

## Распределение температуры и плотности тока при искровом плазменном спекании неоднородных образцов

© Л.П. Булат,<sup>1</sup> А.В. Новотельнова,<sup>1</sup> Д.А. Пшенай-Северин,<sup>2</sup>  
В.Б. Освенский,<sup>3</sup> А.И. Сорокин,<sup>3</sup> А.В. Асач,<sup>1</sup> А.С. Тукмакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Университет ИТМО,  
197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Государственный научный центр АО „Гиредмет“,  
119017 Москва, Россия  
e-mail: novotelnova@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 31 марта 2015 г. В окончательной редакции 9 июня 2015 г.)

Исследовано влияние неоднородностей свойств материала на условия формирования термоэлектриков методом искрового плазменного спекания. Рассмотрены локализованные и распределенные по объему включения материалов с отличными значениями электро- и теплопроводности. Установлено, что наличие макроскопических неоднородностей приводит к изменению распределения плотности тока через поперечное сечение спекаемого образца. Показано, что неоднородности свойств материала в процессе спекания не оказывают существенного влияния на температурное поле внутри образца на макроуровне, но изменяют профиль распределения плотности электрического тока. Определены диапазоны изменений плотности тока в областях, содержащих неоднородности электро- и теплопроводности для различных типов макроскопически неоднородных включений и их распределения. Обсуждена применимость различных моделей для описания искрового плазменного спекания.

### Введение

Метод искрового плазменного спекания (ИПС) (spark plasma sintering — SPS) представляет собой получение объемных образцов путем спекания микро- или нанопорошков с использованием низковольтного импульсного постоянного тока с одновременным воздействием одноосной нагрузки [1]. В последние годы ИПС все шире применяется как для создания принципиально новых материалов, включая наноструктуры, так и для придания новых свойств различным композитам.

Оказывается, ИПС дает уникальную возможность создания объемных термоэлектрических наноструктур с высокой добротностью [2–4]. Поскольку длительность импульсов постоянного тока при ИПС в типичных условиях экспериментов [5,6] составляет миллисекунды, за время каждого акта спекания не успевает пройти рекристаллизация нанозерен [3–5], исходные размеры которых  $\sim 10$  nm. А рекристаллизация привела бы к увеличению размеров зерен в объемном образце до сотен нанометров, т.е. образец потерял бы свои наноструктурные свойства. Тогда пренебрежительно малым стало бы рассеяние фононов на границах зерен, следовательно, был бы утрачен механизм уменьшения фоновой теплопроводности, который свойствен наноструктурам [7–10]. Соответственно практически не изменилась бы и термоэлектрическая добротность, которая определяет эффективность термоэлектриков,

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}, \quad (1)$$

где  $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $\kappa$  — соответственно коэффициенты термоэдс, электропроводности и теплопроводности.

Существенно, что механическая прочность полученных при ИПС нанотермоэлектриков резко возрастает по сравнению с исходным поликристаллическим материалом, это обстоятельство имеет принципиальное значение для обеспечения ресурса термоэлектрических батарей.

Реальная физическая картина процесса ИПС исключительно сложна и связана с наложением целого ряда механических, теплофизических и электрофизических процессов [1]. Так, внешнее механическое воздействие сложным образом распределяется между спекаемыми частицами и порами, соответственно пластическая деформация изменяет форму и размеры частиц. Кроме того, импульсы электрического тока вызывают пульсирующие ударные деформации с частотой тока, что приводит к дополнительному расслоению частиц.

Можно ожидать, что в процессе ИПС при определенных условиях локальный разогрев контактных областей теплом Джоуля приведет к локальному плавлению материала, к появлению термодинамически неравновесного распределения температуры и к возникновению больших локальных градиентов температуры [1]. А при больших градиентах температуры начнет проявляться нелинейность и нелокальность явлений переноса [11], что вообще поставит под сомнение возможность введения температуры как термодинамического параметра. При всех условиях локальные градиенты температуры при ИПС явятся фактором, способствующим дополнительной диффузии [1].

Наконец, ИПС осложняется перколяционными эффектами при прохождении электрического тока через

исходно пористую структуру, разогревом и охлаждением областей контактов за счет эффекта Пельтье, электромиграцией (см. обзор [1] и литературу к нему). В связи с тем что на микроскопическом уровне спекаемый материал является пространственно неоднородным, электрический ток при ИПС также не может быть однородным — образуется сложная сетка линий тока, зависящая от исходной структуры спекаемого материала. При этом перколяционные линии тока сопровождаются неоднородным джоулевым разогревом, причем появляются локальные перколяционные токи большой плотности. В итоге формируется сложный механизм образования особой нано- или микроструктуры, которая принципиально отличается от структуры, получаемой при обычном горячем прессовании.

Понятно, что построение физической модели, которая адекватно описывала бы все сопровождающие ИПС факторы, является практически неразрешимой задачей. Интересная попытка установить корреляцию между экспериментальными результатами по исследованию тепловых полей при ИПС легированного кремниевого нанопорошка и результатами моделирования процесса в рамках метода конечных элементов предпринята в работе [12], где учитывалось подплавление контактных областей нанозерен и механическое вязкое перемещение частиц. Однако компьютерное моделирование здесь удалось провести только для плоской модели, причем расчеты ограничились квадратной формой зерен [12]. Экспериментальное исследование образцов, полученных при ИПС сильно легированных наночастиц *p*-кремния, и компьютерное моделирование этого процесса показали, что эффект Пельтье приводит к существенному перераспределению тепловых потоков при ИПС [13]. Компьютерное моделирование ИПС термоэлектрических материалов с использованием методов молекулярной динамики и метода конечных элементов указало на роль эффекта Пельтье [14], вместе с тем роль эффекта Зеебека оказалась пренебрежимо малой. Компьютерное моделирование показало, что перколяционные процессы при ИПС нанокристаллического кремния могут приводить к быстрому саморазогреву и формированию сильно проводящих жидких каналов и локальной кристаллизации при охлаждении [15].

Все сказанное о сложных процессах при ИПС в полной мере относится и к созданию объемных термоэлектрических наноструктур. Соответственно практически отсутствуют работы по теории или компьютерному моделированию спекания нанотермоэлектриков за исключением расчетов в двумерной модели [12]. Поэтому на практике выбор режимов ИПС, которые могли бы обеспечить увеличение термоэлектрической добротности наноструктуры, производится эмпирическим путем [2–5]. В работах [6,16,17] методом конечных элементов на примере халькогенидов висмута и сурьмы удалось смоделировать полученные экспериментально значения температуры спекаемых образцов при заданных величинах токов и разумных параметрах материалов и характеристик установки.

С помощью данного подхода показано [17], что путем изменения конфигурации матрицы пресс-формы при ИПС можно формировать в спекаемом образце осевой градиент температуры, что позволяет создавать функционально-градиентные термоэлектрики и другие функциональные материалы. С другой стороны, по крайней мере по двум причинам для практических целей важно исследовать особенности ИПС процесса, когда спекаемый образец имеет резкие пространственные неоднородности:

1) макроскопические неоднородности в образце могут быть связаны с технологией подготовки и предварительного компактирования образцов, они носят случайный характер, и избавиться от них практически невозможно [1]; отклонение граничных условий от идеальности также можно представить как появление приграничных областей, которые отличаются по свойствам от основного материала;

2) макроскопические неоднородности можно создавать целенаправленно для улучшения функциональных характеристик ветвей термоэлементов и придания им нужной формы [18].

В настоящей работе методом конечных элементов моделируется распределение температур и плотностей тока при ИПС образцов с резкими пространственными неоднородностями с целью выяснения степени влияния таких неоднородностей на итоговые свойства спекаемого образца. В качестве исследуемого материала, как и в [2–10,16,17], выбраны твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы, как наиболее эффективные и широко применяемые термоэлектрики.

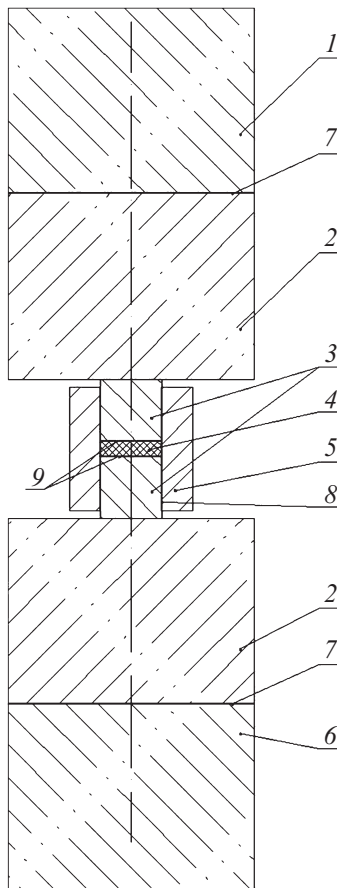
## 1. Используемая модель

Для определенности будем выполнять моделирование процесса ИПС для установки SPS-511S, которая использовалась экспериментально [3–6], ее схематическая модель представлена на рис. 1.

В ИПС процессе через верхний и нижний охлаждаемые водой электроды пропускается импульсный ток. В условиях экспериментов [3–6] длительность импульса составляет 3.3 ms, скважность 2.2; за каждым пакетом из 12 импульсов следует 2 периода отключения тока.

Амплитуда импульсов изменяется в процессе спекания, благодаря чему изменяется действующая плотность тока. Увеличение температуры образца происходит вследствие джоулевого разогрева.

На начальном этапе спекания происходит увеличение тока по закону, близкому к линейному, до достижения заданной температуры спекания, и затем образец поддерживается под воздействием тока, обеспечивающего поддержание этой температуры в течение 10 min. Изменение температуры в образце и установке происходит по тому же закону, что и изменение тока, что подтверждается данными измерений термопарами, установленными в матрице пресс-формы в непосредственной близости от образца. Поэтому для определения максимального



**Рис. 1.** Схематическая модель установки искрового плазменного спекания: 1 — верхний охлаждаемый электрод ( $d = 80 \text{ mm}$ ,  $h = 60 \text{ mm}$ ), 2 — графитовые вставки ( $d = 80 \text{ mm}$ ,  $h = 60 \text{ mm}$ ), 3 — верхний и нижний графитовые пуансоны ( $d = 20 \text{ mm}$ ,  $h = 20 \text{ mm}$ ), 4 — образец ( $d = 20 \text{ mm}$ ,  $h = 5 \text{ mm}$ ), 5 — матрица пресс-форма ( $d_{\text{int}} = 40 \text{ mm}$ ,  $d_{\text{ext}} = 20 \text{ mm}$ ,  $h = 40 \text{ mm}$ ), 6 — нижний охлаждаемый электрод ( $d = 80 \text{ mm}$ ,  $h = 60 \text{ mm}$ ), 7, 9 — прокладки из графитовой фольги, 8 — трубка из графитовой фольги.

значения температуры образца (температуры спекания) и ее распределения по объему, как и в работах [16,17], можно ограничиться рассмотрением области выхода временной зависимости на горизонтальный участок. Подчеркнем, что за величину тока спекания принимается действующее значение тока, соответствующее выходу его временной зависимости на участок термостатирования.

Моделирование выполнялось методом конечных элементов в программном пакете COMSOL Multiphysics. Основными уравнениями задачи являются законы сохранения заряда

$$\operatorname{div} \mathbf{j} = 0, \quad (2)$$

энергии

$$c_p \rho \frac{\partial T}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{q} + \mathbf{j} \nabla \varphi = 0 \quad (3)$$

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

$$\mathbf{j} = -\sigma \nabla \varphi, \quad \mathbf{q} = -\kappa \nabla T. \quad (4)$$

Здесь  $\varphi$  — электрохимический потенциал,  $\sigma$  и  $\kappa$  — соответственно коэффициенты электро- и теплопроводности,  $c_p$  и  $\rho$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении и плотность материала.

Данная модель учитывает протекание через матрицу пресс-формы и образец электрического тока, который приводит к генерации тепла Джоуля. Эта теплота распределяется по объему спекаемого образца и всей установки. Поскольку нас интересует связь между условиями процесса ИПС и результирующими термоэлектрическими свойствами спекаемого образца, то основным объектом моделирования должна быть измеряемая температура спекания. Величина температуры спекания образца в установке SPS-511S контролировалась с помощью термопары, расположенной в матрице пресс-формы вблизи боковой поверхности образца.

Аналогичные используемым в настоящей работе временные характеристики тока применены в работе [19], где было показано, что при данных частотах скин-эффектом можно пренебречь.

Использовались следующие граничные условия для электрических величин:

- 1) на нижнем охлаждаемом электроде электрический потенциал принимался равным нулю,
- 2) на верхнем электроде задавалась плотность тока, обеспечивающая протекание через установку измеряемого действующего тока.

Плотность тока в процессе моделирования варьировалась в интервале от  $0.7 \cdot 10^5$  до  $1.6 \cdot 10^5 \text{ A/m}^2$ ; в указанном диапазоне зависимость достигаемых температур спекания от величины эффективного тока спекания близка к линейной.

Начальная температура установки принималась  $T_0 = 300 \text{ K}$ . Тепловые граничные условия соответствовали излучательному отводу тепла от боковых граней пресс-формы, графитовых вставок и электродов. Для излучательного переноса тепла между двумя поверхностями с коэффициентами излучения  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , находящимися при температурах  $T$  и  $T_0 < T$ , было использовано выражение [16]

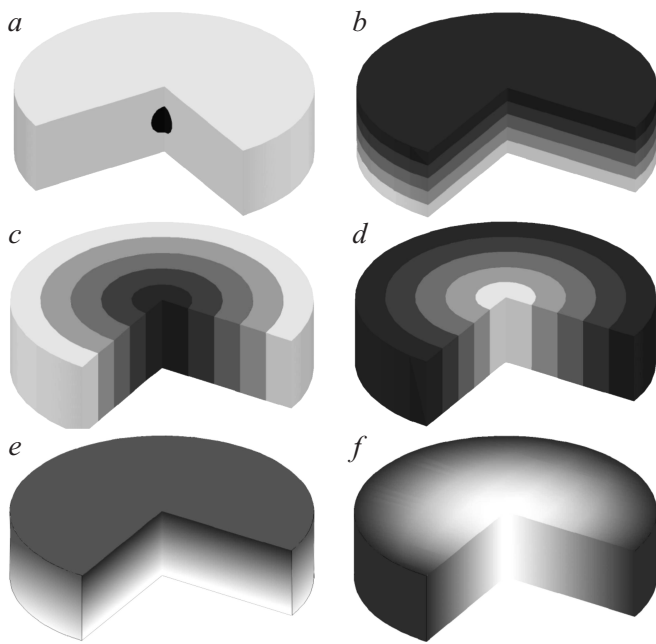
$$q_{\text{rad}} = \frac{\sigma_{SB}(T^4 - T_0^4)}{\varepsilon_1^{-1} + \varepsilon_2^{-1} - 1}. \quad (5)$$

Здесь  $\sigma_{SB} = 5.670 \cdot 10^8 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K}^4)$  — постоянная Стефана–Больцмана, параметры  $\varepsilon$  для графита и стали, как и в [16,17], были приняты равными 0.75 и 0.675 соответственно.

Для описания водяного охлаждения использовались условия конвективного теплообмена

$$q_{\text{conv}} = K_b(T - T_0), \quad (6)$$

где для контакта стали с водой был выбран коэффициент  $K_b = 370 \text{ W/(m}^2 \cdot \text{K)}$  [16,17].



**Рис. 2.** Различные варианты распределения неоднородных включений в образце: *a* — локальные включения сферической формы, *b* — плоско-слоистая структура, *c, d* — радиальные неоднородности с различным порядком следования слоев, *e, f* — линейно изменяющиеся свойства вдоль одной из осей. Светлому фону соответствует материал со свойствами основного материала.

Теплофизические свойства основного материала и материала включений задавались с учетом их температурных зависимостей во всем исследуемом интервале температур [16,17]. Откликом служило распределение температуры и ее градиента внутри образца, а также распределение нормальной плотности тока в поперечном сечении.

Пространственные неоднородности могут быть локализованы в некоторых участках спекаемого образца или распределяться по всему его объему. Различные варианты распределения неоднородных включений представлены на рис. 2.

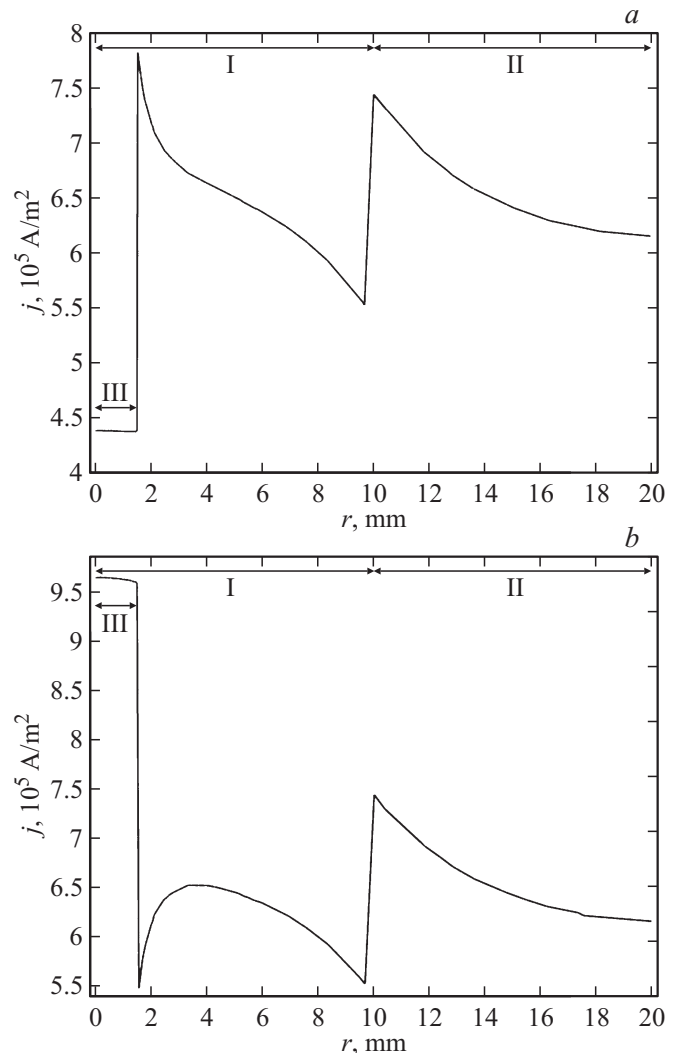
## 2. Основные результаты

При спекании однородного материала в установке с осесимметричной геометрией матрицы пресс-формы распределение плотности тока и температурного поля в однородном образце во время спекания равномерно [16,17].

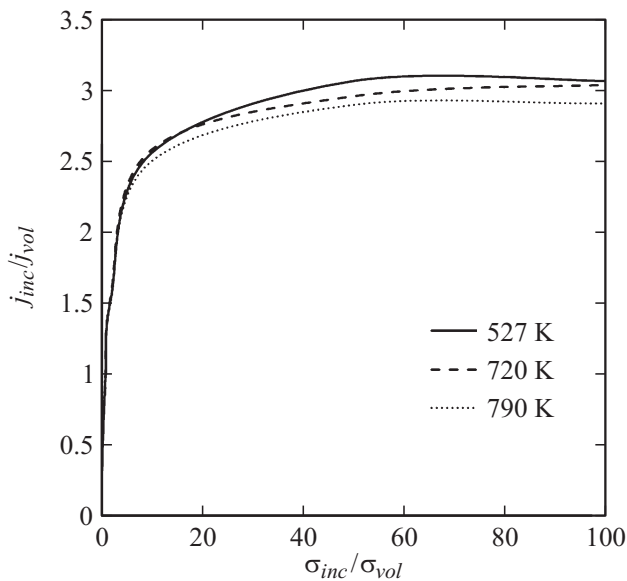
### 2.1. Локальные включения

Рассматривались включения сферической формы (рис. 2, *a*). Диаметр включений варьировал от 0.1 до 3 мм. Отношение электропроводности материала включения к электропроводности основного материала

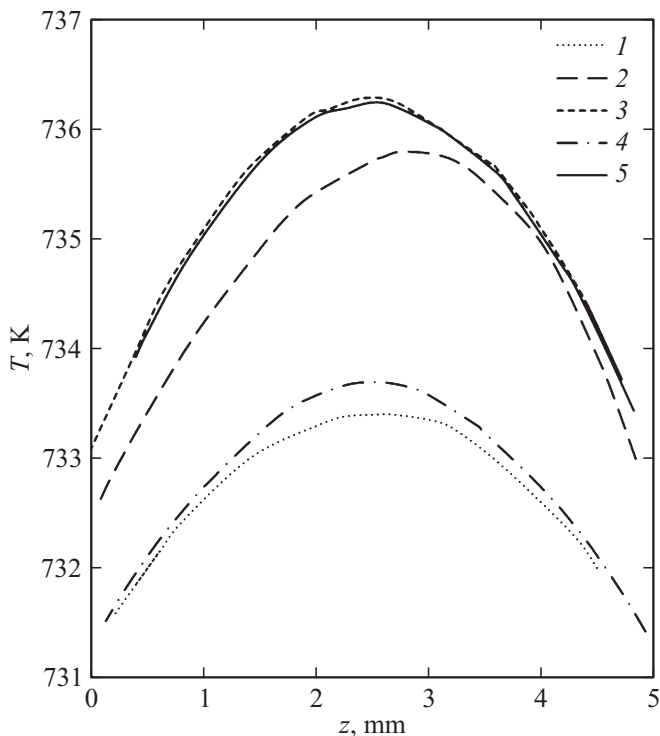
$\sigma_{inc}/\sigma_{vol}$  изменялось от 0.01 до 100. Изменение коэффициента электропроводности материала включения сопровождалось изменением его коэффициента теплопроводности. Отношение коэффициента теплопроводности включения к коэффициенту теплопроводности основного материала  $\kappa_{inc}/\kappa_{vol}$  изменялось от 0.008 до 80. Распределение плотности тока при введении включения изменяется как непосредственно в области включения, так и в основном объеме (рис. 3, *a, b*). Зависимости отношения плотностей тока в области включения к электропроводности основного материала для разных температур спекания приведены на рис. 4. В области малых значений  $\sigma_{inc}/\sigma_{vol}$ , когда проводимость материала включения меньше, ток „обтекает“ включение. При больших значениях проводимости материала включения плотность тока в области включений превышает плотность тока в основном материале (рис. 4). При  $\sigma_{inc}/\sigma_{vol} > 10$  зависимость выходит на насыщение и даль-



**Рис. 3.** Радиальное распределение плотности тока в поперечном сечении образца (I) и матрицы пресс-формы (II) при расположении в центре образца включения (III) диаметром 3 мм: *a* —  $\sigma_{inc}/\sigma_{vol} = 0.55$ , *b* —  $\sigma_{inc}/\sigma_{vol} = 1.8$ .



**Рис. 4.** Зависимость соотношения плотностей токов в областях включений и основного материала от соотношения проводимостей  $\sigma_{inc}/\sigma_{vol}$  для различных значений температур спекания.



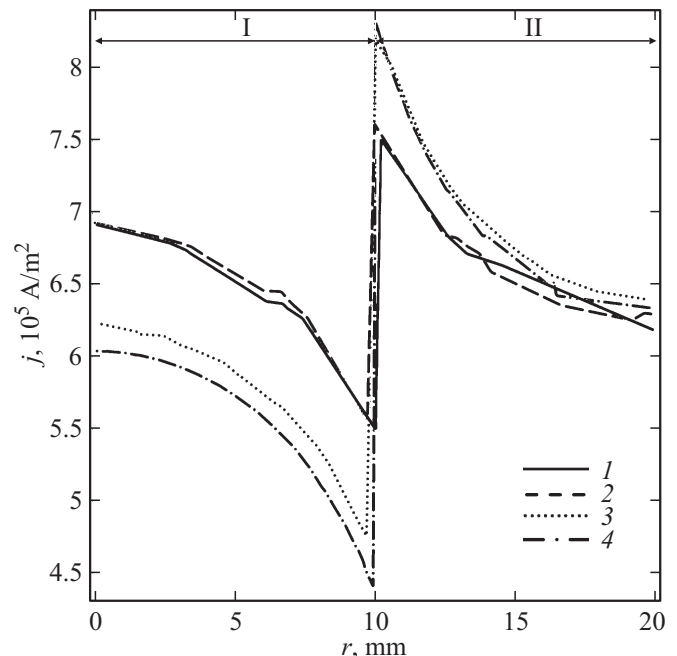
**Рис. 5.** Распределение температуры вдоль вертикальной оси для образцов, содержащих неоднородности: 1 — образец с однородным распределением свойств, 2 — образец с плоско-слоистой структурой, 3, 5 — образец с радиальным слоистым распределением неоднородности: с убыванием проводимости от центра к периферии (3) и от периферии к центру (5); 4 — образец с локальным включением неоднородности диаметром 3 mm.

нейший рост тока в области включения ограничивается. Полученные зависимости слабо зависят от диаметра включений. Температурное поле внутри образца при внедрении локального включения с отличными значениями коэффициентов электропроводности и теплопроводности не изменяется (остается таким же, как в однородном образце (рис. 5)).

## 2.2. Плоско-слоистая структура

Объем образца из материала на основе халькогенидов висмута и сурьмы при моделировании был разделен перпендикулярно вертикальной оси на 5 слоев одинаковой толщины по 1 mm каждый (рис. 2, b). Диапазон изменения параметров неоднородного материала выбирался с учетом предложенной в [20] оптимальной функции неоднородности распределения  $\sigma$  и  $\kappa$  материала.

Изменение коэффициентов теплопроводности и электропроводности происходило в каждом последующем слое с заданным шагом. Электропроводность крайних слоев при этом отличалась в 1.8 раза, теплопроводность в 1.45 раза. Полученные распределения температурного поля (рис. 5) и плотности тока (рис. 6) при таком задании неоднородности сходны с аналогичными распределениями для однородного образца. Плоско-слоистая неоднородность приводит лишь к незначительному по-



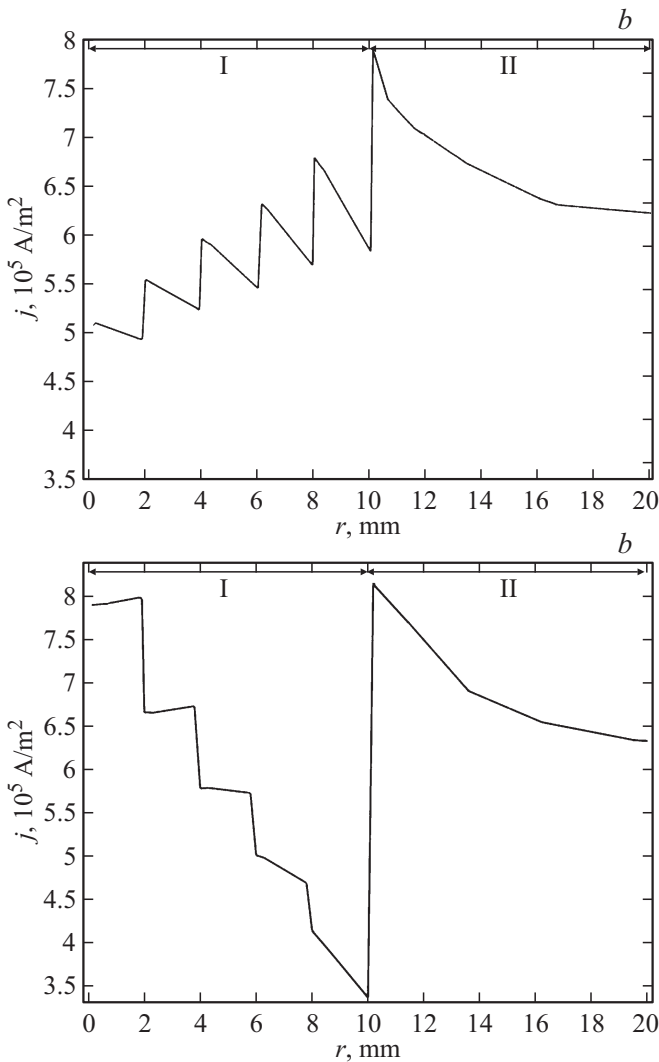
**Рис. 6.** Радиальное распределение плотности тока в поперечном сечении образца (I) и матрицы пресс-формы (II). 1 — образец с однородным распределением свойств, 2 — образец с линейно изменяющимся распределением неоднородности электропроводности и теплопроводности по оси  $r$ , 3 — образец с линейно изменяющимся распределением неоднородности электропроводности и теплопроводности по оси  $z$ , 4 — образец с плоско-слоистой структурой.

вышению температуры (на 3 К) и некоторому снижению уровня тока в образце (на 10%).

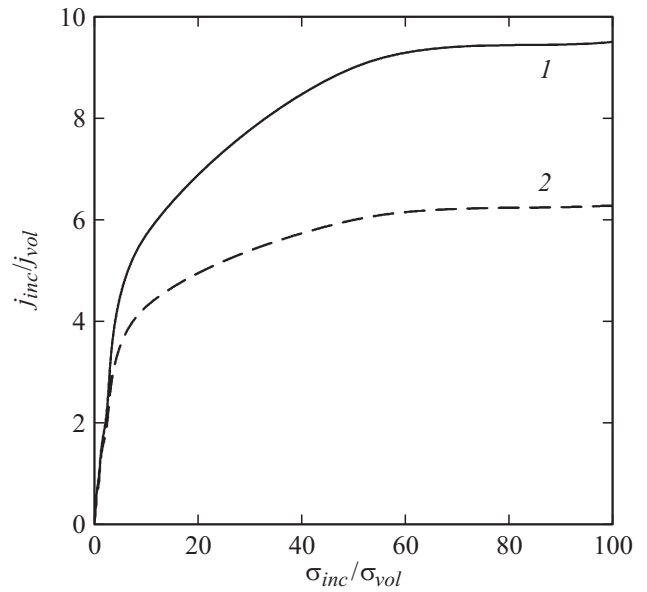
### 2.3. Радиально-слоистая (коаксиальная) структура

Рассматривалась радиальная неоднородность с различным порядком следования слоев: структуры с увеличением электропроводности и теплопроводности от периферии к центру образца (рис. 2, *c*) и структуры с обратным порядком изменения свойств (рис. 2, *d*). Объем образца был разделен на 5 цилиндрических областей. Внешний диаметр областей неоднородностей изменялся с шагом 2 мм.

Рассмотрены различные варианты чередования слоев с отличающимися значениями электро- и теплопровод-



**Рис. 7.** Радиальное распределение плотности тока в поперечном сечении образца (I) и матрицы пресс-формы (II): *a* — образец с радиально-слоистой структурой при уменьшении электропроводности слоев от периферии к центру, *b* — образец с радиально-слоистой структурой при уменьшении слоев электропроводности от центра к периферии.



**Рис. 8.** Зависимость соотношения плотностей токов в областях включений и основного материала от соотношения проводимостей  $\sigma_{inc}/\sigma_{vol}$  для случая радиально-неоднородной структуры образца: 1 — область включения расположена в центре образца, 2 — область включения занимает слой у внешней поверхности.

ности. При уменьшении электропроводности от периферии к центру (рис. 2, *c*) крайний (периферийный) слой имел электропроводность, соответствующую основному материалу. Коэффициенты электропроводности и теплопроводности остальных слоев пошагово уменьшались к центральной области вплоть до значений, меньших в 1.8 и 1.45 раза по отношению к основным значениям соответствующих параметров. Радиальное распределение плотности тока образца представлено на рис. 7, *a*. При обратном порядке чередования слоев область с проводимостью, соответствующей основному материалу, располагалась в центре (рис. 2, *d*). Коэффициенты электропроводности и теплопроводности остальных слоев понижались в направлении периферии. Полученное распределение плотности тока по нормали к поперечному срезу образца приведено на рис. 7, *b*.

Профили радиального распределения плотности тока имеют резко неоднородный характер с тенденцией перераспределения токов в слой с наибольшей проводимостью. Распределение теплового поля в этом случае не изменяется. Наблюдается лишь незначительное повышение температуры в центре образца (рис. 5).

Для оценки воздействия изменения электропроводности на изменение уровня локальной плотности тока в слоях с неоднородностями производилось моделирование с введением в модель образца слоя с измененным значением электропроводности. Значения электропроводности и теплопроводности в этих слоях изменялись в широких пределах. Слои с измененным значением параметров располагались в центральной области об-

разца в первом случае и в крайней области образца во втором случае. Зависимость отношения плотности тока в поперечном сечении образца в области включений к плотности тока в основном материале от соотношения их проводимостей  $\sigma_{inc}/\sigma_{vol}$  приведены на рис. 8. Плотность тока во включении, расположенном в центральной области, при изменении  $\sigma_{inc}/\sigma_{vol}$  в широких пределах не превышает 10-кратных значений плотности тока в основном материале; при расположении области неоднородности проводимости у внешней поверхности образца значения  $j_{inc}/j_{vol}$  не превышают 6.

Распределения теплового поля при радиальном распределении неоднородностей существенным изменениям не подвержено. Наблюдается лишь некоторое повышение температуры всего образца.

#### 2.4. Структуры с линейным изменением свойств

Были рассмотрены модели с линейным уменьшением электро- и теплопроводности вдоль одной из осей; диапазон изменения этих параметров был таким же, как в разд. 2.3. В первом случае электро- и теплопроводность изменялись вдоль  $r$ -координаты (рис. 2, *f*). В центре образца электропроводность  $\sigma(r, T)$  и теплопроводность  $\kappa(r, T)$  соответствовали значениям для основного материала  $\sigma_{vol}$  и  $\kappa_{vol}$ . На границе образца электропроводность и теплопроводность уменьшаются в 1.8 и 1.45 раза соответственно. Если радиус образца равен 10 мм, линейные зависимости имеют вид

$$\begin{aligned}\sigma(r, T) &= \sigma_{vol}(T)(1 - 44.4r), \\ \kappa(r, T) &= \kappa_{vol}(T)(1 - 31.0r),\end{aligned}\quad (7)$$

где  $\sigma_{vol}(T)$  и  $\kappa_{vol}(T)$  — зависящие от температуры коэффициенты электро- и теплопроводности основного материала (халькогенида висмута и сурьмы),  $r$  — координата вдоль радиуса в м.

Радиальное распределение плотности тока образца при радиальном линейном уменьшении электропроводности в образце сходно с распределением плотности тока в однородном образце (рис. 6).

Во втором случае электро- и теплопроводность изменялись по линейному закону вдоль  $z$ -координаты (рис. 2, *e*). На нижней стороне образца они соответствовали значениям для основного материала  $\sigma_{vol}$  и  $\kappa_{vol}$ . На верхней стороне электро- и теплопроводность уменьшаются в 1.8 и 1.45 раза соответственно. Если высота образца равна 5 мм, линейные зависимости имеют вид

$$\begin{aligned}\sigma(T, z) &= \sigma_{vol}(T)(1 - 88.8z), \\ \kappa(T, z) &= \kappa_{vol}(T)(1 - 62.0z).\end{aligned}\quad (8)$$

Здесь  $z$  — координата вдоль вертикальной оси в м.

Распределение плотности тока в поперечном сечении близко к зависимости, полученной для плоско-слоистой структуры (рис. 6). Распределения температуры и плотности тока в образце сходны с результатами

для однородного образца. Радиальное уменьшение или увеличение электропроводности приводит к небольшому изменению температуры ( $\approx 2$  К).

### 3. Обсуждение результатов

Мы установили, что введение в процессе ИПС локализованных и распределенных по объему макронеоднородностей различной конфигурации во всех случаях приводит к изменению профиля распределения плотности тока в объеме спекаемого образца. Причем при введении в матрицу из типичного полупроводникового материала локализованных включений с относительно большей электропроводностью плотность тока в этих включениях возрастает в разы. Казалось бы, следовало ожидать сильных локализованных возмущений температурного поля в этих областях, однако существенного изменения распределения температур в объеме спекаемого образца не наблюдается. Аналогичная ситуация наблюдается и при непрерывно распределенных по всему объему неоднородностях, в этом случае также имеет место лишь незначительное изменение температуры без искажения температурного поля в образце. Причина заключается, по-видимому, в выравнивающем воздействии графитовой матрицы пресс-формы на температурное поле спекаемого образца. Действительно, если образец с точки зрения электропроводности имеет полупроводниковые, а тем более диэлектрические свойства, то температурные поля в образце будут формироваться главным образом джоулевым разогревом графитовой матрицы пресс-формы, а не спекаемого образца [1]. Понятно, что с уменьшением электросопротивления образца (в том числе в самом ИПС процессе) степень воздействия неоднородностей на характер температурного поля будет возрастать; эти неоднородности станут определяющими для металлических образцов.

Поэтому появление областей случайных макроскопических неоднородностей в процессе консолидации и предварительного формирования образца, приводящих к локальным изменениям электро- и теплопроводности образца, не будет заметно изменять температурное распределение и температуру спекания. Тогда наличие таких неоднородностей состава и свойств не должно оказывать заметное воздействие на величину термоэлектрической добротности  $Z$  спеченных образцов.

Отсутствие на макроскопическом уровне локализованных возмущений температурного поля в областях включений в термоэлектриках на основе халькогенидов висмута и сурьмы не исключает, конечно, возможности их появления на микро- и наноуровне; эти возмущения не выявляются при выбранном способе моделирования процесса.

Появление локальных перколяционных токов большой плотности [1], вызванных неоднородным джоулевым разогревом, должно было бы привести при ИПС к резкому возрастанию локальной температуры на границах зерен. Однако моделирование температурных полей при

ИПС в микро- и наноразмерных зернах не подтверждает наличия такого локального перегрева. Так, расчеты для материалов на основе теллурида висмута показали [16], что различие температуры  $\Delta T$  внутри зерен и на их границе возрастает с ростом зерен, но  $\Delta T < 0.5$  К даже при размерах зерен  $\sim 100 \mu\text{m}$ . Этот результат подтверждает и элементарная оценка [16] характерного времени установления температурного равновесия  $\tau_e = c_p \rho l^2 / \kappa$ , где  $l$  в данном случае соответствует размеру частиц. Используя значения теплоемкости, плотности и теплопроводности для теллурида висмута при температуре спекания  $c_p = 187 \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ,  $\rho = 7.86 \text{ g}/\text{cm}^3$ ,  $\kappa = 8.3 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$  [16], получим для времени установления равновесия  $\tau_e \approx (1.8 \cdot 10^5 \text{ s}/\text{m}^2) l^2$ . Тогда при размерах зерен  $\sim 10 \mu\text{m}$  получаем  $\tau_e \approx 0.018 \text{ ms}$ , что значительно меньше, чем  $3.3 \text{ ms}$  — продолжительность импульса при ИПС. Следовательно, за время импульса тока для таких или меньших размеров зерен температура успевает полностью прийти к равновесному состоянию [16]. Данные результаты в принципе согласуются с расчетом температур локального перегрева материала на основе алюминия при ИПС [21], здесь получено  $\Delta T < 10$  К при размерах алюминиевых зерен менее  $25 \mu\text{m}$ .

Приведенные оценки, которые указывают на малый джоулев разогрев контактных областей между частицами при ИПС, плохо согласуются с обычно используемой моделью, которая предполагает локальное плавление материала [1]. Можно лишь утверждать, что используемые при расчетах модели не учитывают всего многообразия факторов, сопровождающих процесс ИПС, и требуют дальнейшего уточнения для исследования процессов на микро- и наноуровне. Вместе с тем можно считать установленным, что макроскопические неоднородности свойств термоэлектриков не оказывают существенного влияния на температурное поле внутри образца на макроуровне при ИПС, но изменяют профиль распределения плотности электрического тока.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (субсидия № RFMEFI57914X0039-14.579.21.0039 и задание № 3/912/2014/К).

## Список литературы

- [1] Guillon O., Gonzalez-Julian J., Dargatz B., Kessel T., Schierning G., Räthel J., Herrmann M. // *Advanced Engineering Materials*. 2014. Vol. 16. N 7. P. 830–849.
- [2] Poudel Bed, Hao Qing, Ma Yi, Lan Yucheng, Minnich Austin, Yu Bo, Yan Xiao, Wang Dezhi, Muto Andrew, Vashaee Daryoosh, Chen Xiaoyuan, Liu Junming, Dresselhaus Mildred S., Chen Gang, Ren Zhifeng. // *Science*. 2008. Vol. 320. № 5876. P. 634.
- [3] Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Lavrentev M.G., Sorokin A.I., Pshenai-Severin D.A., Blank V.D., Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. // *J. Electron. Mater.* 2013. Vol. 42. № 7. P. 2110–2113.
- [4] Drabkin I.A., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Sorokin A.I., Pivovarov G.I., Bulat L.P. // *J. Thermoelectricity*. 2013. № 3. P. 35–46.
- [5] Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Сорокин А.И., Булат Л.П., Пивоваров Г.И., Бублик В.Т., Табачкова Н.Ю. // *Материалы электронной техники*. 2012. № 3. С. 66–69.
- [6] Булат Л.П., Драбкин И.А., Новотельнова А.В., Освенский В.Б., Пиенай-Северин Д.А., Сорокин А.И., Тукмакова А.С. // *Термоэлектрики и их применения*. СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2015.
- [7] Булат Л.П., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Пиенай-Северин Д.А. // *ФТТ*. 2012. Т. 54. № 11. С. 2036–2042.
- [8] Булат Л.П., Освенский В.Б., Пиенай-Северин Д.А. // *ФТТ*. 2013. Т. 55. № 12. С. 2323–2330.
- [9] Bulat L.P., Drabkin I., Karatayev V., Osvenskii V., Parkhomenko Y., Pshenay-Severin D., Sorokin A. // *J. Electron. Mater.* 2014. Vol. 43. N 6. P. 2121–2126.
- [10] Bulat L.P., Bublik V.T., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Pivovarov G.I., Pshenai-Severin D.A., Tabachkova N.Yu. // *J. Electron. Mater.* 2010. Vol. 39. N 9. P. 1650–1653.
- [11] Анатычук Л.И., Булат Л.П. *Полупроводники в экстремальных температурных условиях*. СПб.: Наука, 2001. 224 с.
- [12] Peterwiesig D., Schierning G., Theissmann R., Stein N., Petermann N., Wiggers H., Schmechel R., Wolf D.E. // *Nanotechnology*. 2011. Vol. 22. N 13. P. 135601.
- [13] Becker A., Angst S., Schmitz A., Engenhorst M., Stoetzel J., Gautam D., Wiggers H., Wolf D.E., Schierning G., Schmechel R. // *Appl. Phys. Lett.* 2012. Vol. 101. P. 013113-1-4.
- [14] Angst S., Schierning G., Wolf D.E. // *AIP Conference Proceedings*. 2013. Vol. 1542. P. 593.
- [15] Fischer S., Osorio C., Williams N.E., Ayas S., Silva H., Gokirmak A. // *J. Appl. Phys.* 2013. Vol. 113. P. 164902.
- [16] Bulat L.P., Nefedova I.A., Pshenay-Severin D.A. // *Advances in Science and Technology*. 2014. Vol. 93. P. 168–173.
- [17] Булат Л.П., Драбкин И.А., Новотельнова А.В., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Сорокин А.И., Пиенай-Северин Д.А., Неведова И.А. // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40. № 21. С. 79–87.
- [18] Анатычук Л.И. *Термоэлектрические преобразователи энергии. Термоэлементы. Элементная база термоэлектричества*. Киев: Институт термоэлектричества, 2003. 376 с.
- [19] Anselmi-Tamburinia U., Gennarib S., Garaya J.E., Munir Z.A. // *Materials Science and Engineering. A*. 2005. Vol. 394. P. 139–148.
- [20] Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. // *Термоэлектрики и их применения*. СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2013. С. 434–439.
- [21] Kuzmov A.V., Olevsky E.A., Alexandrova E.V. // *Powder Metall. Metal Ceram.* 2012. N 11–12. P. 50–60.