

Разработка многослойных термоэлектрических модулей на основе полупроводника теллурида висмута

© Н.А. Сидоренко¹, А.И. Сорокин^{2,¶}, З.М. Дашевский¹, С.Я. Скипидаров¹

¹ Общество с ограниченной ответственностью „РусТек“, Москва, Россия

² Общество с ограниченной ответственностью ТБ „Норд“, 109383 Москва, Россия

¶ E-mail: sorokin@rustec-msk.com

Поступила в Редакцию 17 июля 2024 г.

В окончательной редакции 24 июля 2024 г.

Принята к публикации 24 июля 2024 г.

Одним из способов повышения эффективности термоэлектрических генераторных модулей является использование многослойных термоэлектрических ветвей, составленных из материалов с максимальной эффективностью для различных интервалов рабочих температур модуля. При создании многослойных ветвей предлагается использовать соединение отдельных секций (шайб) за счет спекания ультрадисперсного порошка серебра. Порошок наносится на металлизированную поверхность шайб термоэлектрических материалов. Формируется структура шайбы типа „сэндвича“, из которой затем вырезаются ветви термоэлектрического модуля. Полученная граница раздела между соседними секциями демонстрирует высокую плотность (около 80% объемного серебра), хорошую электрическую и теплопроводность (около 50% объемного серебра). Значения предела прочности при растяжении многослойных ветвей составляют: 20 ± 8 МПа для *p*-типа и 28 ± 10 МПа для *n*-типа. Эффективность и циклическая надежность образцов генераторных модулей с многослойными термоэлектрическими ветвями были исследованы. Изученные образцы модулей демонстрируют 10–12% увеличение КПД генерации и более высокую циклическую надежность.

Ключевые слова: горячая экструзия, теллурид висмута, составная ветвь, многослойная ветвь, генераторный модуль.

DOI: 10.61011/FTP.2024.05.58759.11T

1. Введение

Созданию альтернативных и прежде всего возобновляемых источников энергии сегодня уделяется большое внимание в мире [1–3]. Идеальным решением является хотя бы частичный возврат бросового тепла в „энергетическую систему“. Одним из способов использования этого бросового тепла является его прямое преобразование в электричество с помощью термоэлектрических (ТЭ) генераторов.

Поэтому на первый план сегодня выходит оптимизация ТЭ модулей. Для положительного решения данной задачи уделяется внимание двум аспектам:

- разработке эффективного ТЭ материала;
- оптимизации конструкции модуля, обеспечивающей эффективность ТЭ генератора в целом.

ТЭ материал — это ключевой компонент модуля, и он должен обладать следующими требованиями: высокой ТЭ эффективностью и иметь высокие механические свойства.

На практике распространение получил метод экструзии ТЭ материала [4,5]. Преимуществами метода экструзии являются: высокие механические свойства в сочетании с высокой эффективностью экструдированного материала; более высокая как микро-, так и макрооднородность транспортных свойств по сравнению с ТЭ материалом, полученным выращиванием из расплава.

Эффективность ТЭ материалов на основе теллуридов висмута и сурьмы достигает максимальных значений в довольно ограниченной температурной области, поэтому при создании ТЭ генераторов, работающих в широком диапазоне температур, следует использовать ТЭ ветви, состоящие из слоев (секций), концентрация носителей тока в которых оптимальна для своей рабочей температуры [6].

В статье представлена экспериментальная технология изготовления многослойных ветвей и создание на их основе оптимизированного ТЭ генераторного модуля.

2. Образцы и методы исследования

Структурные исследования порошков и спеченного материала проводили методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Bruker D8 (Bruker AXS, Германия) с использованием CuK_α -излучения. Морфологию поверхности излома спеченных образцов во вторичных электронах наблюдали в растровом электронном микроскопе JSM–6480LV (JEOL, Япония). Изучение профиля поверхности проводили на оптическом профилометре Spx (Sensofar, Испания). Измерение термоэлектрических свойств проводили методом Хармана (РусТек, Россия). Измерение характеристик генераторных модулей проводили на установке испытания ТЭ генераторов (РусТек, Россия). Прочность составных ветвей проверяли на

цифровом лабораторном адгезиметре (EASTONTECH, Китай).

3. Подготовка материала

Термоэлектрический материал был изготовлен методом горячей экструзии холоднопрессованной заготовки состава Bi_2Te_3 — Bi_2Se_3 (n -тип) и Sb_2Te_3 — Bi_2Te_3 (p -тип). В качестве исходных компонентов при синтезе твердых растворов использовали: теллур, висмут, сурьма, селен чистотой 99.999% по массе. Были получены экструдированные стержни диаметром 35 мм.

Поскольку экструзия обычно проводится при достаточно высоких температурах, структура экструдированного материала формируется в процессе пластической деформации и динамического отжига с участием нескольких систем скольжения, в результате которых формируется текстура деформации, где ориентация зерен преимущественно такова, что параллельно оси экструзии с наибольшей вероятностью устанавливаются плоскости спайности зерен (см. рис. 1). На дифрактограмме присутствуют около 5 отражений от зерен, у которых отражающие плоскости перпендикулярны направлению выдавливания стержня при экструзии. Основными компонентами структуры являются зерна с ориентациями $[110] \sim 73\%$, при которых благоприятным образом реализуется кристаллографическая анизотропия (для n -типа коэффициент анизотропии составляет 4–6 раз) и достигается максимальный уровень термоэлектрических свойств в экструдированном образце термоэлектрического модуля (ТЭМ). Остальную часть в структуре слитка занимают менее эффективные зерна с кристаллографическими ориентациями: $[025] \sim 11\%$, $[215] \sim 6\%$, а также $[105]$, $[01.10]$ и др. в сумме $\sim 10\%$. У p -типа структура немного похуже, больше разориентаций в зернах. Это одна из причин более низких механических свойств по сравнению с материалами n -типа.

Материалы, полученные данным методом, имеют хорошую механическую прочность: на сжатие не менее 180 МПа и на изгиб не менее 50 МПа. Экструдированные ТЭ материалы имеют высокую относительную плотность, более 99.0%, и высокую однородность свойств как по сечению, так и по длине слитков.

На рис. 2 приведен снимок поверхности скола образца экструдированного n -типа в растровом электронном микроскопе. Размер зерен поликристаллической структуры составляет в среднем 6 мкм. Структура границ позволяет считать, что рекристаллизация в материале прошла. Наблюдается перераспределение дислокаций с образованием четких границ зерен. Малый размер зерен по сравнению с размером исходного порошка (95 мкм) позволяет заключить, что в процессе экструзии происходит динамическая рекристаллизация.

На рис. 3 представлены результаты измерения температурной зависимости электропроводности (σ), а на рис. 4 термоэлектрической эффективности (Z) в

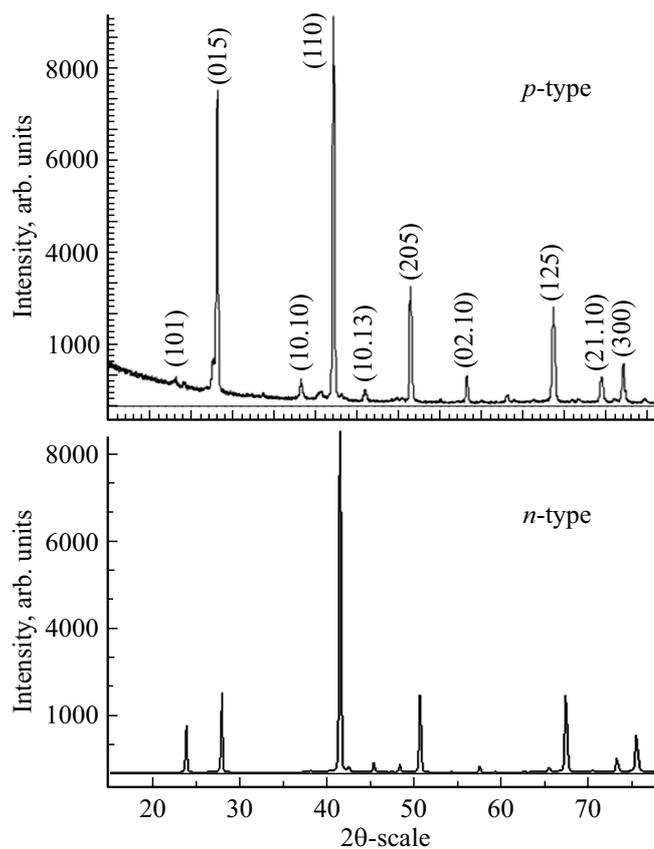


Рис. 1. Участок дифрактограммы от поверхности нормальной оси экструзии.

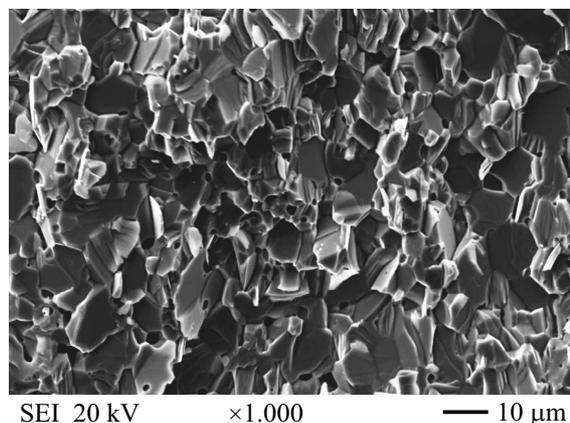


Рис. 2. Изображение поверхности скола экструдированного образца во вторичных электронах.

интервале температур 240–440 К для экструдированных образцов n - и p -типа. Измерения проводили 4-проводным методом Хармана на образцах размером $10.0 \times 10.0 \times 15$ мм. Характерной особенностью этого метода является то, что Z и σ определяют прямым измерением на одном образце.

На представленных графиках термоэлектрической эффективности видно, что оптимального ТЭ материала

для интервала температур 240–440 К на основе твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы не существует.

При температурах > 370 – 400 К происходит спад термоэлектрической эффективности (значение в этом интервале не превышает значения $ZT = 0.8$). Поэтому, для того чтобы термоэлектрический модуль работал эффективно в этой области температур, необходимо использовать составные ветви. Например, использовать один слой из материала той же основы, но с другим уровнем легирования или состава, свойства которого обладают более высокой эффективностью для выбранного интервала температур.

3.1. Выбор материала для ТЭ генераторных модулей

Для изготовления ТЭ ветвей использовались экструдированные ТЭ материалы, свойства которых представ-

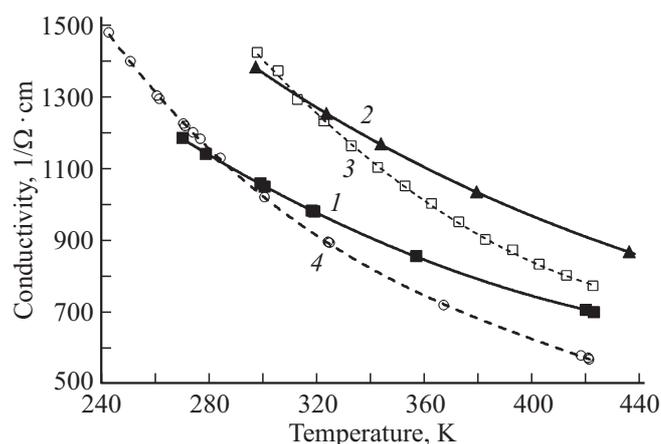


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности для экструдированных образцов n - и p -типа. Кривые 1–4 обозначают разный уровень легирования.

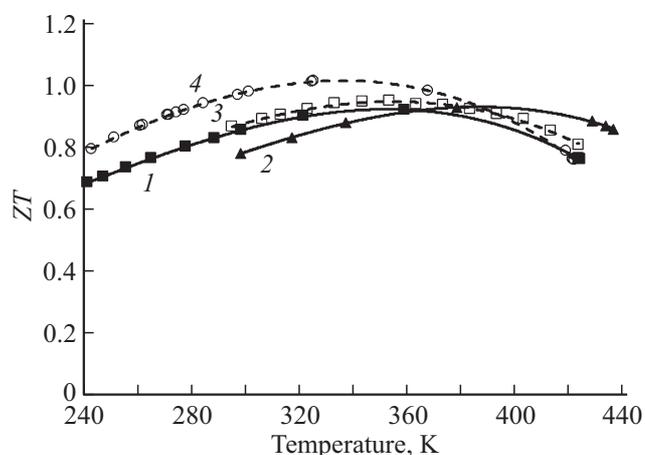


Рис. 4. Температурные зависимости эффективности для экструдированных образцов n - и p -типа. Обозначения такие же, как и на рис. 3.

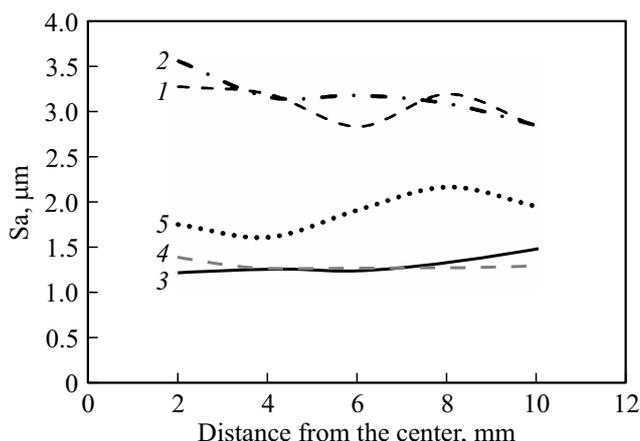


Рис. 5. Зависимость средней арифметической шероховатости поверхности S_a от удаленности от центра: 1 — супер мощный режим, 2 — мощный режим, 3 — слабомощный режим 100, 4 — слабомощный режим 60, 5 — струнная резка.

лены на рис. 3, 4. Материал n -ветвей, работающий при температурах > 380 К: удельная проводимость при 25°C $\sigma = 1380$ ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) $^{-1}$, состав $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 13\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Высота шайбы $h = 1.08$ мм. Материал n -ветвей, работающий при температурах < 380 К: удельная проводимость при 25°C $\sigma = 1050$ ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) $^{-1}$, состав $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 8\%\text{Bi}_2\text{Se}_3$. Высота шайбы $h = 0.42$ мм.

Материал p -ветвей, работающий при температурах > 380 К: удельная проводимость при 25°C $\sigma = 1410$ ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) $^{-1}$, состав $75\%\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 25\%\text{Sb}_2\text{Te}_3$. Высота шайбы $h = 1.08$ мм. Материал p -ветвей, работающий при температурах < 380 К: удельная проводимость при 25°C $\sigma = 1040$ ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) $^{-1}$, состав $80\%\text{Bi}_2\text{Te}_3 + 22\%\text{Sb}_2\text{Te}_3$. Высота шайбы $h = 0.42$ мм.

Высоты слоев ТЭ ветвей n - и p -типа выбирались пропорционально диапазону рабочих температур, т.е. из соотношения $(380-340) \text{ К} / (480-380) \text{ К}$ были выбраны: высота $h_1 = 0.42$ мм для слоя ТЭ материала 1 с проводимостью $(1040-1050)$ ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) $^{-1}$; высота $h_2 = 1.08$ мм для слоя ТЭ материала 2 с проводимостью $(1380-1410)$ ($\text{Ом}\cdot\text{см}$) $^{-1}$.

Отдельные слои готовились путем резки слитков n - и p -типа $\varnothing 35$ мм на электроискровых станках. Состояние поверхности ТЭМ существенным образом влияет на характеристики контактов. Установлено, что правильный выбор соответствующего технологического режима электроискровой резки ТЭ материала обеспечивает наиболее приемлемую величину микрорельефа поверхности и его однородность по сечению. Высокая шероховатость с наличием резких пиков и впадин приводит к деформации покрытий. При шероховатости поверхности ТЭМ, соизмеримой с толщиной покрытия, возможны ее разрывы и, как следствие, снижение адгезии и увеличение электрического сопротивления контактов. Уменьшение микрорельефа снижает вероятность разрушения области контакта антидиффузионный слой —

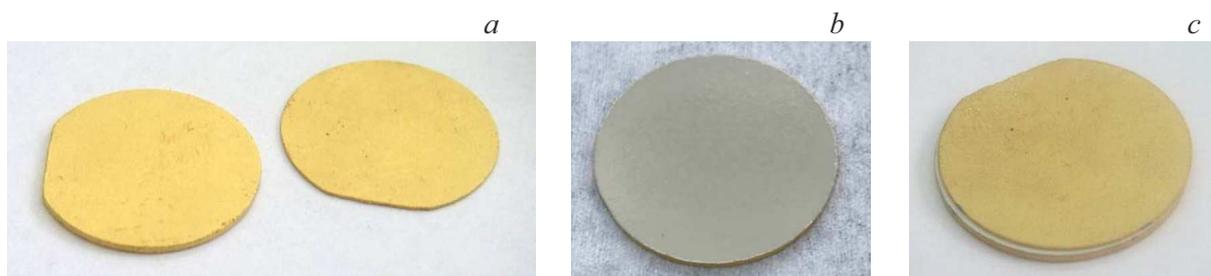


Рис. 6. Последовательность операций при изготовлении многослойных шайб: *a* — шайбы ТЭ материала высотой 1.08 и 0.42 мм после химической обработки с нанесением антидиффузионного покрытия и коммутационного слоя золота; *b* — шайба после приращенния слоя ультрадисперсного порошка серебра с полимерной пленки; *c* — многослойная шайба после диффузионного сращивания с помощью пленки Argomax® 8020.

полупроводник и обеспечивает максимальную адгезию более чем 1.8 кг/мм^2 .

На рис. 5 представлен результат исследования микрорельефа поверхности для вышеуказанного типа резки. Для сравнения приведен микрорельеф от традиционной струнной резки.

Оптимизация условий резки позволила получить наилучший профиль поверхности пластин по сечению (режим 4 на рис. 5). Отметим, что традиционная струнная резка имеет большую неоднородность по сечению (кривая 5 на рис. 5).

После изготовления шайб ТЭ материалов заданной толщины методом электроискровой резки (режим 4) шайбы подвергались химической обработке с нанесением функционального антидиффузионного покрытия на основе никеля в несколько этапов суммарной толщиной 10–15 мкм и коммутационного покрытия (иммерсионное золото толщиной 0.1–0.2 мкм) (рис. 6).

Для получения диффузионного сращивания металлизированных шайб ТЭ материала, покрытых слоем золота, использовались пленки, составленные из нанопорошка серебра (Ag) толщиной 65–80 мкм на полимерной подложке Argomax® 8020 от компании ALPHA®.

Само сращивание происходило в вакуумной камере. Размер частиц нанопорошка серебра составлял 20–40 нм. Каждая частица Ag находится в органической оболочке, которая испаряется при нагреве. Такие порошки можно обрабатывать при температурах 190–00°С и невысоком давлении для получения серебряного интерфейса с плотностью до 85%. В результате такой обработки пленка ведет себя как объемное серебро с точкой плавления 962°С. Теплопроводность интерфейса — 200–300 Вт/мК, удельное электросопротивление — 2.5–3.5 мкОм·см. Отсутствуют интерметаллические фазы.

Был экспериментально подобран следующий режим диффузионного сращивания: давление — 5–6 МПа, температура — 250–270°С, вакуум — 1 Па. Глубина проникновения серебра в слой золота в результате диффузионного сращивания составляет 5–10 нм.

№	<i>n</i>	Адгезия, Мпа	<i>p</i>	Адгезия, Мпа
1	<i>n</i>	26.3	<i>p</i>	22.3
2	<i>n</i>	35.2	<i>p</i>	25.2
3	<i>n</i>	28.4	<i>p</i>	19.4
4	<i>n</i>	29.6	<i>p</i>	19.6
5	<i>n</i>	27.6	<i>p</i>	18.2
6	<i>n</i>	33.2	<i>p</i>	22.3
7	<i>n</i>	31.1	<i>p</i>	21.3
8	<i>n</i>	28.6	<i>p</i>	20.3
9	<i>n</i>	28.3	<i>p</i>	19.6
10	<i>n</i>	27.5	<i>p</i>	19.2
Среднее		29.6		20.7

ТЭ ветви из многослойных шайб вырезались электроискровым методом в слабомощном режиме (кривая 4 на рис. 4).

3.2. Механические испытания многослойных ветвей

Полученные многослойные ветви были подвергнуты испытанию на разрыв. Растягивающее усилие прикладывалось вдоль ветвей перпендикулярно плоскости диффузионного сращивания. Разрушение ветвей происходило как по металлизации (контактный слой ТЭ материала с металлизацией, в большей части это касалось *p*-типа), так и по контактной поверхности слоя серебра с золочением. Результаты испытаний представлены в таблице.

Одной из причин различия в механических свойствах материала *n*- и *p*-типа проводимости является большая пластичность последнего. В результате при одинаковых механических и химических обработках глубина нарушенного слоя в ТЭ *p*-типа оказывается больше, чем в ТЭ *n*-типа.

3.3. Эффективность применения многослойных ветвей

Полученные многослойные ветви использовались для изготовления генераторных модулей. Многослойные

ветви укладывались в оснастку для сборки вручную так, чтобы секция ветви с высокой проводимостью была в контакте с подложкой горячей стороны модуля. Для изготовления модуля использовалась паяльная паста Sn-Cu-Ni с температурой плавления 227°C.

Свойства модулей с многослойными ветвями сравнивались со свойствами обычных модулей с однородными ветвями. Для изготовления однородных ветвей использовался ТЭ материал 1 *n*-типа и ТЭ материал 1 *p*-типа (рис. 3 и 4).

При испытаниях модулей в генераторном режиме температура холодной стороны поддерживалась $70 \pm 5^\circ\text{C}$, а температура горячей стороны $190 \pm 5^\circ\text{C}$. Все испытания проводились на открытом воздухе.

Согласно полученным данным, генераторные модули с многослойными ветвями обладают заметно более высокой эффективностью генерации электрической мощности (выше на 12–13% в максимуме генерируемой мощности).

3.4. Циклическая надежность модулей с многослойными ветвями

Испытание циклической надежности проводилось на стенде, позволяющем с высокой скоростью циклировать температуру горячей стороны модуля в диапазоне 40/90°C за счет использования эффекта Пельтье. Период одного цикла 40/90/40°C составлял 40–50 с. При этом температура холодной стороны модуля фиксировалась радиатором на уровне 40–50°C.

Испытывались 5 модулей с многослойными ветвями и 5 модулей с однородными ветвями. Последние использовались для сравнения. Получено, что многослойные ветви позволяют заметно улучшить циклическую надежность модулей.

Так, модули с многослойными ветвями выдерживают до разрушения не менее 120000 циклов 40/90°C. Преимущественно разрушаются ветви *p*-типа на стыке двух слоев.

Для модулей с однородными ветвями количество циклов до разрушения составляет от 50 000 до 90 000. В случае с однородными ветвями разрушение модуля происходит за счет отслоения металлизации от ветви *p*-типа.

Выгорание слоя ветви с высокой проводимостью обусловлено повреждением антидиффузионного слоя в сочетании со значительным током (6 А), протекающим через модуль для изменения с высокой скоростью температуры горячей стороны модуля за счет эффекта Пельтье.

4. Заключение

Сравнение модулей, где используются однородные и оптимизированные многослойные ветви, указывает

на возможность получить увеличение эффективности электрической генерации.

Использование слоя ультрадисперсного серебра в качестве коммутационного при диффузионном сращивании двух секций ТЭ ветвей обеспечивает соединение поверхностей без пор с низким контактным сопротивлением и высокой теплопроводностью.

После диффузионного сращивания ультрадисперсное серебро ведет себя как объемное с точкой плавления 962°C.

К недостаткам предложенного варианта сборки можно отнести высокую стоимость пленки из серебра, $\sim 0.3\$/\text{см}^2$.

Возможной альтернативой применению метода диффузионного сращивания с использованием ультрадисперсного порошка серебра или пленок на его основе является пайка с использованием интерметаллидов типа Sn-Cu. Однако материалы для пайки этим методом (так называемые преформы) разработаны недавно.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Фонду „Сколково“ за поддержку проекта „Разработка и производство термоэлектрических модулей с высокой циклической надежностью“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Wen-Yi Chen, Xiao-Lei Shi, J. Zou, Zhi-Gang Chen. *ASN Small Methods*, **6**, 2101235 (2022).
- [2] J. Chen, K. Li, C. Liu, M. Li, Y. Lv, L. Jia, S. Jiang. *Energies*, **10**, 1329 (2017).
- [3] Z. Dashevsky, A. Jarashneli, Y. Unigovski, B. Dzunzda, F. Gao, R.Z. Shneck. *Energies*, **15**, 3960 (2022).
- [4] А.И. Сорокин, М.С. Иванцов, Н.Ю. Табачкова, В.Т. Бублик, С.Я. Скипидаров, З.М. Дашевский. *ФТП*, **1**, 17 (2022).
- [5] М.Г. Лаврентьев, В.Б. Освенский, Г.И. Пивоваров, А.И. Сорокин, В.В. Каратаев, В.Т. Бублик, Н.Ю. Табачкова. Докл. 14 Межгос. конф. „Термоэлектрики и их применения“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, 2014) с. 307.
- [6] А.И. Сорокин. *ФТП*, **7**, 884 (2017).

Редактор Г.А. Оганесян

Development of multilayer thermoelectric modules based on bismuth telluride semiconductor

N.A. Sidorenko¹, A.I. Sorokin², Z.M. Dashevsky¹,
S.Y. Skipidarov¹

¹ RusTec LLC,
109383 Moscow, Russia

² Limited Liability Company TB „Nord“,
109383 Moscow, Russia

Abstract One of the ways to increase the efficiency of thermoelectric generator modules is the use of multilayer thermoelectric dices composed of materials with maximum efficiency for various operating temperature intervals of the module. When creating multilayered dices, it is proposed to use the connection of separate sections (slice) by sintering the ultrafine powder of the silver. The powder is applied to the metallized surface of the slice of thermoelectric materials. A sandwich-type washer structure is formed, from which the dice of the thermoelectric module are then cut out. The resulting separation boundary between adjacent sections demonstrates high density (about 80% of bulk silver), good electrical and thermal conductivity (about 50% of bulk silver). The values of the tensile strength of multilayered dices are: 20 ± 8 MPa for *p*-type and 28 ± 10 MPa for *n*-type. The efficiency and cyclic reliability of samples of generator modules with multilayered thermoelectric dices were investigated. The studied module samples demonstrate a 10–12% increase in generation efficiency and higher cyclic reliability.