



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

# **Термоэлектрические материалы- современное состояние и пути повышения их эффективности**

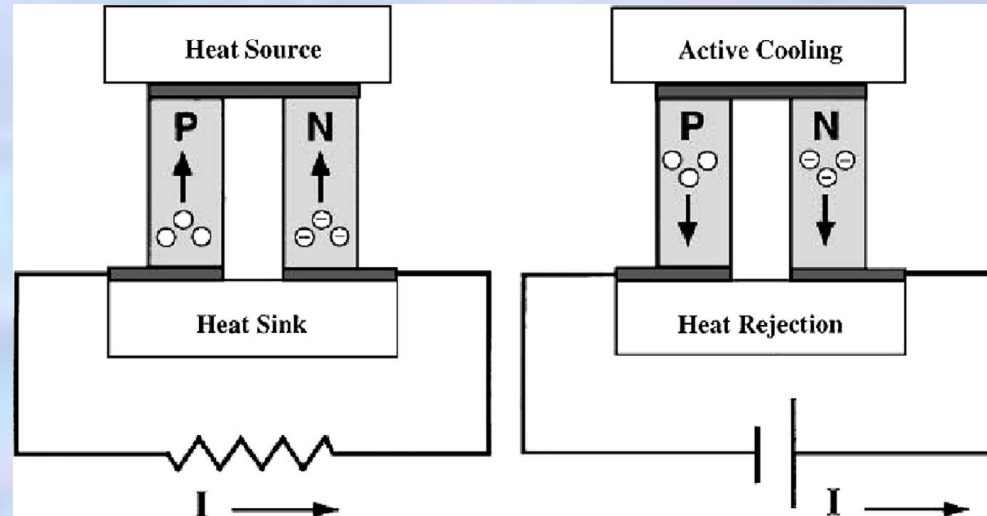
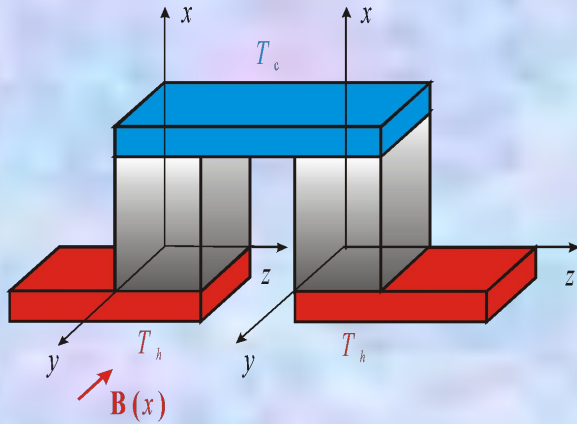
*Иванова Л.Д.*

Термоэлектричество – прямое преобразование энергии в тепло или тепла в энергию.

Основные характеристики эффективности термоэлектрического преобразования энергии – холодопроизводительность охладителя и коэффициент полезного действия термогенератора, которые напрямую зависят от добротности термоэлектрического материала.

Цель данного исследования на основе анализа последних литературных данных определить возможности повышения эффективности термоэлектрических устройств за счет увеличения термоэлектрической добротности материалов их ветвей.

## Схемы термоэлементов для генерирования тока и охлаждения



$$\eta = \frac{T_c}{T_h - T_c} \frac{\sqrt{1 + ZT^*} - T_h/T_c}{\sqrt{1 + ZT^*} + 1}$$

К.п.д. генератора

$$\varepsilon = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + ZT^*} - 1}{\sqrt{1 + ZT^*} + T_c/T_h}$$

Холодильный коэффициент

$$Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$$

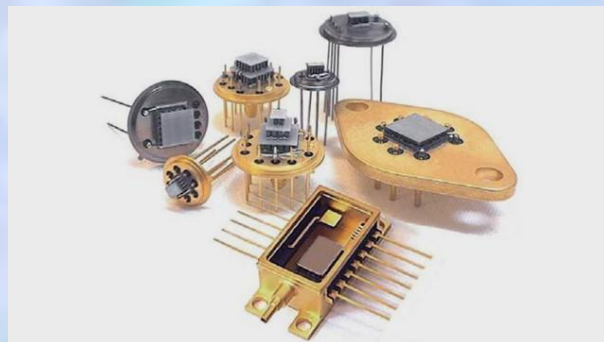
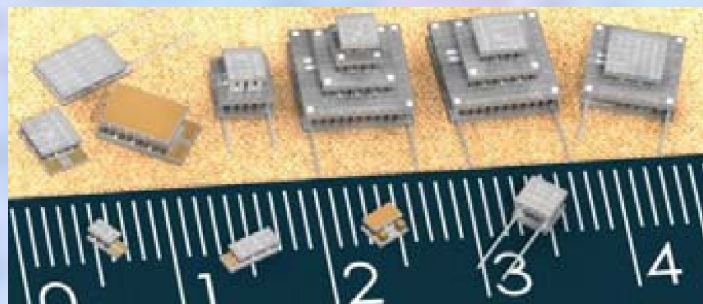
$\alpha$  - коэффициент Зеебека  
 $\sigma$  - удельная электропроводность  
 $\kappa$  - удельная теплопроводность

- Основоположник термоэлектрического материаловедения – **А.Ф.Йоффе**. Он и его сотрудники разработали первый тип ТЭГ еще в 1941 году и он применялся в Великую Отечественную Войну для питания радиопередатчиков.
- Термоэлектрические установки способны преобразовывать в электричество тепловую энергию от любых источников: солнечную, ядерную, теплоту от сжигания органического топлива, геотермальную или океаническую. Они имеют большой срок службы (не менее 25 лет), экологически чистые, не требуют технического обслуживания.
- К концу 1960 годов ZT достигло величины 0.75 и термоэлектричество нашло широкое применение:

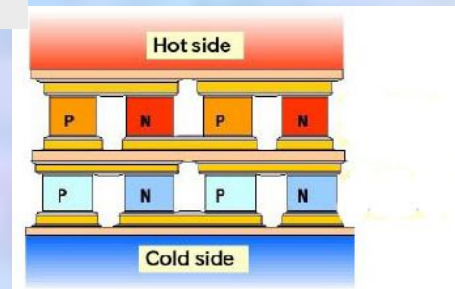
**Термоэлектрические охладители** применяются для охлаждения военного и космического оборудования (инерционные системы наведения, аппаратура ночного видения, ИК – детекторы, средства охлаждения электронных систем), в бытовой технике, микроэлектронике, оптоэлектронике, медицине (минихолодильники, термостатирующие камеры, климатические системы и т.д.).

**Термоэлектрогенераторы** (ТЭГ) используются, например, в составе автоматических радиометрических станций на морском побережье и островах, источников электрической энергии в космических энергоустановках (ЯЭУ «БУК» (СССР), SNAP - 10А (США). В Курчатовском Институте был разработан генератор «Ромашка» с ядерным источником на 500 Вт. На магистральных газопроводах России успешно эксплуатируется свыше 12 тыс. газовых низкотемпературных ТЭГ. В СФТИ были созданы кольцевые ТЭГ.





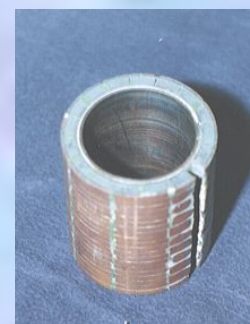
микроохладители



ТЭГна МКС



РИТЭГ



Кольцевая батарея

## Области температур, где могут использоваться и уже используются термоэлектрические материалы.

- Температуры ниже 150 К – сплавы Вi с добавлением Sb.
- Температуры 150 – 400 К – халькогениды висмута и сурьмы.
- Температуры 400 – 900 К - теллуриды свинца, комплексные халькогениды, скуттерудиты, силициды, антимонид цинка, интерметаллиды (сплавы Гойслера), оксиды, клатраты.
- Температуры выше 900 К - сплавы Si-Ge, карбид кремния, бор.

# Методы получения термоэлектрических материалов

## 1. Методы направленной кристаллизации:

*Метод Бриджмена, метод Чохральского, зонная плавка*

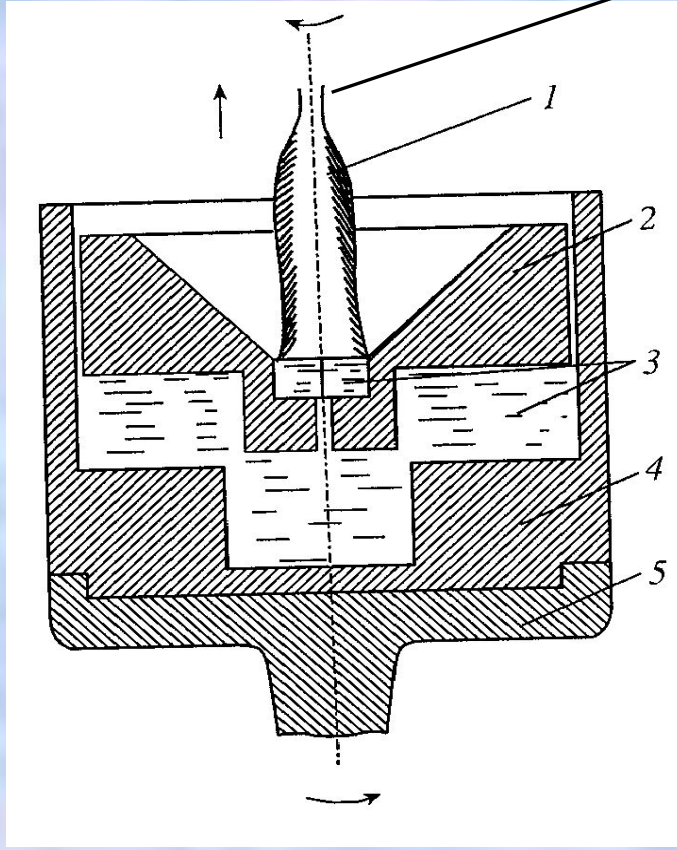
## 2. Методы порошковой металлургии:

*Механохимический синтез, спиннингование расплава, грануляция в жидкость - порошки.*

*Горячее прессование, горячая экструзия, искровое плазменное спекание (SPS) – объемные образцы*



# Выращивание монокристаллов методом Чохральского с подпиткой расплавом



затравка

кристалл

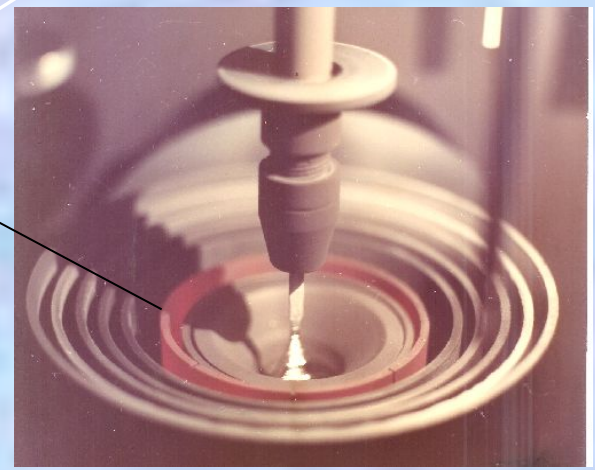
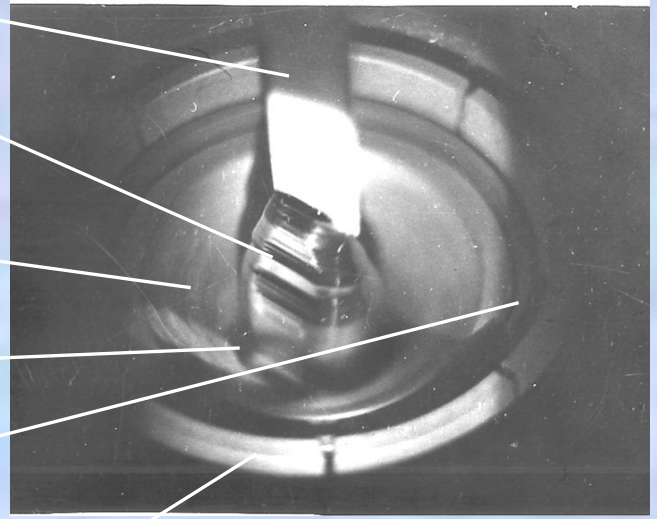
Плавающий тигель

расплав

основной тигель

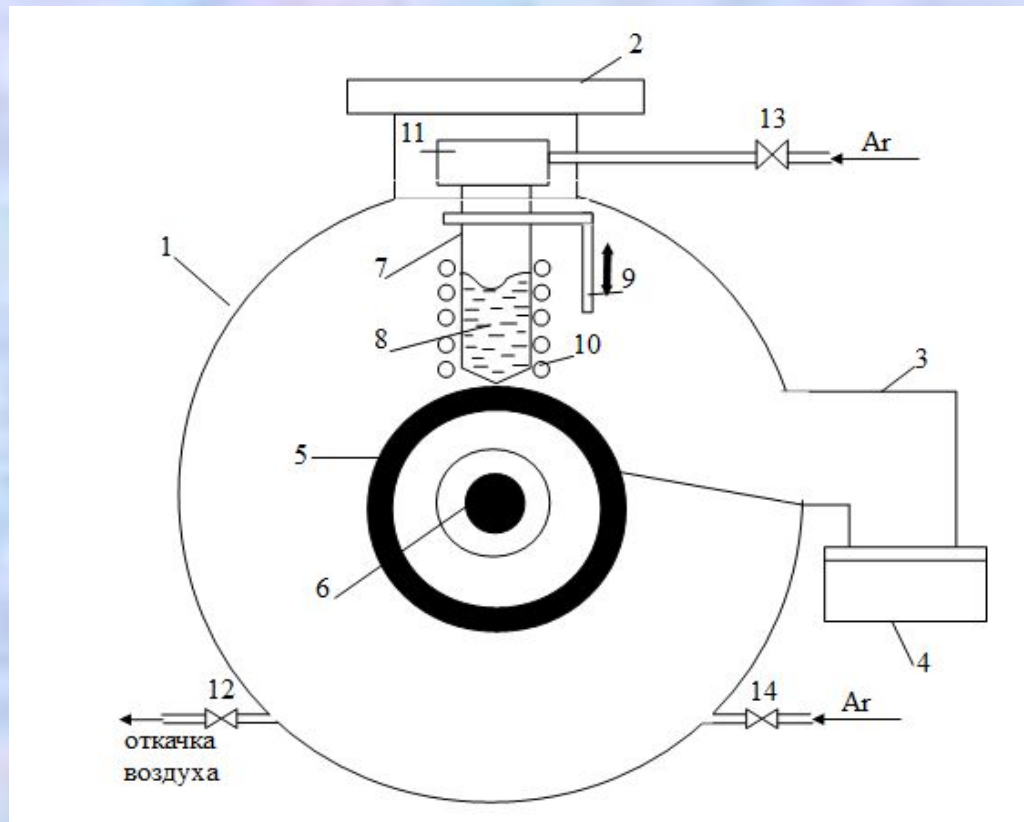
подставка

нагреватель

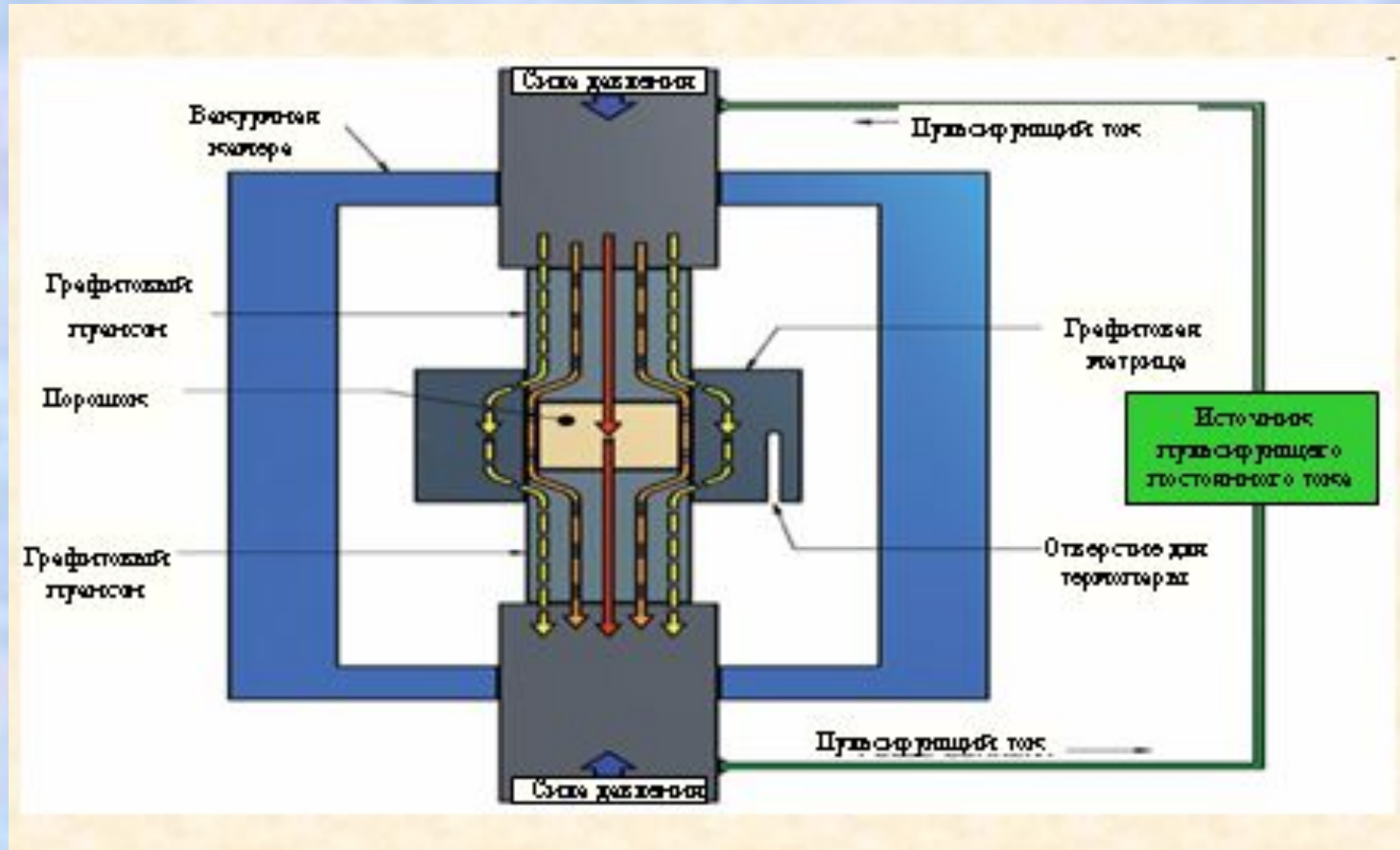




# Спиннингование расплава



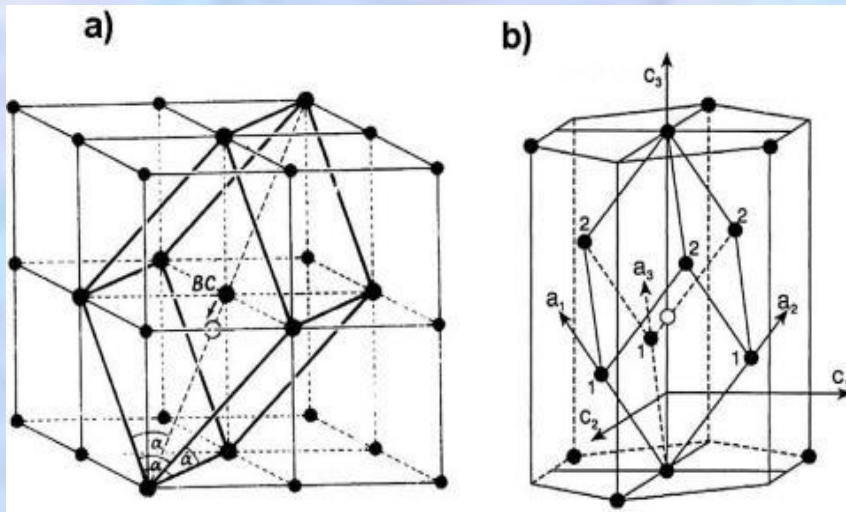
# Искровое плазменное спекание – SPS -метод



# Температуры ниже 150 К

Сплавы Вi с Sb (9-15 ат.% Sb) (*n*-тип проводимости)

## Кристаллическая структура



*ромбоэдрическая*

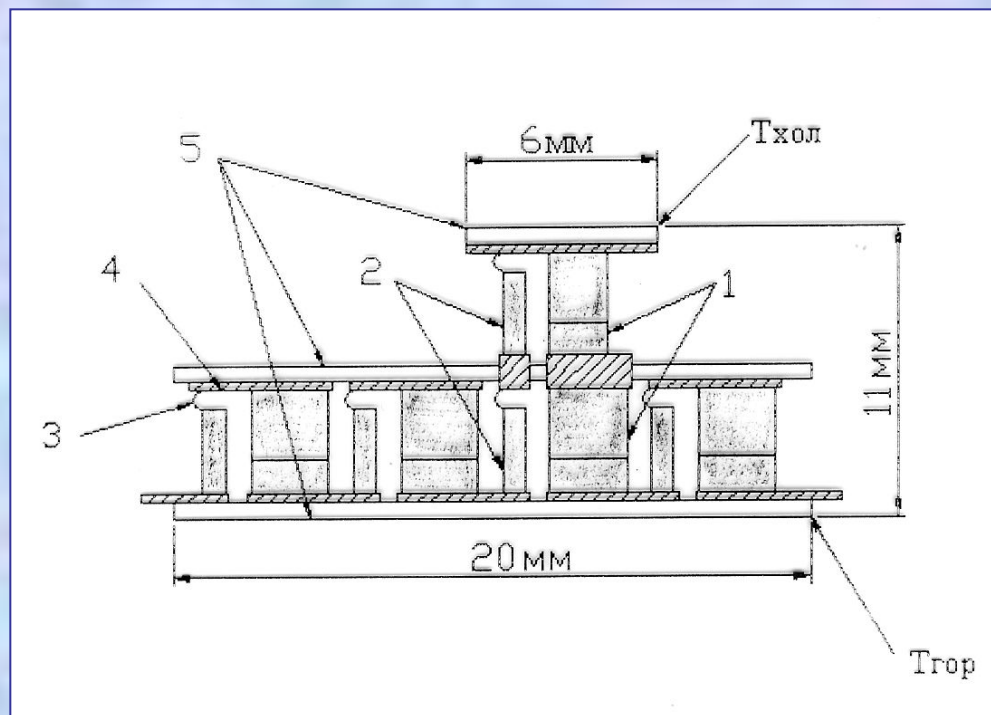
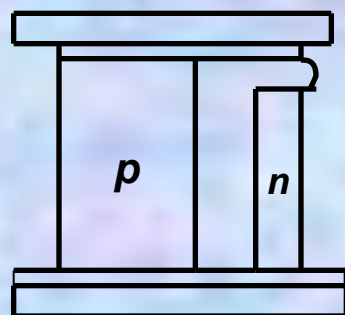
**ZT = 0.6 при 100 К**

Монокристаллы, полученные методом Чохральского с подпиткой расплава твердой сурьмой, имеют **ZT = 1.1-1.2** при **100 К** в магнитном поле до 1Тл. (направление [111])

Монокристалл с 9 ат.% Sb, легированный  $1.2 \times 10^{-4}$  ат.%Te, имеет **ZT = 1.34** при **165 К** в магнитном поле 0.5 Тл.



## Опытный образец 2-х каскадного МТЭ-охладителя



Вес ~50г

***n*-ветвь монокристалл 91.4 ат.% Bi + 8.6 ат.%Sb**

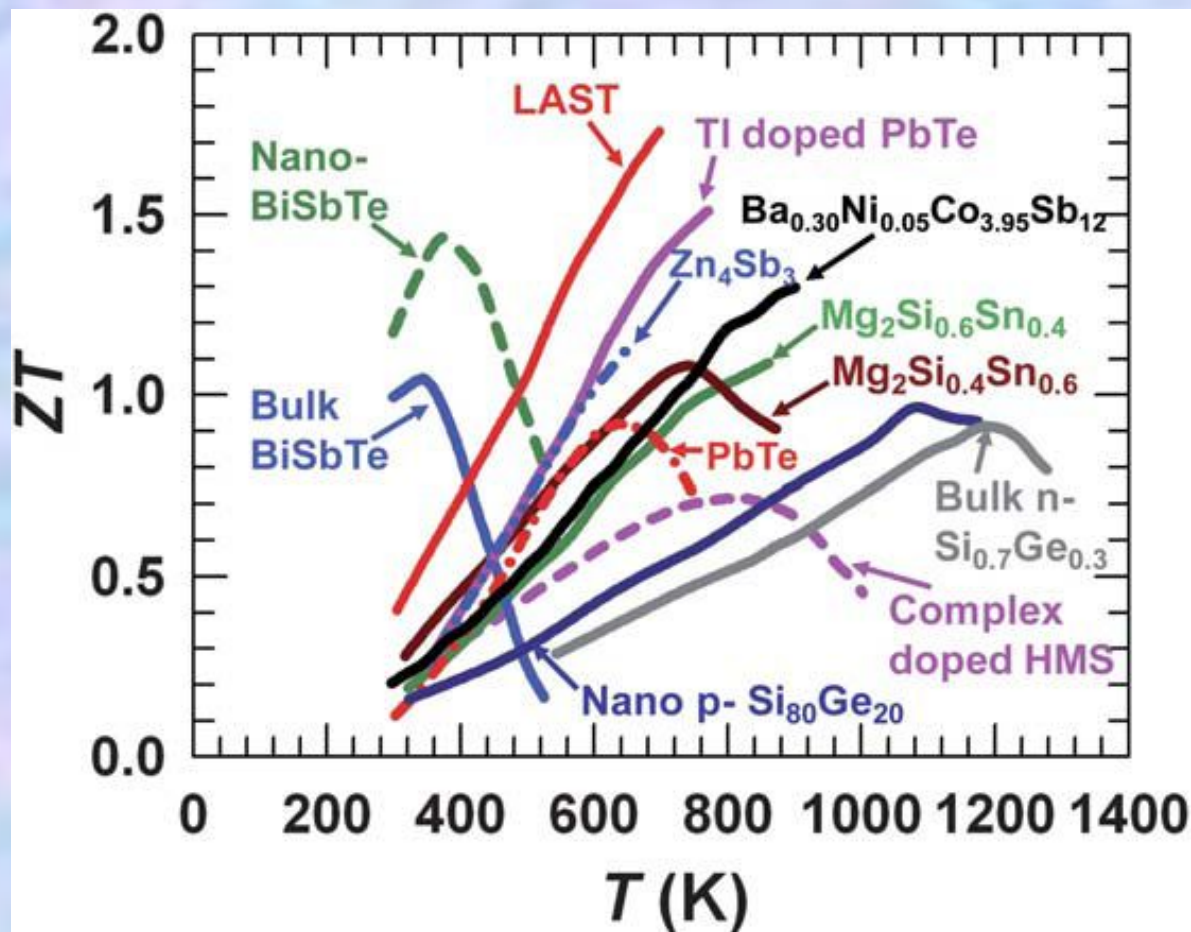
***p*-ветвь монокристалл Bi-Sb-Te.**

$\Delta T_{\max} = 33 \text{ K}$  при  $T_{\text{гор}} = 140 \text{ K}$   $Z_n = (8 \times 10^{-3}) \text{ K}^{-1}$ ,  $Z_p = (2 \times 10^{-3}) \text{ K}^{-1}$  (0.5 Тл),

$\Delta T_{\max} = 22.4 \text{ K}$  и  $26.8 \text{ K}$  (составные *p*-ветви) при  $T_{\text{гор}} = 160 \text{ K}$  (б/п)



# $ZT$ лучших термоэлектрических материалов в интервале 300-1300 К



Jeannine R. Szczech et al. *J. Mater. Chem.*, 21, 4037–4055 (2011)

## Температуры 150 - 400 К

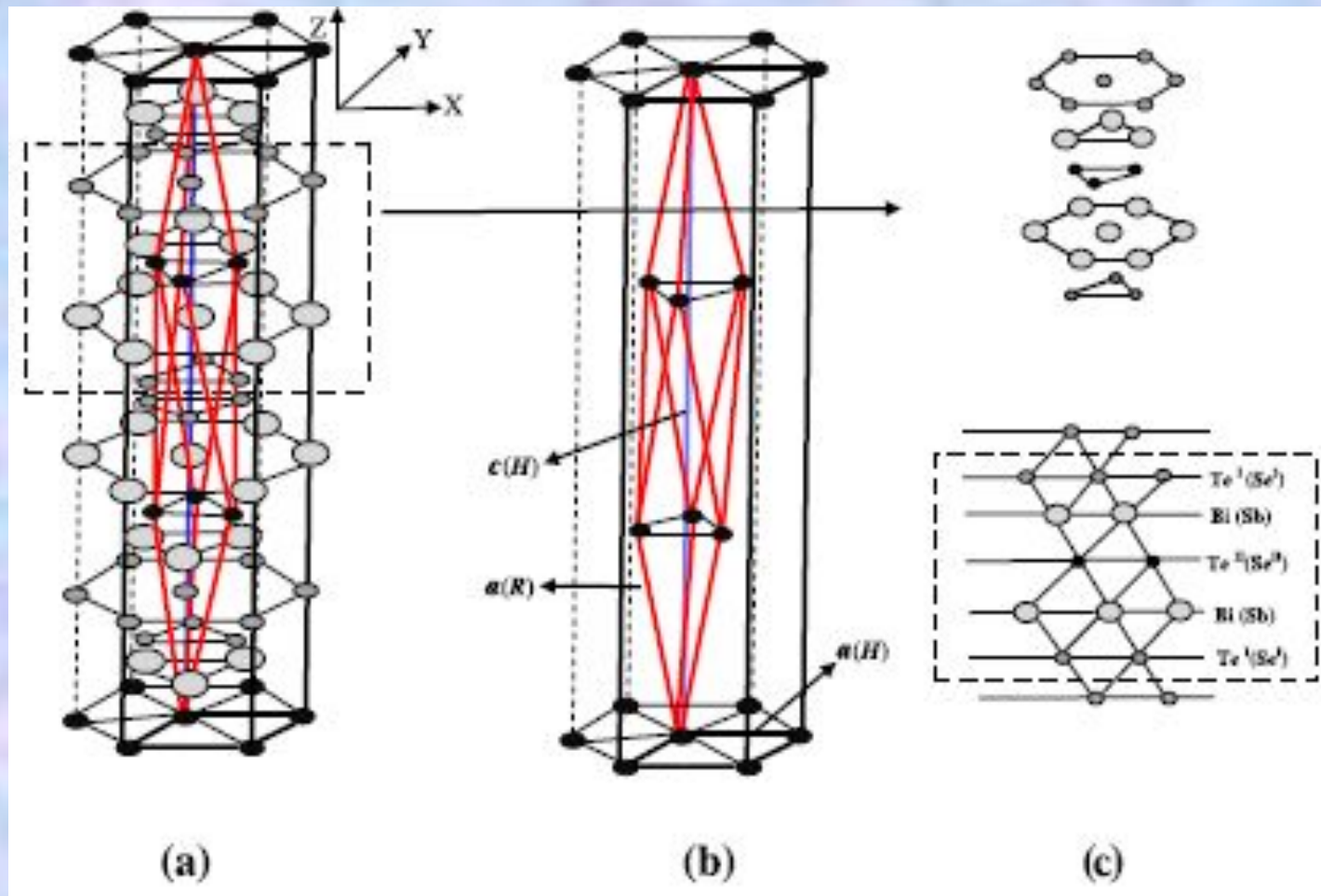
### *p*-ВЕТВЬ

материалы на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$   
или  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_3$  ( $0.4 \leq x \leq 0.6$ )

### *n*-ВЕТВЬ

материалы на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$   
или  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3(1-x)}\text{Se}_{3x}$  ( $0.06 \leq x \leq 0.2$ )

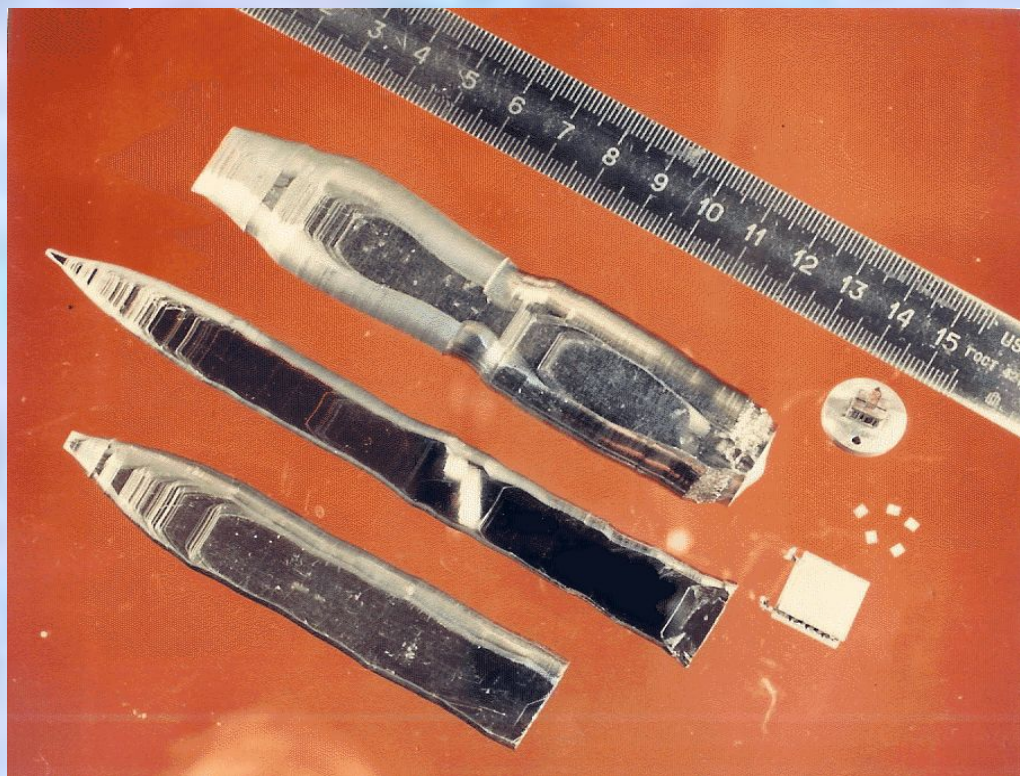
Элементарная ячейка  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Se}_{3x}\text{Te}_{3(1-x)}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.8$ ),





# Монокристаллы, полученные по методу Чохральского

<b>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>,</b> Doped Pb, Sn, Se, Bi	<b>to 10 at.%</b>
<b>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>	<b>0-100</b> <b>mol.%Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub></b>
<b>Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b>	<b>0-15 mol.%</b> <b>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b>
<b>Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b>  doped Sbl <sub>3</sub> , CdTe, Sn, In, Ge, Cu, S	<b>0-8 mol.%</b> <b>Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub></b>  <b>to 5 at.%</b>

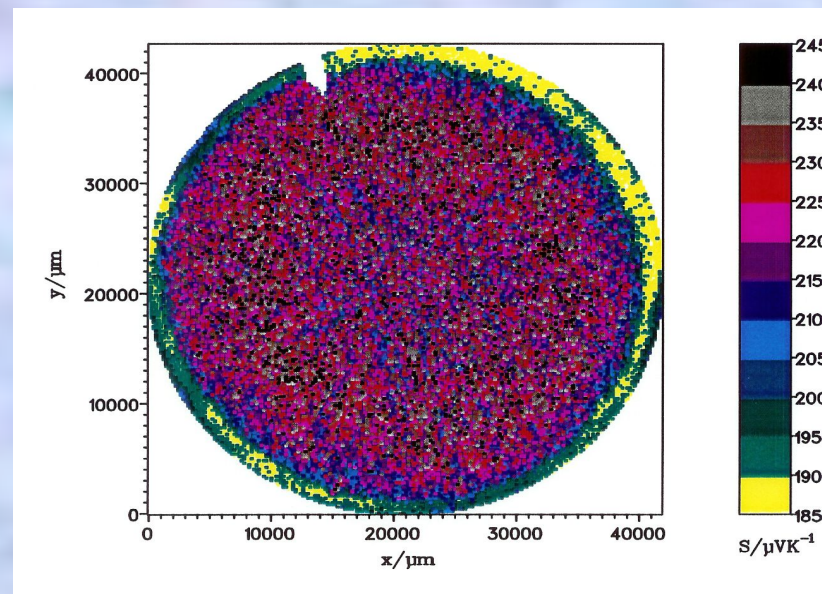




# Монокристаллы большого диаметра

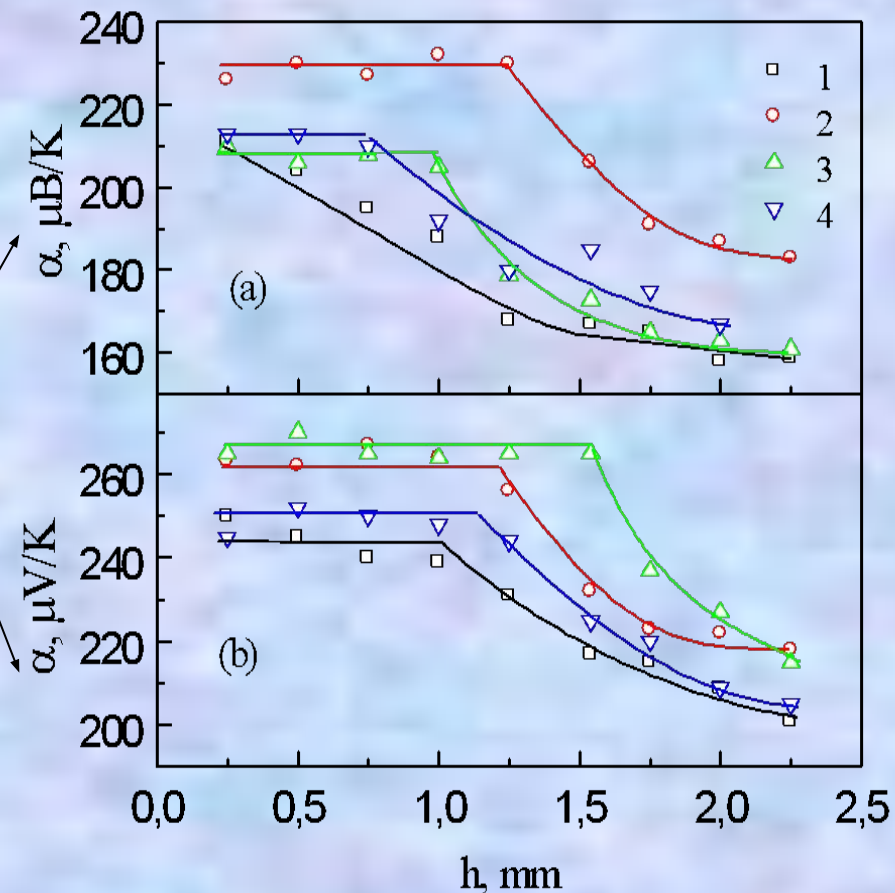
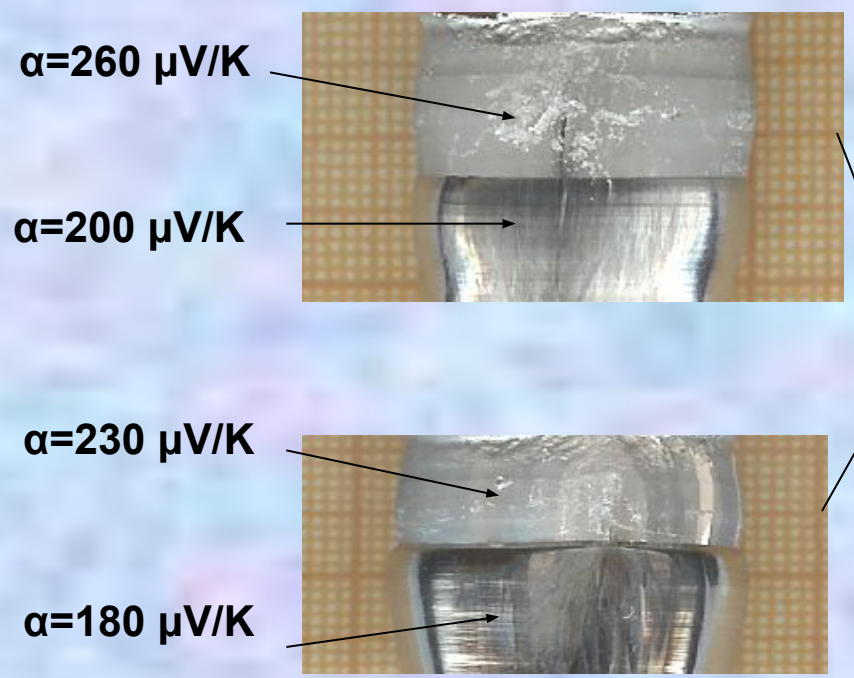


диаметр 40 mm



Изменение  $\alpha$  (S)  
 $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5}\text{Te}_3 + 4 \text{ mol\% Bi}_2\text{Se}_3$

# <sup>18</sup>Монокристаллы с градиентом концентрации носителей тока



$\Delta\alpha = 50 - 70 \mu\text{V/K}$  на длине (1-1.5) mm.

# Анизотропия термоэлектрических свойств



$$\sigma_2/\sigma_1 = 2 \div 3$$

$$\kappa_2/\kappa_1 = 2 \div 3$$

$$\alpha_2/\alpha_1 = 1.05 \div 1.1$$

$$Z_2/Z_1 \sim 1$$

$$p = (4-6) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3},$$

$$\alpha_1 = +(150-180) \mu\text{V/K}$$



$$\sigma_2/\sigma_1 = 3.8 \div 4.2$$

$$\kappa_2/\kappa_1 = 2$$

$$\alpha_2/\alpha_1 = 0.82 \div 0.98$$

$$Z_2/Z_1 \sim 2$$

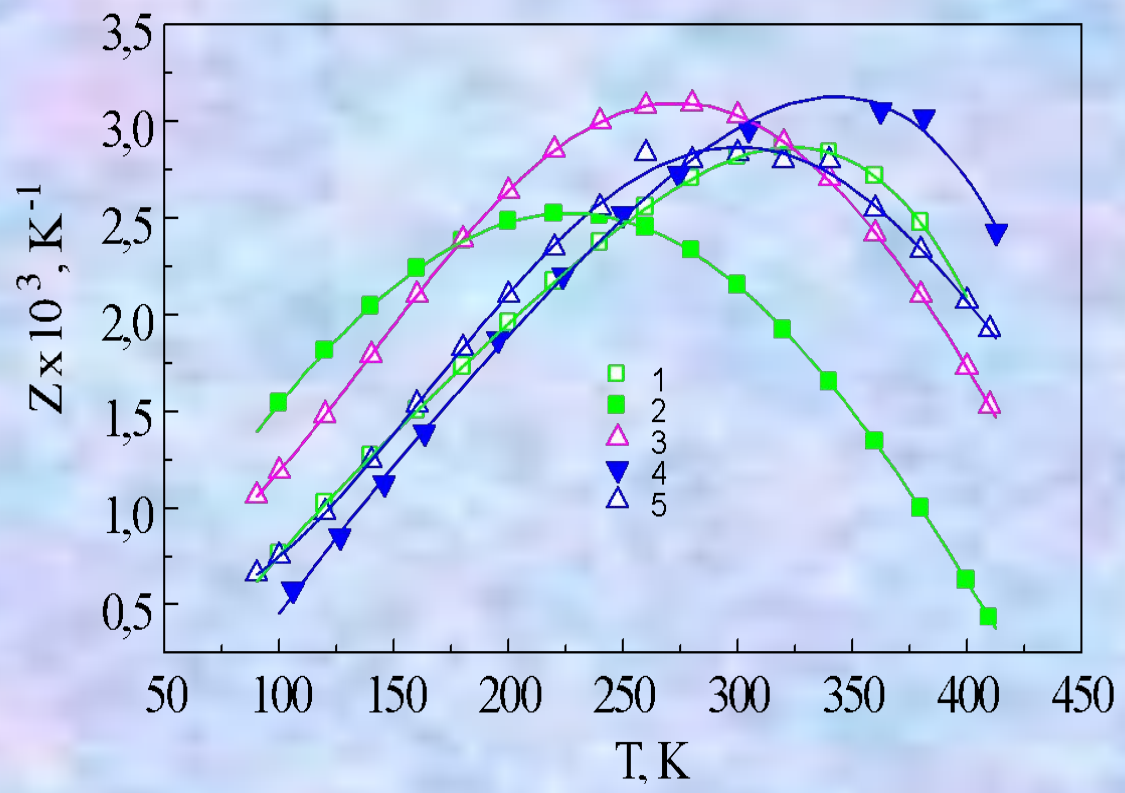
$$n = (3-8) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3},$$

$$\alpha_1 = - (160-240) \mu\text{V/K}$$

*параллельно (1) and перпендикулярно (2) [0001]*



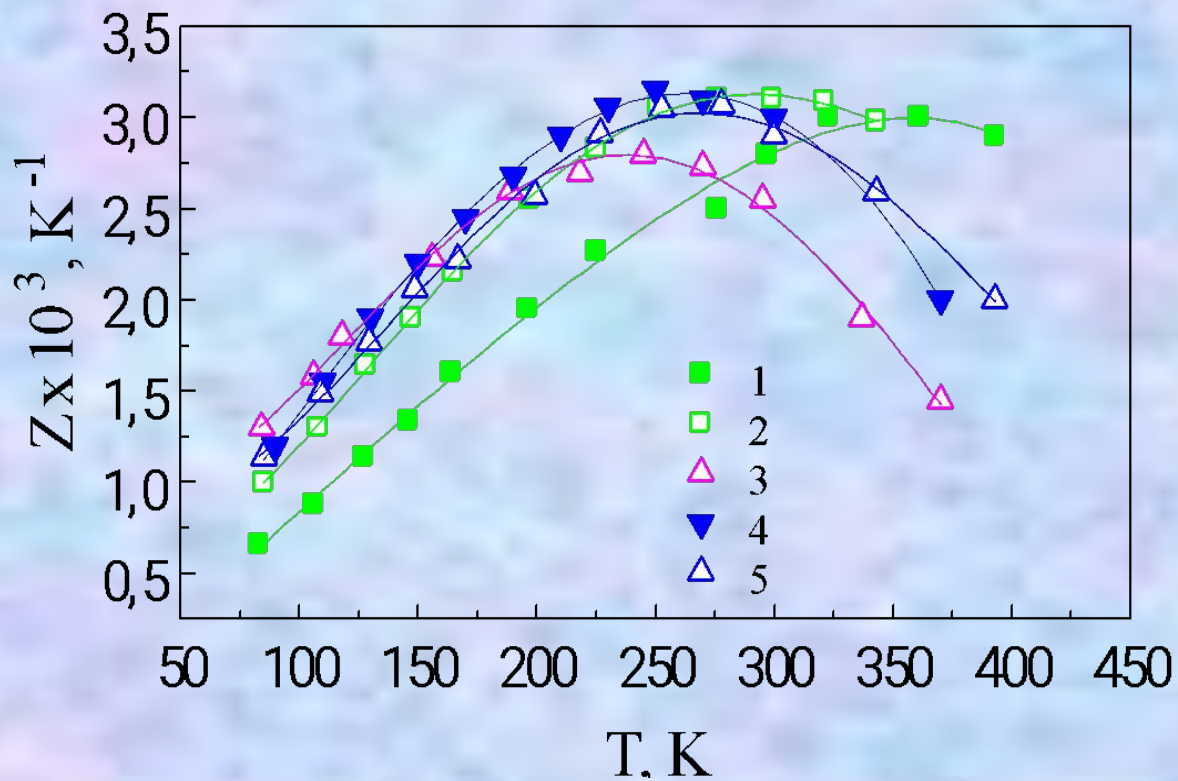
# Монокристаллы



*p*-тип проводимости  $\alpha_K$  от 160( 4) до 270( 2) мкВ/К



# Монокристаллы



*n*-тип проводимости с  $\alpha_k$  от -170 (1) до -270 (3) мкВ/К

***Мелкокристаллические образцы  
и наноматериалы***

Согласно теоретическим оценкам, в наноструктурах действуют 3 механизма, которые могут привести к увеличению ZT:

1. Туннелирование носителей между нанозернами
2. Дополнительное рассеяние на границах зерен
3. Энергетическая фильтрация носителей.

*Значительное увеличение ZT (до 3.5) возможно лишь в том случае, если размеры зерен будут 10-20 нм, а вакуумные зазоры между ними 1-2 нм*



## Максимальная $ZT$ , теплопроводность при 300 К и методы получения материалов $p$ -типа проводимости

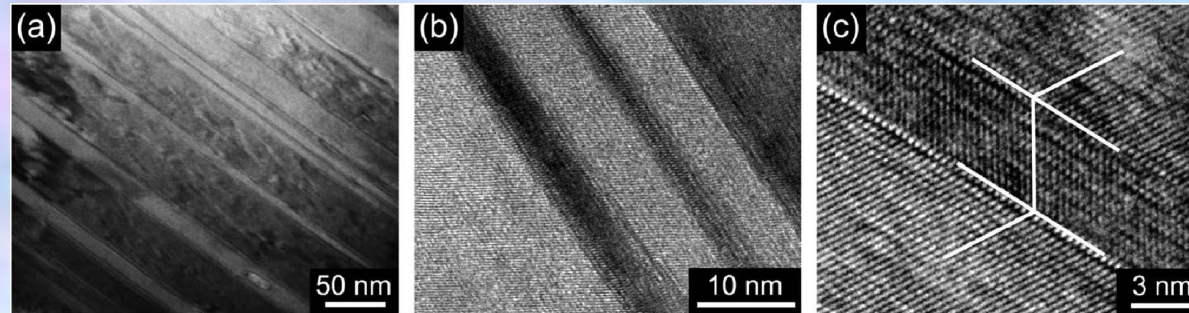
**BM** - измельчение в шаровой мельнице, **HS** – механохимический синтез, **MS** – спиннигование расплава, **ZM** – зонная плавка, **HP** – горячее прессование, **SPS** - искровое плазменное спекание, **HE** –экструзия

<b>Состав</b>	<b><math>ZT</math></b>	<b><math>\kappa</math>, Вт/м К</b>	<b>Метод получения</b>	<b>источник</b>
$(\text{Bi,Sb})_2 (\text{Te,Se})_3$	<b>(0.7-0.9)</b> при 300 К	1-1.5	<b>BM</b> (1200 об/мин, 6.5 ч)+ <b>HP</b> (350 <sup>0</sup> С, 30 мин)	<u>J. Schilz</u> , . Powder Technol. <b>1999</b> , 105, 149.
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	<b>1.05</b> при 300 К	1.55	<b>BM + SPS</b> (50 МПа, 500 <sup>0</sup> С, 5 мин )	<u>Drabkin I.</u> Adv.Mat. Phys. and Chem., <b>2013</b> , 3, 119.
$\text{Bi}_{0.6}\text{Sb}_{1.4}\text{Te}_3$	<b>1.0</b> при 300 К	1.28	<b>BM + HE</b>	<u>Иванова Л.Д.</u> , Неорган. мат., <b>2008</b> , № 7, 789.
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3 +$ 3 вес.%Te	<b>1.33</b> при 298 К	1.4	<b>BM + SPS</b> (50 МПа, 400 <sup>0</sup> С, 5 мин)	<u>Li D.</u> Intermetallics, <b>2011</b> , 19, 2002.
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	<b>1.3</b> при 400 К	1.0	<b>MS</b> (1500 об/мин)+ <b>HP</b> (350 <sup>0</sup> С, 5 МПа, 10 мин)	<u>Иванова Л.Д.</u> , Неорган. мат., <b>2013</b> , № 2, 110.
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	<b>1.1</b> при 400 К		<b>HS + HE</b> (400-500 <sup>0</sup> С)	<u>Vasilevskiy D.</u> J.Electron Mater., <b>2010</b> , №9, 1890

**BM** - измельчение в шаровой мельнице, **HS** – механохимический синтез, **MS** – спиннигование расплава, **ZM** – зонная плавка, **HP** – горячее прессование, **SPS** - искровое плазменное спекание, **HE** –экструзия

<b>Состав</b>	<b>ZT</b>	<b>κ, Вт/м К</b>	<b>Метод получения</b>	<b>источник</b>
$\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$	<b>1.25</b> при 320 К	1.4	<b>ZM +SPS</b> (773 К, 30МПа, 5 мин)	<u>W.Xie</u> , Appl.Phys. <b>2009</b> , 94, 102111/1-3
$\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$	<b>1.54</b> при 300 К	0.7	<b>MS +SPS</b> (730К, 30МПа, 5 мин )	<u>W.Xie</u> , Appl.Phys. <b>2009</b> , 94, 102111/1-3
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$	<b>1.23</b> при 360 К		<b>BM+SPS</b> (770 К, 50МПа)	<u>Bulat L.</u> J.Electron Mater., <b>2014</b> , №6, 2121
$\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$	<b>1.5</b> при 390 К	0.8	<b>MS</b> (4000 об/мин)+ <b>SPS</b> (15МПа,773 К,1мин)	<u>W.Xie</u> , Nano Lett. <b>2010</b> , 13, 597.
$\text{BiSbTe}_3$	<b>1.47</b> при 450 К	1.1	<b>HS+ HP</b> (350 <sup>0</sup> С, 75МПа, 15мин)	<u>Cao Y.Q.</u> Appl.Phys. Lett. <b>2008</b> , 92, 143106/1-3

**$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  наноконпозиты, гидротемальный синтез  
и горячее прессование (при  $350^\circ\text{C}$  и  $75\text{ МПа}$ )**



**Для соотношения 1:1**

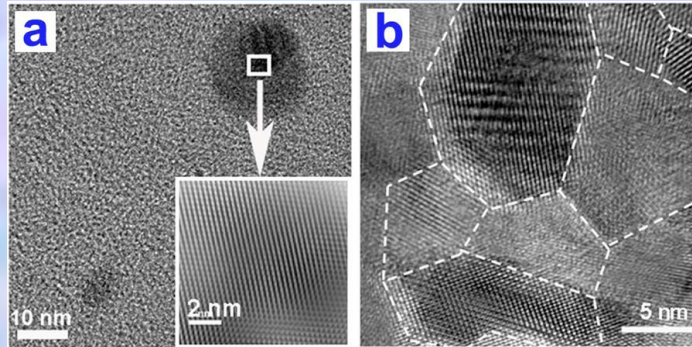
**Расстояние между слоями между 5 и 50 нм**

**ZT=1.47**

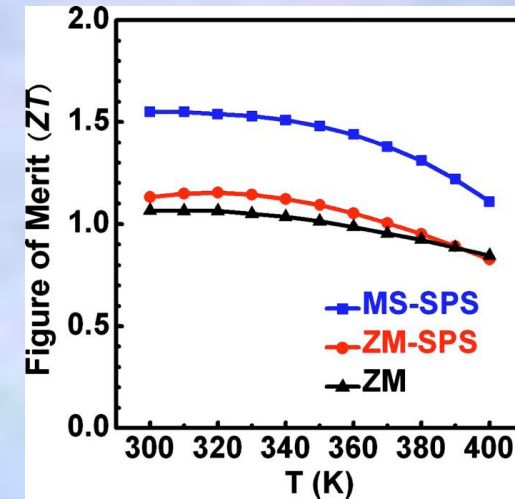
*Cao et al. Appl. Phys. Lett., 2008, 92, 143106-1/3*



# $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ , получен спиннингованием расплава и SPS - методом



$ZT=1.54$  at 300 K



ZM- зонноплавленый

*W.Xie et.al, Applied Phys Letters, 2009, 94, 102111*

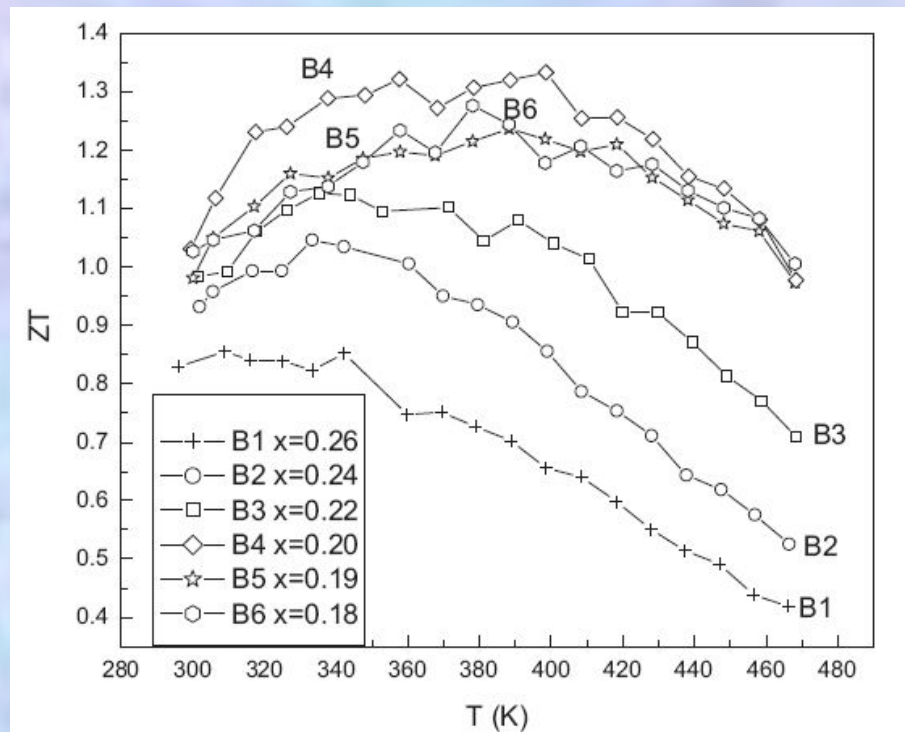
## $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ получен SPS - методом

размеры зерен от 10 до 0.1 мкм

$ZT\sim 1.0$

*K.-C. Je et al. Journal of Alloys and Compounds, 2012, 517, 75– 79*

$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ , с 3 вес.% изб.Те, получены SPS методом

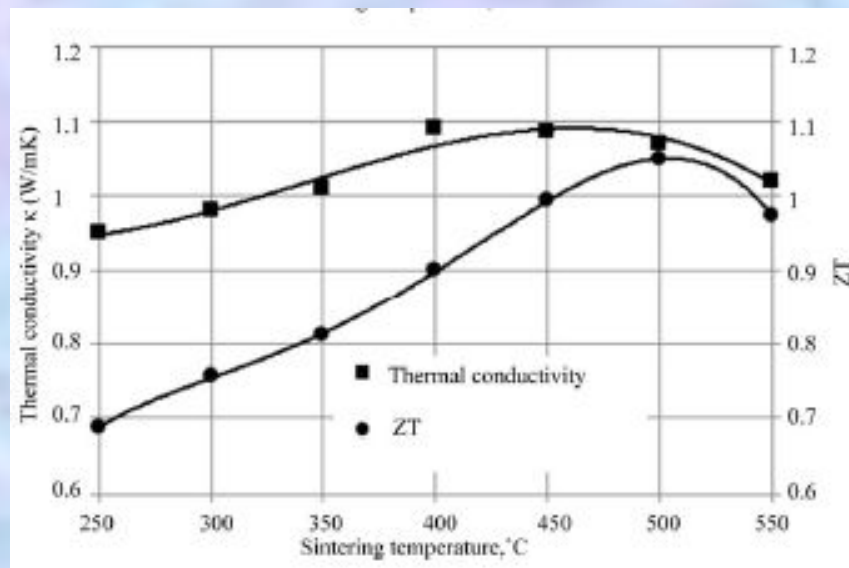


**P=50 МПа в вакууме при T= 673 К, скорость нагрева 373 К/мин.**

**ZT = 1.33 при 398 К (x=0.2)**

*Li D., Sun R.R., Qin X.Y Intermetallics, 2011, 19, 2002-2005*

## Зависимость теплопроводности $k$ и $ZT$ для $\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.48}\text{Te}_3$ от температуры SPS



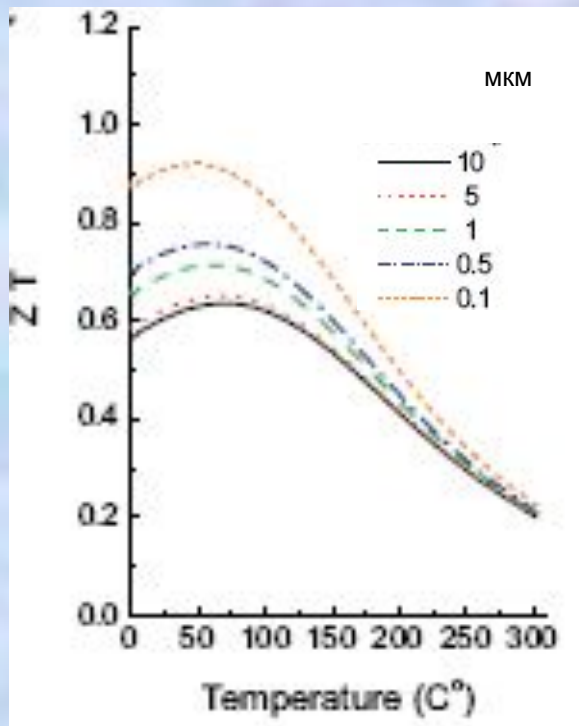
$P=5$  МПа, порошки  $\sim 10$  мкм, механохим. синтез, измельчение в шаровой мельнице

**ZT=1.05**

*Drabkin I., et al. Advances in Materials Physics and Chemistry, 2013, 3, 119-132*



## Зависимость $ZT$ сплавов $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученных SPS методом, от размеров гранул

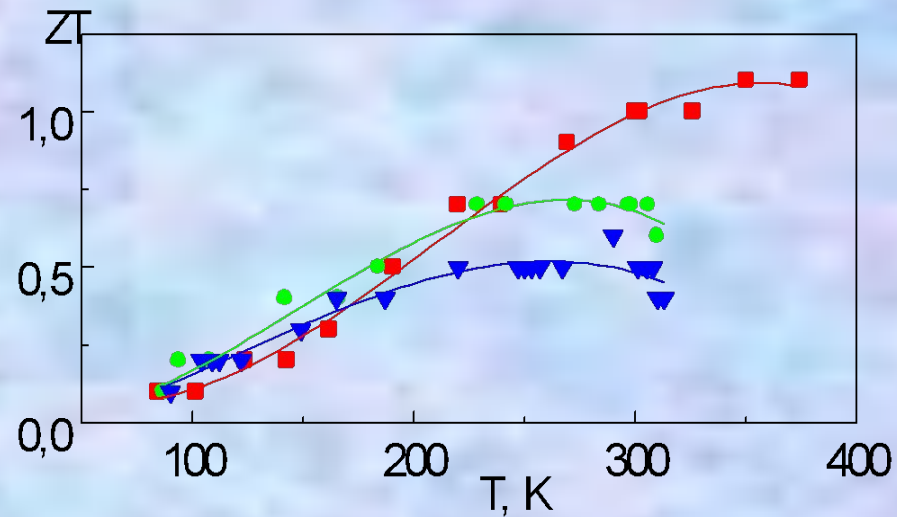


Спекание 2 мин. при  $500^{\circ}\text{C}$  в атмосфере аргона

**$ZT=0.95$**

*Koo-Chul Je et al. Journal of Alloys and Compounds* **2012**, 517, 75–79.

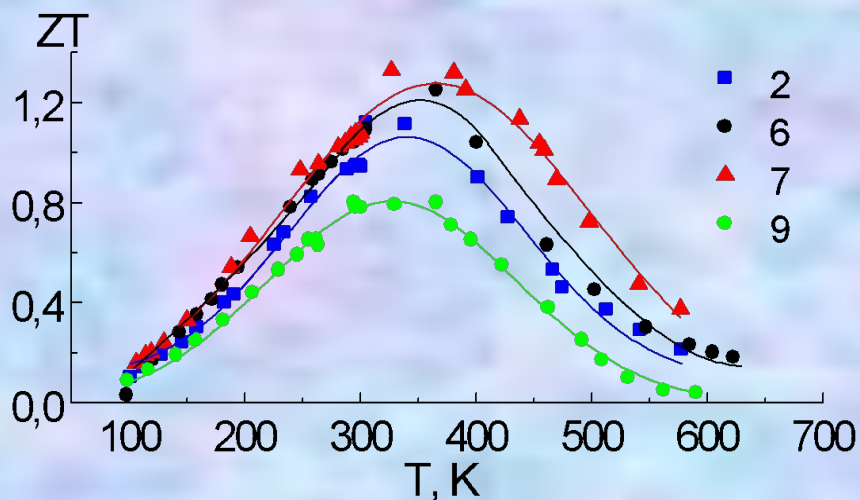
## $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , получен экструзией



Измельчение в шаровой мельнице

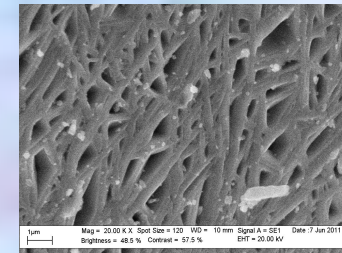
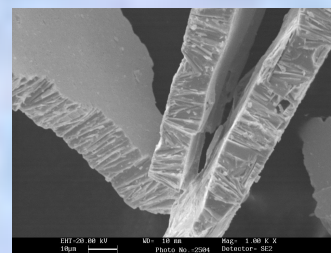
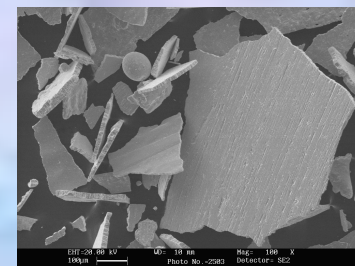
**ZT~1.1 при 350 K**

*Иванова Л.Д. и др. Неорганические материалы, 2008, 44, №7, 789-793.*



$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  из порошков, полученных спиннингованием расплава (2,6,7) (9-измельчение слитка) (горячее прессование)

**ZT=1.3 при 400 К**



*Частицы имеют ячеистую структуру- состоят из пластинок, толщиной меньше 1 мкр*

*Иванова Л.Д., и др. Неорганические материалы, 2013, 49, №2, 110-117.*

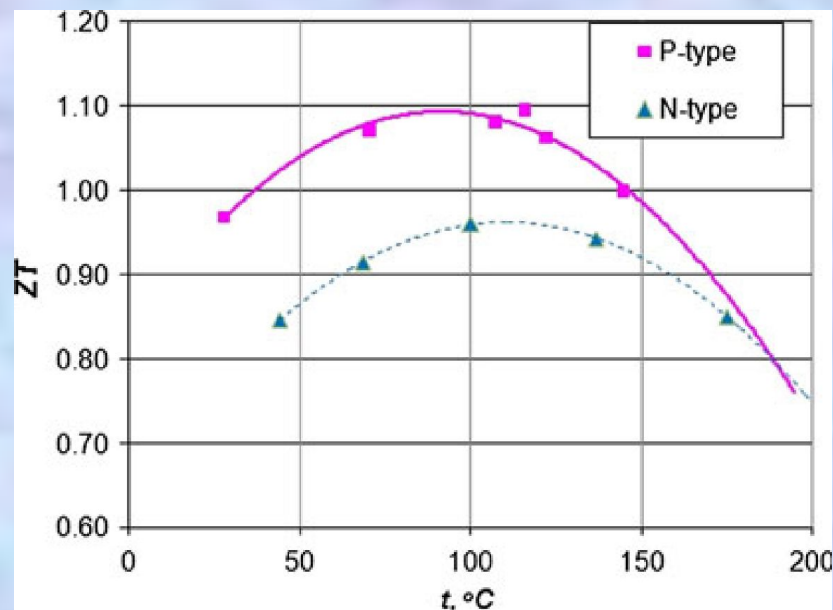


## Максимальная $ZT$ , теплопроводность при 300 К и методы получения материалов $n$ -типа проводимости

**BM** - измельчение в шаровой мельнице, **HS** – механохимический синтез, **MPC**- компактирование с помощью магнитной пульсации, **MS** – спиннигование расплава, **HP** – горячее прессование, **SPS** - искровое плазменное спекание, **HE** –экструзия

<b>Состав</b>	<b><math>ZT</math></b>	<b><math>\kappa</math>, Вт/м К</b>	<b>Метод получения</b>	<b>источник</b>
95%Bi <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> - 5%Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> +0.04%SbI <sub>3</sub>	<b>0.63</b> при 450 К	1.4	<b>MPC</b> (2ГПа., отжиг 350-450 С, 1ч)	<u>Mahedi Hasan</u> . Intermetallics, <b>2013</b> ,34,49
Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.4</sub> Se <sub>0.6</sub>	<b>1.05</b> при 430 К	1.0	<b>MS + SPS</b> (15 МПа, 723К)	<u>Wang S.</u> , Intermetallics, <b>2011</b> ,19, 1024.
Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.82</sub> Se <sub>0.18</sub>	<b>0.9</b> при 293 К	1.54	<b>BM + HE</b>	<u>Иванова Л.Д.</u> , Неорган. мат., <b>2009</b> , № 2,159
Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.7</sub> Se <sub>0.3</sub>	<b>0.9</b> при 413 К	1.16	<b>BM + HP +</b> допрессовка	<u>X. Yan</u> , Nano Lett. <b>2010</b> , 10, 3373.
Bi <sub>2</sub> (Te,Se) <sub>3</sub> + 1 вес% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0.99</b> при 400 К		<b>BM+SPS</b> (60 МПа, 713 К)	<u>F. Li.</u> ,J.of Alloys and Comp., <b>2011</b> ,509, 4769
(Bi <sub>0.95</sub> Sb <sub>0.05</sub> ) <sub>2</sub> (Te <sub>0.95</sub> Se <sub>0.05</sub> ) <sub>3</sub>	<b>0.97</b> при 413 К		<b>HS + HE</b> (400-500 <sup>0</sup> С)	<u>Vasilevskiy D.</u> J.Electron Mater., <b>2010</b> , №9, 1890
Bi <sub>2</sub> Te <sub>2.85</sub> Se <sub>0.15</sub> +Bi <sub>11</sub> Se <sub>2</sub> Cl <sub>9</sub>	<b>1.2</b> при 323 К	1.2	<b>HE</b> (250-350МПа,350-430 <sup>0</sup> С) + угловое прес.	<u>Драбкин И.А.</u> Патент №: 2509394, опуб. <b>2014</b>

## Теллуриды висмута и сурьмы *p*- и *n*-типов Получены механо-химическим методом и экструзией



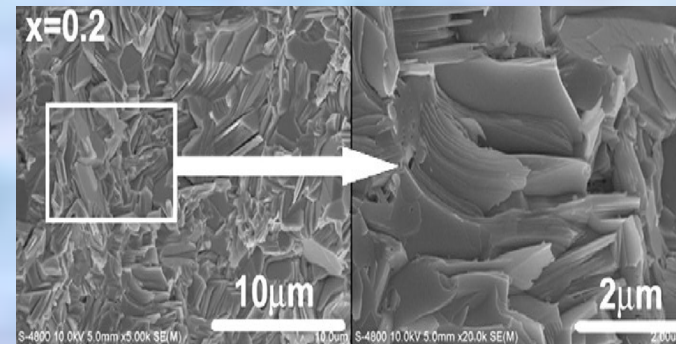
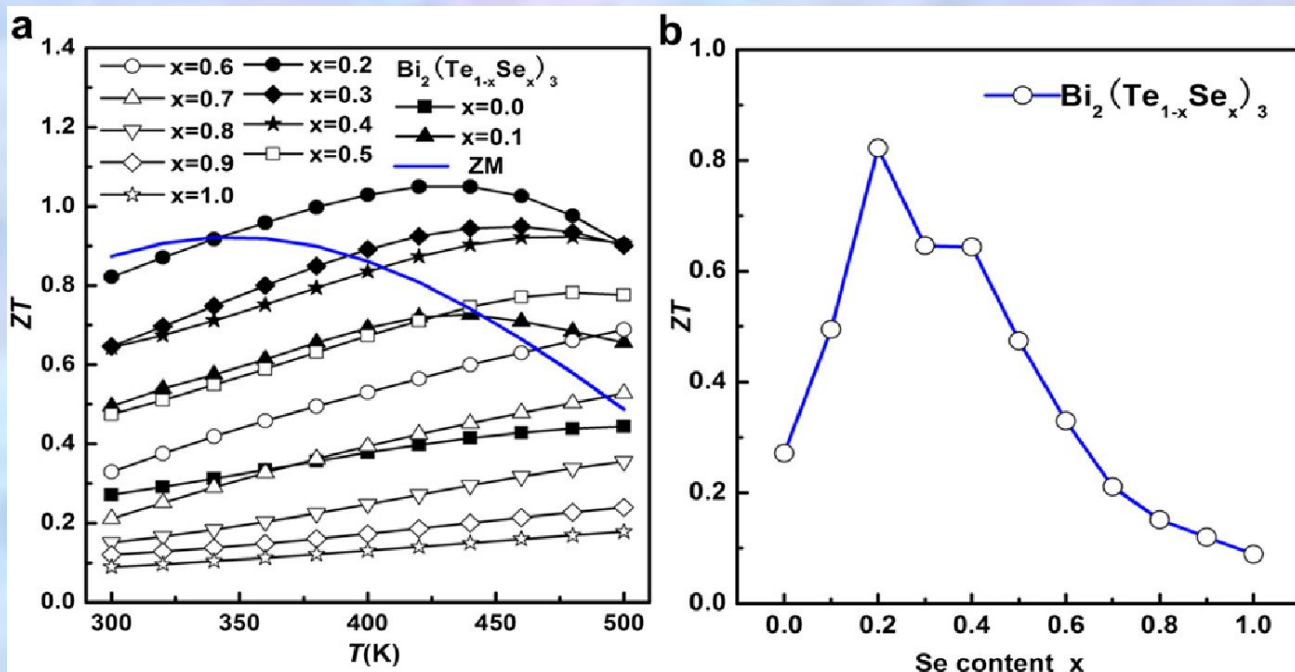
Зерна микронные, порошки от 5 до 20 нм

**ZT=1.1, *p*-тип**

**ZT=0.97, *n*-тип**

*D. Vasilevskiy et al. Journal of Electronic materials, 2010, V.39, N 9, 1890-1896*

# $\text{Bi}_2(\text{Te},\text{Se})_3$ получен спиннингованием расплава и SPS-методом



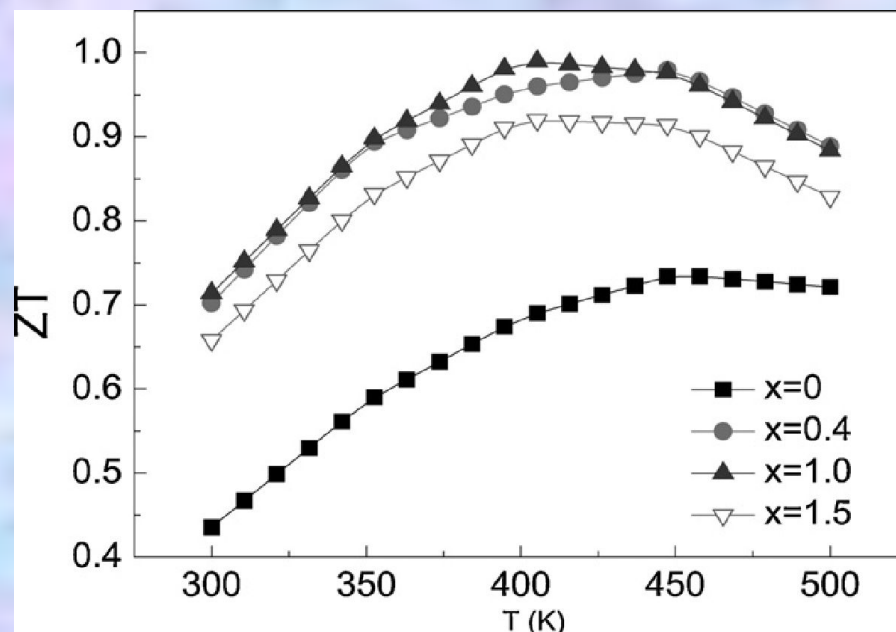
Размеры частиц- несколько  
микрон

**ZT=1.05**

Shanyu Wang et al. *Intermetallics*, 2011, 19, 1024-1031



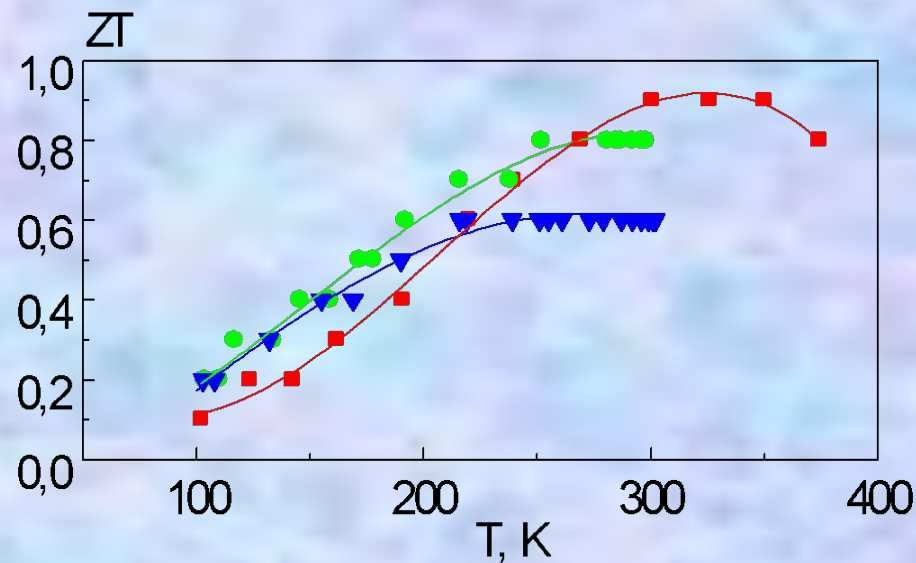
# $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.3}\text{Te}_{2.7}$ с добавление $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , получен SPS-методом



Порошки размером 50 мкм, добавляли  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (размер 20 нм) до 1.5 вес.%.  
Прессовали при 713K при давлении 60 МПа

**ZT= 0.99**

*F. Li et al. Journal of Alloys and Compounds, 2011, 509, 4769–4773*

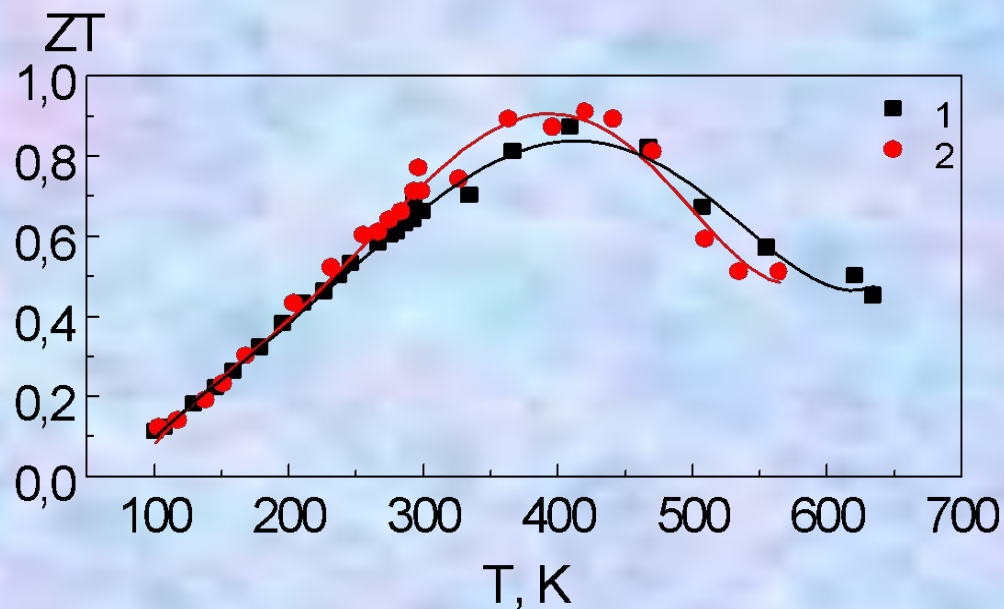
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.18}$ , получен экструзией

Размеры зерен микронные, слиток измельчали в шаровой мельнице

**ZT=0.9 при 340 K**

Иванова Л.Д. и др. Неорганические материалы, 2009, 45, №2, 159-164.

# $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$ получен спиннингованием расплава и горячим прессованием

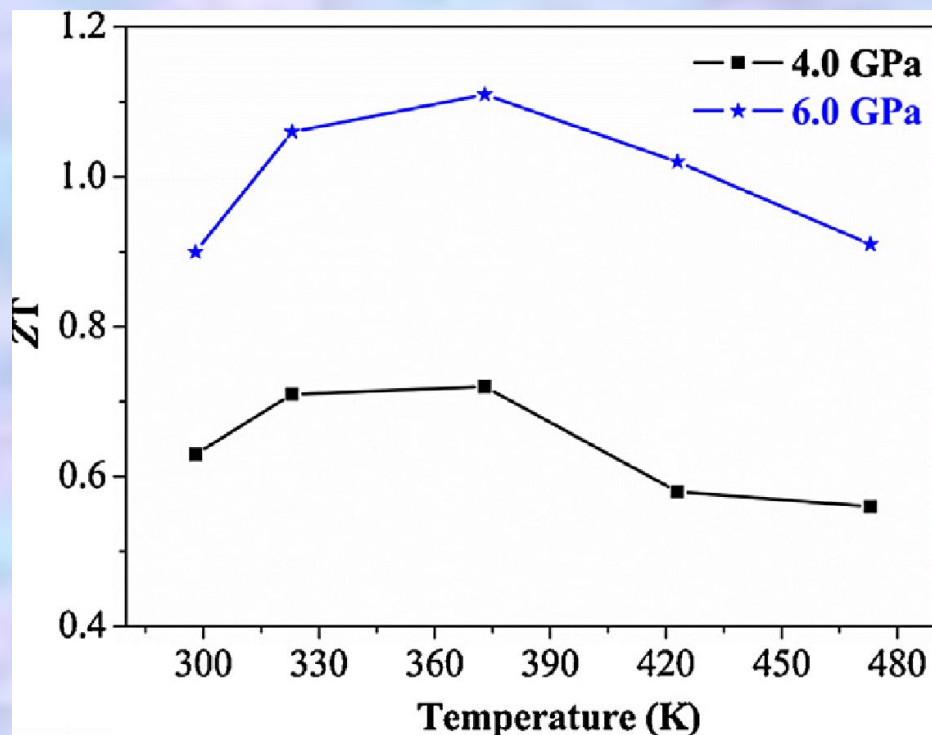


**ZT=0.9 при 300 К**

*Иванова Л.Д. и др. Неорг. Материалы. 2015. Т. 51. №7. с.808-812.*



$n$ -тип  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.95}\text{Se}_{0.05}$ , получен горячим прессованием при  
высоком давлении



Прессование при 673 К,  
1 мин.  
отжиг 36ч при 633 К

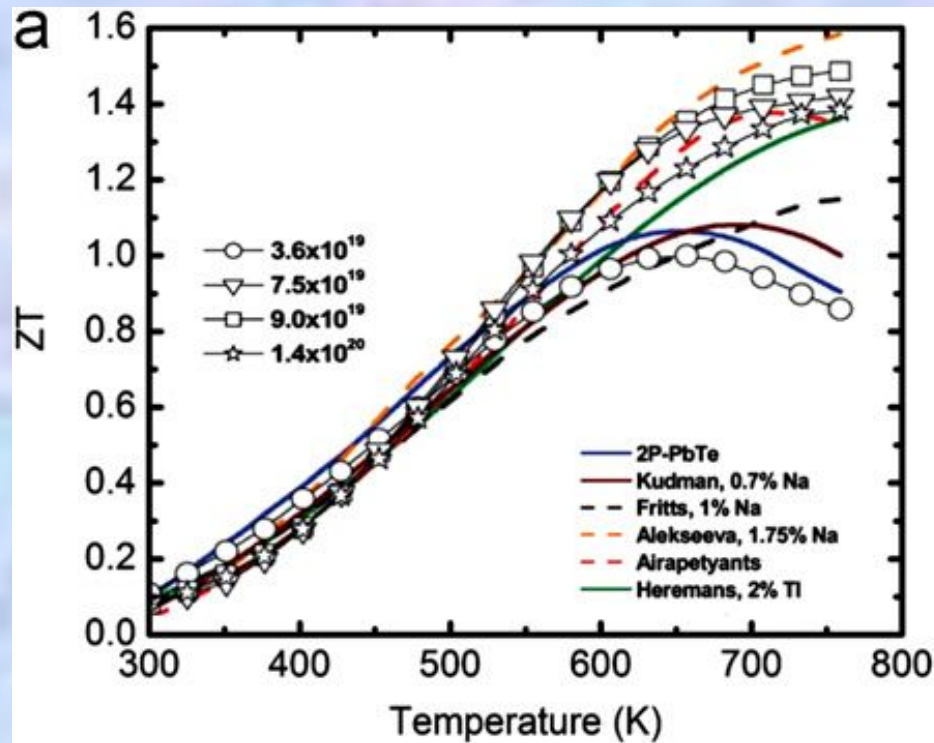
**ZT=1.1 при 373 К**

*Ping Zou, et al. Materials Research Bulletin, 2014, 60 808–813*

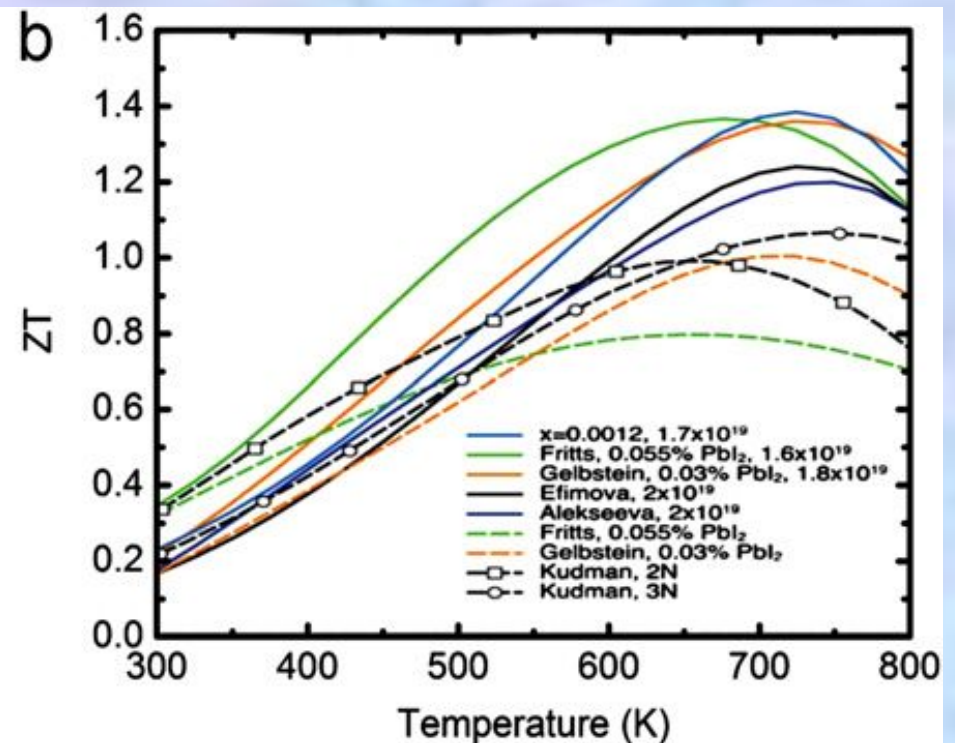
- **Наиболее эффективными материалами для термоэлектрических охладителей являются материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута (n-тип проводимости) и теллуридов висмута и сурьмы (p-тип проводимости).**
- **Повышение термоэлектрической эффективности этих материалов возможно за счет их наноструктурирования, когда значительно снижается теплопроводность решетки.**
- **Одним из наиболее перспективных методов получения порошков является спиннинг расплава. При горячем прессовании частицы порошка рассыпаются на мелкие пластинки и уменьшается рекристаллизация при формировании образцов.**
- **Для мелкокристаллического материала p-типа проводимости получено увеличение термоэлектрической эффективности в ~1.5 раза.**
- **Наиболее высокие величины термоэлектрической эффективности материалов p-типа проводимости представлены в работах, где сочетаются методы получения порошка механо-химическим методом или спиннингом расплава, с SPS методом и экструзией этих порошков.**

# Температуры 400 - 900 К

## Pb Te



***p*-тип PbTe, легир. Na**



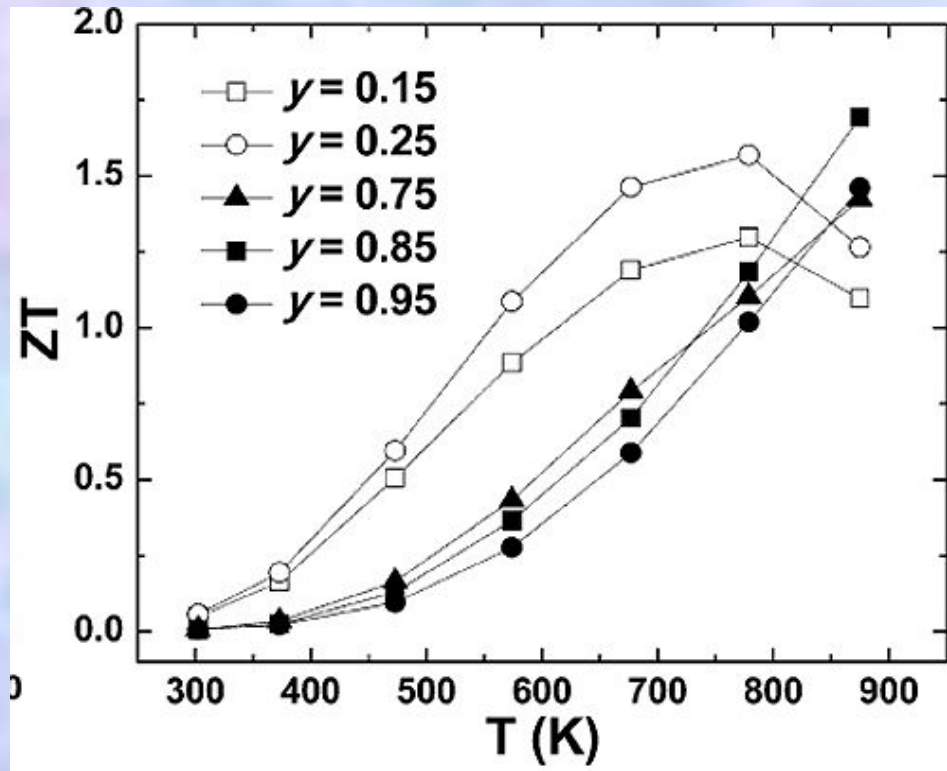
***n*-тип PbTe, легир. I**

*Y.Z. Pei et al., Energy and Environmental Science, 2011,4, 2085*

*A. LaLonde et al., Energy and Environmental Science, 2011,4, 2090*



**PbTe<sub>1-y</sub>Se<sub>y</sub> легирован калием,  
получен горячим прессованием**



ZT~1.6 для K<sub>0.02</sub>Pb<sub>0.98</sub>Te<sub>0.75</sub>Se<sub>0.25</sub>  
ZT~1.7 для K<sub>0.02</sub>Pb<sub>0.98</sub>Te<sub>0.15</sub>Se<sub>0.85</sub>

Qian Zhang et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 10031–10038

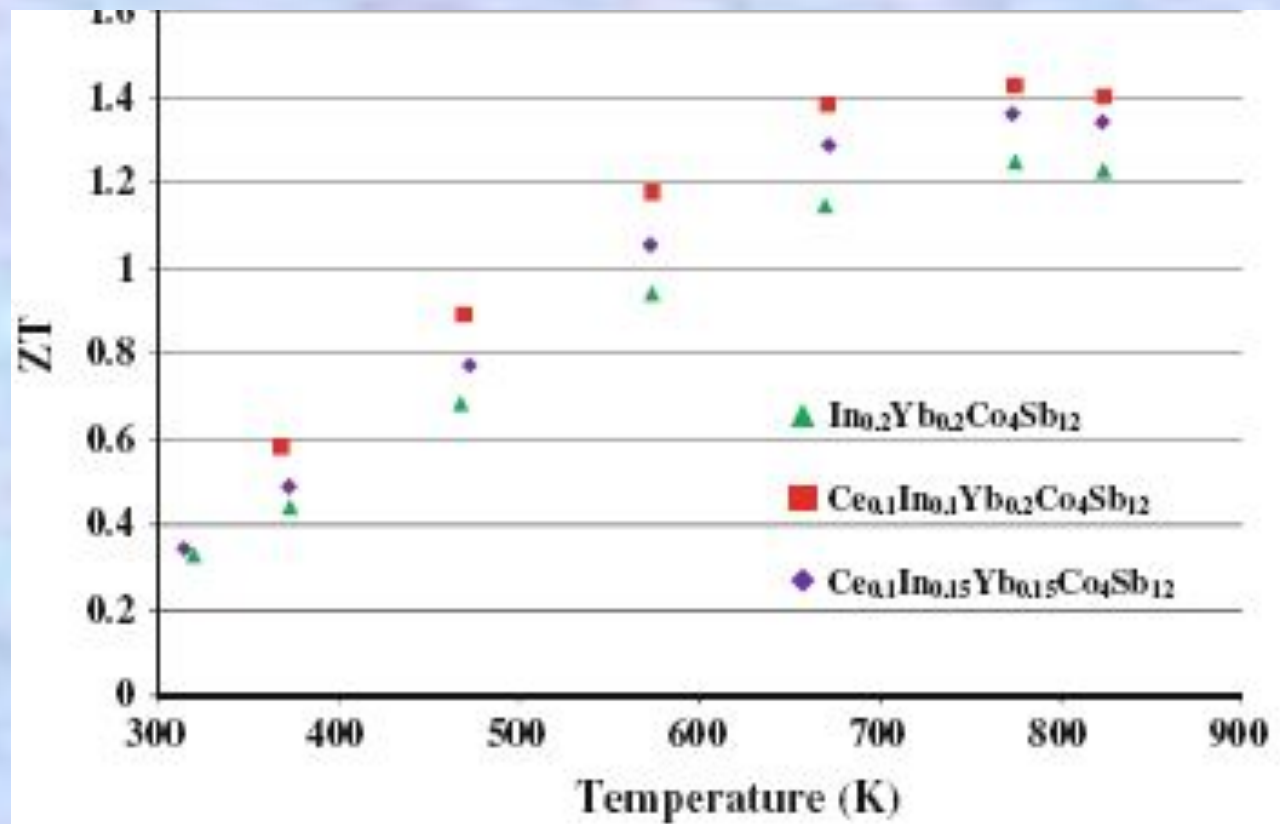
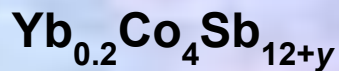
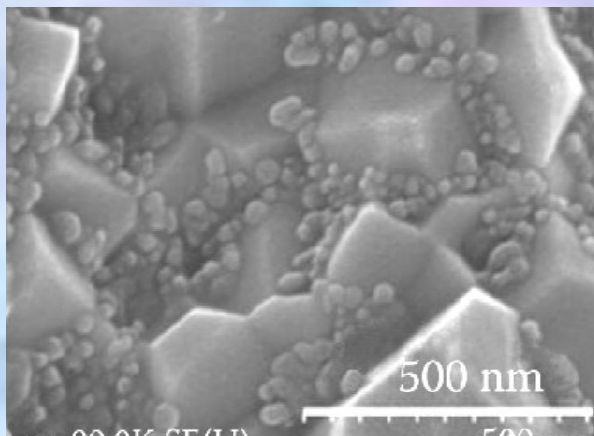
# Скуттерудиты

## Максимальная $ZT$ , теплопроводность при 300 К и методы получения

**BM** - измельчение в шаровой мельнице, **CM** – химический синтез, **MS** – спиннигование расплава,, **HP** – горячее прессование, **SPS** - искровое плазменное спекание,

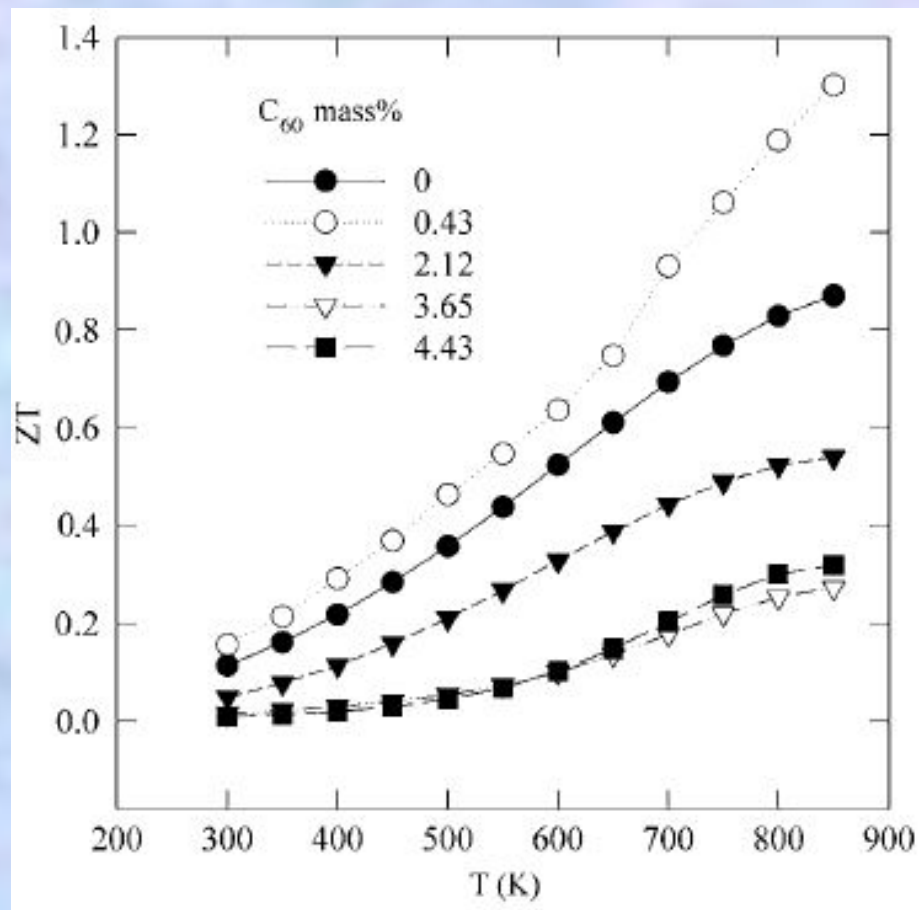
<b>Состав</b>	<b><math>ZT</math></b>	<b><math>\kappa</math>, Вт/м К</b>	<b>Метод получения</b>	<b>источник</b>
$\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ ( $p$ -тип)	<b>0.32</b> при 600 К	2.0	<b>BM</b> (100 ч) + <b>HP</b> (60 МПа, 550°C, 2 ч)	<u>Liu W. S.</u> , Chem. Mater., <b>2008</b> , 20, 7526–7531
$\text{Ce}_{0.3}\text{Fe}_{1.5}\text{Co}_{2.5}\text{Sb}_{12}$ ( $p$ -тип)	<b>0.55</b> при 750 К		<b>MS + SPS</b>	<u>Guo Q. S.</u> , Acta Phys. Sin., <b>2010</b> , 59, 6666
$\text{Yb}_{0.35}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ( $n$ -тип)	<b>1.2</b> при 550 К	2.5	<b>BM + HP</b>	<u>J. Yang.</u> , Alloy Compd. <b>2006</b> , 416, 270–273
$\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ ( $n$ -тип)	<b>1.3</b> при 800 К	1.0	<b>MS+SPS</b> (550°C, 5 мин)	<u>J. Yang</u> Alloy Compd. <b>2006</b> , 407, 330–333
$\text{Ba}_{0.44}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{Ba}_6\text{C}_{60}$ ( $n$ -тип)	<b>1.3</b> при 850 К	2.3	<b>CM+SPS</b> (948 К, 13 мин)	<u>Shi X.</u> , J. Appl. Phys. <b>2007</b> , 102, 103709/1-7

# $\text{Ce}_{0.1}\text{In}_x\text{Yb}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , получен SPS методом (*n*-тип)



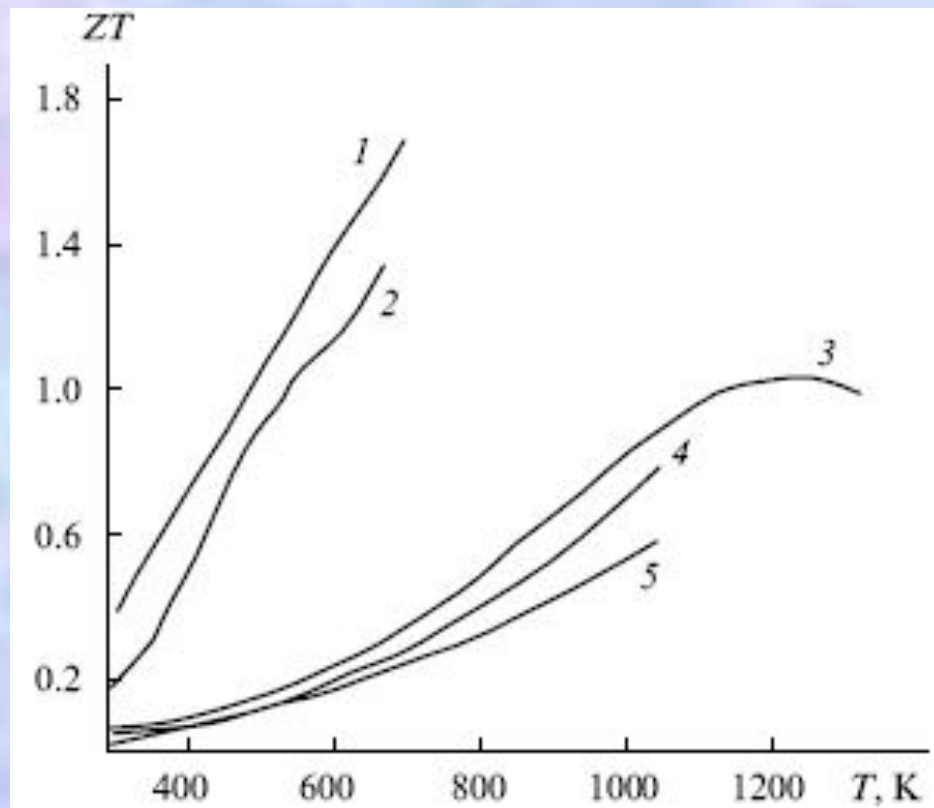
*Graff J. J. of Electron. Mater.*, 2011, v. 40, N 5, 696-701



$\text{Ba}_{0.44}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ , легирован  $\text{C}_{60}$ , получен SPS методом

Shi X.. *J. Appl. Phys.* **2007**, 102, 103709/1-7.

## Разупорядочные полупроводники и интерметаллиды

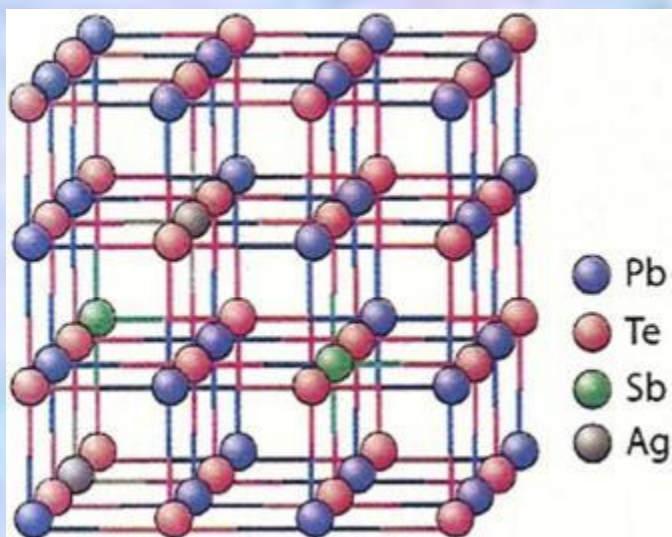


1- $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ , 2- $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ , 3- $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ ,  
 4- $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.4}\text{Te}_{1.6}$ , 5- $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5.5}\text{Te}_{1.5}$

*Шевельков А.В. Успехи химии, 2008, 77(1), 3-21*

# LAST – материалы

## AgSbTe<sub>2</sub> с PbTe



$\text{Ag}_n \text{Pb}_x \text{Sb}_n \text{Te}_{2+x}$   
 $ZT = 2.1$  при 800 К для  $x = 0.05$  (слитки)

K. F. Hsu, *Science*, 2004, 303, 919

$\text{Ag}(\text{Pb}_{1-x} \text{Sn}_x)_m \text{SbTe}_{2+m}$  *p*-тип  
 $ZT = 1.45$  при 630 К (наноструктурные)

J. Androulakis, *Adv. Mater.*, 2006, 18, 1170

$\text{Na}_{0.95} \text{Pb}_{20} \text{SbTe}_{22}$  *p*-тип  
 $ZT = 1.7$  при 650 К (наноструктурные)

$\text{K}_{0.95} \text{Pb}_{20} \text{SbTe}_{22}$ , *n*-тип  
 $ZT = 1.6$  при 750 К (наноструктурные)

P. F. P. Poudeu, *Chem. Mater.* 2010, 22, 1046

# TAGS-материалы

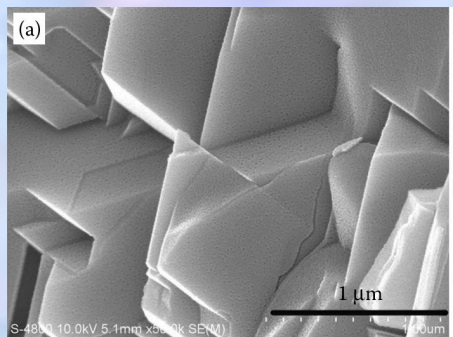
(были использованы в NASA в 1975 году)

## $\text{AgSbTe}_2$ с $\text{SnTe}$ и $\text{GeTe}$

Структура кубическая, типа NaCl

Для  $(\text{AgSbTe}_2)_x(\text{GeTe})_{1-x}$  *p*-тип

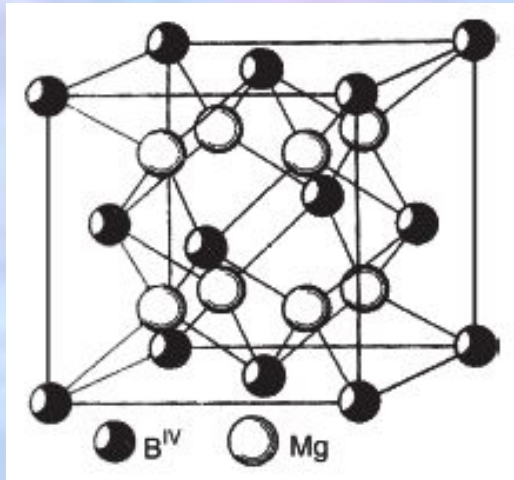
$ZT = 1.7$  при  $T = 700$  К и  $ZT = 1.4$  при  $T = 750$  ( $x = 80$  и  $x = 85$ )



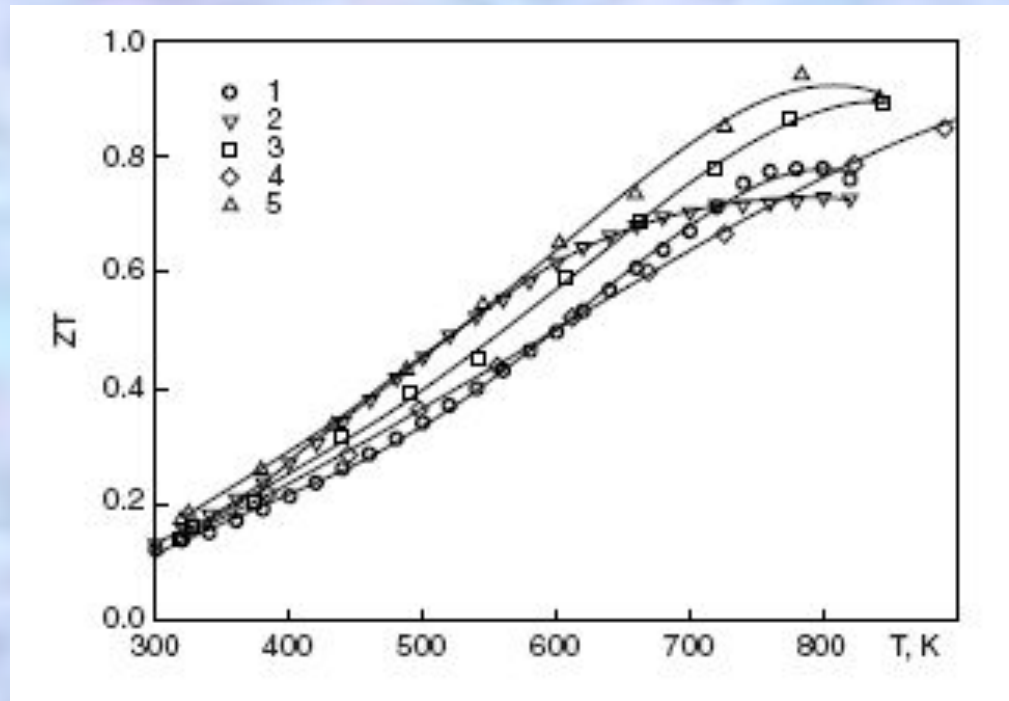
SPS-метод и спиннингование



# Силициды магния



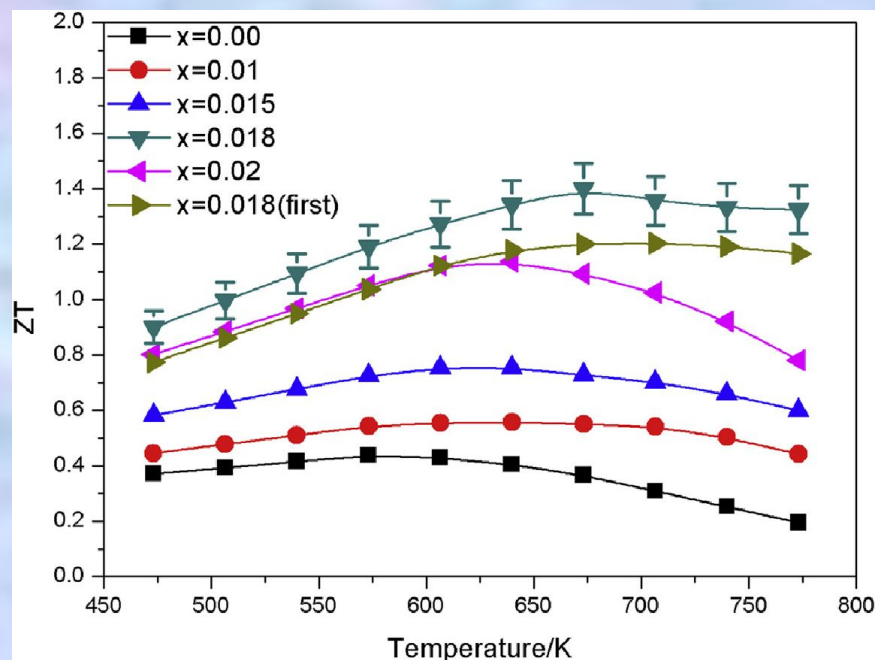
Структура кубическая типа  
CaF<sub>2</sub>



$Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  (x от 0.2 до 0.4) n-тип  
 $ZT \sim 1$  при 800 K (слитки)

V.K.Zaitsev et al, Труды 22 Межд. Конференции по  
Термоэлектрикам (ICT 2005), p. 29-9.

$\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$  ( $x=0.6-0.7$ ) с нановключениями **ZT = 1.30**  
W. Liu, J. Mater. Chem. 2012, 22, 13653-13661.

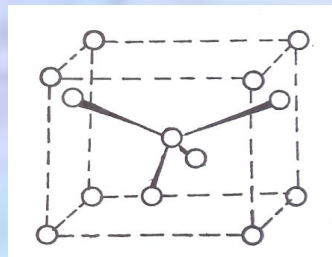
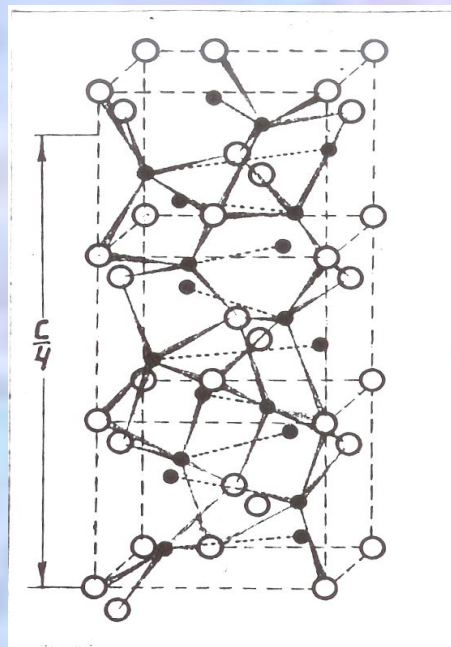


$\text{Mg}_2(\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})\text{Sb}_x$  ( $0 \leq x \leq 0.02$ ), *n*-тип, (с нанозернами)  
 SPS – метод,  $P=30$  МПа при 1010 К  
 при  $x=0.18$  **ZT = 1.40** при 673 К

L. Zheng et al. J. of Alloys and Compounds, 2016, 452-457

# Высший силицид марганца $MnSi_{1.67} - MnSi_{1.77}$

тетрагональная



Подъячейка Mn

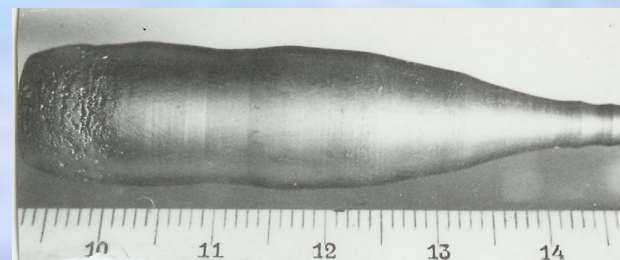
○ Mn

● Si

$Mn_{11}Si_{19}$   
1/4 элементарной ячейки



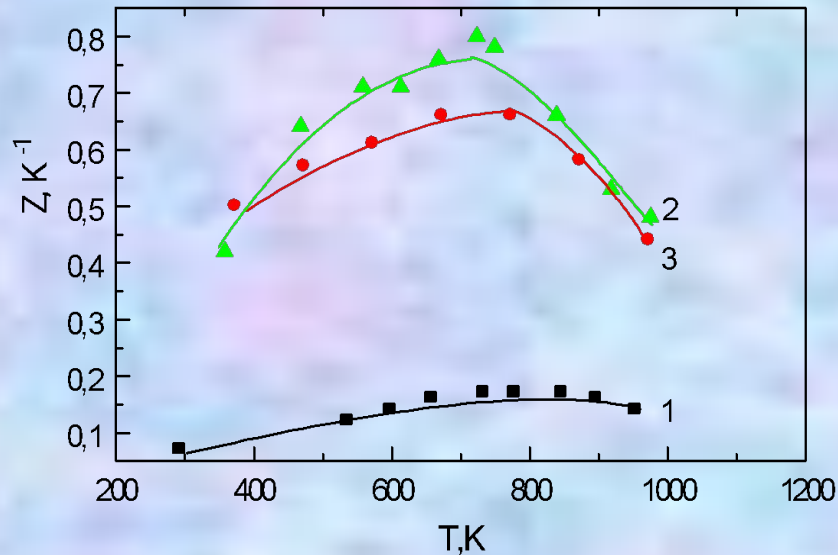
$Mn_{11}Si_{19} [100]$



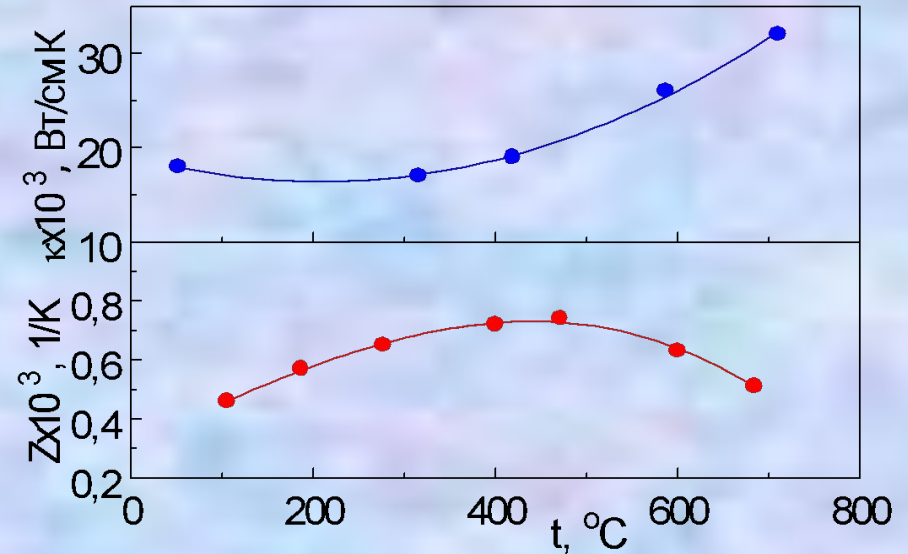
Лег. Ge  $[001]$

Выращены по методу  
Чохральского





Сплавы BSM (1), легированные 7мол.% CrSi<sub>2</sub> (2) и 2 ат% Ge (3). Получены методом Бриджмена.



BSM, легированный рением. Горячее прессование. Размеры зерен микронные. Средняя величина  $Z = 0.7 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  в интервале 300-700°C.

BSM с нано включениями MnSi, полученный SPS методом, имеет **ZT = 0.62 при 800 К**

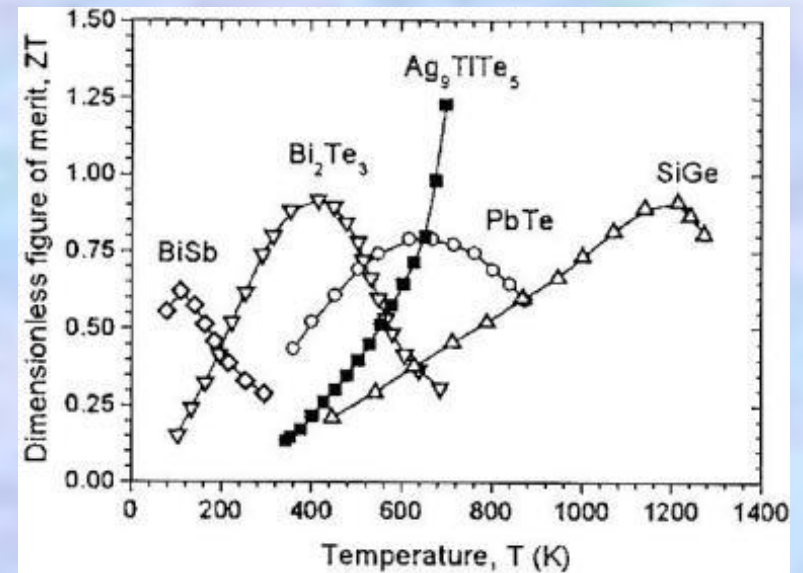
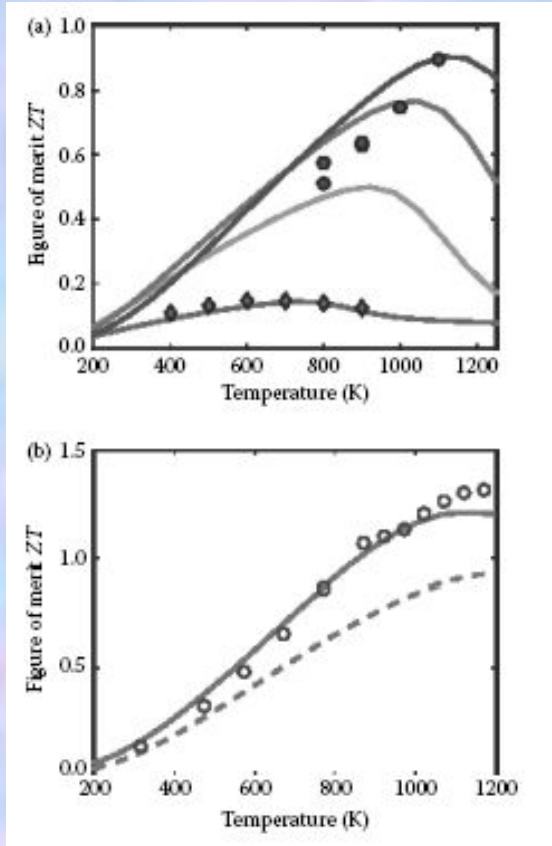
Luo, W. H., *Intermetallics*, 2011, 19, 404, 2011.



# Температуры выше 900 К

## Сплавы Si-Ge

$ZT = (0.7-1.0)$  при 1200 К



$Si_{0.7}Ge_{0.3}$   $n$ -тип (с разной концентрацией носителей) (а)-слиток, (б)-наноккомпозит

Minnich, A.J. et al., *Phys. Rev. B*, 2006,80, 155327

- **Для термогенераторов при температуре горячего спая ниже 600 K используются халькогениды висмута и сурьмы. При более высоких температурах применяются материалы на основе PbTe и Si-Ge.**
- **Для многокаскадных ТЭГ используют также материалы на основе,  $Zn_4Sb_3$ , скуттерудитов, теллуридов Sb, Ge и Ag (TAGS), теллуридов Sb, Pb и Ag (LAST).**
- **Силициды Mg и Mn являются перспективными материалами для ТЭГ как наиболее дешевые и экологически чистые.**
- **Применение современных технологий получения нанокристаллических порошков и мелкокристаллических образцов позволяет увеличить термоэлектрическую эффективность традиционных материалов и получить новые более эффективные материалы.**

**Спасибо  
за внимание**