

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

Термоэлектрические материалысовременное 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.

<u>Цель</u> 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



- 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:

<u>Термоэлектрические охладители</u> 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 - 10A (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





Кольцевая батарея

РИТЭГ

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

- **Температуры ниже 150 К** сплавы Ві 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 - <u>порошки.</u>

Горячее прессование, горячая экструзия, искровое плазменное спекание (SPS) – <u>объемные образцы</u>

⁸ Выращивание монокристаллов методом Чохральского с подпиткой расплавом



Спиннингование расплава





Искровое плазменное спекание – SPS -метод



Температуры ниже 150 К

Сплавы Bi c Sb (9-15 ат.% Sb) (*п*-тип проводимости)

_Кристаллическая структура



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 ×10⁻⁴ ат.%Te, имеет **ZT = 1.34 при 165 К** в магнитном поле 0.5 Тл.

ромбоэдрическая **ZT = 0.6 при 100 К** Опытный образец 2-х каскадного МТЭохладителя





п-ветвь монокристалл 91.4 ат.% Bi + 8.6 ат.%Sb

р **-ветвь монокристалл Bi-Sb-Te.** ΔTmax=33 К при Тгор=140 К Z_n = (8×10⁻³)К⁻¹, Z_p =(2×10⁻³)К⁻¹ (0.5 Тл), ΔTmax=22.4 К и 26.8 К (составные р-ветви) при Тгор=160 К (б/п)

Вес~50г

ZT лучших термоэлектрических материалов в интервале 300-1300 К



Jeannine R. Szczech at al. J. Mater. Chem, 21, 4037–4055 (2011) 13

Температуры 150 - 400 К

р-ветвь

материалы на основе твердого раствора **Bi₂Te₃- Sb₂Te₃** или **Bi_x Sb_{1-x}Te₃** (0.4≤x≤0.6)

п-ветвь

материалы на основе твердого раствора **Bi₂Te₃- Bi₂Se₃** или **Bi₂Te_{3(1-x)} Se_{3x}** (0.06≤x≤0.2)

Элементарная ячейка Ві_{0.4}Sb_{1.6}Se_{3x}Te_{3(1-x)} (0.0≤ x ≤ 0.8),



Монокристаллы, полученные по методу Чохральского

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



Монокристаллы большого диаметра





Изменение α (S) Bi_{0.5}Sb_{.5}Te₃ + 4 mol% Bi₂Se₃

диаметр 40 mm

¹⁸Монокристаллы с градиентом концентрации носителей тока



Анизотропия термоэлектрических свойств

$$\frac{\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_{3}}{\sigma_{2}/\sigma_{1}} = 2 \div 3$$

$$\frac{\omega_{2}}{\omega_{1}} = 2 \div 3$$

$$\frac{\omega_{2}}{\alpha_{1}} = 1.05 \div 1.1$$

$$\frac{Z_{2}/Z_{1}}{z_{1}} \sim 1$$

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

$$\alpha_{1} = +(150-180) \,\mu\text{V/K}$$

 $\frac{\text{Bi}_{2}\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}}{\sigma_{2}/\sigma_{1}} = 3.8 \div 4.2$ $\frac{\omega_{2}}{\omega_{1}} = 2$ $\alpha_{2}/\alpha_{1} = 0.82 \div 0.98$ $\frac{Z_{2}/Z_{1}}{2} \sim 2$ $n = (3-8) \times 10^{19} \text{ cm}^{-3},$ $\alpha_{1} = -(160-240) \,\mu\text{V/K}$

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

Монокристаллы



р-тип проводимости а_к от 160(4) до 270 (2) мкВ/К

Монокристаллы



п-тип проводимости с а_к 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 р-типа проводимости

ВМ - измельчение в шаровой мельнице, HS –механохимический синтез, MS – спиннигование расплава, ZM – зонная плавка, HP – горячее прессование, SPS - искровое плазменное

Состав	ZT	К, Вт/м К	Метод получения	источник
(Bi,Sb) ₂ (Te,Se) ₃	(0.7-0.9) при 300 К	1-1.5	ВМ (1200 об/мин, 6.5 ч)+ НР (350 ⁰ С, 30 мин)	<u>J. Schilz,</u> . Powder Technol. 1999 , 105, 149.
Bi _{0.4} Sb _{1.6} Te ₃	1.05 при 300 К	1.55	BM + SPS (50 МПа, 500 ⁰ С, 5 мин)	Drabkin I. Adv.Mat. Phys. and Chem., 2013 , 3, 119.
Bi _{0.6} Sb _{1.4} Te ₃	1.0 при 300 К	1.28	BM +HE	<u>Иванова Л.Д</u> ., Неорган. мат., 2008 ,№ 7, 789.
Ві _{0.4} Sb _{1.6} Te ₃ + 3 вес.%Te	1.33 при 298 К	1.4	BM + SPS (50 МПа, 400 ⁰ С, 5 мин)	Li D. Intermetallics, 2011, 19, 2002.
Bi _{0.5} Sb _{1.5} Te ₃	1.3 при 400 К	1.0	MS (1500 об/мин)+ НР (350⁰С, 5 МПа,10 мин)	<u>Иванова Л.Д</u> ., Неорган. мат., 2013 ,№ 2, 110.
Bi _{0.4} Sb _{1.6} Te ₃	1.1 при 400 К		HS + HE (400-500 ⁰ C)	<u>Vasilevskiy D.</u> J.Electron Mater., 2010, №9, 1890

спекание, НЕ –экструзия

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

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

Ві₂Те₃/Sb₂Те₃ нанокомпозиты, гидротемальный синтез и горячее прессование (при 350^оС и 75 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

Ві_{0.52}Sb_{1.48}Te₃, получен спиннингованием расплава и SPS - методом



W.Xie et.al, Applied Phys Letters, 2009, 94, 102111 Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ получен SPS - методом размеры зерен от 10 до 0.1 мкм ZT~1.0

K.-C. Je et al. Journal of Alloys and Compounds, **2012,** 517, 75–79 27

(Bi₂Te₃)_x(Sb₂Te₃)_{1-x}, с 3 вес.% изб.Те, полученны SPS методом

28



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

28

Зависимость теплопроводности k и ZT для $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$ от температуры SPS



Р=5 МПа, порошки ~10 мкм, механохим. синтез, измельчение в шаровой мельнице

ZT=1.05

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

29

Зависимость *ZT* сплавов Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, полученных SPS методом, от размеров гранул



Спекание 2 мин. при 500°С в атмосфере аргона

ZT=0.95

Koo-Chul Je at al. Journal of Alloys and Compounds **2012**, 517, 75–79. 30 Ві_{0.5}Sb_{1.5}Te₃, получен экструзией



Измельчение в шаровой мельнице

ZT~1.1 при 350 К

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







Ві_{0.5}Sb_{1.5}Te₃ из порошков, полученных спиннингованием расплава (2,6,7) (9-измельчение слитка) (горячее прессование) Частицы имеют ячеистую структурусостоят из пластинок, толщиной меньше 1 мкр

ZT=1.3 при 400 К

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

Максимальная ZT, теплопроводность при 300 К и методы получения материалов <u>*п*-типа проводимости</u>

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

Состав	ZT	К,	Метод получения	источник
		Вт/м К		
95%Bi ₂ Te ₃ - 5%Bi ₂ Se ₃ +0.04%Sbl ₃	0.63 при 450 К	1.4	МРС (2ГПа., отжиг 350-450 С, 1ч)	<u>Mahedi Hasan</u> . Intermetallics, 2013 ,34,49
Bi ₂ Te _{2.4} Se _{0.6}	1.05 при 430 К	1.0	MS + SPS (15 M⊓a, 723K)	<u>Wang S.</u> , Intermetallics, 2011 ,19, 1024.
Bi ₂ Te _{2.82} Se _{0.18}	0.9 при 293 К	1.54	BM +HE	<u>Иванова Л.Д</u> ., Неорган. мат., 2009 , № 2,159
$\operatorname{Bi}_{2}\operatorname{Te}_{2.7}\operatorname{Se}_{0.3}$	0.9 при 413 К	1.16	ВМ + НР + допрессовка	<u>X. Yan</u> , Nano Lett. 2010, 10, 3373.
Ві ₂ (Te,Se) ₃ + 1 вес% АІ ₂ О ₃	0.99 при 400 К		ВМ+SPS (60 МПа, 713 К)	<u>F. Li.,</u> J.of Alloys and Comp., 2011 ,509, 4769
(Bi _{0.95} Sb _{0.05}) ₂ (Te _{0.95} Se _{0.05}) ₃	0.97 при 413 К		HS + HE (400-500 ⁰ C)	<u>Vasilevskiy D.</u> J.Electron Mater., 2010, №9, 1890
$Bi_{2}Te_{2.85}Se_{0.15} +Bi_{11}Se_{2}Cl_{9}$	1.2 при 323 К	1.2	НЕ (250-350МПа,350-430 ⁰	<u>Драбкин И.А</u> . Патент №: 2509394, опуб. 2014

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



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

Ві₂(Te,Se)₃ получен спиннингованием расплава и SPS-методом



ZT=	1.05
-----	------

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

35

$Bi_2Se_{0.3}Te_{2.7}$ с добавление ү - AI_2O_3 , получен SPS-методом



Порошки размером 50 мкм, добавляли Al₂O₃ (размер 20 нм) до 1.5 вес.%. Прессовали при 713К при давлении 60 MPa

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

Ві₂Те_{2.82}Se_{0.18}, получен экструзией



Размеры зерен микронные, слиток измельчали в шаровой мельнице

ZT=0.9 при 340 К

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

37

Ві₂(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.

п-тип Bi₂Te_{2.95}Se_{0.05}, получен горячим прессованием при высоком давлении



Прессование при 673 К, 1мин.

отжиг 36ч при 633 К

Ping Zou, at 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 спиннингование 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 спиннингованием расплава, с SPS методом и экструзией этих порошков.

Температуры 400 - 900 К



Y.Z. Pei at al., Energy and Environmental Science, **2011**,4, 2085 A. LaLonde at al., Energy and Environmental Science, **2011**,4, 2090 41

РbTe 1-у Se, легирован калием, получен горячим прессование



Qian Zhang et al., J. Am. Chem. Soc., **2012**,134, 10031–10038 42 Скуттерудиты

Максимальная ZT, теплопроводность при 300 К и методы получения

ВМ - измельчение в шаровой мельнице, СМ –химический синтез, МЅ – спиннигование расплава,, НР – горячее прессование, SPS - искровое плазменное спекание,

Состав	ZT	К,	Метод получения	источник
		Вт/м К		
Fe _{1.5} Co _{2.5} Sb ₁₂ (<i>р</i> -тип)	0.32 при 600 К	2.0	ВМ (100 ч) + НР (60 МПа, 550°С, 2 ч)	Liu W. S., Chem. Mater., 2008, 20, 7526–7531
Се _{0.3} Fe _{1.5} Co _{2.5} Sb ₁₂ (<i>р</i> -тип)	0.55 при 750 К		MS + SPS	<u>Guo Q. S.,</u> Acta Phys. Sin., 2010, 59, 6666
Yb _{_{0.35}Co₄Sb₁₂ (<i>n-</i>тип)}	1.2 при 550 К	2.5	BM + HP	<u>J. Yang.</u> . Alloy Compd. 2006 , 416, 270–273
Yb _{0.29} Co ₄ Sb ₁₂ (<i>n-</i> тип)	1.3 при 800 К	1.0	MS+SPS (550 ⁰ C, 5 мин)	<u>J. Yang</u> Alloy Compd. 2006 , 407, 330–333
Ва _{0.44} Co ₄ Sb ₁₂ /Ba ₆ C ₆₀ (<i>п</i> -тип)	1.3 при 850 К	2.3	СМ+SPS (948 К, 13 мин)	<u>Shi X.</u> . J. Appl. Phys. 2007 ,102, 103709/1-7

Се_{0.1}In_xYb_yCo₄Sb₁₂, получен SPS методом (*п*-тип)



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

 $Ba_{0.44}Co_4Sb_{12}$, легирован C_{60} , получен SPS методом



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

45

Разупорядочные полупроводники и интерметаллиды



LAST –материалы AgSbTe₂ с PbTe



Ад_nPb_xSb_nTe_{2+x} ZT = 2.1 при 800 К для x = 0.05 (слитки) <u>К. F. Hsu</u>, Science, 2004 ,303, 919

Ag(Pb _{1-x} Sn) _mSbTe _{2+m} *p*-тип ZT =1.45 при 630 К (наностуктурные)

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

Na_{0.95}Pb₂₀SbTe₂₂*р*-тип ZT = 1.7 при 650 К (наностуктурные) К_{0.95} Pb₂₀ SbTe₂₂, *n*-тип ZT = 1.6 при 750 К (наностуктурные)

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

(были использованы в NASA в 1975 году)

AgSbTe₂ с SnTe и and GeTe

Структура кубическая, типа NaCl

Для (AgSbTe₂)_x(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

V.K.Zaitsev at al, Труды 22 Межд. Конференции по

Силициды магния

1.0

0.8

0.6

5

V 2345



Структура кубическая типа СаF₂

300 400 500 600 700 900 т, к Mg₂Si_{1-x}Sn_x (х от 0.2 до 0.4) п-тип ZT ~ 1 при 800 К (слитки)



Mg₂Si_{1-x}Sn_x (x=0.6-0.7) с нановключениями ZT =1.30 <u>W. Liu</u>, J. Mater. Chem. 2012, 22,13653-13661.



Mg₂(Si_{0.4}Sn_{0.6})Sb_x (0≤ x ≤ 0.02), *п*-тип, (с нанозернами) SPS – метод, Р=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

Mn₁₁Si₁₉ 1/4 элементарной ячейки







Сплавы ВСМ (1), легированные 7мол.% CrSi₂ (2) и 2 ат% Ge (3). Полученны методом Бриджмена.

ВСМ, легированный рением. Горячее прессование. Размеры зерен микронные Средняя величина Z = 0.7×10-3 К-1 в интервале 300-700°С.

ВСМ с нано включениями MnSi, полученный SPS методом, имеет **ZT =0.62 при 800 К** <u>Luo, W. H</u>., Intermetallics, **2011**, 19, 404, 2011.

52

Температуры выше 900 К



Сплавы Si-Ge *ZT* = (0.7–1.0) при 1200 К



Si_{0.7}Ge_{0.3} *п*-тип (с разной концентрацией носителей) (а)-слиток, (б)-нанокомпозит

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

- Для термогенераторов при температуре горячего спая ниже 600 К 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, Zn₄Sb₃, 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