

УДК 621.315.592

**НАНОКОМПОЗИТНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ:
ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ, ВИКОРИСТАННЯ (ОГЛЯД)****Д. М. Фреїк², О. С. Криницький¹, О. М. Матківський²**¹*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу;
76018, Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15;**e-mail: oleksandr.krynytsky@gmail.com*²*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника;
76018, Івано-Франківськ, вул. Шевченка, 57;**e-mail: freik@pu.if.ua*

Проведено детальний аналіз технологічних методів, що використовуються для отримання нанокompозитних структур напівпровідникових термоелектричних матеріалів та способів їх компактування у масивні зразки. Особлива увага звернена на характеристику різного класу сполук для отримання нанокompозитів: структуру, термоелектричні властивості, методи компактування, шляхи використання. Вказано нові стратегії у отриманні нанокompозитів.

Ключові слова: термоелектрика, наноструктура, нанокompозити

Зміст**Вступ****I. Методи отримання нанокompозитних матеріалів**

- 1.1. Кулькові млини
- 1.2. Механічне стирання
- 1.3. Синтез методом мокрої хімії
- 1.4. Золь-гель синтез
- 1.5. Електрохімічне осадження
- 1.6. Конденсація в інертному газі
- 1.7. Сонохімічний синтез
- 1.8. Хімічне осадження з парової фази (CVD)

II. Методи компактування нанокompозитних матеріалів

- 2.1. Холодне пресування
- 2.2. Гаряче пресування
- 2.3. Іскро-плазмове спікання

III. Термоелектричні властивості нанокompозитних матеріалів

- 3.1. Нанокompозити на основі Bi_2Te_3
- 3.2. Нанокompозити на основі PbTe
- 3.3. $\text{AgSbTe}_2\text{-(PbTe)}_m$ сполуки (LAST-m)
- 3.4. Нанокompозити на основі Mg_2Si
- 3.5. Скутерудити на основі CoSb_3
- 3.6. Si-Ge нанокompозити

3.7. Халькогеніди Лантану

3.8. Половинні сполуки Гейслера

IV. Нові стратегії формування наноконкомпозитів

Висновки

Література

Вступ

Запаси викопного палива вичерпуються, в той час як світове споживання енергії щорічно зростає. У цих умовах необхідним стає створення і впровадження альтернативних джерел енергії. Термоелектричні явища, суть яких полягає у взаємоперетворенні теплової та електричної енергій, лежать в основі розробки матеріалів для виробництва енергії з тепла і для охолодження під дією електричного струму (рис.1).

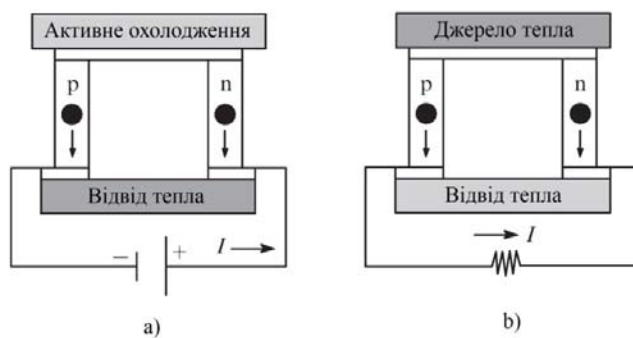


Рис.1. Схема найпростішого термоелектричного пристрою для охолодження (а) і для генерування струму (б) [1]

Запропоновані ще у 1950-х рр., напівпровідникові термоелектричні матеріали на основі телуридів вісмуту і свинцю не можуть задовольнити зростаючої потреби виробництва. Так, зокрема, важливою проблемою є перетворення тепла, що виділяється при роботі машин, на електричну енергію. Очікується, що перетворення відведеного від двигунів внутрішнього згоряння автомобіля тепла в електричний струм для живлення бортового устаткування сприятиме до економії 20-25% палива. Крім того, використання ефективних термоелектричних охолоджувачів є вкрай вигідний з кількох причин. По-перше, термоелектричні пристрої, в порівнянні з традиційними компресорними холодильними установками, надзвичайно компактні і не містять рухомих частин, чим забезпечується їх висока надійність і безшумність роботи (термін служби до 200 000 годин, тобто близько 25 років); крім того, вони не вимагають технічного обслуговування. По-друге, термоелектричні охолоджувачі можуть бути інтегровані в пристрої, де потрібне локальне охолодження однієї або декількох частин. По-третє, термоелектричні охолоджувачі не містять шкідливих хімічних сполук, що зумовлює їх екологічну привабливість. Очікується, що при досягненні $ZT=3$ ефективність термоелект-

ричних матеріалів буде достатню для повсюдного витіснення компресорних холодильних агрегатів термоелектричними. Тут

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\chi}, \quad (1)$$

де Z – термоелектрична добротність, S – термо-е.р.с. (коефіцієнт Зеєбека), σ – питома електропровідність, χ – теплопровідність.

Найбільш зручними для використання в термоелектричних пристроях є тонкі плівки, наночастинки, суперґратки, нанопроводи, неорганічні нанотрубки і нанокompозити, що дозволяють зменшити теплопровідність.

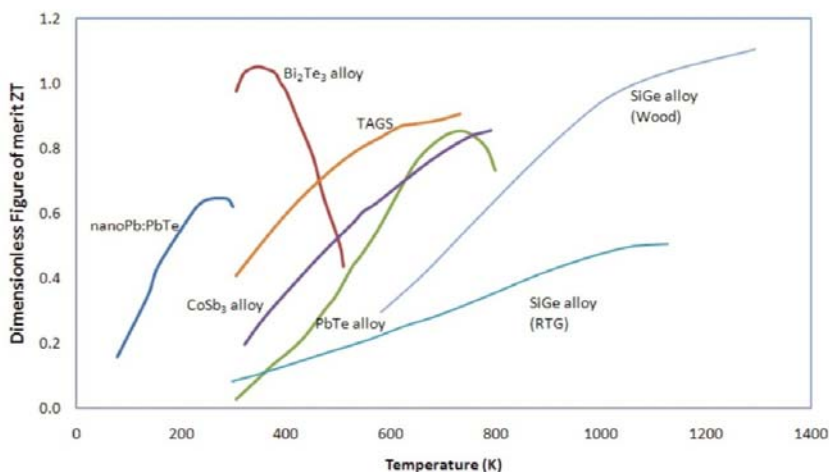


Рис.2. Значення добротності ZT в різних діапазонах температури для традиційних матеріалів [2]

Згідно з (1) видно, що високоякісний термоелектричний матеріал повинен одночасно мати високу електропровідність, велику термо-е.р.с. і низьку теплопровідність. Термо-е.р.с. і провідність визначаються тільки електронними властивостями матеріалу, і тому їх часто об’єднують у величину

$$P = \sigma S^2, \quad (2)$$

яку називають “фактором потужності”. Теплопровідність $\chi = \chi_e + \chi_L$ є сума електронного χ_e і ґраткового внесків χ_L , тому, щоб максимально збільшити термоелектричну добротність, електронна провідність повинна бути якнайбільшою при найменшій теплопровідності. Однак, оптимізувати значення ZT виявилось не так просто, адже зі зростанням провідності термо-е.р.с. зазвичай зменшується. Основним зі способів поліпшення термоелектричних властивостей існуючих матеріалів (рис.2) сьогодні є використання просторово-неоднорідних матеріалів з неоднорідностями, розміри яких порівнянні з характерними довжинами хвиль електронів або фононів, тобто лежать у нанометровій області (рис.3).

У даній статті зроблена спроба систематизувати існуючий у літературі матеріал стосовно технологічних можливостей формування нанокомпозитних термоелектричних структур різного класу сполук та їх основних властивостей.

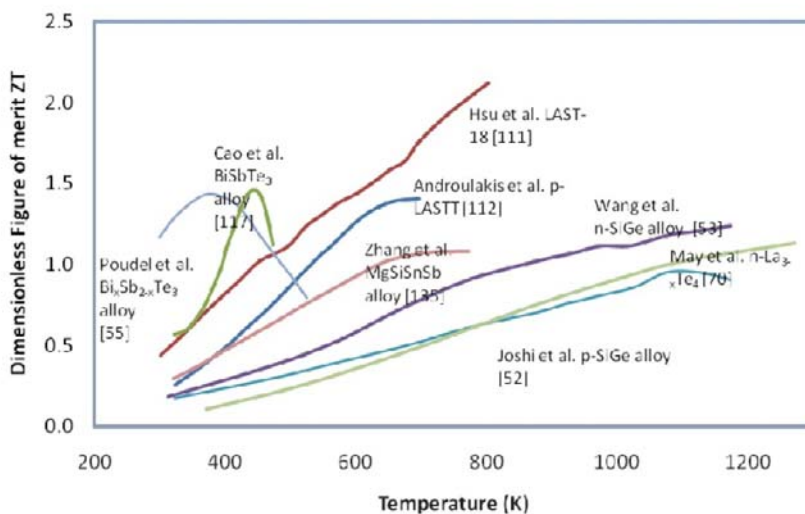


Рис.3. Температурна залежність безрозмірної добротності ZT для нанокомпозитних матеріалів [2]

I. Методи отримання нанокомпозитних матеріалів

Для отримання нанокомпозитів, термоелектричні наночастинки зазвичай готують, а потім ущільнюють в об'ємні тверді тіла. Термоелектричні наночастинки можуть бути отримані із застосуванням таких методів: гідротермальним, хімічними реакціями і кульковими млинами [3-21]. Серед цих методів, кулькові млини є ефективним промисловим підходом для отримання нанодисперсних частинок.

1.1. Кулькові млини



Рис.4. а) – Схематичне зображення кулькового млина; б) – кульковий млин із завантаженим матеріалом для подрібнення; с) – зовнішній вигляд лабораторного кулькового млина [24]

Звичайні кулькові млини використовувались для отримання великої кількості дрібних часток з розміром від одного до декількох мікрометрів (рис.4). Високоенергетичні кулькові млини, розроблені в 1970-х

роках в якості промислового процесу, можуть створити наночастинки розміром кілька нанометрів [22]. Було доведено, що високоенергетичні кулькові млини є ефективною і потужною технікою для обробки для отримання великих кількостей термоелектричних наночастинок із злитків протягом короткого часу [21]. На рис.5,a,b показано, кристалічні злитки і кристаліти р-типу $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ злитка, до їх подрібнення ніж використовують кулькових млинах. Злитки є об'ємними монокристалами. Після застосування кулькового млина, можуть бути отримані наночастинки (рис.5,c,d). Крім кристалічних злитків, термоелектричні наночастинки також можуть бути отримані безпосередньо з окремих елементів за допомогою методу високоенергетичних кулькових млинів [17-21]. Наприклад, кристалічний Bi_2Te_3 нанопорошок, показаний на рис.5,d, може бути безпосередньо синтезований з елементів Bi і Te шляхом механічного легування.

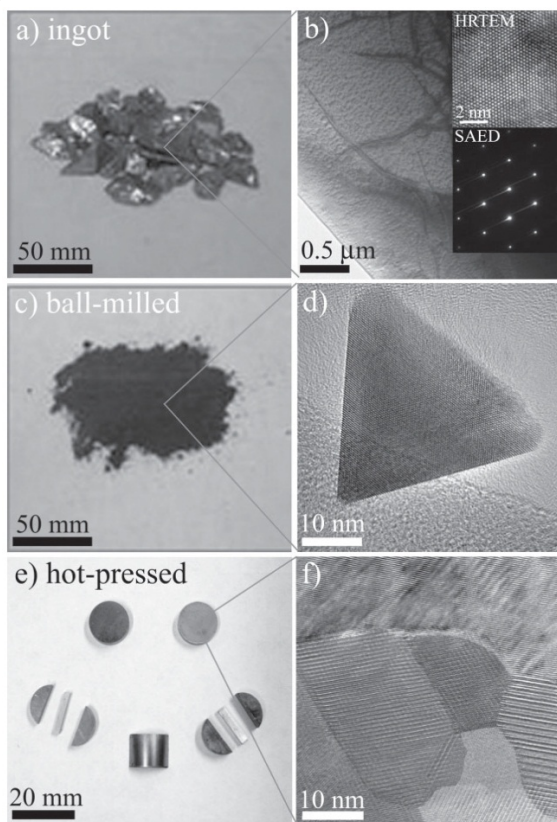


Рис.5. а) Оптичне зображення кристалічних злитків до їх подрібнення у кульковому млині; б) ПЕМ (просвічуюча електронна мікроскопія) зображення р-типу $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ злитка. Вставки є HRTEM (просвічуюча електронна мікроскопія з високою роздільною здатністю) злитка; с) Оптичне зображення подрібнених нанопорошків із злитків кульковим млином; d) HRTEM зображення типових $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ нанопорошків – подрібнених кульковим млином злитків; е) оптичне зображення гарячоспресованих наноконкомпозитів із подрібнених порошків, показаних на (с); f) HRTEM зображення декількох нанозерен р-типу $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, виготовлених методом гарячого пресування [23]

1.2. Механічне стирання

Механічне стирання є одним з найбільш популярних методів синтезу наноструктур з об'ємної сировини. Це пов'язано не тільки із зручністю і мінімальною вимогою до складного обладнання, але й, універсальністю в плані кількості різних систем матеріалів, які можуть бути підготовлені у такий спосіб. Так, внаслідок структурного подрібнення крупних зерен на більш дрібні в результаті пластичної деформації за кімнатної температури можуть бути створені наноструктури. Цей процес може бути виконаний на млині відцентрового типу та млині вібраційного типу. Наночастинки розміром від 200 нм до мінімального (5-10) нм можуть бути отримані шляхом розтирання, із застосуванням вібраційних млинів і горизонтальних кулькових млинів [25]. Оскільки процес чутливий до забруднення, контроль атмосфери є важливим для підтримання чистоти матеріалу, зокрема, щоб уникнути окислення. Тому процес приготування термоелектричних матеріалів відбувається в атмосфері газу аргону або азоту. Забруднення від зносу подрібнюючих машин – також проблема механічного стирання, яке може негативно вплинути на якість сплавів, що вимагає вибору раціонального часу обробки і крупності подрібнення [26]. Механічне стирання було використане для отримання нанопорошків сплавів Fe-Si, Si-Ge сплавів, PbTe і PbSbTe сплавів, BiSbTe сплавів, MgSiSn, CoSb₃, а також таких матеріалів, як La_{3-x}Te₄, які складно синтезувати іншими традиційними методами [17,27-35,16].

1.3. Синтез методом мокрої хімії

Спосіб “микрої хімії” є потужним інструментом для отримання наноструктур різних форм. Це, наприклад, солвотермальний (в тому числі гідротермальний) метод синтезу наноструктур – розчинення у воді (або придатному розчиннику) неорганічних прекурсорів за підвищених температур (вище критичної точки розчинника), і завдяки чому створюється тиск в автоклаві (рис.6), з подальшою кристалізацією розчиненої речовини з рідини. У порівнянні з іншими методами підвищення температури реакції, солвотермальний метод може призвести до прискореного зростання кристалів, яке супроводжується точним розподілом частинок за розмірами і формами кристалітів.

Ще однією перевагою цього методу є те, що можуть бути синтезовані наноструктури різної морфології, такі, як нанопорошки, нанотрубки, багатогранні наночастинки. Крім того, більшість матеріалів можуть бути розчинені у розчиннику шляхом нагрівання за тиску, близькому до критичної точки. Такий підхід є обґрунтований для синтезу наноструктур широкого спектру матеріалів. Гідротермальний синтез був використаний для отримання наноструктур Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, PbX (X = S, Se, Te), CoSb₃ і т.д. [37-43]. На рис.7 показано ПЕМ-зображення Bi₂Te₃ нанотрубок, синтезованих гідротермальним методом. З іншого боку, гідротермальний метод може працювати в м'яких умовах для виготовлення різних видів наноструктур в анізотропному процесі зростання шляхом до-

давання різних поверхнево-активних речовин або додаткових умов реакції, такі як температура, рН і т.д. У роботах [44, 45] з використанням цього методу були виготовлені нанотрубки Bi_2Te_3 .

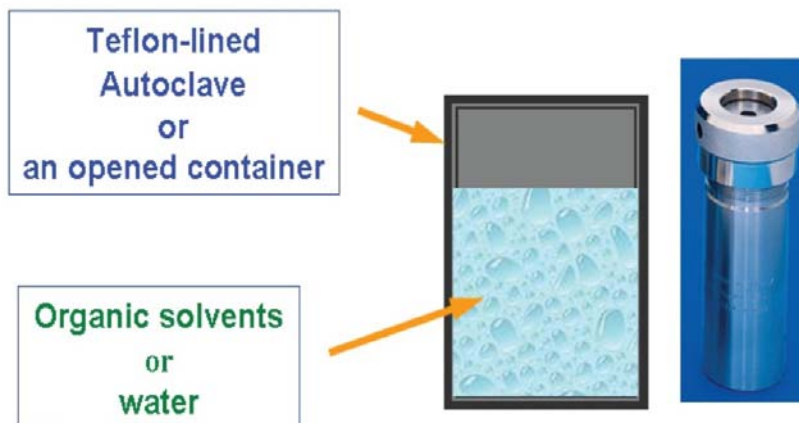


Рис.6. Схематичне зображення автоклаву для гідротермального синтезу наноструктур [36]

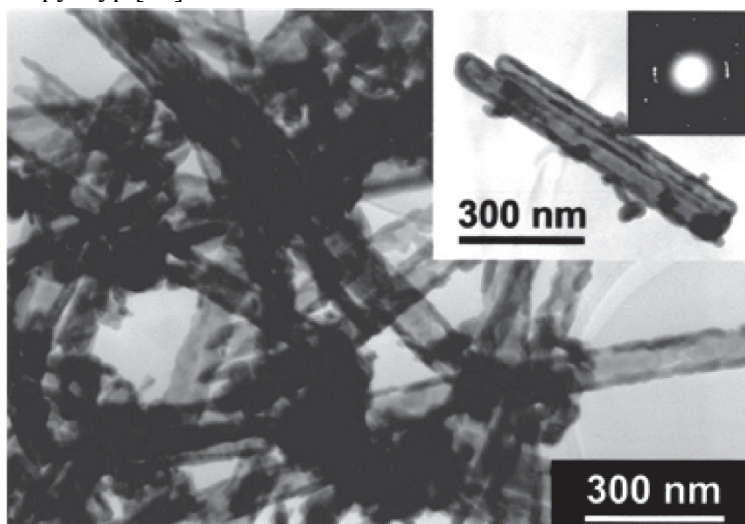


Рис.7. ПЕМ-фотографії гідротермально синтезованих Bi_2Te_3 нанотрубок [37]

1.4. Золь-гель синтез

Цей метод реалізується в рідкій фазі. Цей процес забезпечує утворення наночасток, а також наноструктурованих поверхонь і тривимірних наноструктурованих матеріалів.

«Золь» є одним з видів колоїдних розчинів, в яких дисперсні тверді фази змішуються в однорідний рідкий розчин. Прикладом природного золю є кров. Як випливає з назви, золь-гель – це процес, що включає в себе утворення через формування колоїдної суспензії (золь).

На першому етапі в золь-гель процесі відбувається синтез колоїдних розчинів, у яких прекурсорами є, як правило, іони металів. Алкоок-

сидами металів і алкоксисілани є найпопулярнішими, так як вони легко реагують з водою (гідроліз). Найбільш широко використовуваним із алкоксиланів є тетраметоксилан (TMOS) і тетраетоксилан (TEOS), які утворюють силікатгель. Алкоксиди, (як алюмінати, титанати і борати) також використовуються, часто з домішкою TMOS або TEOS. Крім того, оскільки алкоксиди і вода не змішуються, їх спільним розчинником є алкоголь.

Золь-гель синтез складається з чотирьох етапів. Перший етап – реакція гідролізу, в якому -OR група замінюється на -OH групу. Реакція гідролізу може відбуватися без каталізатора, але вона є швидшою у разі його використання. Як і в будь-якій реакції гідролізу, каталізатором може бути NaOH або NH_3 або кислоти HF, CH_3COOH .

Після гідролізу, сіль починає конденсуватися і полімеризується. Це призводить до зростання часток, які, в залежності від умов (напр. як рН), досягають розмірів у кілька нанометрів. Реакції конденсації/полімеризації є досить складними і проходять з виникненням проміжних продуктів, у тому числі циклічних структур. Потім частинки агломерату починають формуватися у всьому рідкому середовищі в результаті згущення. Так утворюється гель.

Синтез, залежить від початкових умов реакції гідролізу і конденсації/полімеризації: рН, температури, часу реакції, природи каталізатора і тощо.

Золь-гель процес є основним для дотримання силікагелю. Також можуть бути утворені інші типи гелів. Особливістю алюмосилікатних гелів є можливість формування трубчастих структур. Одним з таких продуктів є іможоліт, зовнішнім діаметром близько 2,5 нм і внутрішнім діаметром трубки 1,5 нм. Ці типи наноструктур – добрі адсорбенти для аніонів, таких як хлорид, хлорат, сульфатів і фосфатів. Структура іможоліту (imogolite) може бути розчинена HF. Таким чином, ці наноструктури можуть бути використані для матричного синтезу: трубка може бути заповнена атомами і потім розчиняється, залишаючи ряди атомів (2,5 атомів золота з рядом розмірів 1 нм).

На рис.8 зображено різні матеріали, які можна отримати золь-гель методом. Щоб отримати максимально великі площі поверхні наночастинок, гель слід розмістити на поверхні. Інша стратегія полягає у формуванні аерогелю. Це – тривимірна безперервна мережа частинок з повітрям (або будь-яким іншим газом). Аерогелі характеризуються пористістю і над легкістю, однак і вони не в змозі витримати навантаження, у 100 разів більшого своєї ваги.

Золь-гель синтез – універсальний спосіб створення впорядкованих наноструктур на поверхні. Особливістю рідких кристалів є те, що вони мають кристалічну структуру, але існують в рідкій (а не твердій) фазі. Цим способом отримано наноструктурований кремній з контрольованим розміром пор, форм і порядком [71].

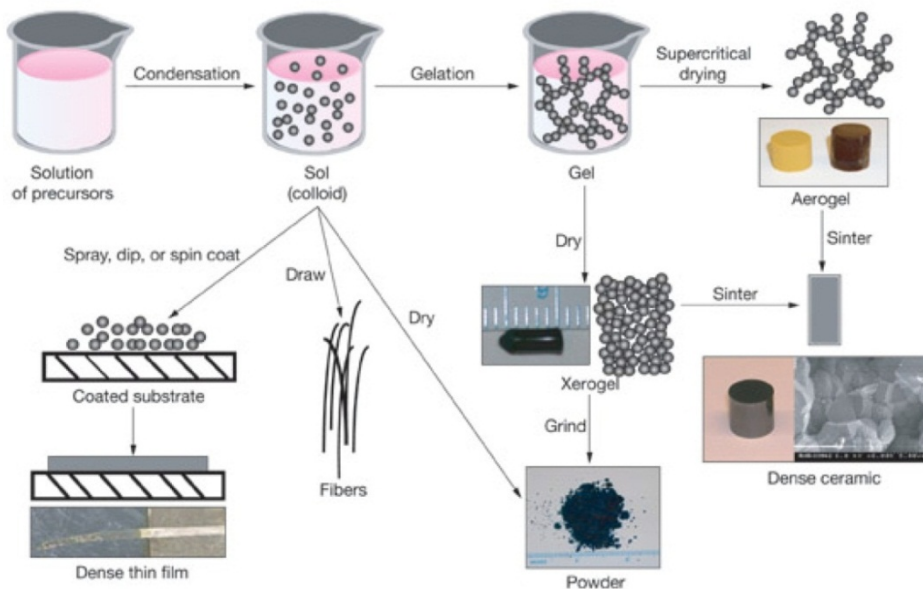


Рис.8. Схема матеріалів, які можуть бути отримані за допомогою золь-гель процесу [71]

1.5. Електрохімічне осадження

Електрохімічне осадження забезпечує легкий і ефективний спосіб виготовлення різних наноструктурованих металевих сплавів для термоелектричних пристроїв [46,47]. Так, за допомогою процесу електроосадження (рис.9) з використанням пористого анодного оксиду алюмінію (ПАК) як шаблону було виготовлено високоякісний масив нанопроводів Bi_2Te_3 . Ця техніка була швидко розвинута як популярний метод для отримання різних термоелектричних масивів нанопроводів, такі як: Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , Bi-Sb-Te , Bi-Te-Se , CoSb_3 , PbTe та ін [49-53].

Високий ступінь контролювання діаметра і довжини нанопроводів може бути здійснено в цьому методі. Діаметр отриманих нанопроводів становить від 20 до 300 нм і пов'язаний з розміром пор шаблону, а довжина залежить від часу електроосадження. Крім того, склад сплаву можна регулювати, змінюючи вміст розчину електроліту, орієнтація масиву нанопроводів може бути змінена налаштуванням напруги осадження або з використанням імпульсних процесів електроосадження [55,56]. Рівномірність зростання також може бути досягнута гальванопокрыттям за низьких температур [57].

Електроосадження також може бути використане для синтезу різних гетероструктурних наноматеріалів.

Використанням шаблонів імпульсного електроосадження під дією потужності (напруги) осадження [58,59] різної величини можна отримати різні види термоелектричних матеріалів, їхнього почергово і періодично розміщення. Автори [60] повідомили деталі вивчення системи

Bi-Sb-Te і успішного керування ростом нанопроводів гетероструктур $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}$ із заданими періодом. Так, мінімальний розмір, синтезованих нанопроводів $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}$ гетероструктури становив 10 нм (рис.10). Були також виготовлені $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Te}$ гетероструктури [61].

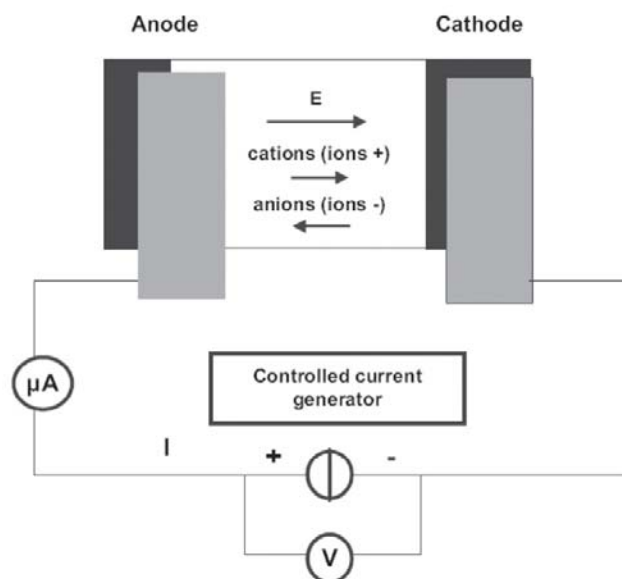


Рис.9. Загальна схема процесу електрохімічного осадження [54]

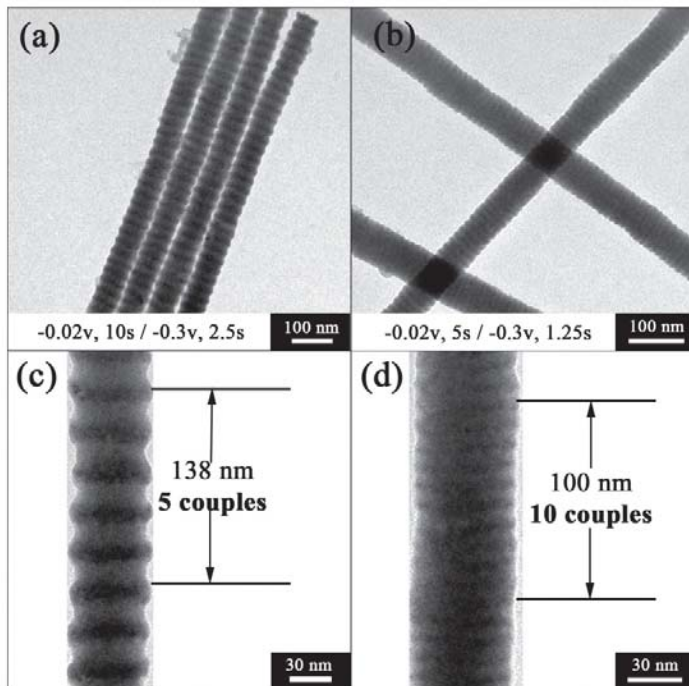


Рис.10. ПЕМ-зображення багат шарових нанодротикув $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}$, створених за різних умов (помічені в нижній частині кожного рисунка) (a,b); відповідні ПЕМ-зображення з високою роздільною здатністю (c,d) [60]

1.6. Конденсація в інертному газі

Конденсації в інертному газі є універсальним процесом, що використовується для синтезу експериментальних кількостей наноструктурованих металевих і інтерметалевих порошоків. Особливістю процесу є можливість генерувати неагломерований нанопорошок, шляхом спікання за відносно низьких температур. Джерело випаровування використовується для генерації часток порошку, який транспортується конвективно і збирається на холодній підкладці (рис.11). Наночастки формуються в термальній зоні трохи вище джерела випаровування через взаємодію між гарячою парою та набагато холоднішими атомами інертного газу (тиск в камері зазвичай (1-20) мбар). Останнім часом цей метод був використаний для виготовлення Si-Ge нанокompозитів [62].

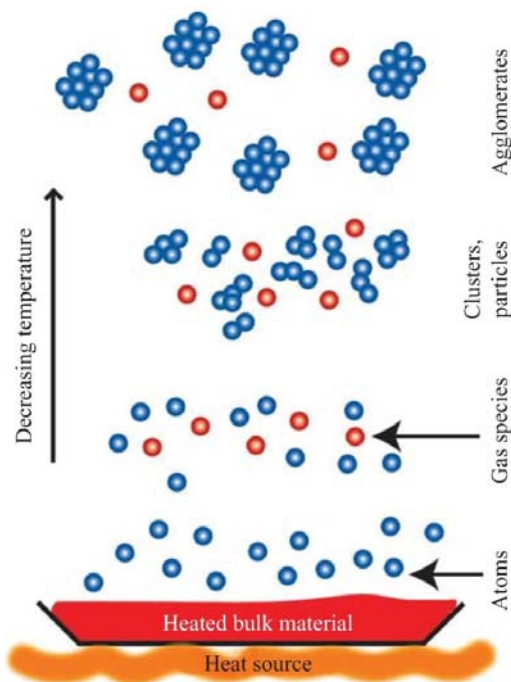


Рис.11. Ілюстрація процесу конденсації в інертних газах [63]

1.7. Сонохімічний синтез

Основний механізм сонохімії виникає з акустичного явища кавітації, тобто утворення, зростання і імпульзійного лускання бульбашок в рідкому середовищі в результаті опромінення ультразвуковими хвилями (рис.12).

Надзвичайно висока температура (>5000 K), тиск (>20 МПа) і дуже висока швидкість охолодження ($>10^7$ K/c) може бути досягнута локально під час акустичної кавітації, які призводять до багатьох унікальних властивостей опроміненого розчину [65]. Чудові переваги цього методу включають швидку швидкість реакції, керовані умови реакції та здатність до утворення наночасток однакової форми, вузьким розподі-

лом за розмірами і високої чистоти. Сонохімічний метод синтезу був використаний для отримання нанокристалів Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 та проміжних сполук, інших телуридів і селенідів металів [66-68]. На рис.13 показана ПЕМ мікрофотографія Bi_2Se_3 нанокристалів, отриманих сонохімічним синтезом.

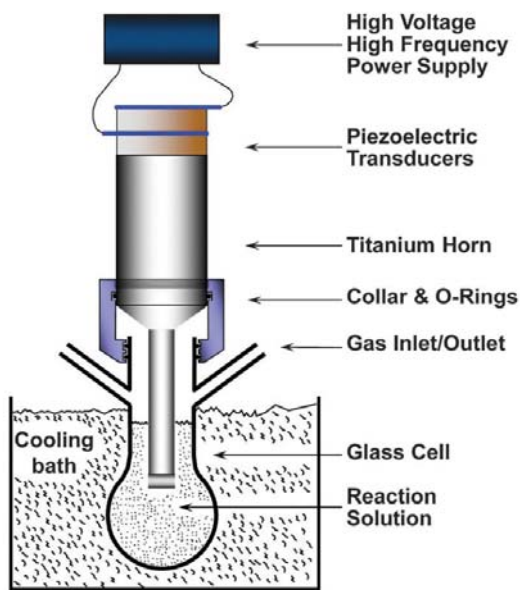


Рис.12. Типова лабораторна установка для сонохімічних реакцій. Використовується висока інтенсивність ультразвукових хвиль, як правило близько 20 кГц і від 10 до 100 Вт акустичної потужності [64]

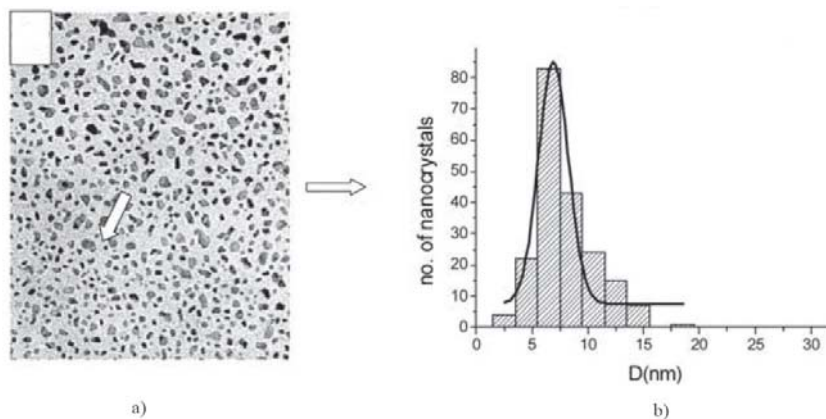


Рис.13. ПЕМ-зображення (а) і розподіл розмірів нанокристалів Bi_2Se_3 (b) підготовлених сонохімічним синтезом. Масштаб ТЕМ зображення 100 нм [66]

1.8. Хімічне осадження з парової фази (CVD)

Хімічне парофазне осадження (chemical vapor deposition – CVD) – це хімічний процес, який розроблений для отримання твердих неорганічних покриттів, як правило, підвищеної чистоти. Суть даного методу

полягає в тому, що кінцевий продукт утворюється на підкладці-мішені, що знаходиться в найбільш нагрітій зоні, в результаті взаємодії газоподібних речовин-прекурсорів в гарячій зоні або термолізу пара речовини-прекурсору (рис.14).

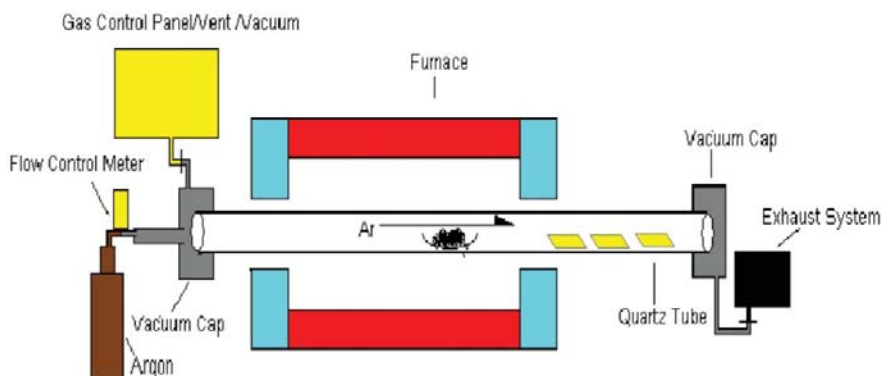


Рис.14. Принципова схема конвекційного хімічного осадження з парової фази [36]

При цьому речовинами-прекурсорами можуть бути не тільки гази але і тверді речовини, але й рідини, в цьому випадку їх випаровують у спеціальній зоні реактора, а потім транспортують до підкладки-мішені за допомогою газу-носія, який може бути як «інертним», так і брати участь в синтезі. Також можлива організація процесу без газу-носія; в цьому випадку експеримент виконується під динамічним вакуумом. Якщо в результаті реакції утворюються газоподібні побічні продукти, вони видаляються з реактора потоком газу носія або динамічним вакуумом [69]. Схема протікання CVD процесу зображена на рис.15.

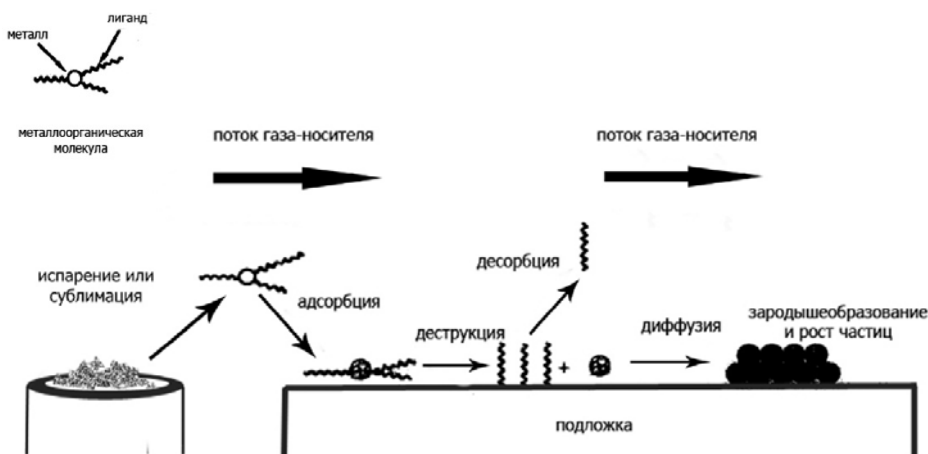


Рис.15. Схема хімічного парофазного осадження [69]

Всі CVD процеси мають ряд загальних етапів (показано на рис.16) це:

1. Генерація прекурсорів активних газоподібних реагентів;
2. Транспортування прекурсору в реакційну камеру;

3. Адсорбція прекурсорів на гарячу поверхню;
4. Розкладання прекурсора, для отримання атомів, необхідних для плівки і органічних відходів;
5. Міграція атомів у місце осадження;
6. Зародження, що призводить до зростання тонкої плівки;
7. Десорбція небажаних побічних продуктів;
8. Видалення небажаних продуктів.

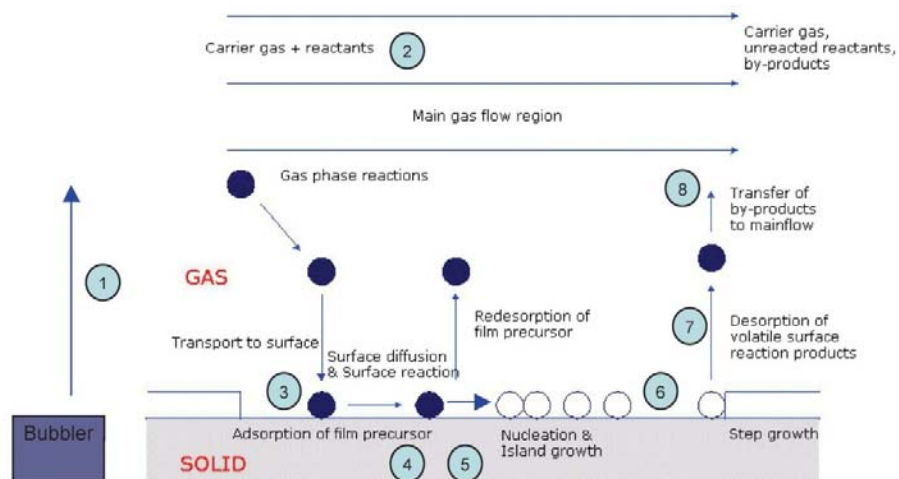


Рис.16. Діаграма черговості реакцій у CVD методі [70]

II. Методи компактування нанокompозитних матеріалів

Відомо ряд методів компактування для отримання об'ємних термоелектричних зразків із нанорозмірних компонент: іскроплазмове спікання, холодне пресування, спікання, гаряче пресування і екструзійні методи [77-80]. Суть всіх методів ущільнення полягає в застосуванні високого тиску для компактування, а часто і досить високої температури, щоб пом'якшити матеріали, і щоб видалити залишки пористості, тобто досягнути високої густини без втрати нанорозмірних мікроструктур і збереження матеріалу хімічно чистим.

2.1. Холодне пресування

Холодне пресування – це процес, в якому порошкові матеріали стиснені в інтервалі кімнатних температур. Холодне стиснення є найбільш поширеним методом компактування в порошковій металургії. Таким чином, холодне пресування забезпечує збереження метастабільних нанорозмірних компонентів. Але через це у ряді випадків нанопорошки не дуже добре зв'язані, що призводить до зниження рухливості носіїв, а, отже, і низького значення ZT [75].

2.2. Гаряче пресування

Більш поширеним способом пресування нанопорошків є гаряче пресування (рис.17), де крім високого тиску, прикладеного до зразка, одночасно застосовується нагрівання. Це є причиною кращого зв'язку

між частинками і вищої рухливості носіїв у зразку. Проте виникає проблема збереження нанометрового розміру кристалічних зерен у кінцевому зразку, тому що зерно може суттєво зрости. На рис.18 показано ПЕМ-зображення наноккомпозитів $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, підготовлених кульковим млином і гарячим пресуванням [18]. Очевидно, що за оптимальних умов гарячого пресування можна зберегти наноструктури і не знизити продуктивності термоелектричних матеріалів.

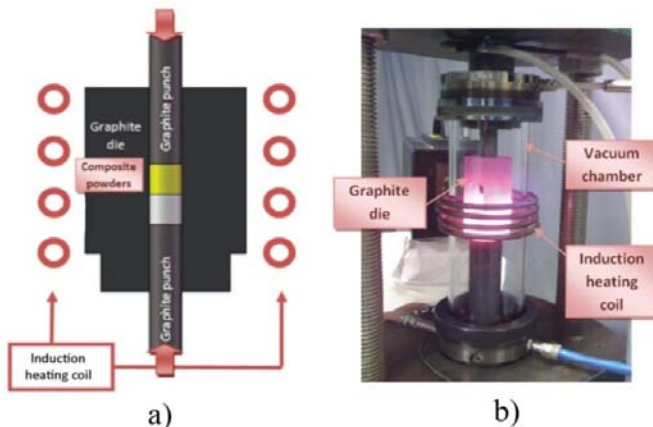


Рис.17. Схематичне зображення процесу гарячого пресування (a) і світлина методу (b) [81]

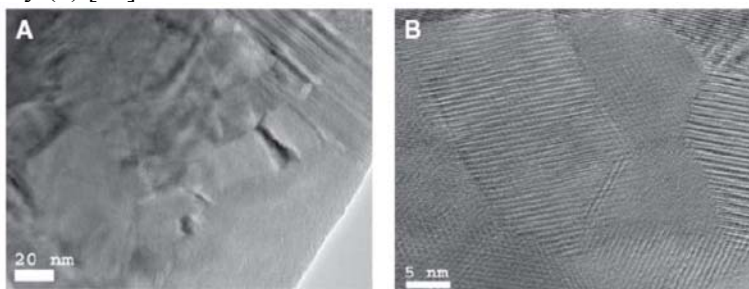


Рис.18. ПЕМ зображення, мікроструктури гарячо спресованих наноккомпозитів Bi-Sb-Te : Невелике збільшення зображення нанозерена (A); велике збільшення зображення (B) видно, нанорозмірні кристалічності, випадково орієнтовані і чисті межі зерен [16]

Поєднання високих енергій кулькових млинів і гарячого пресування є дуже привабливим з комерційної точки зору, тому що ним може бути отримана велика кількість нанопорошків за короткий час. З дослідницької точки зору, цим методом можна підготувати багато термоелектричних матеріалів з різним хімічним складом і різного рівня легування, високої густини. Наприклад, густина гарячоспресованих наноккомпозитів є вищою 98%, або навіть 100% [82,16]. Гаряче пресування наноккомпозитів також забезпечує їх термічну стабільність при високих температурах і ізотропність термоелектричних параметрів. Методи були використані для підготовки багатьох термоелектричних наноккомпозитів:

Bi_2Te_3 , SiGe сплавів і скутерудитів CoSb_3 [16-18,20,83]. Наприклад, максимум $ZT=1,4$ досягається в $p\text{-Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{XTe}_3$ нанокompозитах виготовлених кульковим млином і методом гарячого пресування [16]. Уперше метод гарячого пресування був використаний для підготовки PbSe композитів ще на початку 1960 р. [84], а пізніше був використаний для виробництва полікристалічного матеріалу SiGe для місій НАСА. У даний час метод гарячого пресування є “зрілою” технологією для виробництва термоелектричних нанокompозитів [85]. Техніка гарячого пресування може бути поєднана з будь-яким іншим способом отримання наночастинок.

2.3. Іскро-плазмове спікання

Іскро-плазмове спікання (SPS) є новою технологією спікання, яка набуває все більшої популярності у виготовленні термоелектричних нанокompозитів [86]. При цьому зразок нагрівається імпульсами електричного струму, який тече крізь нього у пуансоні (рис.19). Через те що струм є високим, за порівняно невеликих проміжків між частинками у порошку відбуватимуться електричні розряди, тобто створюються мікроскопічні електричні дуги, що призводить до виникнення високих температур і тисків і утворення контакту між частинками. Додатковою перевагою методу є те, що гази і волога, які були адсорбовані на поверхні наночастинок, усунені, а оксидний шар може бути порушений дугою. Згодом відбувається джоулеве нагрівання внаслідок протікання струму через зразок. Так, тепло генерується всередині SPS, на відміну від звичайного гарячого пресування, де тепло забезпечується зовнішніми нагрівальними елементами, що дає дуже високі швидкості нагрівання (>573 К/хв) і короткий час спікання. Крім того, висока швидкість процесу гарантує уникнення укрупнень, порошоків з нанорозмірами або наноструктурами, яке супроводжує стандартні способи пресування. Густина, дуже близька до теоретично розрахованої густини, і відмінні термоелектричні характеристики були досягнуті в зразках, отриманих методом SPS. З урахуванням цих переваг ця технологія все частіше використовується для виготовлення термоелектричних нанокompозитів [72].

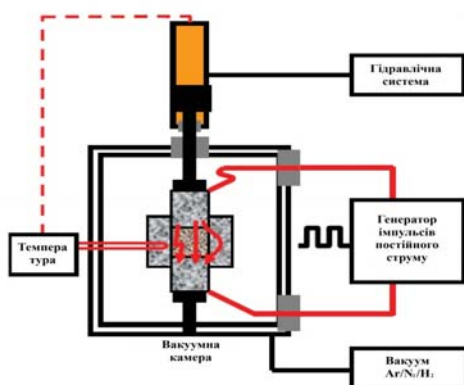


Рис.19. Принцип роботи іскроплазмового спікання [85]

III. Термоелектричні властивості нанокompозитних матеріалів

3.1. Нанокompозити на основі Bi_2Te_3

Bi_2Te_3 і сплави на основі Bi_2Te_3 є одним з найбільш широко використовуваних термоелектричних матеріалів (TE) для температур від 200 К до 400 К [86]. Основне застосування цих матеріалів – охолодження та контроль температури лабораторних пристроїв. Ще однією можливістю їх застосування є використання їх як перетворювачів відходів тепла від автомобільних радіаторів (~400 К) або, навіть, від електронних мікросхем.

У даний час більшість термоелектричних пристроїв, наявних у продажі, виготовлені зі сплавів Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 . Це пов'язано з найвищим серед інших сполук ZT (~1) для всього діапазону кімнатних температур. Однак діапазон температур, при якому ці пристрої можуть ефективно працювати, порівняно невеликий у зв'язку з швидким погіршенням термоелектричних властивостей зі зміною температури. Авторами [16] методом гарячого пресування Bi_2Te_3 і Sb_2Te_3 нанопорошку, отриманого у кульковому млині із кристалічних злитків, отримано наноструктуровані зразки $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, значення ZT для яких за кімнатної температури становило близько 1,2, і 0,8 при 520 К. Як бачимо, у порівнянні з ZT для об'ємних $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ матеріалів (рис.2), в нанокompозитах значно ширший робочий діапазон температур матеріалу (рис.3), що робить його корисним як для охолодження, так і для генерування. Висока ZT є результатом низької теплопровідності через розсіювання на дрібних включеннях (рис.20). Носії заряду, ймовірно, “виберуть” шлях з низьким опором через великі зерна (рис.20,а), а фонони не “вибирають” свій шлях. Система каналів через великі зерна матиме низький електричний опір, коефіцієнт Зеєбека при цьому істотно не змінюється. Таким чином, змінюючи розмір зерна у відсотках дрібних частинок, можна оптимізувати значення ZT (рис.20,б).



Рис.20. Ілюстрація принципу електронів і фонів у нанокompозитах (а) та залежність ZT у Bi_2Te_3 композиті від масової частки наночастинок за кімнатної температури (б) [87]

Альтернативні нанокompозити $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ також можуть бути виготовлені, виходячи з елементарних Bi, Sb і Te [18]. Ці нанопорошки, отримані у кулькових млинах, компактуються методом гарячого пресування для отримання зразків з високим ZT. Отримання нанокompозитів безпосередньо з елементів наноструктурних сплавів сполук є більш економічно ефективним і екологічно чистим. ZT, отриманих цим методом нанокompозитів, лише на 10% нижче, ніж отриманих із сполук Bi_2Te_3 та Sb_2Te_3 .

Згідно даних робіт [39,11] нанокompозити Bi_2Te_3 , отримані за допомогою гідротермального методу і скомпактовані методом гарячого пресування із зоною розплавленого сплаву у співвідношенні 10:90, зменшили теплопровідність набагато сильніше, ніж електричну провідність, що призвело до підвищення термоелектричної добротності ZT до значення 0,83. Подальше покращення добротності нанокompозитів можливе за відповідного легування нанопорошків та оптимізації складу сплавів.

Існують і деякі нові стратегії, які проводяться на межі зерна, щоб оптимізувати термоелектричні властивості [88,89]. Так, зокрема (30-38)% покращити коефіцієнт потужності р-типу Bi_2Te_3 можна за рахунок використання солей лужних металів для гідротермального нанопокриття [88]. У роботі [89] проведено модифікацію меж зерен у $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ додаванням олеїнової кислоти у матеріал, до процесу подрібнення. Середній розмір зерен $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ успішно зменшено від (2-3) мкм до (200-500) нм що, призвело до зниження ґраткової теплопровідності. Ці інженерні рішення щодо формування межі зерен прокладають нові шляхи для підвищення значення ZT.

3.2. Нанокompозити на основі PbTe

Телурид свинцю PbTe є одним із кращих термоелектричних матеріалів для середніх температур (450-800) К. Максимум ZT PbTe становить 0,7 при 700 К. Останнім часом ZT була подвоєна при 773 К у легуваних талієм PbTe через підвищення коефіцієнту Зеєбека [90]. Використанням нанокompозитів PbTe також можна досягнути високих ZT. Так, наночастинки PbTe отримують у кульковому млині з талію, свинцю і телуру [9]. Мікроструктура кулькового подрібнених наночастинок представлена на рис.21,а. Під час гарячого пресування, наночастинки швидко ростуть, і розмір зерна гарячоспресованого PbTe більший за 1 мкм (рис.21,б). У порівнянні з властивостями злитків, теплопровідність гарячоспресованих зразків незначно зменшується у всьому діапазоні температур (рис.21,с), а електропровідність зростає (рис.21,е). Коефіцієнт Зеєбека трохи зменшується за більш високих температур (рис.21,d), а ZT зростає (рис.21,f). Нанокompозити PbTe з 95% теоретичної густини отримують також при спіканні наночастинок (100-150) нм іскроплазмовим методом [14-15].

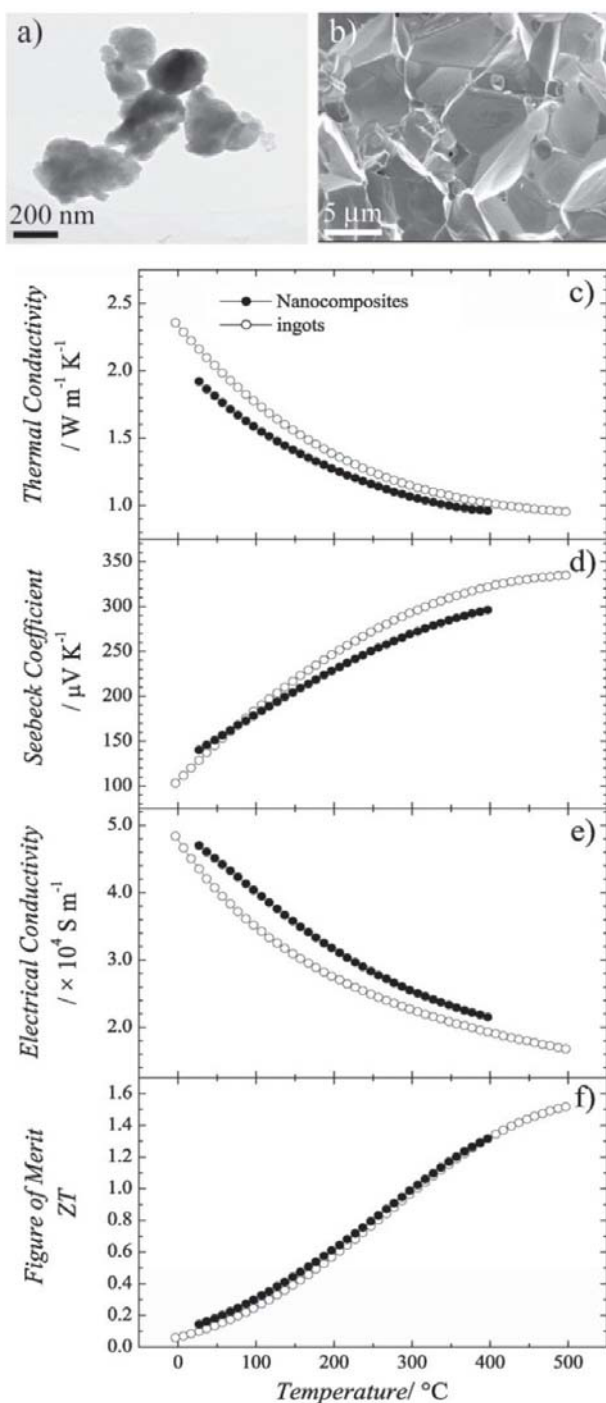


Рис.21. ПЕМ-зображення кульковоподрібнених PbTe нанопорошків (a) і SEM-зображення (за допомогою скануючого електронного мікроскопа) гарячого спресованих PbTe нанокмпозитів (b) та залежність від температури теплопровідності (c), коефіцієнта Зеебека (d), електропровідності (e), і ZT(f) гарячоспресованих нанокмпозитів PbTe. Для порівняння нанесені дані для об'ємного PbTe [90]

Наноккомпозити PbTe підготовлені спіканням порошків в об'ємні зразки показали невелике збільшення коефіцієнта Зеєбека при значному параметрі розсіювання за рахунок фільтрації енергії електронів [91]. В окремому дослідженні об'ємні зразки PbTe були підготовлені так наночастинки Pb або надлишок Ag осаджували в PbTe матриці та відпалювали [92]. Ці зразки показали чудове підвищення (до 100%) коефіцієнт Зеєбека, і одночасне збільшення параметра розсіювання (який вийшов <1 для сипучих і до 3-4 в зразків з нановключеннями). Хоча походження цього збільшення параметра розсіювання не ясно, ефект, ймовірно, є фільтрацією енергії електронів, що призводить до високого коефіцієнта Зеєбека. З іншого боку, рухливість електронів була занадто низькою і збільшення коефіцієнта потужності ZT не було отримано. Зовсім недавно у роботі [93] підготовлено PbTe з нановключеннями як Pb і Sb одночасно, що призвело до великого підвищення коефіцієнта потужності по відношенню до об'ємного PbTe. Примітно, що і досить нез'ясовно, коли концентрація Sb склала 3% і Pb була 2% в наноккомпозиті, рухливість електронів фактично збільшувалася з температурою (від 300 К і 450 К).

Наноккомпозити PbTe підготовлені спіканням порошків в об'ємні зразки показали невелике збільшення коефіцієнта Зеєбека при значному параметрі розсіювання за рахунок фільтрації енергії електронів [91]. В окремому дослідженні об'ємні зразки PbTe були підготовлені так наночастинки Pb або надлишок Ag осаджували в PbTe матриці та відпалювали [92]. Ці зразки показали чудове підвищення (до 100%) коефіцієнт Зеєбека, і одночасне збільшення параметра розсіювання (який вийшов <1 для сипучих і до 3-4 в зразків з нановключеннями). Хоча походження цього збільшення параметра розсіювання не ясно, ефект, ймовірно, є фільтрацією енергії електронів, що призводить до високого коефіцієнта Зеєбека. З іншого боку, рухливість електронів була занадто низькою і збільшення коефіцієнта потужності ZT не було отримано. Зовсім недавно у роботі [93] підготовлено PbTe з нановключеннями як Pb і Sb одночасно, що призвело до великого підвищення коефіцієнта потужності по відношенню до об'ємного PbTe. Примітно, що і досить нез'ясовно, коли концентрація Sb склала 3% і Pb була 2% в наноккомпозиті, рухливість електронів фактично збільшувалася з температурою (від 300 К і 450 К).

3.3. $AgSbTe_2-(PbTe)_m$ сполуки (LAST-m)

Одні з найвищих значень добротності в середньому діапазоні температур були отримані в $AgSbTe_2-(PbTe)_m$ (LAST-m) сім'ї термоелектричних матеріалів [94]. Ці матеріали мають структуру NaCl: телур займає позиції Cl, а срібло, свинець і сурма займає позиції Na. Таким чином, аніони несуть чистий заряд -2, в той час як кожен з катіонів несе в собі заряд +2. (Одна пара Ag^+ і Sb^{3+} є ізо-електронною заміною двох Pb^{2+} йонів у ґратці).

Високе значення $ZT \sim 2$ було отримано в LAST матеріалах за високих температур. Таке покращення добротності є результатом дуже ни-

зкої граткової теплопровідності, без великих втрат коефіцієнта Зеєбека і електропровідності. Спонтанно створені нанорозмірні неоднорідності виступають в якості впроваджених наночастинок, які розсіюють фонони, тим самим знижуючи теплову провідність ґратки. Низька граткова теплопровідність викликана збільшенням розсіювання фононів за рахунок розподілу трьох типів атомів з різними масами у ґратці сполуки $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$. Питома теплопровідність склала нижче $0,5 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при 700 К і $1,3 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при кімнатній температурі. Всі сполуки LAST із родини напівпровідників з вузькою забороненою зоною $\sim 0,25 \text{ eV}$. Електропровідність сполук зростає із збільшенням m (тобто вмісту PbTe) і досягає максимуму при $m=18$. LAST матеріали продемонстрували n -тип і електрони є переважаючими носіями заряду, отже, коефіцієнт Зеєбека є негативним. Однак матеріали p -типу можуть бути отримані шляхом використання Na замість Ag , або за допомогою Sn на додаток до Ag , Pb , Sb і Te [95,96,97].

Неемпіричні розрахунки електронної структури свідчать, що високий коефіцієнт потужності цих сполук можна пояснити появою резонансних станів у нижній частині зони провідності і у верхній частині валентної зони [98]. Ag атоми створюють нові електронні стани у верхній частині валентної зони PbTe , а ізолювані Sb атоми впровадження резонансні електронні стани поблизу дна зони провідності PbTe . Ag-Sb пара призводить до збільшення густини станів безпосередньо навколо забороненої зони в порівнянні з чистим PbTe . У результаті цього коефіцієнт Зеєбека та коефіцієнт потужності збільшується. Також виявили, що збільшення коефіцієнта потужності є незначним у порівнянні з типовими значеннями для чистого телуриду свинцю. Таким чином високе значення термоелектричної добротності ZT LAST значною мірою зумовлені наноструктурним тепловим зменшенням провідності [99].

LAST матеріали зажди синтезувалися шляхом змішування складових елементів, їх сплавленням, а потім повільного охолодження до кімнатної температури, що призводить до формування нанорозмірних фаз поділу. Більш пізні роботи показали, що можна отримати аналогічні кристалографічні структури за допомогою механічного легування і відпалу або отримання наночастинок шляхом гідротермального синтезу, а потім через ущільнення без тиску спіканням, гарячим пресуванням та іскро-плазмовим спіканням [72,100].

Виконано обширні мікроструктурні дослідження системи $\text{PbTe-Sb}_2\text{Te}_3$ встановили, що швидке затвердіння і евтектичні композиції дають різні мікроструктури – від дендритних до пластинчастих [101]. Починаючи з метастабільної композиції $\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$, близької до евтектичної, вони змогли отримати нанометрові пластинчасті структури, які нагадують тонкі надґратки [102,103].

Подібний метод використовують для отримання фазоворозділених PbTe-PbS сплавів [104]. У цих матеріалах були виявлені нанорозмірні

включення PbS, які забезпечують низькі граткові провідності за кімнатної температури $\sim 0,4$ Вт/м·К. При цьому рухливості носіїв залишаються досить високими (близько 100 см²/В·с), ZT складає 1,5 при 642 К для зразка з $x=0,08$ PbS.

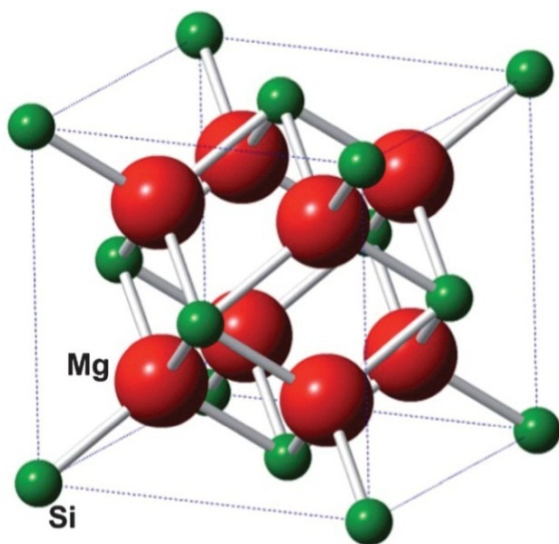


Рис.22. Вигляд кубічної структури Mg_2Si (просторова група $Fm\bar{3}m$) [145]

3.4. Наноккомпозити на основі Mg_2Si

Ідеальний термоелектричний матеріал повинен мати не тільки високі значення ZT, але й також елементи, що є нетоксичними. Саме такими є матеріали на основі $Mg_2(Si, Sn)$ (рис.22), що привертають увагу останнім часом [105]. Насправді, досить високе значення $ZT \sim 1,1$ було отримано при 800 К у твердих розчинах на основі $MgSi_{0,4}Sn_{0,6}$ і $Mg_2Si_{0,4-x}Sn_{0,6}Sb_x$ [106,107]. Граткові теплопровідності цих зразків близькі (1,5-2,1) Вт/м·К за температури 300 К, в порівнянні з 7,9 Вт/м·К у Mg_2Si і 5,9 Вт/м·К у Mg_2Sn . Цікаво, що зразки показали утворення наноточок при фазовому розділенні, подібно до того, що спостерігається у сполуках LAST-m. Ці природні утворення нанорозмірних композиційних структур є відповідальними за низьке значення теплопровідності цих зразків.

3.5. Скутерудити на основі $CoSb_3$

Подвійні скутерудити володіють структурою типу $CoAs_3$ із загальною хімічною формулою MX_3 , де M – перехідний метал, такий як кобальт, родій або іридій, а X – фосфор, миш'як або сурма (рис.23,а) [108,109]. Серед сім'ї скутерудитів $CoSb_3$ викликає найбільший інтерес через високу рухливість $(m^*)^{3/2} \mu$ в порівнянні з іншими сполуками. Тут m^* і μ відповідно ефективна маса і рухливість. $CoSb_3$ може мати дуже високий коефіцієнт потужності, але його висока теплопровідність (10 Вт/м·К) не дозволяє йому конкурувати з традиційними Bi_2Te_3 (1,0-1,5

Вт/м·К). Тим не менш, ці сполуки мають специфічну граткову структуру з великим “клітками”, розташованими у центрі елементарної комірки, які могли б бути заповнені невеликими атомами металу (рис.23,а). Оскільки “клітка” набагато більша (1,89 Å), за самі елементарні йони наповнювача і, що швидше за все, коливаються в положенні рівноваги і, отже, не можуть породжувати істотне розсіювання фононів [110]. У 1996р. Салес (Sales) із співавторами [111] повідомили про існування $\text{Ce}_{0,9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ і $\text{La}_{0,9}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ з дивно низьким χ_{lat} (1,4 Вт/м·К) і, отже, високим ZT (понад 1,0). Останнім часом широкомасштабні дослідження були проведені на CoSb_3 як базовому термоелектричному матеріалі, з точки зору легування і процесу синтезу. Зокрема було виявлено, що барій є дуже добрим наповнюючим елементом. Так, частка його заповнення 44%, що вище ніж у лантану [112]. Барій як наповнювач не лише зменшив χ , але й підняв σ , що призвело до високого значення ZT у сполуці $\text{Ba}_y\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. У роботі [113] проведено систематичне вивчення систем $\text{R}_y\text{M}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$ (R=Ce,Ba,Y, M=Fe,Ni) n-типу. Встановлено що $\text{Ce}_{0,28}\text{Fe}_{1,5}\text{Co}_{2,5}\text{Sb}_{12}$ p-типу має значення ZT, більші 1,1 при 750 К, а $\text{Ba}_{0,30}\text{Ni}_{0,05}\text{Co}_{3,95}\text{Sb}_{12}$ n-типу – ZT складає 1,25 при 900 К. З практичної точки зору, термоелектричний матеріал n-і p-типів, повинні мати аналогічні механічні та теплові властивості для того, щоб звести до мінімуму ймовірність відмови пристроїв через теплове перевантаження. З цього погляду CoSb_3 – добрий матеріал для середніх температур, тому що обидві вітки n-і p-типу з високою ефективністю можна отримати в тій же матриці.

Важливими слід вважати теоретичні і експериментальні роботи, пов'язані з вивченням заповнення порожнин скутерудитів [115]. Виявлено, що межі наповнення пов'язані із різницею електронегативності між електронегативністю сурми і наповнюючим елементом (R). Теоретичні розрахунки показали, що лужні елементи могли б заповнити ці позиції з високою мірою заповнення. Ця ідея була успішно реалізована при заповненні калієм CoSb_3 [116]. Досягнуто значення ZT=1,0 при 800 К у сполуці $\text{K}_{0,38}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$. Останнім часом здійснено прорив у виробництві нанокompозитів скутерудитів зі застосуванням методу охолодження розплаву для впровадження індію та церію спільно у структуру CoSb_3 (рис.23,б) [117]. Для таких структур ZT=1,43 при 800 К. Значення χ_{lat} для наповнених скутерудитів є набагато нижчим, ніж у незаповнених скутеродитах, але все ж значно вищим, ніж у сполуках Bi_2Te_3 . Недавнє дослідження показує, що зменшення розміру зерна може бути плідним також і для матеріалів CoSb_3 . Гідротермальний синтез є універсальним методом для виготовлення різних наночастинок (рис.23,с) [59]. Підготовлені гідротермальним синтезом нанопорошки масивного CoSb_3 після іскро-плазмового спікання або гарячого пресування показали значення $\chi=1,61$ Вт/м·К і в шість разів підвищене значення ZT.

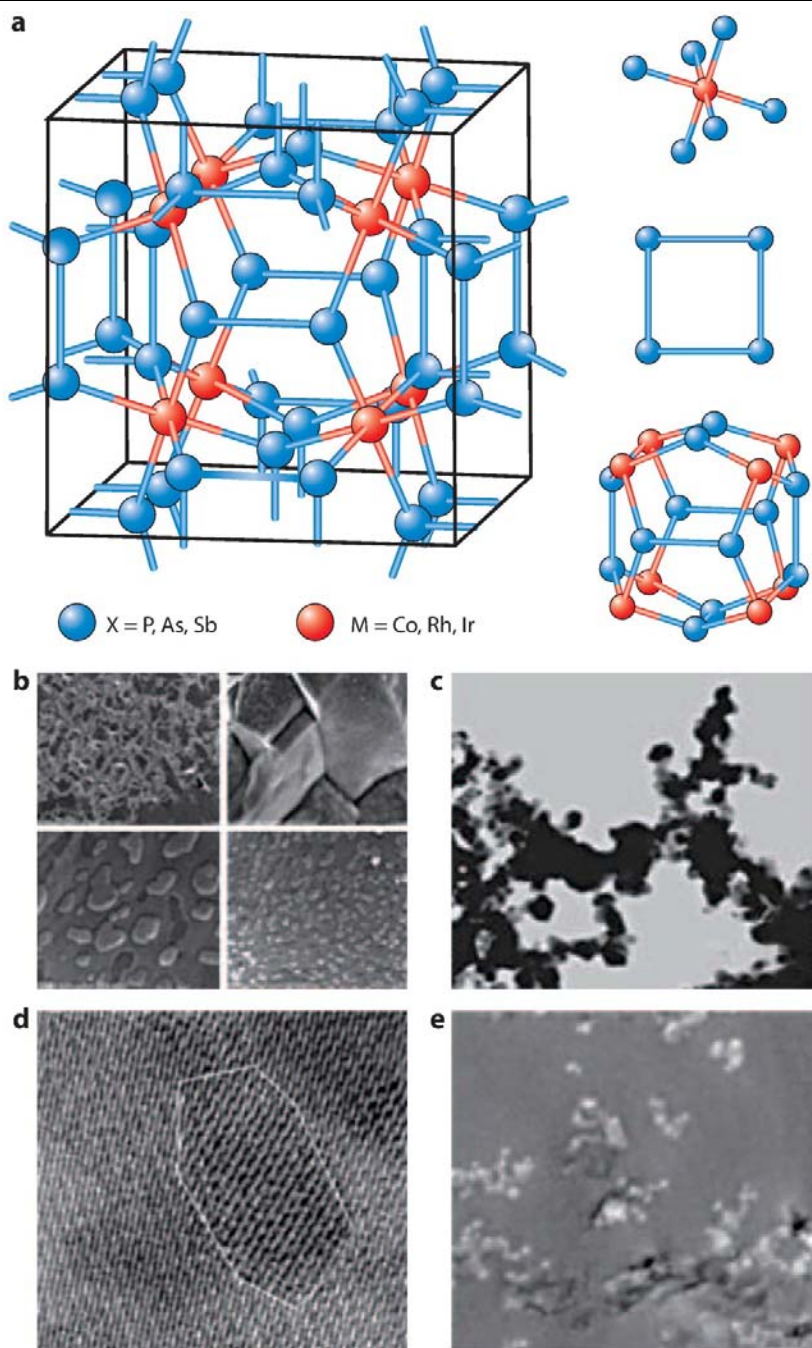


Рис.23. Структура скутерудитів та деталі мікроструктури: включаючи $[\text{CoSb}_6]$ октаедр, $[\text{Sb}_4]$ кільце і $[\text{Co}_8\text{Sb}_{12}]$ додекаедр (a); InSb наночастинки, розсіяні на межах зерен (b) nano-зернистої CoSb_3 структури, виготовленої гідротермальним синтезом (c); наноточки, утворені внаслідок сегрегації олова і телуру в підґратці сурми CoSb_3 (d); GaSb – нановключення дисперговані в $\text{Yb}_{0.26}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$ матриці (e) [114]

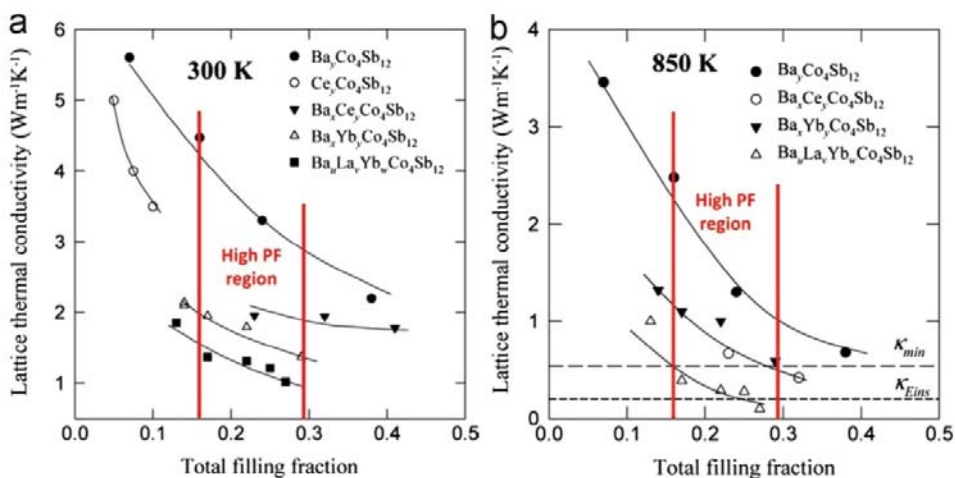


Рис.24. Граткові теплопровідності для одно-, дво- та потрійно заповнених скуттерудитів як функції від загального числа заповнення фракції за кімнатної температури (300 К) (а) і високої температури (850 К) (б). Суцільні лінії визначають області високого коефіцієнта потужності (між вертикальними лініями) [122]

Теоретичне пояснення такої поведінки пояснено взаємодією граткових і локалізованих фононів [118]. Відповідно до запропонованого механізму локальні фонони можуть спочатку поглинути у невеликій кількості енергії від граткових фононів, щоб потрапити в збуджений стан, а потім відати енергію назад гратковим фононам з некогерентними хвильовими векторами. Такий механізм розсіювання фононів названий резонансним розсіюванням фононів [119]. Як правило, для розрахунку резонансної частоти ω_0 мод використовують просту модель кульки, підвішеної на пружині. Коливання пов'язані з масою кульки m і жорсткістю пружини k співвідношенням $\omega_0 = (k/m)^{1/2}$. Шляхом проведення неемпіричних розрахунків, характеристик жорсткості пружини k до R наповнювача в заповненому скуттерудиті може бути отримана шляхом застосування співвідношення $E = 1/2kx^2$, де E є зміною повної енергії і x зсув центра комірки в якості точки відліку. Згідно з розрахунками, наповнювачі з ізовалентними характеристиками демонструють схожі ω_0 , в той час як наповнення атомів з різних груп періодичної таблиці показують значну різницю у значенні ω_0 . Це впливає на те, що для мультизаповнених скуттерудитів граткова теплопровідність може бути нижчою, ніж у однозаповненого скуттерудита (рис.24) [120,121]. Значне зниження теплопровідності гратки спостерігалось в скуттерудитах, коли вони переходять з одно- до подвійного і потрійного заповнення матеріалом (рис.24). Граткова теплопровідність потрійно заповнених $Ba_uLa_vYb_wCo_4Sb_{12}$ становить (1-2) Вт/м·К при 300 К 0,2 Вт/м·К при 850 К. Мінімальна теплопровідність оцінюється в 0,45 Вт/м·К за допомогою рівняння $k_{min} = 1/3C_v v l_{min}$, де C_v – теплоємність на одиницю об'єму, v –

швидкість звуку, і l_{\min} – мінімальна довжина вільного пробігу фонона, що дорівнює найближчій міжатомній відстані.

3.6. Si-Ge наноконпозити

Сплави кремнію і германію, які являють собою твердий розчин $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$, посідають важливе місце серед дуже малої кількості термоелектричних матеріалів, які працюють за температур вищих 1000 К. Елементарні кремній і германій кристалізуються в алмазоподібних структурах. У результаті жорсткої і симетричної кристалічної структури, вони володіють занадто високою теплопровідністю, щоб стати хорошим термоелектричним матеріалом (150 і 63 Вт/м·К, відповідно, при кімнатній температурі). Тим не менш, їх теплопровідність може бути зведена до (5-10) Вт/м·К при утворенні твердого розчину з легуючими домішками [123].

Хімічна стабільність $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ твердих розчинів при високих температурах, зокрема, проти окислення, і висока добротність (~ 1) створюють передумови для використання термоелектричних матеріалів на їх основі при високих температурах (1000-1200) К.

Починаючи з 1960-х років, були зроблені зусилля для поліпшення ZT сплавів SiGe: ZT при (1173-1253) К для n-типу SiGe досягає 1 і ZT $\sim 0,65$ для сплавів p-SiGe [80,123-125]. ZT близько 1,3 при 1173 К був також досягнутий в n-типі наноконпозитів SiGe при використанні методів кульових млинів і гарячого пресування [19]. Зауважимо, що у сильно легованих сплавах SiGe середня довжина вільного пробігу електронів і фононів різні. Середня довжина вільного пробігу електронів ~ 5 нм, а фонони мають середню довжину вільного пробігу (200-300) нм при кімнатній температурі. Таким чином, наноконпозити можуть значно зменшити фононну теплопровідність (2,5 Вт/м·К в p-типу SiGe проти 4,6 Вт/м·К для масивних) без значного зниження електричної провідності, що призводить до збільшення ZT [95,96]. У деяких ранніх експериментах показники ZT зменшується, коли розмір зерна знижується нижче мікрометрів через зменшення електропровідності [125]. Причина такої поведінки електропровідності не було чітко вказано, але припускають, що це відбувається через значне створення дефектів у процесі подрібнення в кульових млинах і деяких забруднень.

Представляють певний практичний інтерес наноконпозити p-SiGe з високим ZT, підготовлені з окремих елементів безпосередньо через механічне сплавлення подрібнених кульовими млинами наночасток. Леговані бором, $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ наночастки є однофазними сплавами (рис.25,a). Механічно леговані наночастинки SiGe відрізняються від куліподрібнених з декількох суб-нанозерен (рис.25). Рентгенівської дифракції (РД) і ТЕМ-зображення показують, що розміри агломерованих частинок варіюються від 20 нм до 200 нм [126,127].

Після гарячого пресування, розмір зерен в p-типу наноконпозитів $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ складає близько (20-100) нм (рис.25,d), що вказує на зростання

розміру зерна протягом процесу гарячого пресування близько у два-п'ять разів.

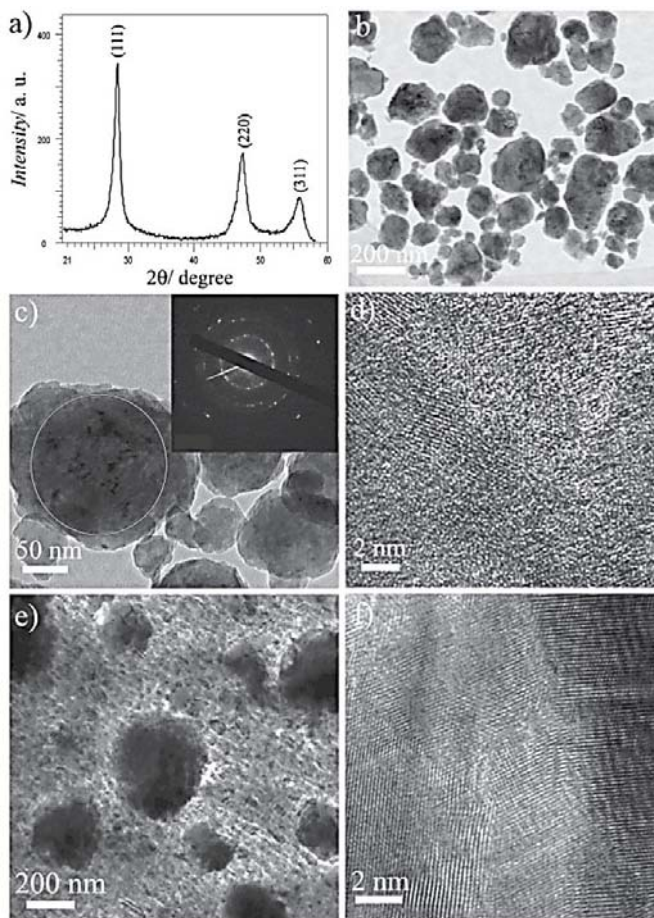


Рис.25. Дифракційна картина (а); Зображення просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) при низькому збільшенні (b); ПЕМ зображення при середньому збільшенні(с); ПЕМ зображення р-типу, $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ легованого бором наночастинки підготовлений кульовим млином (d); ПЕМ зображення (e) та ПЕМ зображення гарячого пресування р-типу, легованих бором $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ нанокompозитів (f). На вставці (с) – індивідуальне нанозерно полікристалічного характеру [17]

Температурні залежності термоелектричних параметрів нанокompозитів р-типу $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ у порівнянні з масивними представлені на рис.26. Зауважимо що, теплопровідність наноструктурованих зразків значно нижча, ніж в об'ємних зразків у всьому діапазоні температур до 1273 К, який призводить до максимуму ZT близько 0,95 (рис.25) [124]. Значне зниження теплопровідності у наноструктурованих зразках в основному за рахунок збільшення розсіювання фононів на численних межах нанокompозитів.

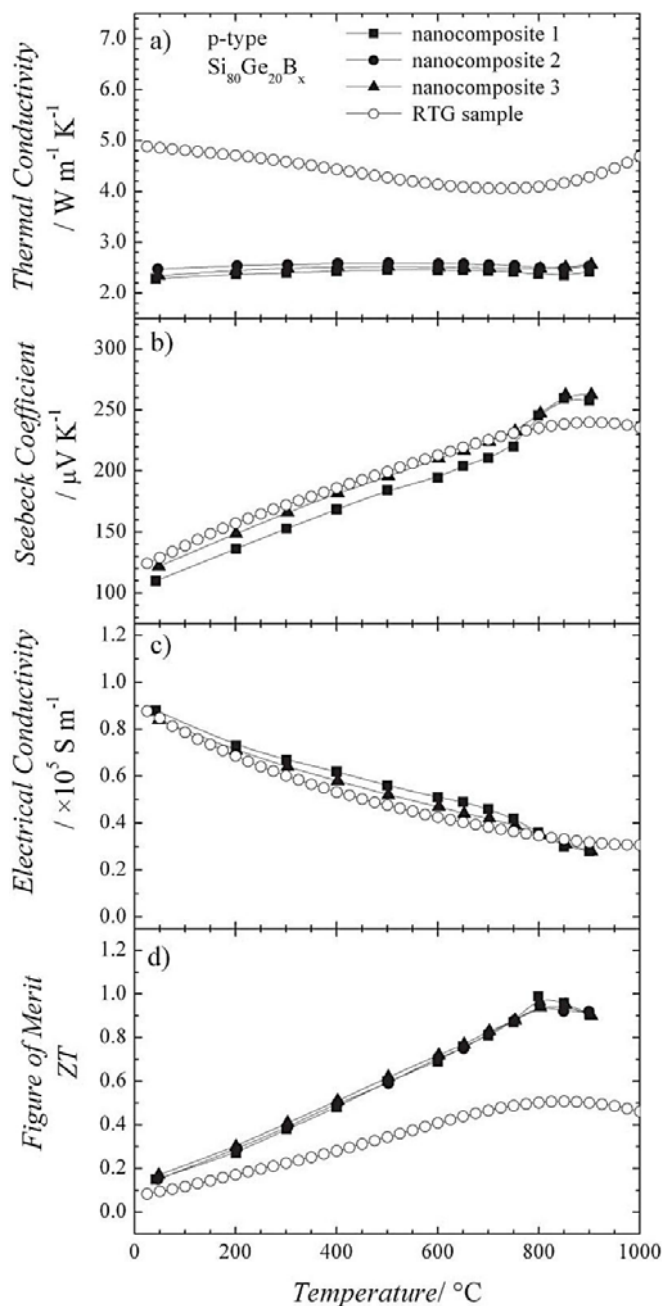


Рис.26. Температурна залежність теплопровідності (а), коефіцієнта Зеебека (б), електропровідності (с), і ZT (д) для трьох гарячоспресованих нанокмпозитів р-типу $\text{Si}_{80}\text{Ge}_{20}$ (квадрати, кола й трикутники), і об'ємних зразків р-типу SiGe [17]

3.7. Халькогеніди лантану

Сильно леговані телурид лантану й інших рідкісноземельні халькогеніди ретельно вивчалися в якості потенційних термоелектричних

матеріалів у зв'язку з їх відмінною термічною стабільністю і високим значенням ZT [122]. Вони отримувалися твердотільною дифузією, або синтезом з розплаву або ж комбінацією цих обох методів. Високі температури і тиску при цих процесах синтезу призводить до неоднорідностей і відсутності стехіометричної відтворюваності. Нещодавно сплави $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$ зазначеного складу отримали у роботі [35] за допомогою механічного легування і гарячого пресування. Завдяки використанню більш низьких температур та зберігаючи при цьому високі швидкості дифузії з використанням механічно легуваних елементів (La і Te), отримано чисті і однорідні сплави $\text{La}_{3-x}\text{Te}_4$. Наноструктури із середнім розміром кристалітів близько (20-30) нм після гарячого пресування, характеризуються ZT яке перевищує 1,1 при 1273 К, що можна порівняти з кращими ZT, досягнутими в n-SiGe сплавах.

3.8. Половинні сполуки Гейслера

У порівнянні з PbTe або LAST системами, сполуки Гейслера більш екологічно безпечні і, отже, до них зростає рівень інтересу [128-132]. Половинні сполуки Гейслера кристалізуються в тип структури MgAgAs з просторовою групою F43m, яка може розглядатися як два взаємопроникні гранецентровані куби (рис.27) [133].

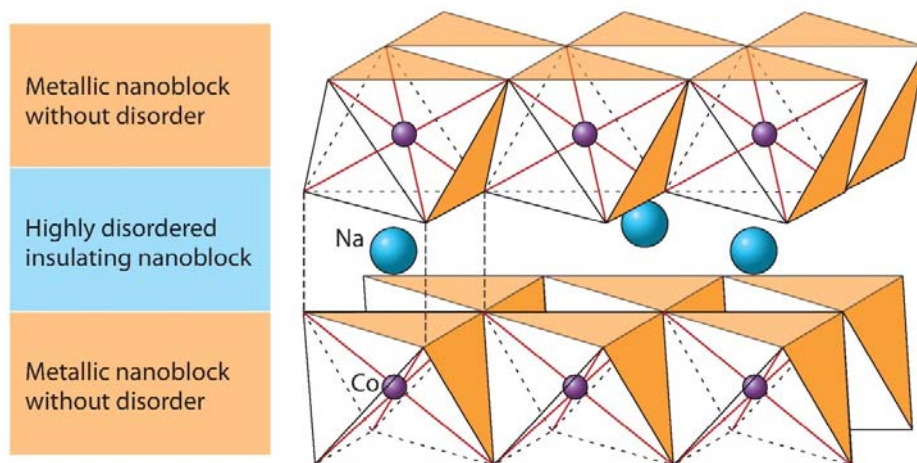


Рис.27. Кристалічна структура Na_xCoO_2 [26]

Оскільки, половинні сполуки Гейслера мають вузьку заборонену зону з різкою зміною рівня Фермі, то дуже високий коефіцієнт потужності не очікується. Значення ZT половинних сполук Гейслера значно нижчий, ніж в сучасних термоелектричних матеріалах. Однак, оскільки є три позиції атомів у підгратках половинних сполук Гейслера, ізоелектронне легування на різних позиціях підграток є найбільш поширеним підходом до зниження теплопровідності. Встановлено, що ізоелектронне легування $\text{Zr}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}\text{NiSn}$ призводить до більш високих ZT, ніж ZrNiSn або HfNiSn тільки за рахунок зниження теплопровідності [128]. У роботі [129] досліджено вплив часткового заміщення нікелю з паладієм на

властивості ZrNiSn. Показано, що ця заміна призводить до істотного зниження теплопровідності, що, у свою чергу, покращує ZT до 0,7 при 800 К для композиції $Zr_{0.5}Hf_{0.5}Ni_{0.8}Pd_{0.2}Sn_{0.99}Sb_{0.01}$. Дані інших авторів включають можливі значення ZT 0,8 при 800К в $Hf_{0.75}Zr_{0.25}Ni_{0.9}Pd_{0.1}Sn_{0.975}Sb_{0.0025}$ [130].

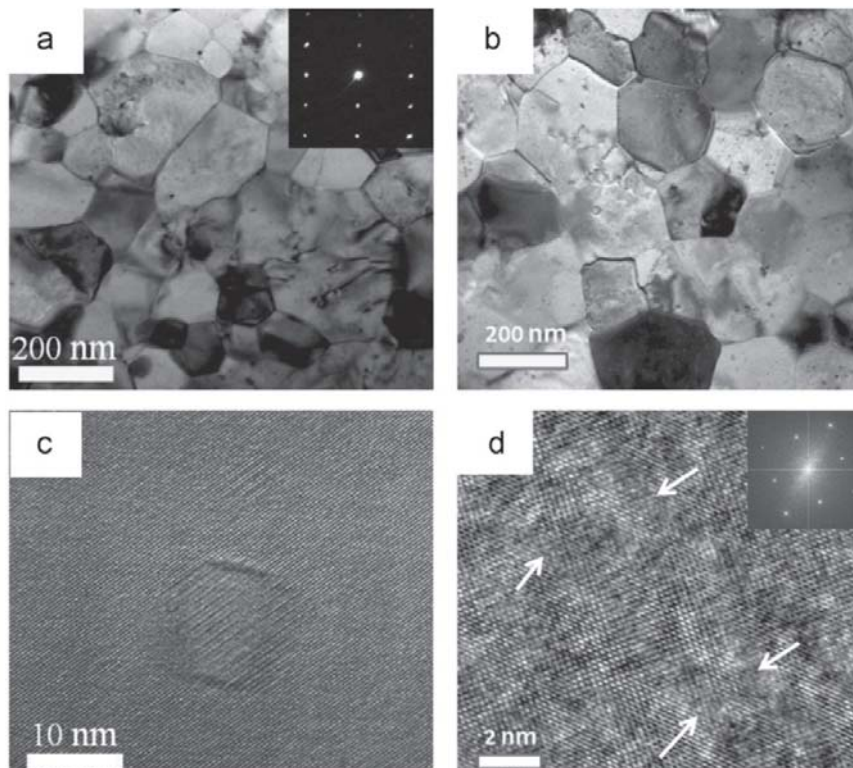


Рис.28. Типові ПЕМ – зображення наноконкомпозитів половинних сполук Гейслера подрібнених і спресованих методом гарячого пресування: (а) – при малому збільшенні зображення TEM наноструктурованих $Hf_{0.5}Zr_{0.5}CoSb_{0.5}Sn_{0.2}$; (б) – при малому збільшенні TEM зображення наноструктурованих $Hf_{0.75}Zr_{0.25}NiSn_{0.99}Sb_{0.01}$; (с) нановключення вбудованого в матрицю $Hf_{0.5}Zr_{0.5}CoSb_{0.5}Sn_{0.2}$; (д) спотворення ґратки в наноструктурованих $Hf_{0.75}Zr_{0.25}NiSn_{0.99}Sb_{0.01}$. На вставках (а) і (д) показано зерна, які мають хорошу кристалічну структуру [139]

Оскільки важко безпосередньо синтезувати $Hf_{1-x}Zr_xCoSb$ і $Hf_{1-x}Zr_xNiSn$, то для синтезу злитка використовувалося лише механічне легування і дугова плавка. Після механічного подрібнення було використано швидке гаряче пресування. На рис.28 показано типові ПЕМ образи $Hf_{1-x}Zr_xCoSb$ і $Hf_{1-x}Zr_xNiSn$ наноконкомпозитів. Обидва $Hf_{1-x}Zr_xCoSb$ і $Hf_{1-x}Zr_xNiSn$ наноконкомпозити показують середній розмір зерна близько (100-300) нм, (рис.28,а і 28,б). Крім розміру зерна існують інші помітні особливості, які містяться в обох $Hf_{1-x}Zr_xCoSb$ і $Hf_{1-x}Zr_xNiSn$ наноконкомпозитах – це розподілені в широкому діапазоні розмірів нановключення від 5 до

30 нм. На рис.3,с показані типові нановключення з розміром 10 нм в р-типу $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{CoSb}$. Такі нановключення, вбудовані в матрицю, призводять до значного розсіювання довгохвильових фононів, в той час як існує тільки незначний вплив на транспортування носіїв у системі $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$ [94]. Подібний ефект очікується і в $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{CoSb}$ і $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSn}$ нанокмползитах. Крім того, спотворення ґратки спостерігається в n-типу $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSn}$, (рис.28,d), впливає подібно до фононного механізму розсіювання.

Оскільки більша частина досліджень половинних сполук Гейслера орієнтована на ізоелектронне легування, то розумно очікувати, що існують значні можливості для подальшого вдосконалення ZT за рахунок використання різних наноструктур. Систематичні теоретичні розрахунки 36 видів половинних сполук Гейслера вказує на те, що існує потенційні нові половинні сполуки Гейслера як n-типу MNiSn (LaPdBi , NdCoSn , ZrCoBi і т.д.), так і p-типу MCoSb (NdCoSn , TiCoSb , NdRhSb і т.д.) [133].

IV. Нові стратегії формування нанокмползитів

В останні роки досягнуто значних успіхів у області синтезу матеріалів, характеристики мікроструктури, вимірювання фізичних властивостей і теоретичного розуміння термоелектричних процесів. Найбільш плідні результати стосуються концепції нанокмползитів, які характеризуються як матеріали з нанозерен, дефектів у зернах, нановключень і часток, розсіяних випадково. Безперервні зусилля дослідників із дослідження χ_{lat} для декількох систем дуже приблизили його значення до теоретичної межі шляхом об'єднання кількох центрів розсіювання з різними розмірами від нано- до мікромасштабу, на жаль, з погіршенням рухливості носіїв. Погіршення рухливості носіїв виникло у результаті формування різних центрів розсіювання фононів. З метою підвищення рухливості μ , не піднімаючи χ_{lat} , необхідна реконструкція електронного транспортного каналу. Одним із прикладів повторно орієнтованих випадкових зерен n-типу полікристалічного Bi_2Te_3 призводить до значного збільшення μ [134,135]. Іншим прикладом є зміна характеру легування двофазного композиту, де домішки включені тільки в одну фазу [136,137]. Згідно зонної інженерії, носії заряду можуть бути відокремлені від своїх великих зерен і перейти в нелеговані. Це призводить до підвищення рухливості носіїв в порівнянні з рівномірним легуванням у зв'язку зі скороченням йонізованого розсіювання домішки, і, нарешті, призводить до більш високого коефіцієнта потужності. Таким чином, певна впорядкованість у модуляції домішкових атомів і нановключень дозволить значно поліпшити співвідношення μ/χ_{lat} і, нарешті, підняти значення ZT. Такі приклади добре відомі в структурах з низько розмірними надґратками або квантовими ямам, які дозволяють досягнути разом високу μ і низьке χ_{lat} з $\text{ZT} > 2$ [138].

Автори [139] пропонують деякі структури нового покоління нанокомпозитів, названих упорядкованими нанокомпозитами, на відміну від звичайних неупорядкованих нанокомпозитів, які ще називають випадковими нанокомпозитами (рис.29). Ідея упорядкованих нанокомпозитів є новою концепцією з різними добре організованими наноструктурами для відновлення електронного транспортного каналу, на відміну від більшості звичайних нанокомпозитів з індивідуальними наноструктурами.

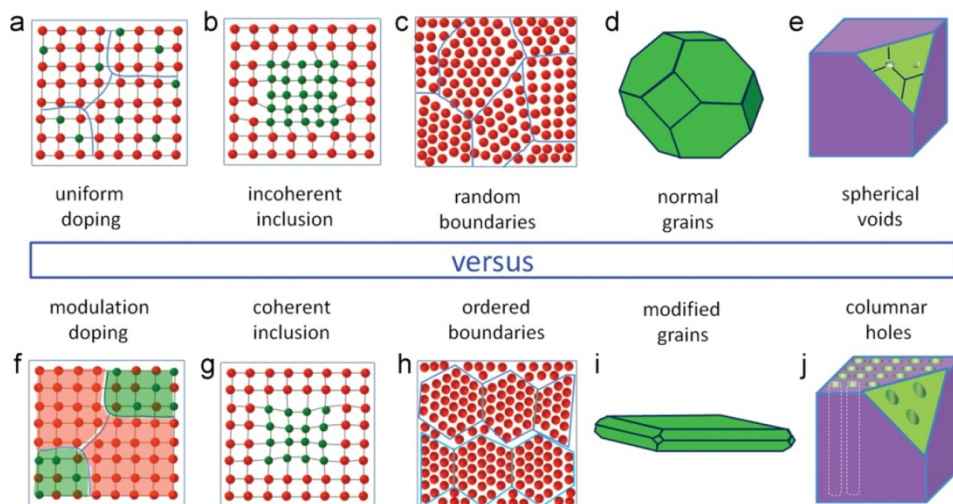


Рис.29. Порівняння різних наноструктур між випадковими нанокомпозитами (a-e) і упорядкованими нанокомпозитами (f-j) з легованими атомами, нановключеннями, межами зерен, формою зерна, упорядкованою морфологією [139]

Модуляція легування (рис.29,a) у порівнянні з рівномірним легуванням (рис.29,f). Як правило, термоелектричні матеріали сильно легованих напівпровідників та гостьові елементи використовують для налаштування концентрації носіїв із зменшенням рухливості у зв'язку з помітним йонізованим домішково-електронним розсіюванням. Для n-типу, сполук з відкритими порожнинами у ґратках, як у скутерудитах і клатратах, можуть мати менше розсіювання електронів домішками при легуванні. У той час як для р-типу, природня надґратка, як у Na_xCoO_3 , має багато переваг у порівнянні з іншими структурами у зв'язку з його розділеними шарами транспортними шляхами для легування. Однак для більшості матеріалів з такими унікальними структурами, необхідні інші стратегії для мінімізації розсіювання електронів домішками, тобто модуляції легування. Модуляція легування означає, що двофазний композит з сильно легованих на початковому етапі і нелегованих матриць-фаз, забезпечує високу транспортувальну швидкість каналу [137].

Когерентні нановключення (рис.29,b) в порівнянні з некогерентними (рис.29,g). Широке дослідження системи РbТе показує, що когерентні включення мають менший вплив на рухливість носіїв заряду, ніж не-

когерентні включення. Теоретичне дослідження також вказують, на зміну зонної структури за рахунок таких когерентних нановключень [140,141]. Поєднанні когерентних нановключення з надграткам і квантовими ямами в низькорозмірних системах дозволить досягнути кращого значення ZT.

Випадкові межі (рис.29,с) в порівнянні з впорядкованими межами (рис.29,г). Вплив меж зерен на механічні властивості добре вивчений у багатьох матеріалах. Однак існує тільки обмежене розуміння впливу меж зерен на транспортувальні властивості більшості термоелектричних матеріалів. Незважаючи на відсутність статистики уявлення про різні межі зерен і їх вплив на транспортування фононів і електронів, було підтверджено, що деякі межі зерна чинить менший вплив на транспорт електронів, але розсіюють достатню кількість фононів. Це – однотипні межі. Реконструкція різних випадкових меж і деяких спеціальних упорядкованих меж, щоб полегшити транспортування електронів буде значно сприяти підвищенню коефіцієнта потужності [142,135].

Немодифікованого зерна (рис.29,д) в порівнянні з модифікованим зерном (рис.29,і). Більшість термоелектричних матеріалів кристалізуються з кубічною структурою з майже сферичною формою. У результаті як теплові, так і електричні властивості є ізотропними в полікристалічних зразках. Враховуючи транспортну поведінку, межі справляють значний вплив на розсіювання фононів значно більше як на електрони. Оскільки межі зерен обмежують рух фононів вздовж одного напрямку на поверхні то, зміною сферичної форми зерна можна роз'єднати транспорт фононів і електронів.

Сферичні порожнини (рис.29,е) в порівнянні з стовпчастими (рис.29,і). У рамках теорії ефективного середовища, нормальні порожнини не покращують значення термоелектричної добротності ZT. Коли справа доходить до нанорозмірних, обмежене поліпшення має місце. Останнім часом встановлено, що впорядкованими наноотворами можна знизити теплопровідність ґратки плівок кремнію, наблизивши її до аморфної межі, з малим впливом на рухливість носіїв і зрештою підвищити значення ZT [143]. Теоретичні дослідження, проведеного на нанопористому кремнію показали, що непорядок різного розміру на внутрішній поверхні порожнин буде генерувати значні розсіювання фононів [144]. Ці роботи показали, що сипкі матеріали із стовпчастими порожнинами вельми цікаві для застосування у термоелектриці. З точки зору технології виготовлення, метод анодного окислення успішно застосовується для утворення в алюмінії каналів з розміром від десятків до сотень нанометрів. Однак, формувати такі канали у термоелектричних матеріалах є дійсно складним завданням. Таким чином, деякі значні успіхи у досягненні термоелектричної добротності ZT були зроблені в останні кілька років, але все це ще не достатню для широкого спектру застосувань. Тим не менше, питання, як зробити розмір зерен менше ніж 50 нм в кін-

цевому композитному матеріалі є дуже складним, але насправді необхідним для подальшого покращення ZT. Розподіл наноструктур для створення свого роду каналів для легкого транспорту електронів, але затрудненого для фононів, ймовірно, буде плідним напрямком у майбутньому.

Висновки

1. Обґрунтована актуальність термоелектричного перетворення теплової енергії.
2. Представлена характеристика термоелектричних матеріалів та доведена перспективність нанокompозитів із високими значеннями термоелектричної добротності.
3. Надана порівняльна характеристика методів подрібнення і компактування нанокompозитів, вказано на перспективність іскро-плазмового спікання.
4. На основі аналізу структурного складу, комплексу фізико-хімічних властивостей широкого класу термоелектричних матеріалів та технологій виготовлення нанокompозитних структур визначено шляхи оптимізації термоелектричної добротності.

Література

1. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В.Шевельков // Успехи химии. – 2008. – Т.77 – №1 – С. 3-21.
2. Cao G. Annual review of nano research Vol.3 / G.Cao, Q.Zhang, C.J.Brinker – Singapore, World scientific, 2010. – P. 550.
3. Ni H. Physica B. / H.Ni, T.Zhu, X.Zhao. – 2005. – V.50. – P. 364.
4. Zhu T.J. Mater. Res. Bull. / T.J.Zhu, Y.Q.Liu, X.B.Zhao. – 2008. – V.43. – P. 2850.
5. Am. Chem. Soc. / W.Z.Wang, B.Poudel, J.Yang, D.Z.Wang, Z.F.Ren. – 2005. – V.127 – P. 13792.
6. Mater. Lett. / J.L.Mi, X.B.Zhao, T.J.Zhu, J.P.Tu. – 2008. – V.62. – P. 2363.
7. Cao Y.Q. Alloys. Compd. / Y.Q.Cao, T.J.Zhu, X.B.Zhao. – 2008. – V.449. – P. 109.
8. Adv. Mater. / W.Z.Wang, B.Poudel, D.Z.Wang, Z.F.Ren. – 2005. – V.17. – P. 2110.
9. Nanosci. Nanotechnol. / B.Poudel, W.Z.Wang, D.Z.Wang, J.Y.Huang, Z.F.Ren – 2006. – V.6 – P. 1050.
10. Nanosci. Nanotechnol. / W.Z.Wang, X.Yan, P.B.oudel, Y.Ma, Q.Hao, J.Yang, G.Chen, Z.F.Ren. – 2008. – V.8. – P. 452.
11. Cao Y.Q., Zhao X.B., Zhu T.J., Zhang X.B., Tu J.P. // Appl. Phys. Lett. – 2008. – V.92. – P.143106.
12. Bertini L., Stiewe C., Toprak M., Williams S., Platzek D., Mrotzek A., Zhang Y., Gatti C., Muller E., Muhammed M., Rowe M. // Appl. Phys. – 2003. – V.93. – P.438.

13. Sun T., Zhao X. B., Zhu T. J., Tu J. P. // *Mater. Lett.* – 2006. – V.60. – P.2534.
14. Martin J., Nolas G. S., Zhang W., Chen L. // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – V.90. – P.222112.
15. Zheng Y. Y., Zhu T. J., Zhao X. B., Tu J. P., Cao G. S. // *Mater. Lett.* – 2005. – V.59. – P.2886.
16. Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan Y. C., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D. Z., Muto A., Vashaee D., Chen X. Y., Liu J. M., Dresselhaus M. S., Chen G., Ren Z. F. // *Science* – 2008. – V.320 – P.634.
17. Joshi G., Lee H., Lan Y. C., Wang X. W., Zhu G. H., Wang D. Z., Gould R. W., Cuff D. C., Tang M. Y., Dresselhaus M. S, Chen G., Ren Z. F. // *Nano Lett.* – 2008. – V.8 – P.4670.
18. Ma Y., Hao Q., Poudel B., Lan Y. C., Yu B., Wang D. Z., Chen G., Ren Z. F. // *Nano Lett.* – 2008. – V.8 – P.2580.
19. Wang X. W., Lee H., Lan Y. C., Zhu G. H., Joshi G., Wang D. Z., Yang J., Muto A. J., Tang M. Y., Klatsky J., Song S., Dresselhaus M. S., Chen G., Ren Z. F // *Appl. Phys. Lett.* – 2008. – V.93 – P.193121.
20. Zhu G. H., Lee H., Lan Y. C., Wang X. W., Joshi G., Wang D. Z., Yang J., Vashaee D., Guilbert H., Pillitteri A., Dresselhaus M. S., Chen G., Ren Z. F., // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – V.102 – P.196803.
21. Ren Z. F., Poudel B., Ma Y., Hao Q., Lan Y. C., Minnich A., Muto A., Yang J., Yu B., Yan X., Wang D. Z., Liu J. M., Dresselhaus M. S., Chen G., // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 2009. – P.1166.
22. Suryanarayana C. // *Prog. Mater. Sci.* – 2001. – V.46 – №.1.
23. Lan Y., Minnich A. J., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach // *Adv. Funct. Mater.* – 2010. – V.20 – P.357.
24. http://en.wikipedia.org/wiki/Ball_mill
25. Gusev A.I. *Nanocrystalline Materials / A.I.Gusev, A.A.Rempel* – Cambridge Int, Science Publishing, 2004.
26. Rowe D.M. // *Thermoelectrics handbook: macro to nano / D.M.Rowe* – CRC/Taylor & Francis, Boca Raton, 2006.
27. Umemoto M. // *Materials Transactions JIM.* – 1995. – V.36 – P.373.
28. Davis R.M., Koch C.C. // *Scripta Metallurgica.* – 1987. – V.21 – P.305.
29. Bouad N., Marin-Ayral R.M., Tedenac J.C. // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2000. – V.297 – P.312.
30. Kishimoto K., Koyanagi T. // *Journal of Applied Physics.* – 2002. – V.92 – P.2544.
31. Bouad N., Record M.C., Tedenac J.C., Marin-Ayral R.M. // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2004. – V.177 – P.221.
32. Kim H.C., Oh T.S., Hyun D.B. // *Phys Chem Solids.* – 2000. – V.61 – P.743.
33. Schilz J., Riffel M., Pixius K., Meyer H.J. // *Powder Technol.* – 1999. – V.105 – P.149.

34. Yang J.Y., Chen Y.H., Peng J.Y., Song X.L., Zhu W., Su J.F., Chen R.G. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – V.375 – P.229.
35. May A.F., Fleurial J.P., Snyder G.J. // *Physical Review B*. – 2008. – V.78 – P.125205.
36. Zhang B. Lead chalcogenide nano-composites: synthesis, thermal and electrical transport properties / B.Zhang // *Dissertation* – 2008.
37. Zhao X.B., Ji X.H., Zhang Y.H., Zhu T.J., Tu J.P., Zhang X.B. // *Applied Physics Letters*. – 2005. – V.86 – P.062111.
38. Gothard N., Ji X., He J., Tritta T.M. // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – V.103 – P.054314.
39. Ni H.L., Zhao X.B., Zhu T.J., Ji X.H., Tu J.P. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2005. – V.397 – P.317
40. Wang W., Poudel B., Yang J., Wang D.Z., Ren Z.F. // *Am Chem Soc* – 2005. – V.127 – P.13792.
41. Yu S.H., Yang J., Wu Y.S., Han Z.H., Lu J., Xie Y., Qian Y.T. // *Mater Chem*. – 1998. – V.8 – P.1949
42. Mi J.L., Zhao X.B., Zhu T.J., Tu J.P., Cao G.S. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – V.417 – P.269.
43. Mi J.-L., Zhao X.-B., Zhu T.-J., Tu J.-P. // *Journal of Inorganic Materials*. – 2008. – V.23 – P.715.
44. Purkayastha F.L.A., Kim S., Borca-Tasciuc T., Ramanath G. // *Advanced Materials*. – 2006. – V.18 – P.496
45. Lu W., Ding Y., Chen Y., Wang Z. L., Fang J., // *Am Chem Soc*. – 2005. – V.127. – P.10112.
46. Xiao F., Hangarter C., Yoo B.Y., Rheem Y.W., Lee K.H., Myung N.V. // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V.53. – P.8103.
47. Snyder G.J., Lim J.R., Huang C.K., Fleurial J.P. // *Nature Materials*. – 2003. – V.2. – P.528.
48. Chen L.J., Hu H.N., Li Y.X., Chen G.F., Yu S.Y., Wu G.H. // *Chemistry Letters*. – 2006. – V.35. – P.170.
49. Martin-Gonzalez M., Prieto A.L., Gronsky R., Sands T., Stacy A.M. // *Advanced Materials*. – 2003. – V.15. – P.1003.
50. Jin C.G., Xiang X. Q., Jia C., Liu W.F., Cai W.L., Yao L.Z., Li X.G. // *Phys Chem B* 108 p. – 2004. – V.108. – P.1844.
51. Jin C.G., Zhang G.Q., Qian T., Li X.G., Yao Z. // *Phys Chem B*. – 2005. – V.109. – P.1430.
52. Martin-Gonzalez M., Snyder G.J., Prieto A.L., Gronsky R., Sands T., Stacy A.M // *Nano Letters*. – 2005. – V.3. – P.973.
53. Liu W.F., Cai W.L., Yao L.Z. // *Chemistry Letters*. – 2007. – V.36. – P.1362.
54. Gurrappa I. Electrodeposition of nanostructured coatings and their characterization - a review / I.Gurrappa, L.Binder // *Sci. Technol. Adv. Mater*. – 2008. – V.9.

55. Wang W., Qu J.F., Lu X.L., Zhang G.Q., Li G., Li X.G. // *Materials Science Forum.* – 2007. – V.546-549. – P.2171.
56. Li L., Yang Y.W., Huang X.H., Li G.H., Zhang L.D. // *Nanotechnology.* – 2006. – V.17. – P.1706.
57. Trahey L., Becker C.R., Stacy A.M. // *Nano Letters.* – 2007. – V.7. – P.2535.
58. Xue F.H., Fei G.T., Wu B., Cui P., Zhang L.D. // *Am Chem Soc.* – 2005. – V.127. – P.15348.
59. Yoo B., Xiao F., Bozhilov K.N., Herman J., Ryan M.A., Myung N.V. // *Advanced Materials.* – 2007. – V.19. – P.296.
60. Wang W., Zhang G.Q., Li X.G. // *Journal of Physical Chemistry C.* – 2008. – V.112. – P.15190.
61. Wang W., Lu X.L., Zhang T., Zhang G.Q., Jiang W.J., Li X.G., // *Am Chem Soc.* – 2007. – V.129. – P.6702.
62. Dresselhaus M. *Materials and Technologies for direct thermal-to-electric energy conversion* / M.S.Dresselhaus, G.Chen, M.Y.Tang, R.G.Yang, H.Lee, D.Z.Wang, Z.F.Ren, J.P.Fleuriel, P.Gogna, MRS // *Symposium Proceedings.* – 2005. – V.886. – P.3.
63. Kathy Lu *Nanoparticulate materials synthesis, characterization, and processing*, / Lu Kathy – Hoboken, New Jersey, John Wiley&Sons, Inc., – (2012). – p.430.
64. Bang J.H., Suslick K.S. *Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials*/ Jin Ho Bang, Kenneth S. Suslick // *Adv. Mater.* – 2010. – V.22. – PP.1039-1059.
65. Suslick K.S. // *Science.* – 1990. – V.247. – P.1439.
66. Qiu X.F., Zhu J.J., Pu L., Shi Y., Zheng Y.D., Chen H.Y. // *Inorganic Chemistry Communications.* – 2004. – V.7. – P.319.
67. Zheng Y.Y., Zhu T.J., Zhao X.B., Tu J.P., Cao G.S. // *Materials Letters.* – 2005. – V.59. – P.2886.
68. Ge J.P., Li Y.D. // *Mater Chem.* – 2003. – V.13. – P.911.
69. Kodas T., Hampden-Smith M. *The chemistry of metal CVD* / T. Kodas, M. Hampden-Smith – Weinheim; New York ;Base ; Cambridge ; Tokyo : VCH. – 1994.
70. Boreddy S. R. Reddy *Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications* // *InTech, Croatia, (2011).* – p.980.
71. Filipponi L. *Fundamental concepts in nanoscience and nanotechnologies* / L. Filipponi, D. Sutherl – Denmark. *Interdisciplinary Nanoscience Centre (iNANO) Aarhus University, 2010.*
72. Wang H., Li J.F., Nan C.W., Zhou M., Liu W., Zhang B.P., Kita T. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V.88. – P.092104.
73. Liu W.S., Zhang B.P., Li J.F., Zhao L.D. // *Phys. D: Appl. Phys.* – 2007. – V.40. – P.566.

74. Martin-Lopez R., Dauscher A., Scherrer H., Hejtmanek J., Kenzari H., Lenoir B. // *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* – 1999. – V.68. – P.597.
75. Kim S.S., Yamamoto S., Aizawa T. // *Alloy. Compd.* – 2004. – V.375. – P.107.
76. Ur S.C., Kim I.H., Nash P., // *Mater. Sci.* – 2007. – V.42. – P.2143.
77. He Z., Stiewe C., Platzek D., Karpinski G., Muller E., Li S., Toprak M., Muhammed M. // *J. Appl. Phys.* – 2007. – V.101. – P.053713.
78. Schultz J.M., McHugh J.P., Tiller W.A. // *J. Appl. Phys.* – 1962. – V.33. – P.2443.
79. Henriques B. Optimization of bond strength between gold alloy and porcelain through a composite interlayer obtained by powder metallurgy / B.Henriques, D.Soaes, F.S.Silva. – *Materials Science and Engineering A.* – 2011. – V.528. – P.1415.
80. Rowe D.M., Shukla V.S., Savvides N. // *Nature.* – 1981. – V.290. – P.465.
81. Yang J., Hao Q., Wang H., Lan Y. C., He Q.Y., Wang D.Z., Harriman J.A., Varki V.M., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z.F. // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V.80. – P.115329.
82. Miller J.F., Himes R.C. // *Electrochem. Soc.* – 1960. – V.107. – P.915.
83. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R.G., Lee H., Wang D.Z., Ren Z.F., Fleurial J.P., Gogna P. // *Adv. Mater.* – 2007. – V.19. – P.2107.
84. Munir Z.A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. // *Journal of Materials Science.* – 2006. – V.41. – P.763.
85. Kessel H.U. Технология спекания в электрическом поле / H.U.Kessel, J.Hennicke, J.Schmidt / Germany, System gmbh, 2011. – p.33,
86. Goldsmid H.J., Douglas R.W. // *Brit. J. Appl. Phys.* – 1954. – V.5. – P.386.
87. Zhao L.-D., Zhang B.-P., Liu W.-S., Li J.-F. // *Appl. Phys.* – 2009. – V.105. – P.023704.
88. Ji X.H., He J., Su Z., Gothard N., Tritt T.M. // *Journal of Applied Physics.* – 2008. – V.104. – P.034907.
89. Zhang Q., Zhang Q.Y., Chen S., Liu W.S., Lukas K., Yan X., Wang H.Z., Wang D.Z., Opeil C., Chen G., Ren Z.F. // *Nano Letters.* – 2010.
90. Yu B. Thermoelectric Figure-of-Merit in Bulk p-type PbTe / B.Yu, H.Wang, B.Poudel, K.McEnaney, G.Chen, Z.Ren – APS March Meeting, Pittsburgh, PA, March, 2009.
91. Peranio N., Eibl O., Nurnus J. // *Journal of Applied Physics.* – 2006. – V.100. – P.114306.
92. Heremans J.P., Thrush C.M., Morelli D.T. // *Journal of Applied Physics.* – 2005. – V.98. – P.063703.
93. Sootsman J.R., Kong H., Uher C., D'Angelo J.J., Wu C.I., Hogan T.P., Caillat T., Kanatzidis M.G. // *Angewandte Chemie-International Edition* 47, 8618 (2008). – 2008. – V.47. – P.8618.

94. Hsu K.F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J.S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G. // *Science*. – 2004. – V.303. – P.848.
95. Poudeu P.F.R., D'Angelo J., Downey A.D., Short J.L., Hogan T.P., Kanatzidis M.G. // *Angewandte Chemie-International Edition*. – 2006. – V.45. – P.3835.
96. Androulakis J., Hsu K.F., Pcionek R., Kong H., Uher C., D'Angelo J.J., Downey A., Hogan T., Kanatzidis M.G. // *Advanced Materials*. – 2006. – V.18. – P.1170.
97. Kosuga A., Kurosaki K., Muta H., Yamanaka S. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2006. – V.416. – P.218.
98. Bilc D., Mahanti S.D., Quarez E., Hsu K.F., Pcionek R., Kanatzidis M.G. // *Physical Review Letters*. – 2004. – V.93. – P.146403.
99. D.I. Bilc, S.D. Mahanti, and M.G. Kanatzidis, *Physical Review B* 74, 125202 (2006).
100. Zhou M., Li J. F., Kita T. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – V.130. – P.4527.
101. Ikeda T., Haile S.M., Ravi V.A., Azizgolshani H., Gascoin F., J.Snyder G. // *Acta Materialia*. – 2007. – V.55. – P.1227.
102. Ikeda T., Collins L.A., Ravi V.A., Gascoin F.S., Haile S.M., Snyder G.J. // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V.19. – P.763.
103. Ikeda T., Ravi V.A., Collins L.A., Haile S.M., Snyder G.J. // *Journal of Electronic Materials*. – 2007. – V.36. – P.716.
104. Androulakis J., Lin C.H., Kong H.J., Uher C., Wu C.I., Hogan T., Cook B.A., Caillat T., Paraskevopoulos K.M., Kanatzidis M.G. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – V.129. – P.9780.
105. Nolas G.S., Wang D., Beekman M. // *Physical Review B*. – 2007. – V.76. – P.235204.
106. Zaitsev V.K., Fedorov M.I., Gurieva E.A., Eremin I.S., Konstantinov P.P., Samunin A.Y., Vedernikov M.V. // *Physical Review B*. – 2006. – V.74. – P.045207.
107. Zhang Q., He J., Zhu T.J., Zhang S.N., Zhao X.B., Tritt T.M. // *Applied Physics Letters*. – 2008. – V.93. – P.102109.
108. Uher C. *Recent Trends in Thermoelectric Material Search in Semiconduct. Semimet Vol. 69 / C. Uher*. – USA, Academic, 2001.
109. Berardan D. // *Appl. Phys.* – 2005. – V.98. – P.033710.
110. Slack G.A. *CRC Handbook of Thermoelectrics / G.A.Slack*. – USA, CRC Press, 1995.
111. Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K. // *Science*. – 1996. – V.272. – P.1325.
112. Chen L.D // *Appl. Phys.* – 2001. – V.90. – P.1864.
113. Tang X., Zhang Q., Chen L., Goto T., Hirai T. // *Appl. Phys.* – 2005. – V.97. – P.093712.

114. Li J.-F. High-performance nanostructured thermoelectric materials / J.-F.Li, W.-S.Liu, L.-D.Zhao, M.Zhou // *NPG Asia Mater.* – 2010. – V.2. – №4. – P.152.
115. Shi X., Zhang W., Chen L.D., Yang J. // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V.95. – P.185503.
116. Pei Y.Z. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V.89. – P.221107.
117. Li H., Tang X., Zhang Q., Uher C. // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V.94. – P.102114.
118. Long G.J., Hermann R.P., Grandjean F., Alp E.E., Sturhahn W., Johnson C.E., Brown D.E., Leupold O., Ruffer R. // *Physical Review B.* – 2005. – V.71. – P.140320.
119. Grannan E.R., Randeria M., Sethna J.P. // *Physical Review B.* – 1990. – V.41. – P.7799.
120. Yang J., Zhang W., Bai S.Q., Mei Z., Chen L.D. // *Applied Physics Letters.* – 2007. – V.90. – P.192111.
121. Shi X., Yang J., Salvador J.R., Chi M.F., Cho J.Y., Wang H., Bai S.Q., Yang J.H., Zhang W.Q., Chen L.D. // *Journal of the American Chemical Society.* – 2011. – V.133. – P.7837.
122. Wood C. // *Rep Prog Phys.* – 1988. – V.51. – P.459.
123. Vining C.B. // *Appl. Phys.* – 1991. – V.69. – P.331.
124. Vining C.B., Laskow W., Hanson J.O., der Beck R.R.V., Gorsuch P.D., // *Appl. Phys.* – 1991. – V.69. – P.4333.
125. Rowe D.M., Fu L.W., Williams S.G.K. // *Appl. Phys.* – 1993. – V.73. – P.4683.
126. Abdellaoui M., Gaffet E. // *Phys. IV France.* – 1994. – V.4. – P.3.
127. Gaffet E., Yousfi L. // *Mater. Sci. Forum.* – 1992. – V.51. – P.88.
128. Uher C., Yang J., Hu S., Morelli D.T., Meisner G.P. // *Phys. Rev. B.* – 1999. – V.59. – P.8615.
129. Shen Q // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V.79. – P.4165.
130. Culp S.R., Poon S.J., Hickman N., Tritt T.M., Blumm J. // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – V.88. – P.042106.
131. Zou M., Li J.-F., Du B., Liu D., Kita T. // *Solid State Chem.* – 2009. – V.182. – P.3138.
132. Zhou M., Chen L., Feng C., Wang D., Li J.-F. // *Appl. Phys.* – 2007. – V.101. – P.113714.
133. Yang J. // *Adv. Funct. Mater.* – 2008. – V.18. – P.2880.
134. Wang H., Li J.F., Zou M.M., Sui T. // *Applied Physics Letters.* – 2008. – V.93. – P.202106.
135. Yan X., Poudel B., Ma Y., Liu W.S., Joshi G., Wang H., Lan Y.C., Wang D.Z., Chen G., Ren Z.F. // *Nano Letters.* – 2010. – V.10. – P.3373.
136. Pichanusakorn P., Bandaru P. // *Materials Science and Engineering.* – 2010. – V.67. – P.19.

137. Zebarjadi M., Joshi G., Zhu G.H., Yu B., Minnich A., Lan Y.C., Wang X.W., Dresselhaus M., Ren Z.F., Chen G. // *Nano Letters*. – 2011. – V.11. – P.2225.
138. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. // *Nature*. – 2001. – V.413. – P.597.
139. Liu W., Yan X., Gang Chen, Ren Z. Recent advances in thermoelectric nanocomposites // *Nano Energy*. – 2012. – V.1. – P.42.
140. Popescu A., Woods L.M. // *Applied Physics Letters*. – 2010. – V.97. – P.052102.
141. Zhang Y., Ke X.Z., Chen C.F., Yang J.H., Kent P.R.C. // *Physical Review Letters*. – 2011. – V.106. – P.206601.
142. Zhao L.D., Zhang B.P., Li J.F., Liu W.S. // *Solid State Science*. – 2008. – V.10. – P.651.
143. Tang J.Y., Wang H.T., Lee D.H., Fardy M., Huo Z.Y., Russell T.P., Yang P.D. // *Nano Letters* 10 p.4279 (2010). . – 2010. – V.10. – P.4279.
144. He Y.P., Donadio D., Lee J.H., Grossman J.C., Galli G. // *ACS Nano*. – 2011. – V.3. – P.1839.
145. Yi T., Chen S., Yang S. Li, H., Bux S., Bian Z., Katcho N.A., Shakouri A., Mingo N, Fleurial J.-P., Browning N.D., Kauzlarich S.M. // *Mater. Chem*. – 2012. – V.22. – P.24805.

Стаття надійшла до редакційної колегії 18.12.2012 р.

Рекомендовано до друку д.ф.-м.н., професором Галуцаком М.О., д.ф.-м.н., професором Куницьким Ю.А. (м. Київ)

NANOCOMPOSITE THERMOELECTRIC MATERIALS PRODUCTION, PROPERTIES, USING (REVIEW)

D. M. Freik², O.S. Krynytsky¹, O.M. Matkivsky²

¹*Ivano-Frankivsk National Technical University Oil and Gas;*

76018, Ivano-Frankivsk, 15, Karpatska str.;

e-mail: oleksandr.krynytsky@gmail.com

²*Vasyl Stefanyk Precarpatian National University;*

76018, Ivano-Frankivsk, Shevchenko str., 57; e-mail: freik@pu.if.ua

Detailed analysis of the technological methods used to obtain nanocomposite structures of semiconductor thermoelectric materials and methods of compaction in solid samples. Particular attention is paid to the characteristics of different classes of compounds for nanocomposites: structure, thermal and electrical properties, compaction methods and ways of use. Highlighted new strategies in obtaining nanocomposites.

Key words: *thermoelectricity, nanostructure, nanocomposites.*