

УДК621.565.83

Наноструктуры на основе силицида магния — эффективные материалы для термоэлектрического преобразования энергии

Л. В. БОЧКОВ, д-р физ.-мат. наук Л. П. БУЛАТ

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

Институт холода и биотехнологий

191002, Санкт-Петербург, ул. Ломоносова, 9

A technological procedure for fabrication of nanostructured thermoelectrics based on magnesium silicides solid solutions is presented; it allows receiving materials with improved thermoelectric figure of merit. The technology is simple and accessible to the industrial application.

Keywords: thermoelectricians, thermoelectric transformation of energy, nanostructure, magnesium silicide, thermoelectric good quality.

Ключевые слова: термоэлектрики, термоэлектрическое преобразование энергии, наноструктуры, силицид магния, термоэлектрическая добротность.

В последние годы все большее внимание уделяется термоэлектрическому охлаждению, как экологически чистому методу получения низких температур [1, 2], и термоэлектрическому генерированию электроэнергии, позволяющему использовать низкопотенциальное бросовое тепло [1]. Вообще, холодильный коэффициент и КПД термоэлектрических устройств определяются безразмерной добротностью

$$ZT = \sigma \alpha^2 T / k, \quad (1)$$

где σ — коэффициент электропроводности;

α — коэффициент термоэдс;

k — коэффициент теплопроводности;

T — абсолютная температура.

Не так давно выявилась возможность увеличения термоэлектрической добротности преобразователей энергии путем использования наноструктур [3], что также вызвало возрастающий интерес к термоэлектричеству. Действительно, коэффициент теплопроводности полупроводников содержит электронную и фононную составляющие: $k = k_e + k_{ph}$, причем k_{ph} может уменьшаться за счет рассеяния фононов на границах структурных элементов материала. Следовательно, в наноструктурах (а в них содержится много нанозерен) k_{ph} будет существенно уменьшаться по сравнению с k_{ph} обычного кристаллического материала, тогда добротность (1) должна возрастать. На этом эффекте основывается технология объемного наноструктурирования материалов, с помощью которого в последние годы достигнуты значительные успехи в повышении добротности [3].

На сегодняшний день наиболее широко используются в промышленности термоэлектрические материалы на основе твердых растворов $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$; их добротность достигает значений $ZT = 1,0$ (без наноструктурирования) [1, 2]. В соответствующих объемных наноструктурах на основе $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ экспериментально надежно достигнуты

значения $ZT = 1,25$ [3], заявлено также $ZT > 1,5$ [4]. Причем имеются надежные физические факторы, обеспечивающие возрастание термоэлектрической добротности в объемных наноструктурах [3]:

— дополнительное рассеяние фононов на границах нанозерен [5];

— туннелирование электронов через межезренные границы [6];

— энергетическая фильтрация носителей [7].

Таким образом, наноструктурирование — это эффективный метод повышения термоэлектрической добротности полупроводников.

С другой стороны, довольно перспективным материалом для термоэлектричества представляются твердые растворы на основе $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$ [8–10]. Достоинства этих материалов заключаются как в высокой добротности $ZT = 1,2$ (в кристаллическом состоянии) [8–10], так и в экологической чистоте, доступности, причем исходные компоненты соединения — одни из наиболее распространенных в природе. Можно ожидать, что наноструктурирование твердых растворов на основе $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$, как и полупроводников типа $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, также приведет к увеличению добротности.

В настоящей работе разработана технология получения объемных наноструктур на основе $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$. Технологическая цепочка включает следующие этапы:

1. Синтез тройного раствора осуществляется прямым сплавлением взятых в стехиометрическом соотношении исходных компонентов — кремния, магния и олова чистотой 99,999%. Шихту помещают в графитовый тигель с пришлифованной крышкой для уменьшения испарения магния. Тигель затем размещают в кварцевой ампуле. Ампулу и тигель предварительно вакуумируют и затем заполняют аргоном с избыточным давлением 3–5 атм., после чего ампулу запаивают. Сплавление производится в индукционной печи, которая обеспечивает активное перемешивание материала и препятствует ликвации по удельному весу.

Для предотвращения ликвации по составу необходимо быстро охлаждать расплав.

2. После сплавления проводится длительный гомогенизирующий отжиг при температурах на 50–200 °С ниже линии солидуса. Установлено, что для материала $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,6}\text{Sn}_{0,4}$ при 700 °С отжигать образцы желательно не менее 30 суток, а при 800 °С те же результаты достигаются после 20 суток отжига.

3. Полученный кристаллический термоэлектрический материал предварительно измельчают до размеров менее 5 мм в изолированном перчаточном боксе в атмосфере аргона чистотой 99,98%.

4. Далее производится помол в планетарной шаровой мельнице типа Retsch PM100 в атмосфере аргона. Ускорение соударения шаров достигает 33g. Стаканы из оксида циркония вращаются в проточной воде. Шары выполнены из стали ШХ-15. Время работы мельницы составляет 30 мин. Размеры зерна составили 10–30 нм. Причем режим работы мельницы был настроен таким образом, чтобы локальные температурные скачки были ниже температуры плавления низкоплавкого компонента для предотвращения переправления вещества, т. к. при этом возникнет перенасыщение границ наноструктур примесями.

5. Полученный нанопорошок подвергался одноосному горячему прессованию под давлением 100 МПа при температуре 300–400 °С. В результате были получены объемные наноструктурные образцы на основе твердых растворов Mg_2Si – Mg_2Sn .

Таким образом, в работе приведена технологическая схема получения наноструктурированных термоэлектриков на основе твердых растворов силицидов магния, которая представляет собой недорогой способ изготовления материалов с повышенной термоэлектрической добротностью. Причем технология является простой и доступной для промышленного применения. Контроль технологических параметров на всех этапах технологического процесса обеспечивает воспроизводимость результатов.

Список литературы

1. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials. Ed. by D. M. Rowe. CRC Press, 2006.
2. Термоэлектрическое охлаждение / Под. ред. Л. П. Булата. — СПб.: СПбГУНиПТ, 2002.
3. Bulat L. P. et al. Bulk Nanocrystalline Thermoelectrics Based on Bi-Sb-Te Solid Solution. In «The Delivery of Nanoparticles», InTech, 2012, Chapter 21.
4. Xie W. et al. Identifying the Specific Nanostructures Responsible for the High Thermoelectric Performance of (Bi, Sb)₂Te₃ Nanocomposites. Nano Lett. 10, 3283 (2010).
5. Булат Л. П. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала на основе твердого раствора $\text{BiSb}_{2-x}\text{Te}_3$ / Л. П. Булат, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Д. А. Пшеный-Северин // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 9.
6. Булат Л. П., Пшеный-Северин Д. А. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов // Физика твердого тела. 2010. Т. 52. Вып. 3.
7. Булат Л. П. Энергетическая фильтрация носителей тока в наноструктурированном материале на основе теллурида висмута / Л. П. Булат, И. А. Драбкин, В. В. Каратаев, В. Б. Освенский, Ю. Н. Пархоменко, Д. А. Пшеный-Северин, Г. И. Пивоваров, Н. Ю. Табачкова // Физика твердого тела. 2011. Т. 53. Вып. 1.
8. Zaitsev V. K. Highly effective $\text{Mg}_2\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thermoelectrics / V. K. Zaitsev, M. I. Fedorov, E. A. Gurieva, I. S. Eremin, P. P. Konstantinov, A. Yu. Samunin, M. V. Vedernikov // Phys. Rev. B 74. 045207 (2006).
9. Федоров М. И., Зайцев В. К. Термоэлектрические силициды: прошлое, настоящее и будущее // Термоэлектричество. 2009. Вып. 2.
10. Fedorov M. I., Zaitsev V. K., Isachenko G. N. High effective thermoelectrics based on the Mg {2} Si-Mg {2} Sn solid solution // Sol. State Phenomena. 2011. Vol. 170.