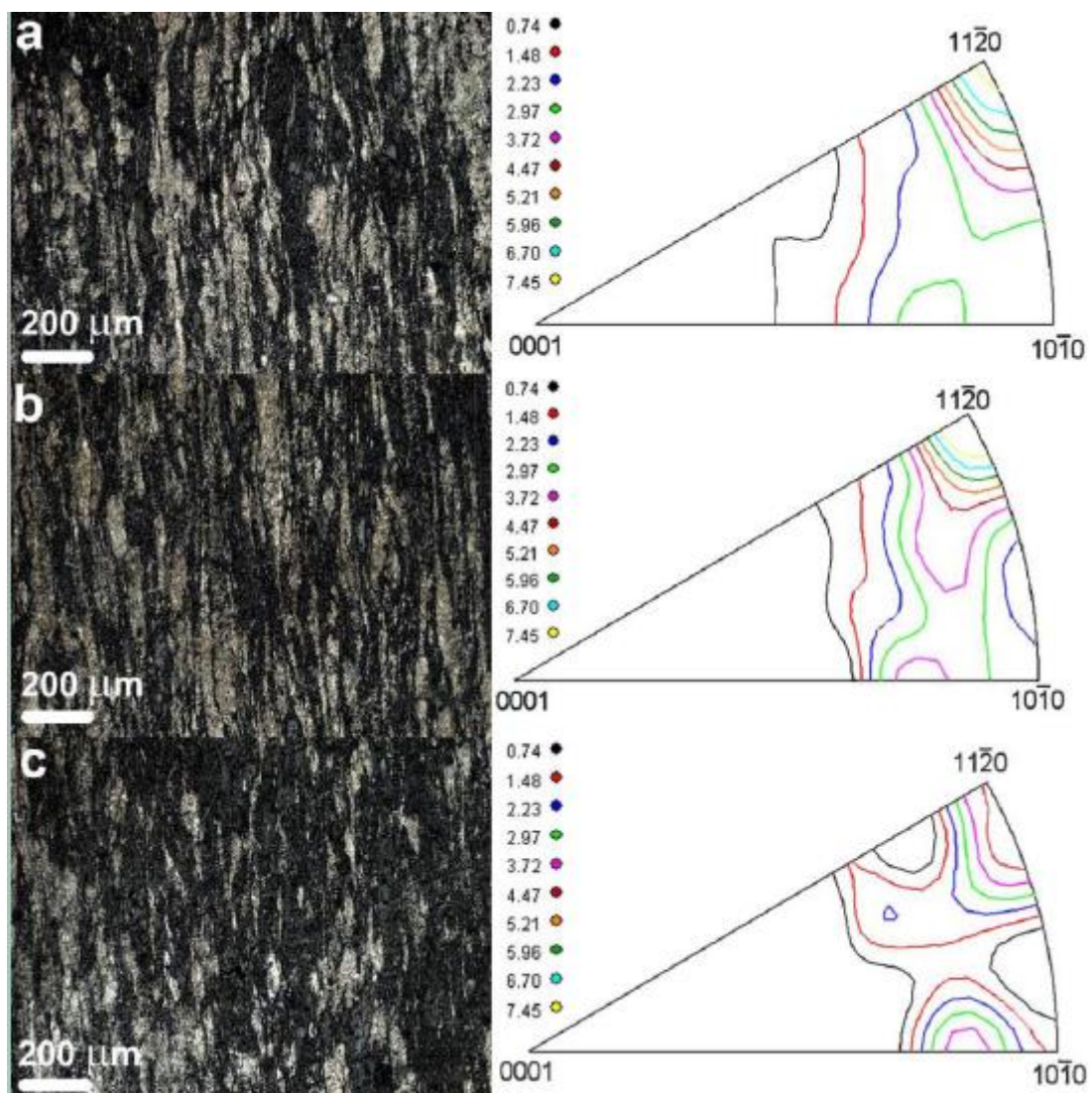


Рисунок 37. Обратные полюсные фигуры

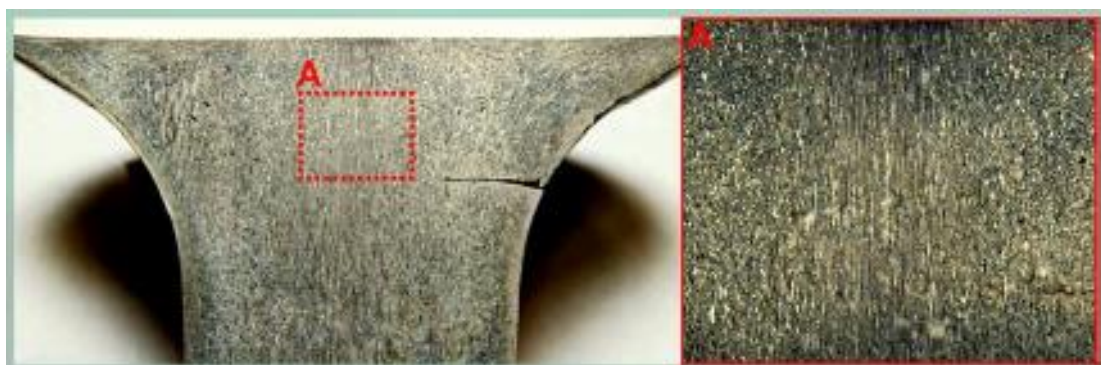
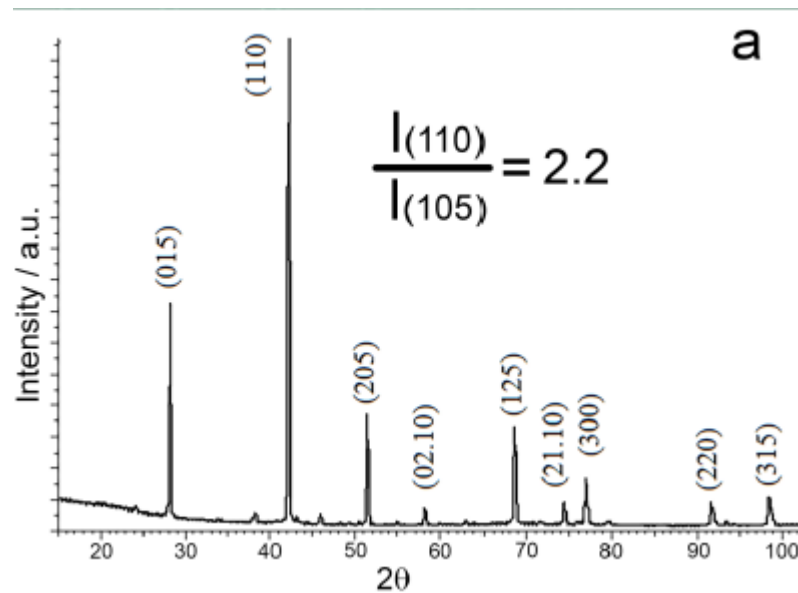
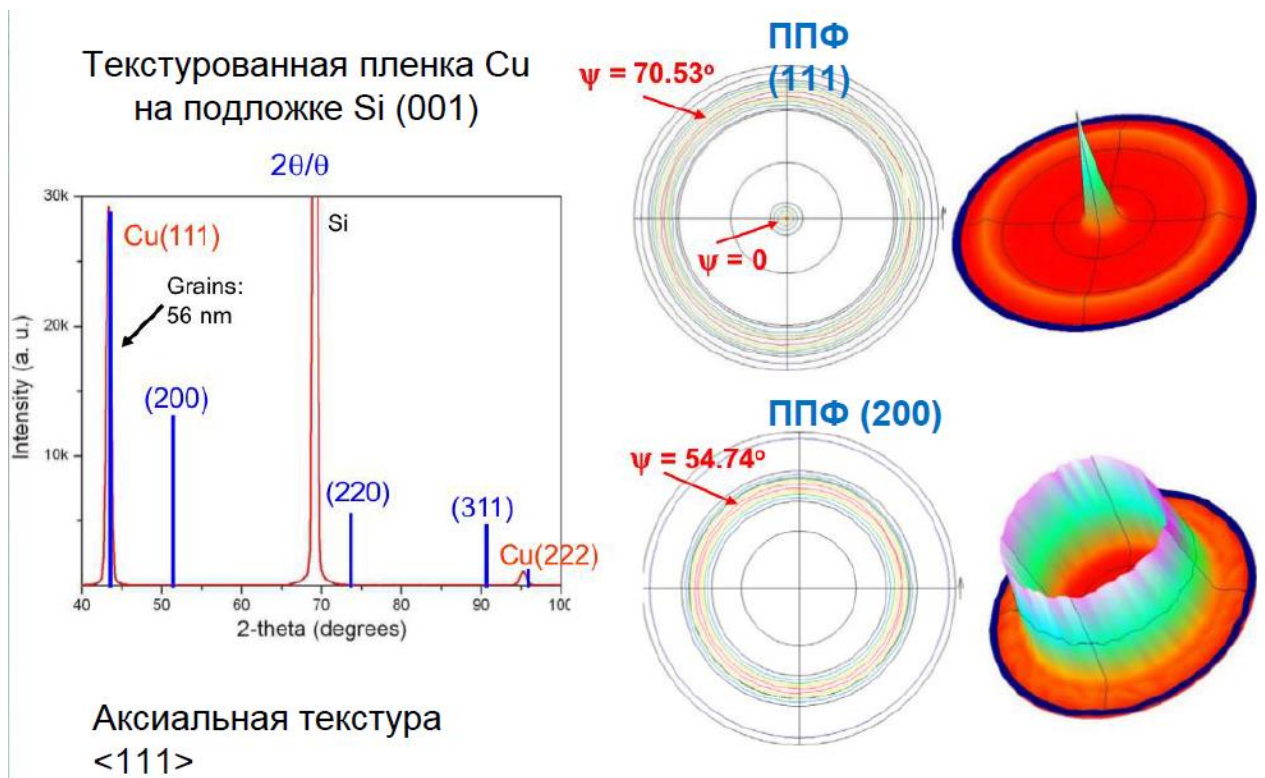


Рисунок 38. Металлография



*Рисунок 39. Дифрактограмма от образца, вырезанного перпендикулярно оси экструзии*



*Рисунок 40. Аксиальная текстура*

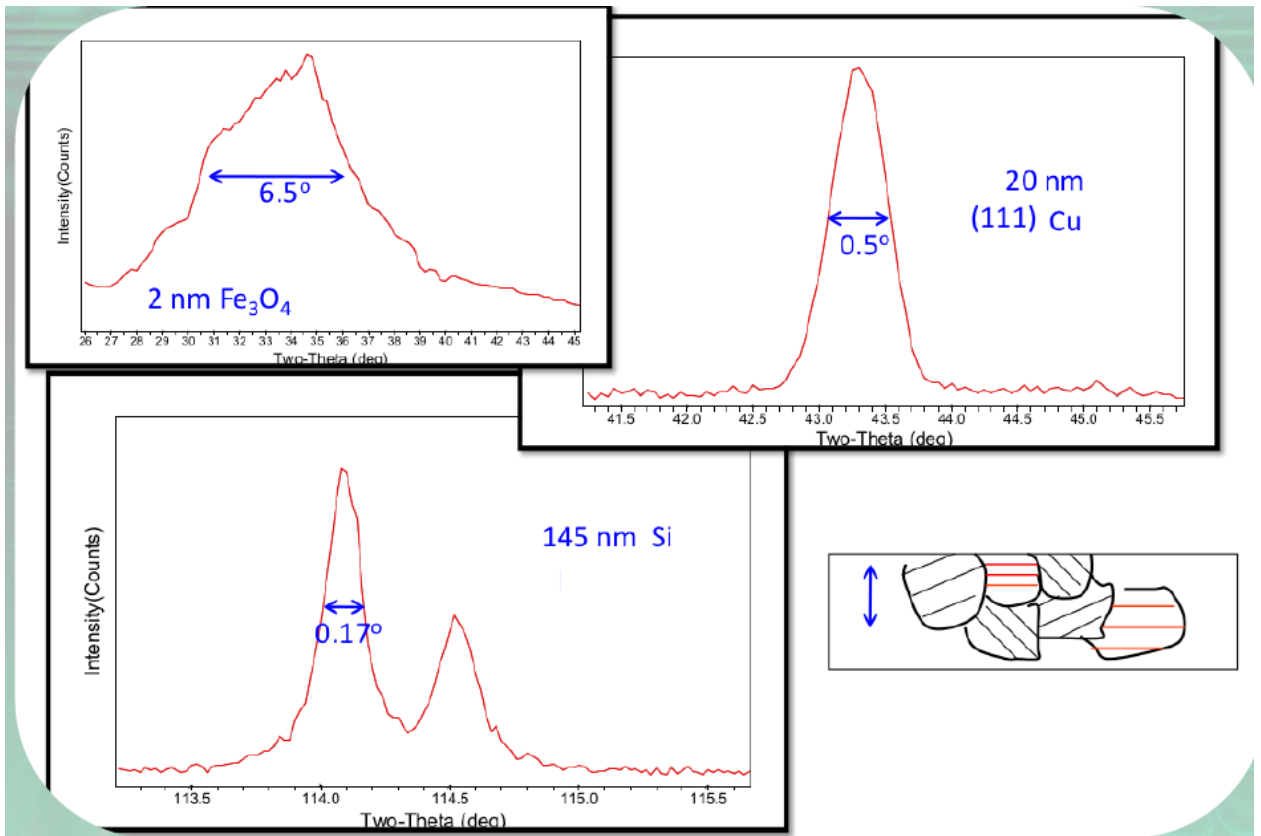


Рисунок 41. Определение размеров ОКР

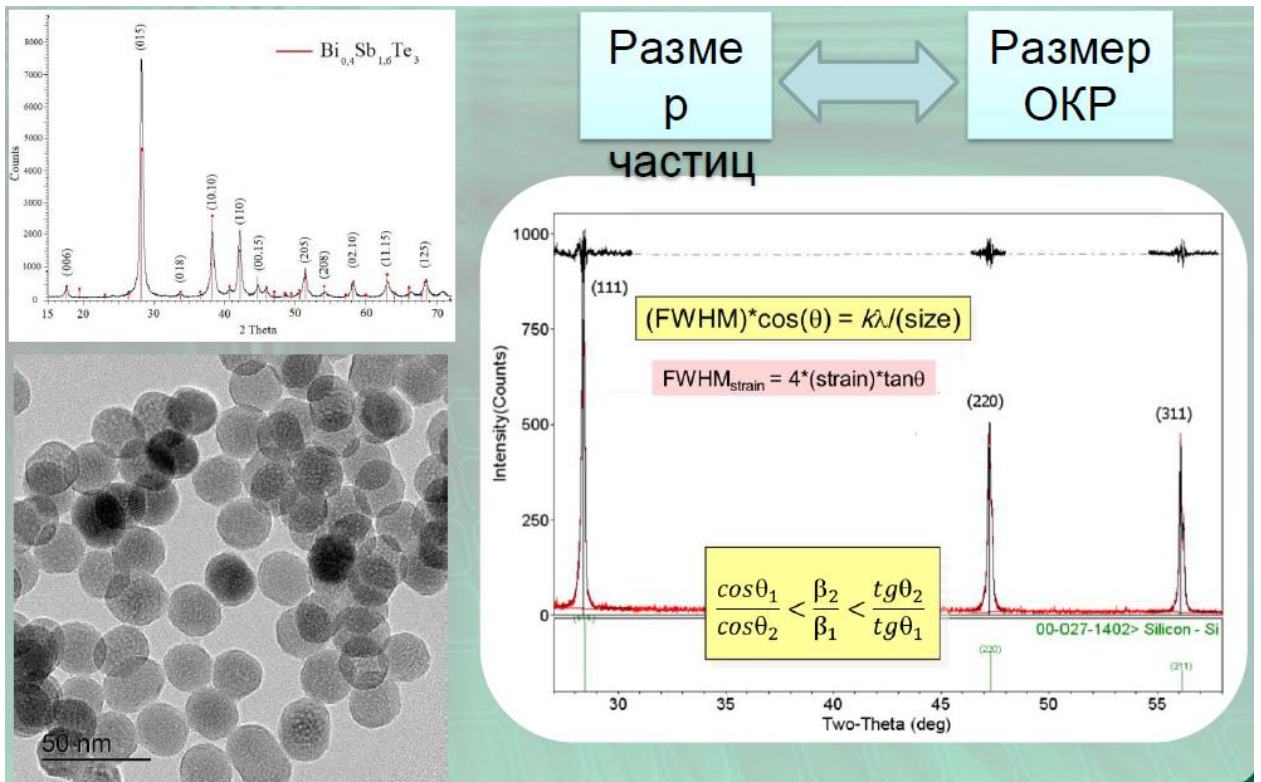
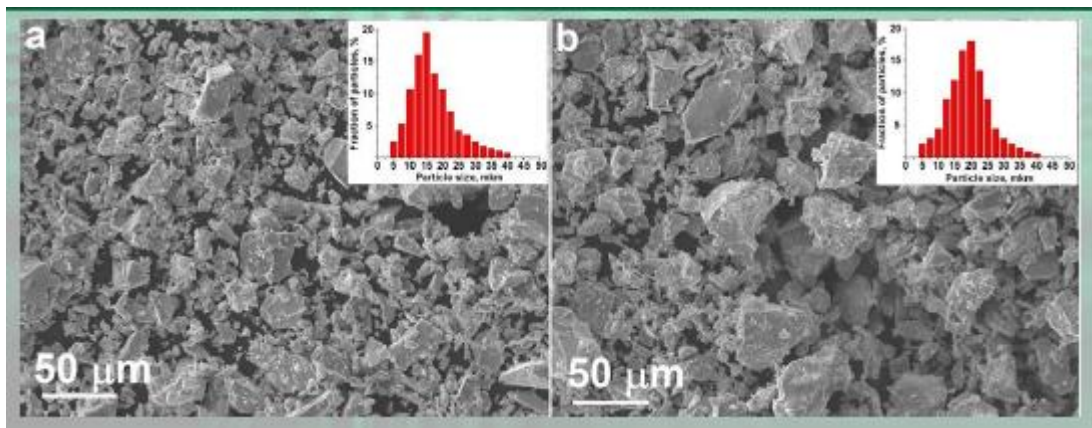


Рисунок 42. Определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР)



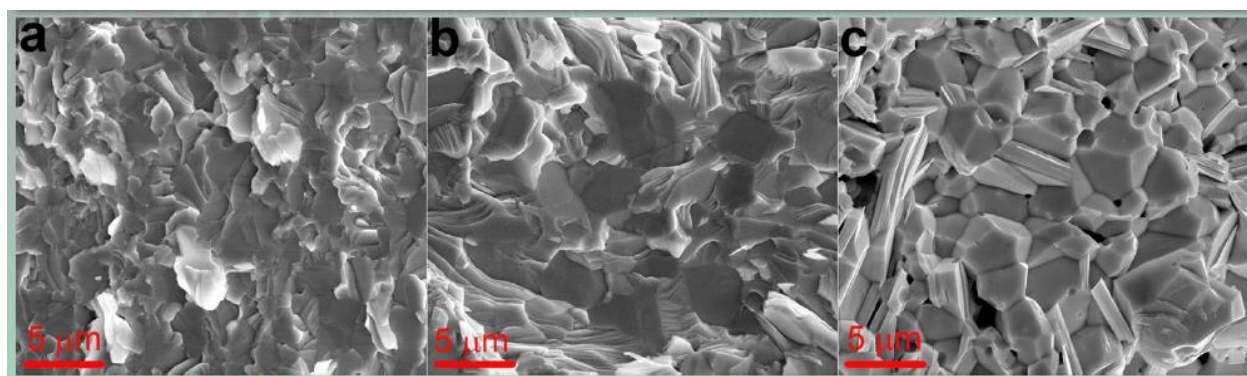
## Сканирующая электронная микроскопия

$\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}$



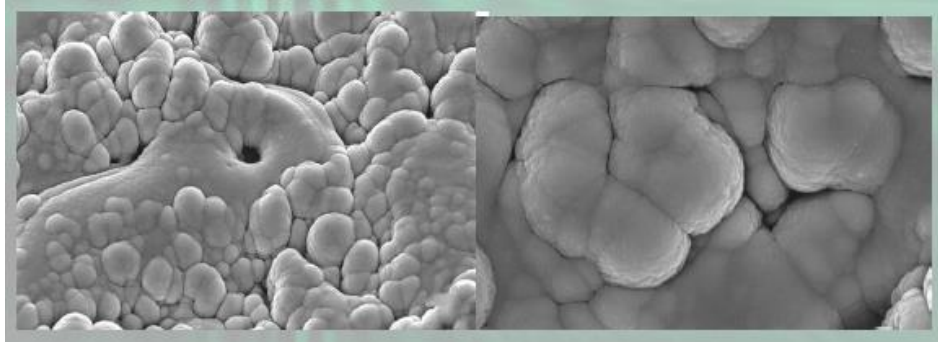
*Рисунок 43. Изображение частиц порошка и распределение частиц по размерам*

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.

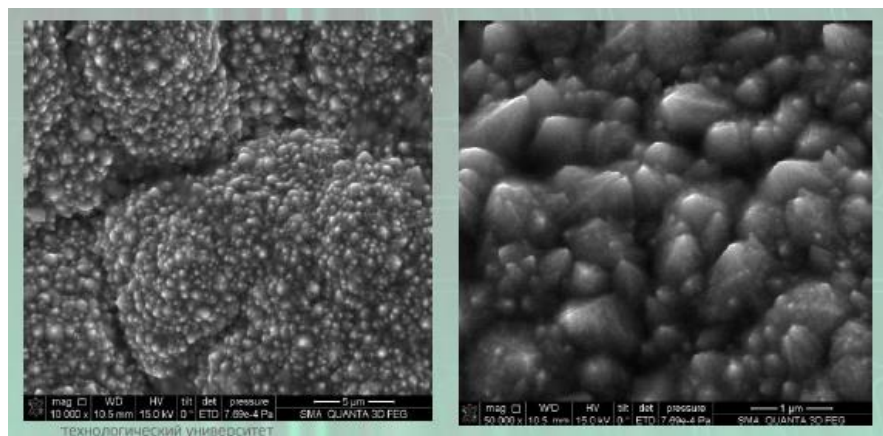


*Рисунок 44. Рельеф поверхности скола*

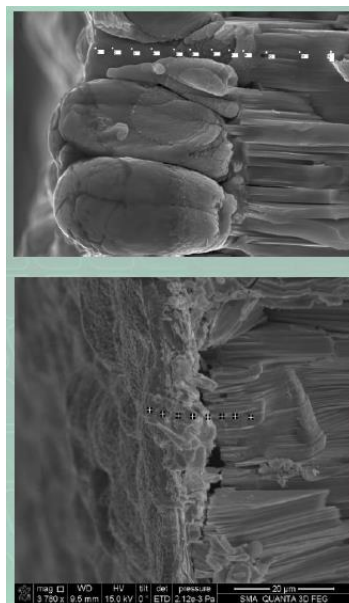
## *Обработка поверхности и металлизация*



*Рисунок 45. Магнетронное распыление*

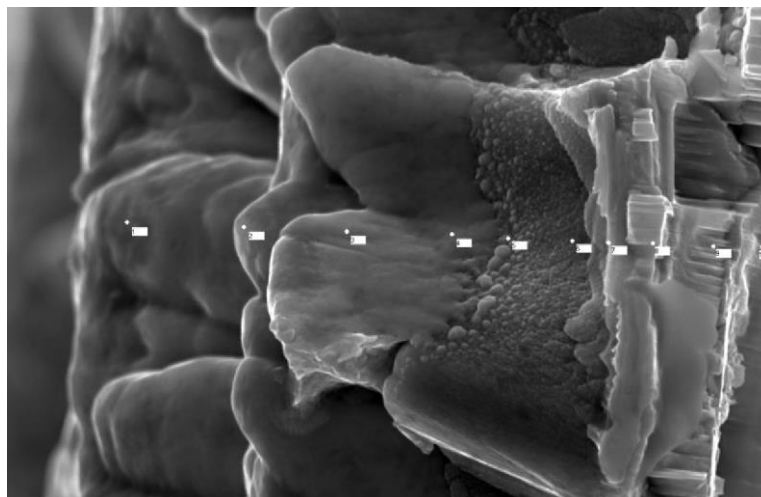


*Рисунок 46. Электрохимическое осаждение*



*Рисунок 47. Поверхность скола*

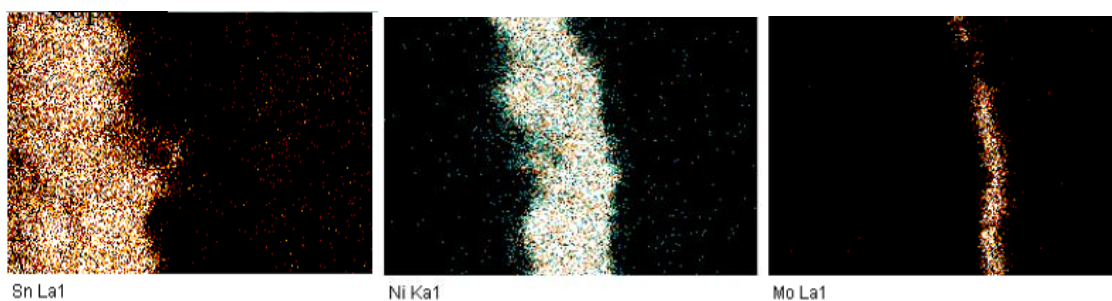
## *Исследование коммутационных покрытий*



**Рисунок 48. Структура излома образца**

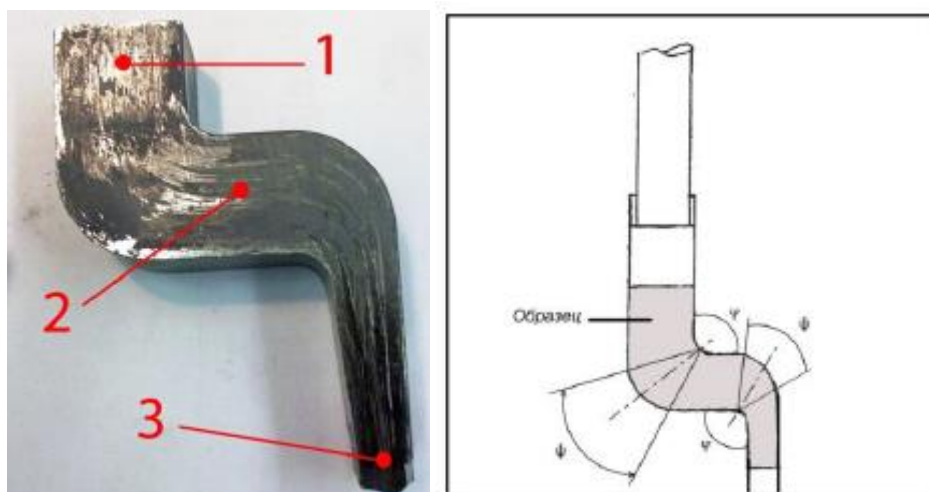
**Таблица 1. Распределение элементов по глубине образца**

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

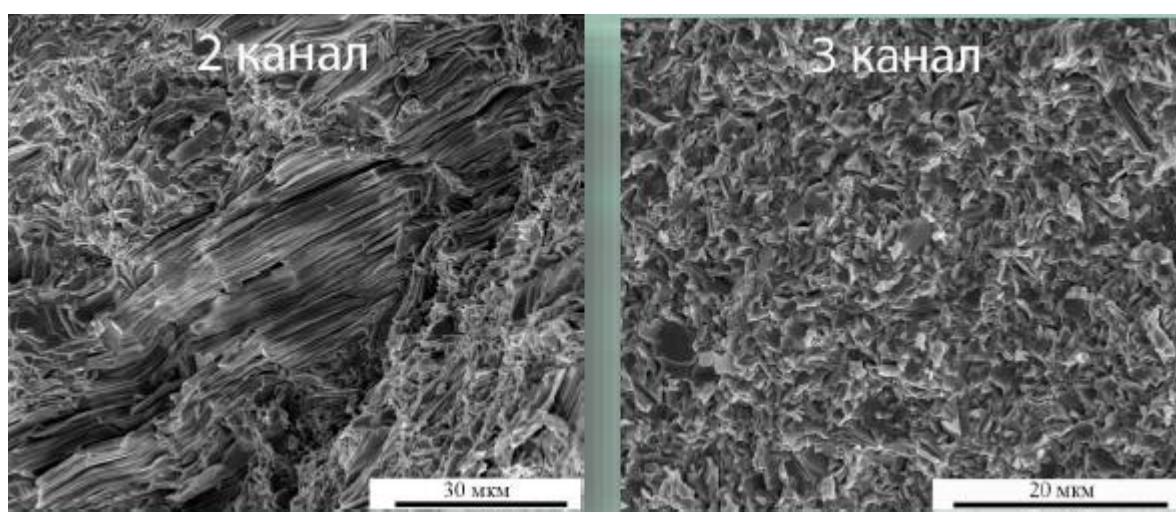


**Рисунок 49. Карты, полученная в лучах молибдена, никеля и олова с поверхности излома образца**

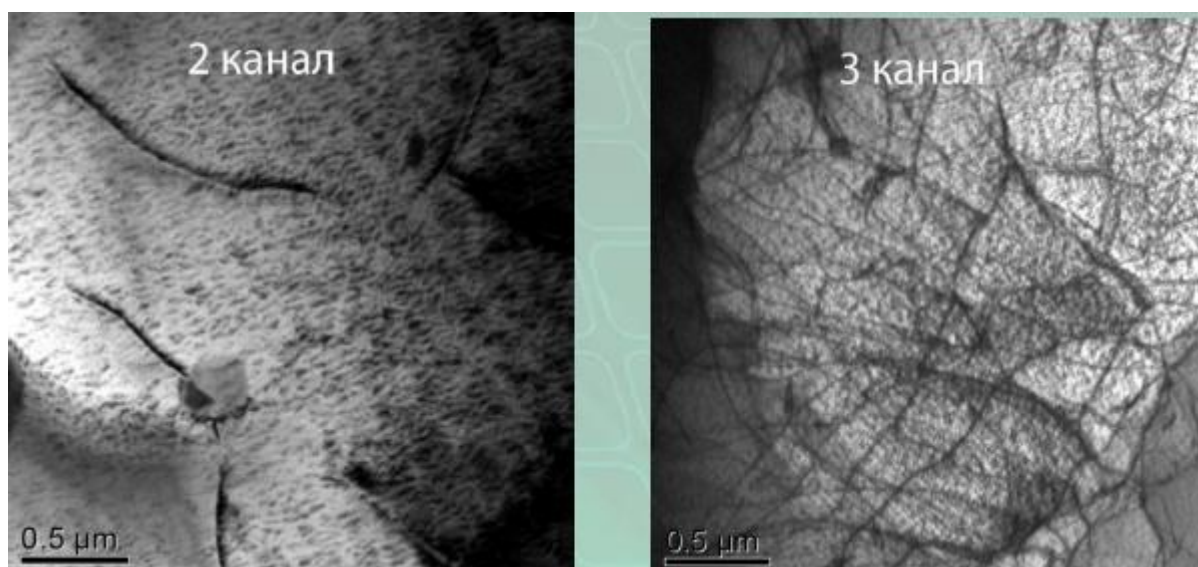
**Изображения дефектной структуры**



*Рисунок 50. Внешний вид материала в процессе экструзии*

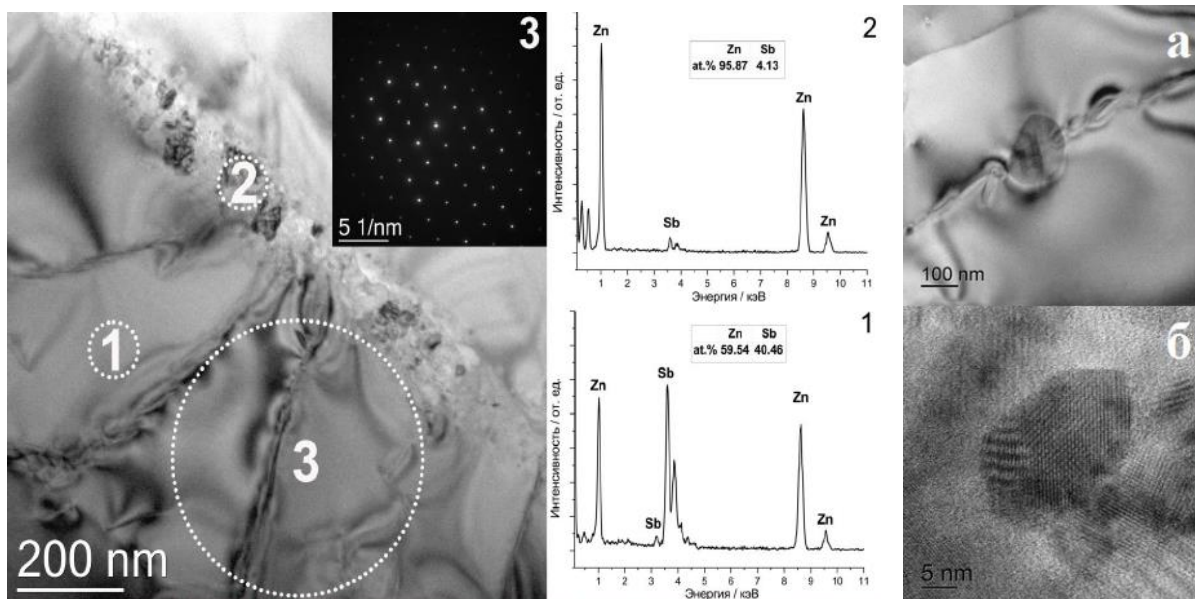


*Рисунок 51. Сканирующая электронная микроскопия*



*Рисунок 52. Просвечивающая электронная микроскопия*

*Просвечивающая электронная микроскопия*



*Рисунок 53. 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>	<p>Анализ поверхности и методы электронной микроскопии требуют вакуума.</p> <p>Во многих случаях нужна пробоподготовка.</p> <p>Оптическая микроскопия – на воздухе.</p>
Определение состава и примесей	<p>Определение фазы, если ее больше 3-5 %</p> <p>Анализ интегральный, усреднен по большой площади</p>	<p>ЭДС -&gt; 0.1 –1 w % (локальный объем анализа)</p> <p>Нет прямых данных о фазовом составе</p>
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