

Министерство образования Республики Беларусь  
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВИТЕБСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИМЕНИ П.М. МАШЕРОВА»  
(ВГУ ИМЕНИ П.М. МАШЕРОВА)

УДК 536.12:537.322:  
537.86.029.657:  
621.315:541.16  
Рег. № 20160234

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной работе  
доктор педагогических наук,  
профессор  
\_\_\_\_\_ Е.Я. Аршанский  
"     " января 2021 г.

О Т Ч Е Т  
О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

**Разработка и исследование наноструктурных многослойных композиционных материалов с направленной теплопроводностью для микроэлектронной техники и выработка технологических рекомендаций для их производства**  
(заключительный)

**ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии»**  
*подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии» задание 2.12*

Научный руководитель,  
кандидат физико-  
математических наук,  
старший научный сотрудник

\_\_\_\_\_ Ю.И.Бохан

## СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Научный руководитель,  
ответственный исполнитель,  
кандидат физико-  
математических наук,  
старший научный сотрудник

---

Ю.И. Бохан  
(введение, глава 3,4  
заключение)

Исполнители

Аспирант

---

А.А. Варнава  
(глава 1, 2)

Магистр

---

А.Л. Лакетко  
(глава 2,3,)

Инженер

---

А.И. Романов  
(глава 4, приложение)

Нормоконтроль

---

Т.В. Харкевич

## РЕФЕРАТ

Отчет 73 с., 1 кн., 27 рис., 41 источник, 1 приложение

ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ, ОКСИДЫ, КЕРАМИКА, ОТКС, РЕЛАКСАЦИЯ

**Объект исследования:** керамические наноматериалы с отрицательным термическим коэффициентом сопротивления.

**Предмет исследования:** термоэлектрический эффект.

**Цель работы:** разработка и исследование многослойных наноструктурных материалов с направленной теплопроводностью для использования в системах термостабилизации изделий микроэлектроники.

**Научная значимость полученных результатов:** впервые рассмотрены временные особенности переноса теплоты и заряда в полупроводниковых ветвях термоэлемента. Построена модель керамических полупроводниковых ветвей из материалов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления для термоэлементов. Методами расширенной необратимой термодинамики проведено моделирование распределения температуры вдоль образца. На основе проведенного моделирования предложена методика регистрации импульсов температуры и определения отношения времен релаксации в материалах с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. Получено, что в зависимости от соотношения времен релаксации процессов переноса заряда и теплоты, могут быть реализованы различные режимы работы термоэлемента.

**Основные результаты работы:** Предложено использовать при производстве термобатарей известную технологию производства монолитных конденсаторов. При этом вместо полупроводниковых материалов, содержащих редкие и часто экологически опасные материалы, предложено использовать оксидную керамику. Разработан технологический регламент обжига керамических полупроводниковых термоэлементов в восстановительной среде из синтез-газа. Обжиг в восстановительной атмосфере печи позволяет изготовить слоистые термоэлементы за один цикл обжига.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Введение</b> .....	5
<b>Глава 1 Основные материалы и соотношения термоэлектричества</b> .....	7
1.1 Основы термоэлектричества .....	7
1.2 Перспективные материалы для термоэлектричества.....	3
1.2.1 Фононное стекло – электронный кристалл .....	13
1.2.2 Разупорядоченные полупроводники.....	16
1.2.3 Интерметаллиды .....	17
1.2.4 Теллурид висмута .....	19
1.2.5 Нанокристаллические керамические композиты.....	23
1.2.6 Терморезисторы.....	26
<b>Глава 2 Восстановительные атмосферы</b> .....	29
2.1 Термодинамика газовых атмосфер .....	29
2.2 Термодинамика материалов с ОТКС в газовых атмосферах .....	33
<b>Глава 3 Распространение теплоты и заряда в термоэлементе</b> .....	37
3.1 Метод расширенной необратимой термодинамики.....	37
3.2 Определение времени релаксации электронов проводимости.....	42
3.3 Распространение тепла в нелинейной среде.....	44
3.4 Численное моделирование распространения теплоты.....	46
<b>Глава 4 Моделирование термоэлемента</b> .....	50
4.1 Система уравнений для моделирования элемента.....	50
4.2 Оптимизация свойств материала термоэлемента.....	51
4.3 Условия максимальной эффективности термоэлемента .....	54
<b>Заключение</b> .....	60
<b>Список использованных источников</b> .....	61
<b>Приложение</b> .....	65
П.1. Метод соосаждения солей.....	65
П.2. Золь-гель метод.....	68
П.3. Изготовление пакетов.....	69
П.4. Удельный обжиг и спекание.....	71

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время для охлаждения элементов микроэлектроники используются, как правило, внешние устройства или элементы. В тоже время, сами изделия микроэлектроники представляют собой многослойные структуры, состоящие из разнородных материалов: металлов – проводящие элементы, полупроводники и диэлектрики – платы и другие монтажные элементы. Платы изготавливаются из диэлектрических материалов, плохо проводящих тепло. Переход в элементной базе на уровень нанотехнологий требует создания материалов, хорошо проводящих тепло и не создающих дополнительных барьеров в схемах. Сочетание таких взаимоисключающих свойств представляется интересной научной задачей. Основной путь решения проблемы в создании композиционного многослойного наноматериала, работающего по принципу теплового насоса и имеющего внешние диэлектрические свойства.

Целью предлагаемого задания является разработка и исследование многослойных наноструктурных материалов с направленной теплопроводностью для использования в системах термостабилизации изделий микроэлектроники.

Фундаментальные задачи:

- установить критерии реализации направленной теплопроводности в наноструктурных материалах;
- определить требуемую структуру материала;

Прикладные задачи:

- разработать методику синтеза наноструктурного материала;
- выработать технологические рекомендации по производству.

**Объект исследования:** керамические наноматериалы с отрицательным термическим коэффициентом сопротивления.

**Предмет исследования:** термоэлектрический эффект.

**Актуальность:** Актуальность предлагаемой к разработке проблемы состоит в создании композиционных материалов, сочетающих такие разные свойства, как диэлектрические, по отношению к электрофизическим, и направленную теплопроводность, по отношению к металлическим.

**Практическая значимость.** Предложено использовать при производстве термобатарей известную технологию производства монолитных конденсаторов. Особенностью указанной технологии является пакетирование отдельных элементов в сборку, которая затем разделяется на отдельные элементы. При этом вместо полупроводниковых материалов, содержащих редкие и часто экологически опасные материалы, предложено использовать оксидную керамику.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Самойлович А.Г. Термоэлектрические и термомагнитные методы превращения энергии: Конспект лекций. – М.: Издательство ЛКМ, 2007. – 224 с.
2. Handbook of Thermoelectrics / Edited by D.M. Rowe, CRC Press. Boca Raton. London. New York. - 1995. – 685 p.
3. Rowe D.M. (ed.) Thermoelectrics handbook: macro to nano. CRC Press. Taylor & Francis group. - 2006. - 954 p.
4. Anatyчук L.I. Current Status and some prospects of Thermoelectricity// Journal of Thermoelectricity. 2007. №2. P.7-20.
5. Clarke D.R. Oxide Thermoelectric Devices: A Major Opportunity for the Global Ceramics Community. // 5<sup>th</sup> International Congress on Ceramics, Beijing, August 2014.
6. Veljko Zlatic, Rene Monnier Modern Theory of Thermoelectricity. Oxford. University Press. 2014. 289 p.
7. Анатычук Л.И. Термоэлектричество.Т.2. Термоэлектрические преобразователи энергии. – Киев. Черновцы.: Институт термоэлектричества. 2003. – 386 с.
8. Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. Термоэлектричество. Т.4. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. Институт термоэлектричества. Черновцы, 2012, 182с.
9. Анатычук Л.И. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества// Термоэлектричество. 2007, №2, с.7 – 20.
10. Л. Н. Вихор Функционально-градиентные материалы и термоэлементы на их основе // Термоэлектричество. - 2007, - №1, - С.7-22.
11. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов //УФН. 2010.- т.180. - №8. - с.821-838.
12. Koshi Takenaka Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion // Sci. Technol. Adv. Mater. 2012. Vol. 13. P.1-10.DOI:10.1088/1468-6996/13/1/013001/
13. Шнеллер А. Термисторы/Аморфные и поликристаллические полупроводники. Под ред. В. Хейванга. – М.: Мир. –1987.– С.75 – 100.

14. Terasaki I. High-temperature oxide thermoelectrics. // *J. Appl. Phys.* 2011.- 110.- 053705.
15. Бохан Ю.И. Наноструктурные многослойные композиционные материалы для термоэлектрических преобразователей. / *Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь – Россия – Украина : НАНО–2016 : материалы V Междунар. науч. конф., Минск, 22–25 нояб. 2016 г. с. 556-559*
16. Feteira A. Negative Temperature Coefficient Resistance (NTSR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective. // *J. Am. Ceram. Soc.* - 2009. - vol.92. - №5. - p.967-983. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2009. 02990.x
17. Бохан Ю.И., Варнава А.А. Термоэлектрический элемент с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления // *Международная научно-техническая конференция «Полимерные композиты и трибология» (Поликомтриб-2017).* – Гомель. – 2017. С.83.
18. Ю.И. Бохан, А.А. Варнава Термоэлектрический керамический элемент с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления // *Проблемы инфокоммуникаций.* – 2018. - №1(7). – с. 71-76.
19. Бондаренко Б.И. Восстановление окислов металлов в сложных газовых системах. – Киев. "Навукова Думка". – 1980. – 387с.
20. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справочник. – Москва.: «Металлургия» - 1985. – 136 с.
21. Чекушин В.С., Термодинамика восстановления никеля и кобальта из кислородных и сульфидных соединений/Чекушин В.С., Олейникова Н.В.//*Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies.* – 2008. – Vol.1 – p.58-67.
22. Бохан Ю.И., Варнава А.А. Обжиг керамических материалов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления в восстановительной атмосфере // *Международная научно-техническая конференция полимерные композиты и трибология (Поликомтриб-2017).* Гомель. – 2017. С.82.
23. Bokhan Y. I., Varnava A. A. Roasting of Ceramic Materials with the Negative Temperature Resistance Coefficient of Recovery Atmosphere // *Journal of Materials Sciences and Applications.* -2017.-Vol 4. No 3.–p. 47-50.5.



24. Бохан Ю.И., Варнава А.А. Обжиг керамических материалов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления в восстановительной атмосфере //XXII Международная конференция «Современные средства связи». – Минск. – 2017. С.83-84.
25. Bokhan Yu.I., Varnava A.A Roasting of ceramic materials with the negative temperature resistance coefficient of recovery atmosphere.// Актуальные проблемы физики твердого тела: сборник докладов Международной научной конференции. – Минск. - 2018. - Т. 1. - С. 250-252.
26. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках. М.: Наука. Гл. ред. Физ. -мат. лит- 1985. - 320с.
27. Жоу Д., Касас-Баскес Х., Лебон Дж. Расширенная необратимая термодинамика. – Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика»; Институт компьютерных исследований, 2006. – 528 с.
28. Г. Репке. Электропроводность систем локализованных и делокализованных электронов// ТМФ. – 1981. – т.46. - №2. – с. 279-288.
29. Bokhan Y.I., Varnava A.A. Thermoelectric ceramic element with negative temperature factor of resistance// International Journal of Modern Studies in Mechanical Engineering (IJMSME).- 2018.- Vol. 4.- Issue 3.- P. 23-28.
30. Bokhan Y.I., Varnava A. A. Thermoelectric ceramic element with a negative temperature factor of resistance //Journal of Thermoelectricity -2018.- No 1.–p. 40-47.
31. Бохан Ю.И., Варнава А.А Переходные тепловые процессы в термоэлектрическом элементе.//Международная школа-конференция молодых ученых и специалистов. Сборник трудов. - Минск. -2018. – с. 191-195.
32. Бохан Ю.И., Варнава А.А. Термоэлектрический керамический элемент с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления // Актуальные проблемы физики твердого тела: сборник докладов Международной научной конференции. – Минск. - 2018. - Т. 3. - С. 131-133.
33. Бохан Ю.И., Варнава А.А Термо э.д.с полупроводника с отрицательным коэффициентом сопротивления. //XXIII Международная конференция «Современные средства связи». – Минск. – 2018. С.56-58.

34. Дмитриев А.В., Ткачева Е.С. Вычисление термоэлектрических величин РbТе в трехзонной модели электронного энергетического спектра// Вестник Московского университета. Серия 3. Физика. Астрономия. – 2014. - №3. - с.38-44.
35. Марченко О.В. Метод расчета термоэлектрических генераторов/О.В. Марченко, А.П. Кашин, В.И. Лобзин, М.З. Максимов.- Новосибирск: Наука. 1995.- 222с.
36. Мельников А.А., Пири А.М., Тарасова И.В., Батрамеев Н.В. Моделирование режима  $Q_{max}$  термоэлектрического охладителя с учетом тепловых сопротивлений на холодной и горячей стороне. ЖТФ. - 2017.-т. 51. – вып. 7.- с.896-899.
37. Melnikov A.A., Kostishin V.G., Alenkov V.V. Dimensionless Model of a Thermoelectric Cooling Device Operating at Real Heat Transfer Conditions: Maximum Cooling Capacity Mode.// Journal of Electronic Materials, 2017.-Vol. 46.- No. 5.- p.2737-2742. DOI: 10.1007/s11664-016-4952-0.
38. Ю.И. Бохан, А.А. Варнава Термоэлектрический керамический элемент с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления // Проблемы инфокоммуникаций. – 2018. - №1(7). – с. 71-76.
39. Бохан Ю.И., Варнава А.А. Моделирование в среде MatLab термоэлектрических охладителей заданной геометрии //XXIII Международная конференция «Современные средства связи». – Минск. – 2018. С.141-142.
40. Бохан Ю.И., Варнава А.А. Моделирование термоэлементов с зависящими от температуры проводимостью и термоэдс//XXIV Международная конференция «Современные средства связи». – Минск. – 2019. С.14-15.
41. Бохан Ю.И., Варнава А.А. Моделирование распространения теплоты в термоэлементе с зависящей от температуры проводимостью // Материалы 72-й Региональной научно-практической конференции преподавателей, научных сотрудников и аспирантов. Витебск. -2020. С.7-9.