

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ СПЛАВОВ ГЕЙСЛЕРА Ni(M)Sn (M = Ti, Zr, Hf)

А. И. Воронин¹, Г. К. Барышев², Ю. В. Божко², А. А. Усенко¹,
В. Ю. Зуева¹, К. И. Литвинова¹, И. В. Петрова¹, М. А. Середина¹,
В. В. Ховайло¹

Объектом исследования являются наноструктурированные термоэлектрические материалы для эффективного преобразования избыточного тепла в электроэнергию. Исследуемые материалы – сплавы полу-Гейслера на основе Ni(M)Sn, где M = Ti, Hf, Zr в различных соотношениях. Представлены результаты получения наноразмерных порошков составов $Ni_{0.33}(Ti_{0.23}Zr_{0.44}Hf_{0.43})_{0.33}Sn_{0.33}$ и $Ni_{0.33}(Ti_{0.5}Zr_{0.5})_{0.33}(Sn_{0.99}Sb_{0.01})_{0.33}$, а также исследования их структуры и размерных характеристик методами электронной микроскопии и лазерной дифракции. Описан процесс спекания порошков в объёмный наноструктурированный материал методом быстрого горячего прессования, приведены параметры синтеза. Проведены измерения температуропроводности консолидированных образцов.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, сплавы Гейслера, спекание, наноструктурные материалы, температуропроводность.

Введение. Термоэлектрические свойства материала определяются тремя физическими величинами – коэффициентом термо-ЭДС S , электропроводностью σ и теплопроводностью материала k . Термоэлектрическая добротность ZT , выражаемая как $ZT = \frac{S^2\sigma T}{k}$, может быть увеличена двумя путями: первый направлен на увеличение фактора мощности $S^2\sigma$ за счёт вариации легирующих компонентов и контроля концен-

¹ Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, г. Москва; e-mail: voronin@misis.ru.

² Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, 115409 Россия, Москва, Каширское шоссе, 31.

трации носителей зарядов в материале; второй метод сводится к снижению теплопроводности материала k .

Полупроводниковые сплавы Гейслера оказались очень перспективными термоэлектрическими материалами. С одной стороны, они являются узкозонными полупроводниками с шириной запрещённой зоны 0.1–0.5 эВ [1, 2]. Термо-ЭДС таких материалов достигает достаточно больших значений ($S \approx 300$ мкВ/К), при том, что значение их электросопротивления находится в пределах 0.1–8 мОм·см [3]. Таким образом, фактор мощности этих материалов оказывается крайне высок по сравнению с другими термоэлектрическими материалами. Единственным существенным недостатком этой группы материалов является высокая теплопроводность ($k \approx 10$ Вт/м·К) [3]. Очевидными путями решения этой проблемы являются подходы по снижению последнего параметра. Однако эта задача оказалась достаточно сложной ввиду того, что электронная составляющая теплопроводности k_e связана с электропроводностью через соотношение Видемана–Франца $\frac{k_e}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k}{e}\right)^2 T$, то есть снижение k_e будет негативно сказываться на факторе мощности $S^2\sigma$. В этой связи большинство работ по увеличению эффективности термоэлектрических материалов направлено на снижение решёточной составляющей теплопроводности k_L за счёт эффекта фононного рассеяния. Подобного эффекта можно добиться в сильно искаженных и нанокристаллических структурах.

В представленной работе использовался подход механического измельчения материала до наноразмерного состояния с высокой концентрацией дефектов и микродеформаций и последующего спекания. Подобная методика получения наноструктурных материалов хорошо зарекомендовала себя для классических материалов, таких как SiGe и Bi_2Te_3 [4–8]. Есть все основания полагать, что эта методика будет эффективна и для сплавов Гейслера, которые уже сейчас демонстрируют высокие значения термоэлектрической добротности ZT [9–11].

Образцы и методы исследования. Исследовались образцы сплавов полу-Гейслера системы $\text{Ni}(M)\text{Sn}$, где $M = \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}$, составляющие которых находились в различных соотношениях. В статье представлены результаты, полученные для образцов следующих составов: $\text{Ni}_{0.33}(\text{Ti}_{0.23}\text{Zr}_{0.44}\text{Hf}_{0.43})_{0.33}\text{Sn}_{0.33}$ (№ 1) и $\text{Ni}_{0.33}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.33}(\text{Sn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01})_{0.33}$ (№ 2). Прекурсорами для образцов были чистые элементы, входящие в состав приведённых выше композиций, количество примесей в которых не превышало 0.01%. Сплавление образцов производилось в электродуговой печи. Учитывалась потеря массы летучими компонентами при плавке. Измельчение сплавленных образцов проводилось

механическим методом в планетарных мельницах, параметры измельчения приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

*Параметры измельчения образцов № 1, 2 в планетарной мельнице
Fritsch Pulverisette 5*

Образец	Время помола, ч	Скорость вращения барабанов, об/мин	Атмосфера	Размер мелющих тел, мм	Размер барабана, мл
№ 1	1	350	воздух	10	500
№ 2	2	350	Ar	5	200

Параметры механического диспергирования образцов в планетарной мельнице Fritsch Pulverisette 5 приведены в табл. 1. За счёт использования барабанов из оксида циркония загрязнение материала железом удалось свести к минимуму.

Для полученных порошков были получены данные о распределении частиц по размерам на лазерном анализаторе частиц Fritsch Analysette 22 nanotech (см. ниже). Произведена оценка структуры по микрофотографиям, полученным методами просвечивающей (ПЭМ) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на электронных микроскопах JEM 1400 и JEOL JSM-6610LV.

Компактирование полученных порошков проводилось методом быстрого горячего прессования на установке Gleeble 3800. Параметры спекания образцов приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Параметры спекания образцов № 1 и № 2 на установке Gleeble 3800

Образец	Температура спекания, °С	Время выдержки, мин	Скорость нагрева, град/сек	Нагрузка, МПа
№ 1(1)	1100	2.5	150	65
№ 1(2)	900	2.5	150	65
№ 1(3)	900	1	150	65
№ 1(4)	700	2.5	150	65
№ 2	700	2.5	150	65

При увеличении температуры спекания адгезия сплава относительно материала пуансона резко возрастает и приводит к прилипанию спекленного образца к пуансону.

Для образцов № 1(4) и № 2 была измерена температуропроводность методом лазерной вспышки.

Результаты исследования. Размерные характеристики порошков оценивались двумя методами: 1) гранулометрическим – лазерная дифракция на установке Fritsch Analysette 22 nanotech; 2) микроскопическим – исследование структуры на просвечивающем и растровом электронных микроскопах.

Гранулометрический анализ методом лазерной дифракции на многокомпонентных соединениях представляет собой сложную задачу в силу технических особенностей прибора. Детектирование наноразмерных частиц в этом случае крайне затруднено. Кроме того, в воздушной атмосфере наноразмерным частицам энергетически выгодно образовывать достаточно устойчивые агрегаты, которые зачастую не разбиваются ультразвуком средней интенсивности. На рис. 1 представлено распределение частиц по размерам, полученное на анализаторе частиц Fritsch Analysette 22 nanotech для образца № 1 (4).

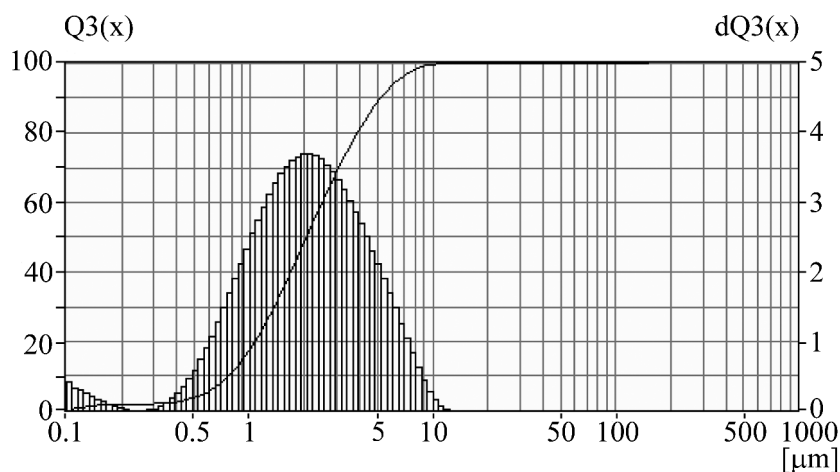


Рис. 1: Распределение частиц по размерам для образца № 1(4).

Относительно широкое распределение частиц по размерам может быть легко сужено путём просеивания порошка через вибрационное сито. Это позволило избавиться от крупных и сильно агрегированных частиц.

Дальнейшее исследование порошка проходило методом растровой электронной микроскопии. На рис. 2 приведены микрофотографии порошка образца № 1 (4), снятые на растровом микроскопе.

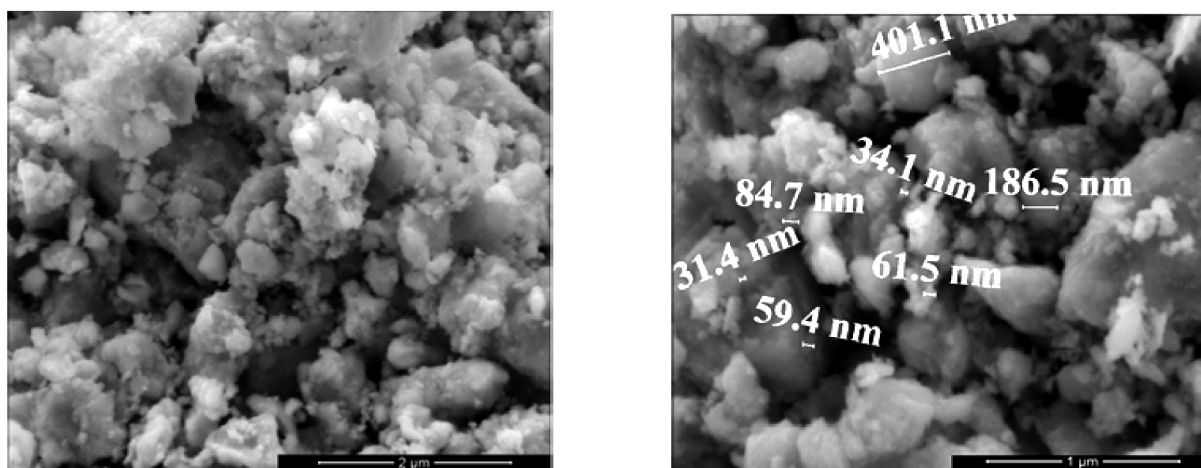


Рис. 2: Микрофотография образцов, полученных на растровом электронном микроскопе.

Микрофотографии порошка, снятые на РЭМ, подтверждают предположение о том, что частицы сильно агрегированы. По всей видимости, ультразвуковое дробление не смогло разделить эти частицы перед гранулометрическим анализом. На максимальном увеличении видно, что частицы имеют неправильную форму и их размер находится в пределах от 30 до 500 нм.

Для спеченных образцов было проведено исследование температуропроводности. Область измерения анализатора теплопроводности Netzsch LFA 447 NanoFlash позволила провести испытания при температурах от 25 до 300°C. Результаты испытания объёмных кристаллических образцов и спечённых наноструктурированных образцов приведены на рис. 3.

Результаты измерений находятся в хорошем согласии и даже достигают лучших значений при низких температурах по сравнению с результатами, полученными другими научными группами для сплавов с похожим составом [12]. Различный характер кривых нагрева кристаллических и спеченных образцов с ростом температуры можно объяснить перераспределением химических элементов и дефектов кристаллической решетки в наноструктурированном образце. Однако полученные нами образцы демонстрируют тенденцию к росту температуропроводности с повышением температуры.

Заключение. Технология наноструктурирования кристаллических материалов путём механического измельчения и одновременного сплавления и дальнейшего спекания в объёмный материал позволяет эффективно влиять на тепловой транспорт в сплавах системы $\text{Ni}(M)\text{Sn}$, где $M = \text{Ti}, \text{Hf}, \text{Zr}$.

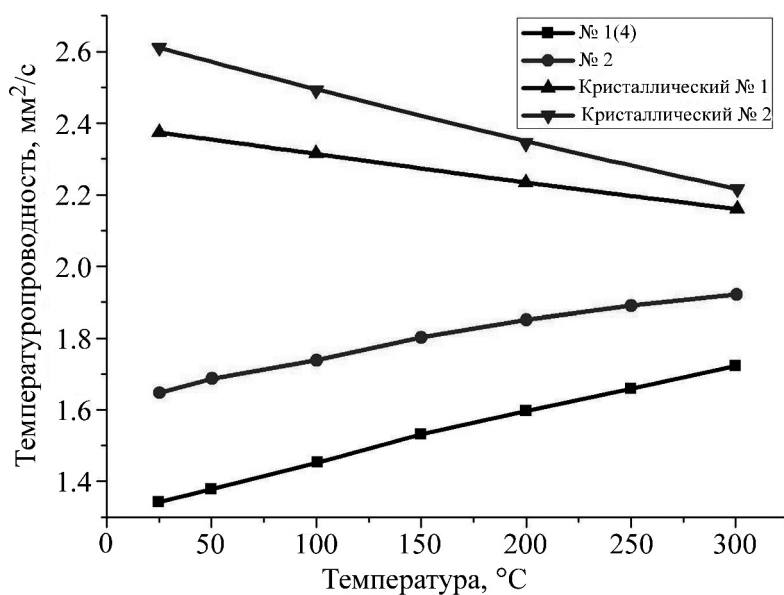


Рис. 3: Зависимость температуропроводности образцов № 1 и № 2 и кристаллов того же состава от температуры.

Наноструктурирование сплавов Гейслера позволило понизить температуропроводность на 50–60% при комнатной температуре. Значения температуропроводности для $\text{Ni}_{0.33}(\text{Ti}_{0.23}\text{Zr}_{0.44}\text{Hf}_{0.43})_{0.33}\text{Sn}_{0.33}$ (№ 1(4)) и $\text{Ni}_{0.33}(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})_{0.33}(\text{Sn}_{0.99}\text{Sb}_{0.01})_{0.33}$ (№ 2) при комнатной температуре ниже, чем у большинства представителей этого семейства. Дальнейшее изучение механизмов рассеяния фононов в подобных соединениях может позволить ещё больше снизить решеточную теплопроводность материала. Существует простор для проведения научных работ в этой области, начиная с исследования влияния добавок различных элементов на анизотропию структуры и заканчивая вариацией режимов спекания наноразмерных порошков.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 14-02-31528 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] K. Mastronardi, D. Young, C. C. Wang, et al., Appl. Phys. Lett. **74**, 1415 (1999).
- [2] F. G. Aliev, N. B. Brandt, V. V. Moschalkov, et al., Z. Phys. B: Condens. Matter **75**, 167 (1989).

- [3] S. P. Bhattacharya, R. T. Littleton IV, T. M. Tritt, et al., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2476 (2000).
- [4] А. А. Усенко, А. И. Воронин, М. В. Горшенков и др., *Горный информ.-аналит. бюлл.*, № 2, 255 (2013).
- [5] А. А. Усенко, А. И. Воронин, А. В. Коротицкий и др., *Вестник ЧелГУ*, № 9 (300), *Физика*. Вып. 16, 53 (2013).
- [6] X. Wang, H. Lee, Y. Lan, et al., *Appl. Phys. Lett.* **93**, 193121 (2008).
- [7] Z. Zhang, P. Sharma, E. Lavernia, and N. Yang, *J. Mater. Res.* **26**, 475 (2011).
- [8] X. Tang, W. Xie, H. Li, et al., *Appl. Phys. Lett.* **90**, 012102 (2007).
- [9] G. Joshi, T. Dahal, S. Chen, et al., *Nano Energy* **2**, 82 (2013).
- [10] S. Chen, K. Lukas, W. Liu, and Cyril Opeil, *Adv. Energy Mater.* **3**, 1210 (2013).
- [11] A. Bhardwaj, D. K. Misra, and J. J. Pulikkotill, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 133103 (2012).
- [12] G. J. Snyder and E. D. Rowe, *Thermoelectrics handbook: macro to nano* (CRC press Inc., Boca Raton, FL, USA, 2006).

По материалам IV Международной молодежной научной школы-конференции “Современные проблемы физики и технологий”.

Поступила в редакцию 12 мая 2015 г.