

Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней

© Л.Д. Иванова

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
119334 Москва, Россия

E-mail: ivanova@imet.ac.ru

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 12 января 2017 г.)

На основе анализа современной научно-технической литературы рассмотрены материалы для термоэлектрических устройств, работающих при различных температурах в интервале от 100 до 1300 К. Основное внимание уделено получению наноструктурных термоэлектрических материалов. Установлено, что наиболее перспективными методами получения таких материалов являются методы спиннигования расплава, искрового плазменного спекания и экструзия.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44650.36

1. Введение

Получение и преобразование энергии является одним из важнейших направлений деятельности современной цивилизации. Большое внимание было обращено в этой связи на твердотельные термоэлектрические преобразователи, которые имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами и холодильниками: простота конструкции, отсутствие движущихся частей, бесшумность работы, высокая надежность, возможность миниатюризации без потери эффективности. Однако для масштабных промышленных применений термоэлектрических преобразователей энергии необходимо существенное повышение их эффективности, которое в первую очередь связано с увеличением эффективности термоэлектрических материалов. Известно, что термоэлектрическая добротность материала определяется безразмерным коэффициентом $ZT = S^2\sigma T/\alpha$, где S — коэффициент Зеебека, σ , α — удельные электропроводность и теплопроводность, T — температура. Материалов, имеющих высокие коэффициент Зеебека, электропроводность и низкую теплопроводность, не слишком много, если учесть, что эти свойства взаимно связаны между собой. Поэтому область поиска новых материалов с высокой термоэлектрической эффективностью, особенно для низких температур, не очень большая. Существенный прорыв в достижении высокой термоэлектрической добротности материалов был осуществлен в 50-х годах прошлого века, благодаря реализации выдвинутой А.Ф. Иоффе концепции полупроводниковых твердых растворов. Тогда наибольшее значение термоэлектрической добротности $(ZT)_{\max}$ составило 0.75. Однако метод твердых растворов себя исчерпал и за последующие 50 лет удалось повысить это значение лишь до 1. Только в самом конце XX–начале XXI века наметился новый прорыв в повышении ZT термоэлектрических материалов, основанный на концепции создания наноструктур. 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. Тогда, как предсказывает теория, если размеры зерен таких материалов будут < 10 нм, возможно увеличение $(ZT)_{\max}$ до 3.5.

2. Анализ литературных данных

В данном исследовании на основе анализа литературных данных рассмотрены термоэлектрические материалы, которые уже используются или могут быть использованы в термоэлектрических охладителях (ТЭО) или генераторах (ТЭГ) для температурных уровней от 100 до 1300 К с точки зрения возможности увеличения их термоэлектрической добротности.

2.1. Температуры ниже 150 К

Наиболее высокую термоэлектрическую эффективность при низких температурах имеют сплавы на основе Bi с добавлением Sb (9–15 ат%) n -типа проводимости. Для монокристаллов, выращенных по методу Чохральского, получено значение $(ZT)_{\max} = 1.1–1.2$ при 100 К в магнитном поле до 1 Тл [1]. Сплавы Bi–Sb получают и горячим прессованием или экструзией порошка, измельченного в планетарной мельнице. Есть данные об использовании в 8-каскадной комбинированной термоэлектрической и магнитотермоэлектрической батарее на двух последних каскадах сплавов Bi–Sb, на которой получена максимальная разность температур $\Delta T_{\max} = 172$ К при температуре теплоотвода 300 К [2]. Однако для таких батарей основной является проблема надежности, связанная с большой разницей коэффициента термического расширения n - и p -ветвей. Эта проблема была решена в конструкции 2-каскадного магнитотермоэлектрического охладителя, для которого был получен $\Delta T_{\max} = 33$ К при температуре горячего конца $T_n = 140$ К [3]. На практике для получения низких температур можно использовать многокаскадные ТЭО с

Максимальная термоэлектрическая добротность и методы получения некоторых термоэлектрических материалов

Состав	$(ZT)_{\max}$	Метод получения	Источник
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, <i>p</i> -тип	1.3 при 400 К	MS(1500 об/мин) + HP(350°C, 5 МПа, 10 мин)	[6]
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, <i>p</i> -тип	1.33 при 298 К	BM + SPS(50 МПа, 400°C, 5 мин)	[7]
$\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, <i>p</i> -тип	1.25 при 320 К	ZM + SPS(773 К, 30 МПа, 5 мин)	[8]
$\text{Bi}_{0.52}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, <i>p</i> -тип	1.54 при 300 К	MS + SPS(730 К, 30 МПа, 5 мин)	[8]
$\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$, <i>p</i> -тип	1.23 при 360 К	BM + SPS(770 К, 50 МПа)	[9]
$\text{Bi}_{0.48}\text{Sb}_{1.52}\text{Te}_3$, <i>p</i> -тип	1.5 при 390 К	MS(4000 об/мин) + SPS(15 МПа, 773 К, 1 мин)	[10]
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, <i>n</i> -тип	1.0 при 430 К	MS + SPS(15 МПа, 723 К)	[12]
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.18}$, <i>n</i> -тип	0.9 при 293 К	BM + HE	[13]
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, <i>n</i> -тип	0.9 при 413 К	MS + HP	[14]
$\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, <i>n</i> -тип	0.99 при 400 К	BM + SPS(60 МПа, 713 К)	[15]
$(\text{Bi}_{0.95}\text{Sb}_{0.05})_2(\text{Te}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_3$	0.97 при 413 К	HS + HE(400–500°C)	[16]
$\text{Ce}_{0.1}\text{In}_{0.3}\text{Yb}_{0.2}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, <i>n</i> -тип	1.4 при 800 К	SPS	[19]
$\text{Yb}_{0.29}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$, <i>n</i> -тип	1.3 при 800 К	MS + SPS(550°C, 5 мин)	[20]
$\text{Va}_{0.44}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}/\text{C}_{60}$, <i>n</i> -тип	1.3 при 850 К	CM + SPS(948 К, 13 мин)	[21]
$\text{K}_{0.02}\text{Pb}_{0.98}\text{Te}_{0.15}\text{Se}_{0.85}$, <i>p</i> -тип	1.7 при 850 К	HP	[22]
$\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_{0.18}$, <i>n</i> -тип	1.4 при 670 К	SPS	[36]
$\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$, <i>n</i> -тип	0.9 при 1200 К	ZM	[38]
$\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$, <i>n</i> -тип	1.4 при 1200 К	BM + HP	[39]

Примечание. BM — измельчение в шаровой мельнице, CM — химический синтез, MS — спиннингование расплава, HP — горячее прессование, SPS — искровое плазменное спекание, ZM — зонная плавка, HE — экструзия, HS — механохимический синтез.

традиционными материалами на основе халькогенидов Bi и Sb, которые необходимо оптимизировать по термоэлектрическим параметрам для различных каскадов [4].

2.2. Температуры 150–400 К

Для этого температурного интервала применяются материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы. Уже давно проводятся исследования монокристаллов этих материалов, которые получали по методу Чохральского с подпиткой жидкой фазой [5]. В промышленное производство этот метод не был внедрен. В настоящее время эти материалы получают либо зонной плавкой, либо экструзией. Последний метод предпочтительнее, так как получаются более однородные материалы с высокой механической прочностью и термоэлектрической эффективностью, сравнимой с эффективностью монокристаллов. В литературе приводятся данные о возможности дальнейшего увеличения термоэлектрической эффективности этих материалов за счет наноструктурирования. Есть данные о довольно высокой термоэлектрической добротности материала *p*-типа проводимости, полученного различными методами, для которого максимальная термоэлектрическая добротность $(ZT)_{\max}$ достигала величин от 1.23 до 1.54 (см. таблицу) [6–10]. Максимальная термоэлектрическая добротность для экструдированных образцов при использовании грануляции расплава при его сливании в охлаждаемые жидкости составила величину 1.3 [11]. Интересные результаты получают при использовании порошка, приготовленного спиннингованием расплава [6,8,10]. В этом случае порошок имеет вид пластинок, состоящих из тонких чешуек, плоская сторона которых

перпендикулярна охлаждающей поверхности диска. При прессовании пластинки распадаются на чешуйки и получают достаточно мелкозернистые образцы. На таких горячепрессованных образцах $(ZT)_{\max}$ достигает значения ~ 1.3 [6], а на образцах, полученных искровым плазменным спеканием (SPS-методом), $(ZT)_{\max} \approx 1.5$ [8,10].

Для материала *n*-типа проводимости пока не получено $(ZT)_{\max} > 1$ [12–16] (см. таблицу), хотя проводили легирование и использовали различные методы получения образцов. Это связано со значительной анизотропией термоэлектрической добротности в разных кристаллографических направлениях монокристаллов твердого раствора халькогенидов висмута *n*-типа проводимости, поэтому в мелкокристаллических образцах необходимо создать преимущественное направление зерен и тогда можно получить увеличение $(ZT)_{\max}$.

2.3. Температуры 400–900 К

В этой области температур применяются и исследуются различные материалы — теллуриды свинца, комплексные халькогениды, скуттерудиты, силициды, антимонид цинка, интерметаллиды (сплавы Гейслера), оксиды, клатраты и др. Остановимся только на некоторых из этих материалов. Еще на заре термоэлектричества термогенераторы изготавливали из материалов на основе PbTe. Сейчас путем легирования и усложнения состава получают материалы *p*- и *n*-типа проводимости с достаточно высокой термоэлектрической добротностью. Если в 1960-х годах для материалов на основе PbTe $(ZT)_{\max}$ не превышала 0.8, то в настоящее время для PbTe *n*-типа проводимости, легированного иодом, приводятся максимальные значения

$(ZT)_{\max} = 1.4$ при 750 К [17] и $(ZT)_{\max} = 1.8$ при 850 К для PbTe p -типа проводимости, легированного Se и Na или K [18]. Высокие значения $(ZT)_{\max} = 1.3–1.4$ при 800–850 К получены и для скуттерудитов при использовании SPS-метода [19–22] (см. таблицу). Для наноструктурных соединений $\text{Na}_{0.95}\text{Pb}_{20}\text{SbTe}_{22}$ (p -тип) и $\text{K}_{0.95}\text{Pb}_{20}\text{SbTe}_{22}$ (n -тип) $(ZT)_{\max} = 1.7$ и 1.6 при 650 и 750 К соответственно [23]. Довольно давно исследуются соединения AgSbTe₂ с SnTe и GeTe (TAGS-материалы) и с PbTe (LAST-материалы). Для материалов твердого раствора $(\text{AgSbTe}_2)_x(\text{GeTe})_{1-x}$ (p -тип), полученных искровым плазменным спеканием порошка, приготовленного спиннингованием расплава, приводятся значения $(ZT)_{\max} = 1.7$ при $T = 700$ К и $(ZT)_{\max} = 1.4$ при $T = 750$ К для $x = 80$ и 85 [24]. Наноструктурные образцы твердого раствора p -типа проводимости $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_m\text{SbTe}_{2+m}$ имеют $(ZT)_{\max} = 1.45$ при 630 К [25]. Довольно высокое значение $(ZT)_{\max} = 0.87$ при 870 К приводится для клатрата $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Si}_{30}$, полученного SPS-методом [26]. Для соединения Zn_4Sb_3 (p -тип) получено $(ZT)_{\max} = 1.3$ при 670 К [27]. Наноразмерные структуры с размерами зерен 100–200 нм соединений $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{CoSb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}$ (p -тип) и $\text{Hf}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{NiSn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01}$ (n -тип) (фазы Гейслера) были получены в работе [28], для которых $(ZT)_{\max} = 1$ и 0.8 при 700 К. Как термоэлектрические материалы среди оксидов могут представлять интерес оксиды натрия и кобальта, которые имеют высокий коэффициент Зеебека при металлической проводимости и $(ZT)_{\max} = 0.8$ при 800 К в случае NaCo_2O_4 и при 1100 К в случае Na_xCoO_2 , $0.55 \leq x \leq 0.70$ [29].

Силициды Mg и Mn являются перспективными материалами для ТЭГ как наиболее дешевые и экологически чистые. Высший силицид марганца (ВСМ), легированный хромом и германием, p -типа проводимости, полученный методом Бриджмена, имеет $(ZT)_{\max} = 0.6$ при 800 К [30,31]. Горячепрессованные образцы ВСМ, легированные рением, имели $(ZT)_{\max} = 0.6$ при 800 К [32]. Такая же величина $(ZT)_{\max}$ приведена в работе [33] для ВСМ, который получали SPS-методом. Силицид магния с оловом уже давно исследуется в ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, это материал n -типа проводимости. На слитках $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.2–0.4$) было получено $(ZT)_{\max} \approx 1$ при 800 К [34]. В дальнейших работах [35,36] для $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ($x = 0.6–0.7$) и $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})\text{Sb}_x$ ($x = 0.18$) с нанозернами, полученными SPS-методом, $(ZT)_{\max} = 1.30$ и 1.40 при 670 К соответственно. На основе этих силицидов были изготовлены модули, характеристики которых представлены на XIV Европейской конференции по термоэлектрикам [37].

2.4. Температуры выше 900 К

Основными материалами, используемыми в ТЭГ при высоких температурах, являются сплавы Si–Ge. Для них получены значения $(ZT)_{\max} = 0.7–0.9$ при 1200 К [38].

В работе 2006 г. указано, что для нанокompозита $\text{Si}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}$ (n -тип проводимости) $(ZT)_{\max} = 1.4$ при температурах 1000–1200 К [39].

3. Заключение

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

– В термоэлектрических и магнитотермоэлектрических охладителях при температурах ниже 150 К для n -ветвей охладителей используют сплавы висмута с сурьмой, для p -ветвей — твердый раствор теллуридов висмута и сурьмы.

– Наиболее эффективными материалами для ТЭО, работающих в области температур 150–400 К, являются материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута (n -тип проводимости) и теллуридов висмута и сурьмы (p -тип проводимости). Для ТЭГ при температуре горячего спая ниже 600 К также используются материалы на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы. При более высоких температурах применяются материалы на основе PbTe и Si–Ge.

– Для многокаскадных ТЭГ используют и рекомендуют также материалы на основе Zn_4Sb_3 , скуттерудитов, теллуридов Sb, Ge и Ag (TAGS), теллуридов Sb, Pb и Ag (LAST).

– Силициды Mg, Mn и твердые растворы на их основе являются перспективными материалами для ТЭГ как наиболее дешевые и экологически чистые.

– Повышение эффективности термоэлектрических материалов возможно за счет их наноструктурирования.

– Применение современных технологий получения нанокристаллических порошков (химический метод, быстрая кристаллизация расплава) и мелкокристаллических образцов (экструзия, плазменно-искровое спекание) позволяет увеличить термоэлектрическую эффективность традиционных материалов как для ТЭО, так и для ТЭГ и получить новые более эффективные термоэлектрические материалы.

Обзор проведен при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-00033.

Список литературы

- [1] A.D. Belay, S.A. Zayakin, V.S. Zemskov. J. Adv. Mater., **1** (2), 158 (1994).
- [2] W. Yim, A. Amith. Solid State Electron., **15** (10), 1141 (1972).
- [3] Н.А. Сидоренко, Л.Д. Иванова. Неорг. матер., **37** (4), 409 (2001).
- [4] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков, О.В. Соколов, С.Я. Скипидаров, В.А. Курганов, В.В. Подбельский. Неорг. матер., **47** (5), 521 (2011).
- [5] Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина. Неорг. матер., **36** (7), 810 (2000).

- [6] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.Г. Леонтьев, А.С. Иванов, С.А. Варламов, Ю.П. Прилепо, А.М. Сычев, А.Г. Чуйко, И.В. Башков. *Неорг. матер.*, **49** (2), 110 (2013).
- [7] D. Li, R.R. Sun, X.Y. Qin. *Intermetallics*, **19**, 2002 (2011).
- [8] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt. *J. Appl. Phys.*, **94**, 102111 (2009).
- [9] L. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karatayev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, D.A. Pshenay-Severin, A.I. Sorokin. *J. Electron. Mater.*, **43** (6), 2121 (2014).
- [10] W. Xie. *Nano Lett.*, **13**, 597 (2010).
- [11] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, Д.С. Никулин, О.А. Райкина. *Неорг. матер.*, **52** (3), 289 (2016).
- [12] S. Wang, W. Xie, H. Li, X. Tang. *Intermetallics*, **19**, 1024 (2011).
- [13] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, В.С. Земсков, О.Б. Соколов, С.Я. Скипидаров, Н.И. Дуванков. *Неорг. матер.*, **45** (2), 159 (2009).
- [14] Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина, С.А. Кичик, И.С. Маракушев, А.А. Мельников. *Неорг. матер.*, **51** (7), 808 (2015).
- [15] F. Li, X. Huang, Z. Sun, J. Ding, J. Jiang, W. Jiang, L. Chen. *J. Alloys Comp.*, **509**, 4769 (2011).
- [16] D. Vasilevskiy, M.S. Dawood, J.-P. Masse, S. Turenne, R.A. Masut. *J. Electron. Mater.*, **39** (9), 1890 (2010).
- [17] Y. Pei, A. LaLonde, S. Iwanaga, G.J. Snyder. *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2090 (2011).
- [18] A. LaLonde, Y. Pei, G.J. Snyder. *Energy Environ. Sci.*, **4**, 2085 (2011).
- [19] J. Graff, S. Zhu, T. Holgate, J. Peng, J. He, T.M. Tritt. *J. Electron. Mater.*, **40** (5), 696 (2011).
- [20] J. Yang, R. Chen, X. Fan, S. Bao, W. Zhu. *J. Alloys Comp.*, **407**, 330 (2006).
- [21] X. Shi, L.D. Chen, S.Q. Bai, X.Y. Huang, X.Y. Zhao, Q. Yao, C. Uher. *J. Appl. Phys.*, **102**, 103709 (2007).
- [22] Q. Zhang, F. Cao, W. Liu, K. Lukas, B. Yu, S. Chen, C. Opeil, D. Broido, G. Chen, Z. Ren. *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 10031 (2012).
- [23] P.F.P. Poudeu, A. Guéguen, C.-I. Wu, T. Hogan, M.G. Kanatzidis. *Chem. Mater.*, **22**, 1046 (2010).
- [24] X. Yan, G. Joshi, W. Liu, Y. Lan, H. Wang, S. Lee, J.W. Simonson, S.J. Poon, T.M. Tritt, G. Chen, Z.F. Ren. *Nano Lett.*, **11**, 556 (2011).
- [25] J. Androulakis, K.F. Hsu, R. Pcionek, H. Kong, C. Uher, J.J. D'Angelo, A. Downey, T. Hogan, M.G. Kanatzidis. *Adv. Mater.*, **18**, 1170 (2006).
- [26] A. Benti, V. Pacheco, S. Paschen, Y. Grin, F. Steglich. *Phys. Rev. B*, **71**, 165206 (2000).
- [27] T. Caillat, J.-P. Fleurial, F. Borshchevsky. *J. Phys. Chem. Solids*, **58**, 1119 (1997).
- [28] S. Katsuyama, R. Matsuo, M. Ito. *J. Alloys Comp.*, **428**, 262 (2007).
- [29] K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian, T. Sasaki. *Nature (London)*, **422**, 53 (2003).
- [30] Н.Х. Абрикосов, Л.Д. Иванова. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **9** (5), 827 (1973).
- [31] Л.Д. Иванова. *Неорг. матер.*, **47** (9), 1065 (2011).
- [32] Л.Д. Иванова. *Термоэлектричество*, № 3, 63 (2009).
- [33] W. Luo, H. Li, Y. Yan, Z. Lin, X. Tang, Q. Zhang, C. Uher. *Intermetallics*, **19**, 404 (2011).
- [34] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov. *CRC Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe (N.Y., CRC press, 2005) p. 29.
- [35] W. Liu, Q. Zheng, X. Tang, H. Li, J. Sharp. *J. Mater. Chem.*, **22**, 13653 (2012).
- [36] L. Zheng, X. Zhang, H. Liu, S. Li, Z. Zhou, Q. Lu, J. Zhang, F. Zhang. *J. Alloys Comp.*, **671**, 452 (2016).
- [37] T. Kajitani, K. Takahashi, K. Oku, M. Saito, H. Suzuki. *14th Eur. Conf. Thermoelectrics (ECT2016), Book of Abstracts*, PC1.2, p. 286.
- [38] M. Otake, K. Sato, O. Sygyiyama, S. Kaneko. *Solid State Ionics*, **172**, 523 (2004).
- [39] A.J. Minnich, H. Lee, X.W. Wang, G. Joshi, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, G. Chen, D. Vashaec. *Phys. Rev. B*, **80**, 155327 (2006).

Редактор Л.В. Шаронова

Thermoelectric materials for different temperature levels

L.D. Ivanova

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science,
Russian Academy of Sciences,
119334 Moscow, Russia

Abstract Materials, used for thermoelectric devices working at the different temperatures in the range from 100 to 1300 K are reviewed. The attention is focused on the nanostructured thermoelectric materials. It is shown that melt spinning in combination with spark plasma sintering and extrusion techniques represent the most perspective method of the materials production.