

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА СПИННИНГОВАНИЯ

Новицкий А.П., Воронин А.И., Усенко А.А., Фаерштейн К.Л.,
Ховайло В.В.

ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия
E-mail: anovitzkij@gmail.com

В последнее время большое внимание со стороны научного сообщества получили термоэлектрические материалы, которые могут быть использованы как в качестве генераторов, преобразующих тепло в электричество, так и в качестве холодильников, которые используют электроэнергию для охлаждения. Теллурид висмута и сплавы на его основе являются одним из лучших термоэлектрических материалов, работающих в интервале температур 200 – 500 К.

КПД современных термоэлектрических генераторов и охладителей низок и актуальная задача исследований – повышение термоэлектрической эффективности Z , которая напрямую влияет на величину коэффициента полезного действия. Термоэлектрическая эффективность (или добротность) материалов оценивается по формуле:

$$Z = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{k}, \quad (1)$$

где α – коэффициент термоЭДС (коэффициент Зеебека), σ – электропроводность, k – теплопроводность.

Среди известных способов увеличения термоэлектрической эффективности наиболее распространено изменение структуры известных термоэлектрических материалов – наноструктурирование. При наноструктурировании реализуется дополнительное рассеяние фононов на границах зерен, при этом носители заряда проходят между наноструктурными элементами за счет эффекта туннелирования [2]. Минимальное рассеяние носителей заряда происходит в том случае, если размеры зерен будут меньше длины свободного пробега электронов, а это значит меньше 10 – 20 нм. По литературным данным вероятность туннелирования электронов термоэлектрического материала становится достаточно большой при зазорах между зернами порядка нескольких нанометров, при этом фононы не могут туннелировать через вакуумный

зазор и перестают участвовать в процессах теплопроводности. Это приводит к увеличению термоЭДС. До настоящего времени объемные термоэлектрические материалы с размерами зерна на уровне 10 – 20 нанометров и с вакуумными зазорами между зернами 1 – 2 нм еще не получены, потому что наноструктурирование, проводимое, в большинстве случаев, методами механического диспергирования при помощи шаровых мельниц позволяет получать порошки с размером частиц от 100 до 1000 нм, что ограничивает возможность повышения добротности термоэлектрических материалов. Однако есть экспериментальные работы, в которых представлены данные о материалах с мелкодисперсной структурой, с $ZT = 1,2 - 1,4$ [3-6].

В работе были изучены возможности применения спиннингования как технологии передела в технологии создания термоэлектрических материалов на основе халькогенидов висмута и сурьмы. Применялась методика изготовления нанокристаллических прессованных методом искрового плазменного спекания образцов твердого раствора системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ из порошка, полученного методом спиннингования расплава с последующим диспергированием. В соответствии с литературными данными, ZT образцов из порошка, полученного таким методом, больше примерно на 30 % [2]. Спиннингование расплава заключается в получении тонких аморфных лент или нанокристаллических порошков, композитных или металлических сплавов путем сверхбыстрой закалки струи расплава на вращающемся барабане-холодильнике. Схема этого процесса представлена на рисунке 1.

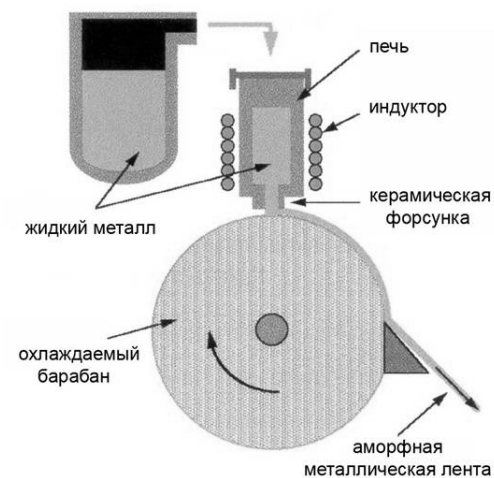


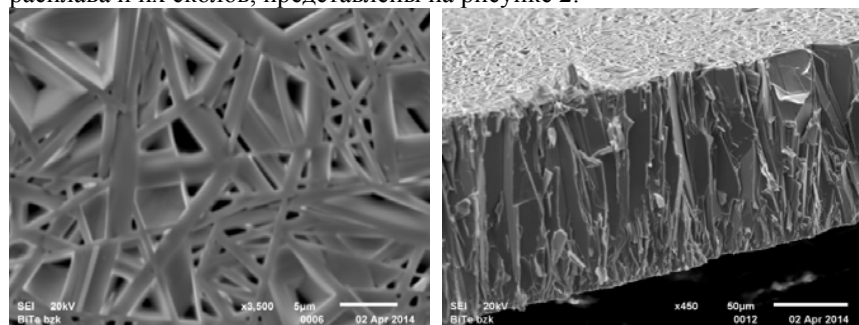
Рис. 1. Схема процесса спиннингования.

Комбинация методов спиннингования расплава и искрового плазменного спекания порошков является перспективным методом получения наноструктурных термоэлектрических материалов. С использованием этой комбинации методов были получены термоэлектрические материалы на основе твердого раствора теллурида висмута и сурьмы p-типа проводимости с термоэлектрической эффективностью $ZT \sim 1,0$ [7] и r-типа проводимости с $ZT \sim 1,5$ [8, 9]. Это обусловлено низкой теплопроводностью и более высоким значением коэффициента термо-ЭДС образцов, полученных таким методом.

Спиннингование выполнялось на установке Melt Spinner SC. Избыточное давление в тигле 0,16 – 0,18 атм, зазор между соплом тигля и барабаном-холодильником 150 мкм. В процессе спиннингования индуктор нагревал материал до температуры на 50 – 80 К превышающей температуру плавления материала. Скорость вращения барабана 25 м/с, что обеспечивало скорость охлаждения $\sim 10^6$ К/с. Химический состав материала $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, элементный состав представлен на рисунке 4.

Морфологию и размеры частиц порошка, полученного спиннингованием расплава, и структуру сколов прессованных образцов изучали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-6610LV. Термоэлектрические свойства: коэффициент термоЭДС (α), удельное электросопротивление (ρ) измерялись в интервале температур 100 – 500 К. Теплопроводность (k) измерялась в интервале температур 293 – 450 К. Температурные зависимости термоэлектрических свойств (α , ρ , k и ZT) представлены на рисунке 3.

РЭМ изображения частиц порошка, полученного спиннингованием расплава и их сколов, представлены на рисунке 2.



а)

б)

Рис.2. РЭМ изображение поверхности частицы порошка (а), полученного спиннингованием расплава $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ и ее скола (б).

После спиннингования частицы имели форму пластин толщиной около 100 нм. Исследование частиц при большом увеличении показало, что пластины состоят из тонких чешуек, расположенных своей плоской стороной перпендикулярно охлаждаемой поверхности диска. Толщина чешуек составляет от 50 нанометров до 300 нанометров, ширина – несколько микрометров. Размеры чешуек зависят от параметров спиннингования (температуры диска, на который попадает расплав, скорости охлаждения).

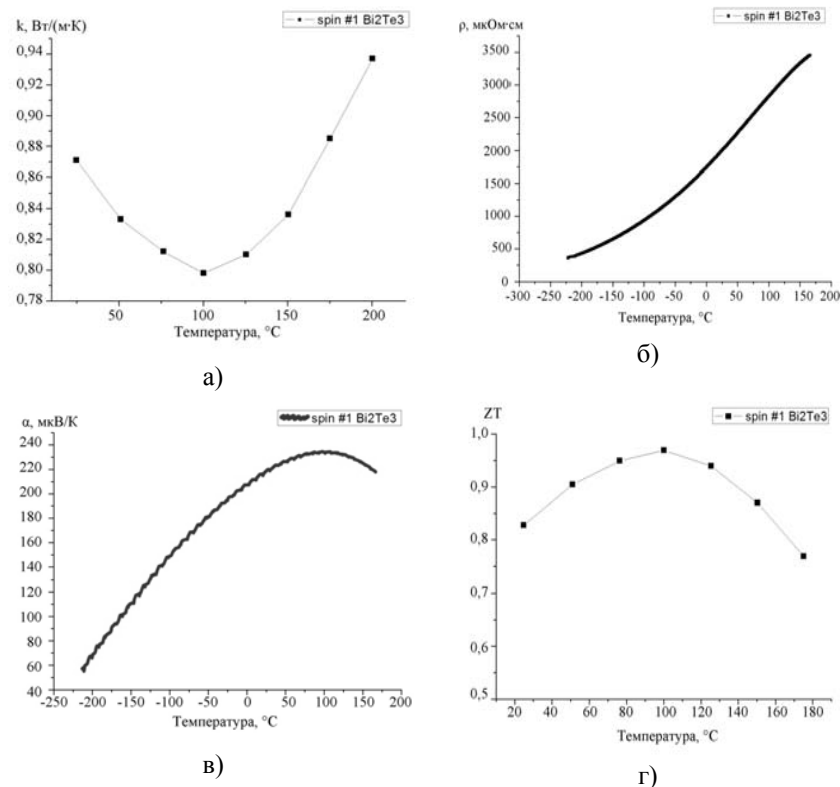


Рис.3. Температурные зависимости удельной теплопроводности (а), удельного электросопротивления (б), коэффициента термо-ЭДС (в) и ZT (г) образцов из порошков, полученных спиннингованием расплава.

В образцах из порошка, полученного спиннингованием расплава, наблюдалось снижение решеточной составляющей теплопроводности,

также эти образцы имели более высокий коэффициент термо-ЭДС, благодаря чему их Z выше, чем у образцов, полученных другими (например, измельчением в шаровой мельнице) методами.

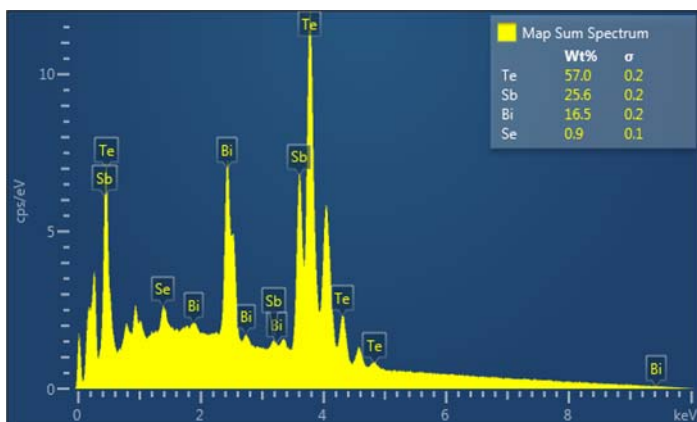
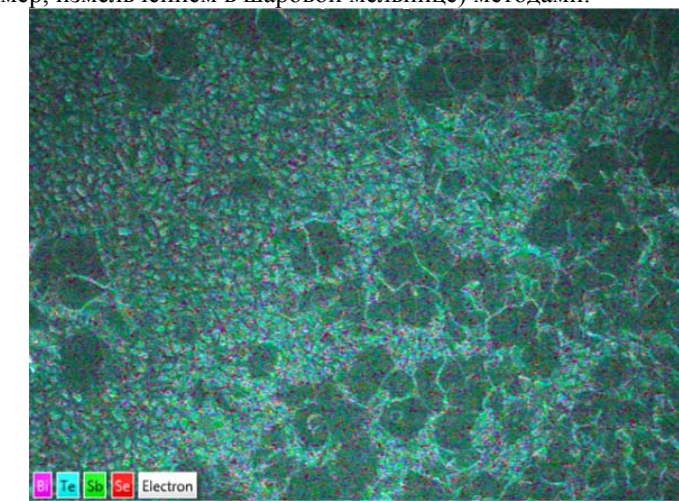


Рис.4. Элементный состав образца $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$. Точность определения химических элементов примерно 5%.

Исследованы термоэлектрические свойства твердого раствора $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p-типа проводимости. По сравнению с обычно используемыми материалами, полученными методами направленной кристаллизации или

экструзией, в прессованных методом искрового плазменного спекания образцах из порошка, приготовленного спиннингованием расплава, существенно снижается решеточная составляющая теплопроводности и увеличивается коэффициент термоЭДС, что приводит к увеличению термоэлектрической эффективности материала.

Данная работа подтверждает, что метод сверхбыстрой закалки расплава является перспективным, в соответствии с этим, обозначены цели дальнейших исследований – подбор режима процесса спиннингования для получения более мелкодисперсной структуры и, соответственно, лучших термоэлектрических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Булат Л.П., Ведерников М.В., Вялов А.П. и др. Термоэлектрическое охлаждение: Текст лекций. Под общ. ред. Л.П. Булата.– СПб.: СПбГУНиПТ, 2002.– 147с.
2. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В. и др. Спиннингование расплава расплава – перспективный метод получения материалов твердого раствора теллуридов висмута и сурьмы. Термоэлектричество, 2013. N 1. с.34—45.
3. Yi Ma, Hao Q., Poudel B. and others. Enhanced Thermoelectric Figure-of-Merit in p-Type Nanostructured Bismuth Antimony Tellurium Alloys Made from Elemental Chunks. Nano Letters, 2008, 8.
4. Poudel B., Hao Q., Yi Ma and others. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys. Science, 2008, 320(5876).
5. Булат Л.П., Бублик В.Т., Драбкин И.А. и др. Объемные наноструктурные термоэлектрики на основе теллурида висмута. Термоэлектричество, 2009, № 3.
6. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., and others. New Directions For Low-Dimensional Thermoelectric Materials. Advanced Materials, 2007, 19.
7. Wang S., Xie W., Lie H. and others. Enhanced Performances of Melt Spun $\text{Bi}_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ for n-type Thermoelectric Legs. Intermetallics, 2011, 19.
8. Xie W., Tang X., Yan Y. and others. High Thermoelectric Performance BiSbTe Alloy with Unique Low-Dimensional Structure. Journal of Applied Physics, 2009, 105.
9. Xie W., He J., Kang H. and others. Identifying the Specific Nanostructures Responsible for the High Thermoelectric Performance of $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$ Nanocomposites. Nano Letters, 2010, 10.