

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ДЕЛ В ОБЛАСТИ СОЗДАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ОХЛАДИТЕЛЕЙ

Иванова Л.Д.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия

e-mail:ivanova@imet.ac.ru

В данной работе представлен комплексный анализ и обзор современной научно-технической, нормативной литературы и обобщен опыт отечественных и зарубежных научно-технических и рецептурно-технологических подходов, используемых при создании термоэлектрических материалов высокой эффективности для термоэлектрических охладителей. Проведена оценка наиболее подходящих термоэлектрических материалов и способов их получения, которые позволят существенно увеличить прочностные и энергетические характеристики термоэлектрических модулей.

Современные промышленные, а также разрабатываемые лабораторные методы получения материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы для термоэлектрических охладителей можно разделить на две группы: методы направленной кристаллизации и методы порошковой металлургии

Полученные методами направленной кристаллизации из расплава слитки с ориентированной структурой обладают высокой термоэлектрической эффективностью. Однако механические свойства этих слитков оказываются невысокими из-за трещин, которые появляются по плоскостям спайности в процессе резки на пластины и ветви. Это приводит к очень низкому проценту выхода годного материала, особенно при изготовлении ветвей для микромодулей. Возникают также проблемы в процессе автоматизированной сборки термоэлектрических охладителей при использовании методов виброукладки ветвей (в процессе виброукладки ветви разрушаются). Эти причины ограничивают применение методов направленной кристаллизации при производстве материалов для охлаждающих микромодулей.

Метод горячего прессования хорошо зарекомендовал себя в производстве ветвей для генераторных целей, в то время как для модулей

охлаждения он не получил широкого распространения. По сравнению с методами направленной кристаллизации этот метод позволяет получить материал с более высокой механической прочностью. К сожалению, применению прессованных материалов в охлаждающих модулях препятствует более низкая, чем у зонноплавленных материалов, термоэлектрическая эффективность прессованных материалов *n*-типа проводимости (на 20-30%).

Горячая экструзия является наиболее эффективным методом получения низкотемпературных термоэлектрических материалов для модулей охлаждения, в особенности микромодулей. Хотя метод известен давно, производство материалов в промышленных масштабах началось лишь с широким развитием производства микромодулей. Это позволило получить материалы с приемлемой производительностью, равномерным распределением свойств и хорошей механической прочностью. Более того, в последние годы был совершен прорыв в повышении термоэлектрической эффективности материалов *n*-типа проводимости, и сейчас экструдированные прутки почти не уступают по этому показателю кристаллическим материалам (в пределах 2-3%). Это достигнуто за счет формирования «волокнутой» структуры с вытянутыми вдоль направления пластического течения зернами, а также с высокой степенью текстуры деформации, что выгодно отличает этот метод от горячего прессования. Метод экструзии также оптимален по своей производительности, т.к. при экструзии материал может продавливаться непрерывно. Механическая прочность прутков, полученных экструзией, в несколько раз выше, чем у слитков, приготовленных методами направленной кристаллизации, что значительно увеличивает процент выхода годного материала при резке на ветви и не создает проблем в процессах автоматизированной сборки изделий.

В настоящее время продолжают работы по исследованию возможности применения новых технологий для получения более эффективных термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы для охладителей. Это метод искрового плазменного спекания (SPS) механически измельченных порошков с последующей горячей экструзией, который разрабатывается в Гиредмет-е, получение порошка путем спиннингования расплава с последующим горячим прессованием (ОАО «Корпорация МПО «РИФ»)), получение порошка путем быстрой закалки в охлаждаемую жидкость (ООО «ТЕРМОИНТЕХ» и сочетание методов спиннингования расплава и SPS (Wuhan Университет Технологии, Китай). Метод SPS является разновидностью горячего прессования, когда на графитовую прессформу подается пульсирующий

ток и возникают искровые разряды. Пока этими методами с наиболее высокой термоэлектрической эффективностью ZT получены мелкокристаллические образцы лишь p -типа проводимости.

Большой интерес представляет исследование структур на основе уже известных термоэлектрических материалов, где значительное увеличение эффективности возможно за счет нанотекстурирования. Разработка термоэлектрических материалов с использованием наноразмерных структур и нанотехнологий позволяет выйти на принципиально новый уровень их технических характеристик. В наноразмерных материалах изменяется характер межатомного взаимодействия и происходит более интенсивное рассеяние фононов на границах наночастиц. Применение нанотехнологий актуально и в части повышения величины коэффициента Зеебека. Термоэлектрические материалы на основе нанопорошков находятся в стадии научных разработок, как в нашей стране, так и за рубежом и для термоэлектрических устройств, работающих в интервале 400-200 К, сосредоточены на материалах на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы p - и n -типов проводимости.

Термоэлектрические наночастицы этих материалов получают различными методами такими как, гидротермальные методы, жидкостные химические реакции, измельчение в шаровых мельницах, быстрая закалка расплава на охлаждаемую поверхность диска или в жидкость. Чтобы получить термоэлектрические материалы в виде нанокомпозитов, термоэлектрические наночастицы компактируют в плотные образцы, используя холодное прессование, горячее прессование, спекание, искровое плазменное спекание или горячую экструзию.

Приводятся данные как термоэлектрическая эффективность ZT мелкокристаллических материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы p - и n -типов проводимости зависит от способов их получения и состава.

Для мелкокристаллических материалов p -типа проводимости $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ получены $ZT= 0.7-0.9$ [1-3], $ZT= 1.0-1.1$ [4-7], $ZT= 1.25-1.33$ [7-12], $ZT=1.4$ [13] и, наконец, $ZT=1.47-1.8$ [8,14,15].

Почему же в литературе приведено такое разнообразие величин термоэлектрической эффективности для одного и того же материала?

Следует отметить следующие моменты:

- отличаются способы получения этих материалов и, следовательно, текстура конечных образцов (размеры и направленность зерен);
- отличаются составы материалов,

- при измерении термоэлектрической эффективности вводятся поправки, величины которых обычно также не указываются, причем чаще всего ошибки возникают при измерении теплопроводности.

Для материала на основе твердого раствора халькогенидов висмута n -типа проводимости с наноразмерной структурой пока не удалось получить существенного увеличения термоэлектрической эффективности, даже при использовании различных технологий приготовления $ZT \leq 1$ [5, 16-19]. Причиной неудач для этого материала является значительная анизотропия ZT в разных кристаллографических направлениях. Однако, в последнее время опубликован патент группы сотрудников из ОАО "Гиредмет" [20], в котором для материала n -типа проводимости впервые достигнуто значение $ZT = 1.2$ за счет использования метода горячей экструзии с последующей пластической деформацией равноканальным многоугловым прессованием.

На основе анализа достижений отечественной и зарубежной науки можно сделать следующие выводы:

1. Наиболее эффективными материалами для термоэлектрических микроохладителей являются материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута (n -тип проводимости) и теллуридов висмута и сурьмы (p - тип проводимости).
2. Из промышленных методов получения наиболее высокую эффективность термоэлектрических материалов обеспечивают методы направленной кристаллизации (зонная плавка и метод Бриджмена), однако, при изготовлении микроохладителей процент выхода годного материала очень низкий вследствие плохой механической прочности.
3. Повышение термоэлектрической эффективности и механической прочности этих материалов возможно за счет их наноструктурирования, когда значительно снижается теплопроводность решетки, благодаря рассеянию фононов на границах кристаллических зерен.
4. Разрабатываются несколько технологий получения наноразмерных порошков твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы: измельчение в шаровой мельнице, химический метод, механохимический синтез, спиннингование расплава. Получены порошки с размерами частиц несколько нанометров.
5. Предварительные исследования показали, что наиболее перспективным является метод получения порошков спиннингованием расплава. Такие порошки обладают уникальной структурой. Это плоские частицы, которые состоят из мелких пластинок. При

- прессовании плоские частицы рассыпаются на мелкие пластинки, поэтому при горячем прессовании не происходит рекристаллизация и можно получить материалы с размерами зерен на уровне нанометров.
6. Использование искрового плазменного спекания (SPS) и экструзии позволяет получить наноразмерные образцы твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы с наибольшей термоэлектрической эффективностью.
 7. Введение в матрицу термоэлектрического материала наноструктурных частиц диспергатора из термодинамически устойчивых инертных соединений позволяет уменьшить процессы рекристаллизации при формировании массивных образцов и увеличить их эффективность.
 8. Наиболее высокие величины термоэлектрической эффективности материалов на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы представлены в работах, где сочетаются методы получения порошка механо-химическим методом или спиннингованием расплава, с искровым плазменным спеканием и экструзией этих порошков.
 9. За последние годы для мелкокристаллического материала твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы *p*-типа проводимости получено значительное увеличение термоэлектрической эффективности (в ~1.5 раза).
 10. Для мелкокристаллического материала на основе твердого раствора халькогенидов висмута *n*-типа проводимости наиболее высокое значение $ZT = 1.2$ получено при использовании равноканальной угловой экструзии, в основном же эта величина меньше 1.
 11. Дальнейшее увеличение ZT указанных выше материалов возможно в том случае, если кристаллизацию порошка, полученного спиннингованием расплава, провести методом горячей экструзии, который позволяет получить в материале направленное расположение зерен в преимущественном кристаллографическом направлении (перпендикулярно главной кристаллографической оси), что особенно важно для материала *n*-типа проводимости.

Обзор проведен в рамках проекта РФФИ № 13-08-00041 а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schilz J., Riffel M., Pixius K., Meyer H. J., Powder Technol., 1999, v.105, p. 149–154.

2. Martin-Lopez R., Dauscher A., Scherrer H., Hejtmanek J., Kenzari H., Lenoir B. Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., 1999, v.68, p. 597–602.
3. Savvides N., Goldsmid H.J. J. Phys. C: Solid State Phys., 1980, v.13, p. 4671–4678.
4. Drabkin I., Karataev V, et al. Advances in Materials Physics and Chemistry, 2013, v. 3, p.119–132.
5. Vasilevskiy D., Dawood M.S., et al. J. Electron. Mater., 2010, v. 39, N. 9, p. 1890–1896.
6. Koo-Chul Je, Beyungduk Ko, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2012, v. 517, p.75–79.
7. Fengrong Yu et al. Materials Research Bulletin, 2012, v.47, p. 1432–1437.
8. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В. и др. Неорганические материалы, 2013, т.49, №2, p.110–117.
9. Xie W., Tang X., Yan Y., Zhang Q., Tritt T.J. Appl. Phys., 2009, v.94, p. 102111/1-3.
10. Zhang Q., Zhao X. B., Yin H., Zhu T.J. J. Alloys. Compd., 2008, 464, 912.
11. Li D., Sun R.R., Qin X.Y. Intermetallics, 2011, v. 19, p. 2002–2005.
12. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В. и др. Неорганические материалы, 2008, т.44, № 7, с.789–793.
13. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M. P., LaForge B.E. Science, 2002, v.297, p. 2229–2232.
14. Cao Y.Q., Zhao X.B., Zhu T.J., Zhang X.B., Tu J.P. Appl. Phys.Lett., 2008, v.92, p.143106/1-3.
15. Huayi Li, Hongyang Jing, Yongdian Han, Guo-Quan Lu, Lianyong Xu Intermetallics, 2013, v.43, p.16–23.
16. Wang S., Xie W., Li H., Tang X. Intermetallics, 2011, v.19, p.1024–1031.
17. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В. и др. Неорганические материалы, 2009, т.45, №2, с.159–164.
18. Li F. et al. Journal of Alloys and Compounds, 2011, v.509, p. 4769–4773
19. Yan X., Poudel B., Ma Y., Liu W. S., et al. Nano Lett., 2010, v.10, p. 3373–3378.
20. Драбкин И.А., Каратаев В.В., Лаврентьев М.Г. и др. Патент на изобретение №: 2509394. Дата публикации: 10 Марта, 2014.