

Энергетическая эффективность в XXI веке: новые кремний-силицидные термоэлектрические преобразователи.

Краткое описание:

Излагаются базовые принципы создания термоэлементов, предназначенных для эффективной переработки промышленных и бытовых тепловых отходов. Освещаются современные технические решения с акцентированием внимания на соотношение затраты/кпд. Приводятся результаты собственных исследований в области разработки кремний-силицидных термоэлектрических преобразователей.

Введение

Развитие современной техники неразрывно связано с поиском новых источников энергии. Энергия должна вырабатываться экологически чистым путем, должна быть возобновляемая и не связана с углеродом. Электричество – наиболее удобный вид энергии как для использования, так и для передачи и хранения. В настоящее время получение электрического тока на 95% обеспечиваются электростанциями. Гидроэлектростанции вырабатывают электроэнергию за счет действия падающей воды, совершающей механическую работу. Основа – эффект Фарадея. Теплоэлектростанции используют тот же эффект, а работа совершается перегретым паром. Данный путь превращения одного вида энергии в другой сопровождается многочисленными негативными эффектами: наличие движущихся частей ограничивает срок службы преобразователей энергии, создает шумовое загрязнение, велики и энергетические потери.

Один из видов прямого превращения энергии, который был открыт лишь несколько десятилетий назад - солнечные батареи – это колоссальный сдвиг в развитии человечества. Другой вид прямого превращения энергии – термоэлектричество. Термоэлектрические явления известны человечеству без малого два столетия. Однако их использование значительно отстает от широких возможностей их практического применения.

Днем рождения термоэлектричества можно считать 14 декабря 1820 года. В этот день на заседании Берлинской академии наук академик Томас Иоганн Зеебек впервые доложил о наблюдении им отклонения магнитной стрелки компаса вблизи замкнутой цепи из двух разнородных металлов, один спай которых нагревался. В своих опытах Томас Зеебек использовал контакт двух различных материалов (в виде проволоки, пластин и стержней) из различных металлов меди, висмута и сурьмы. Эффективность термоэлектрического преобразования теплового потока в электрическую энергию для рядов пар материалов, составленных самим Томасом Зеебеком, могла достичь 2%, что значительно превосходило КПД паровых машин того времени.

Спустя 12 лет в 1834 году была опубликована статья швейцарского часовщика и любителя-экспериментатора Шарля Анри Пельтье о температурных эффектах вблизи

спаев цепи из различных проводников при пропускании через них постоянного тока. Эффект получил название «эффекта Пельтье».

Третье термоэлектрическое явление – «эффект Томсона» - в 1856 году было обнаружено Уильямом Томсоном, впоследствии получившим титул лорда Кельвина.

Каждое из этих явлений (эффекты Зеебека, Пельтье и Томсона) обусловлено взаимосвязью тепловых и электрических процессов в металлах и полупроводниках.

Однако дальнейшая судьба эффектов оказалась незавидной. С одной стороны произошло качественное изменение структуры энергетики, с другой стороны – в целом техническое общество оказалось не готовым принять эти эффекты. К тому же, очень сильно развивающаяся “ электротехника Фарадея” объективно подавляла “энергетику Зеебека”, а бурно развивающаяся холодильная техника конца XIX века подавляла возможности “холодильной техники Пельтье”.

Сегодня термоэлектричество наверстывает незаслуженное вековое забвение в энергетике. Это ускоренное движение началось совсем недавно – в тридцатые годы прошлого века благодаря работам А.Ф. Иоффе. Именно в эти годы была заложена основа развития современной термоэлектрической энергетики. К практическому использованию эффекта термоэлектрического охлаждения и обратного ему эффекта термоэлектрической генерации тока подтолкнули прогнозы, сделанные А.Ф. Иоффе [1] в середине 50-х годов XX в. Согласно его выводам эффективные термоэлектрические материалы следует искать среди узкозонных полупроводников, образованных постпереходными элементами V и VI периодов. Последовавшие за этим прогнозом исследования привели к созданию семейства термоэлектрических преобразователей на основе легированных теллуридов висмута и свинца [2].

Эффект Зеебека

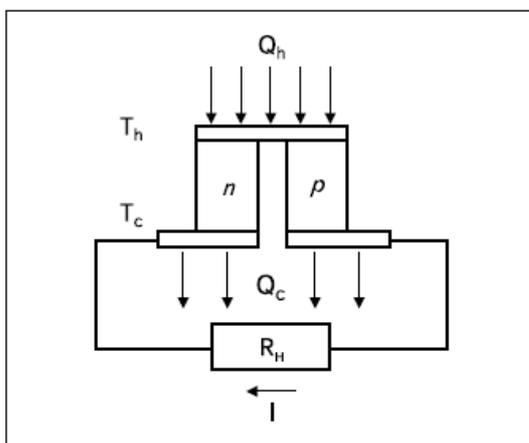


Рис. 1. Термоэлектрический генератор (эффект Зеебека)

Эффект Зеебека — термоэлектрический эффект, заключающийся в возникновении термо-ЭДС при нагреве контакта (спая) двух разнородных металлов или полупроводников. Напряжение термо-ЭДС $E_{тэдс}$ прямопропорционально коэффициенту Зеебека α и разнице температур ΔT между горячей T_h и холодной T_c сторонами (спаями) термоэлектрического модуля (Рис. 1):

$$E_{тэдс} = \alpha \cdot \Delta T.$$

Для того чтобы создать разность температур на сторонах ТЭМ, к его горячей стороне необходимо подвести тепловой поток Q_h , а с холодной стороны отвести тепловой поток Q_c .

Эффект Зеебека широко известен и используется, например, при измерении температур термопарами. На эффекте Зеебека основано действие термоэлектрических генераторов.

Эффект Пельтье

Эффект Пельтье — термоэлектрическое явление, заключающееся в том, что при пропускании электрического тока I через контакт (спай) двух различных веществ (проводников или полупроводников) на контакте, помимо джоулева тепла, происходит выделение дополнительного тепла Пельтье Q_P (при одном направлении тока) и его поглощение (при обратном направлении).

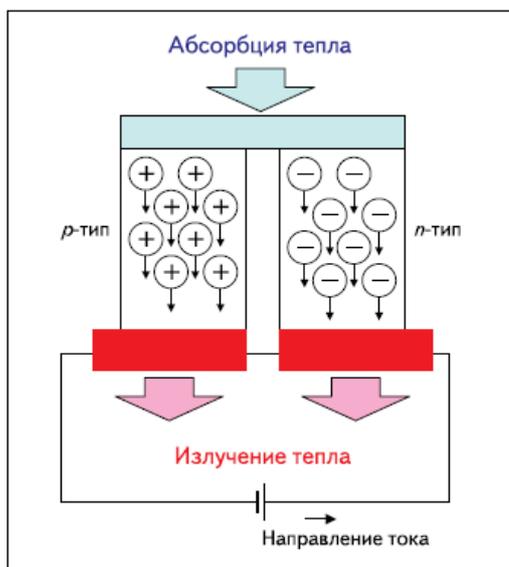


Рис. 2. Эффект Пельтье в полупроводниковом термоэлектрическом модуле (ТЭМ)

Причина возникновения явления Пельтье заключается в следующем. На контакте двух веществ имеется контактная разность потенциалов, которая создает внутреннее контактное поле. Если через контакт идет ток, то это поле будет способствовать прохождению тока, либо ему препятствовать. Если ток идет против контактного поля, то внешний источник должен затратить дополнительную энергию, которая выделяется в контакте, что приведет к его нагреву. Если же ток идет по направлению контактного поля, то он может поддерживаться этим полем, которое и совершает работу по перемещению зарядов.

Необходимая для этого энергия отбирается у вещества, что приводит к охлаждению его в месте контакта.

Добротность термоэлектриков

Одной из наиболее важных величин, определяющих термоэлектрические свойства ТЭМ, является термоэлектрическая эффективность полупроводникового вещества, из которого он изготовлен. Эффективность термоэлектрического преобразования определяется величиной [1]:

$$Z = \alpha^2 \cdot \sigma / K,$$

где α — термоэлектрический коэффициент (коэффициент термо-ЭДС); σ и K — удельные электро- и теплопроводности соответственно.

Следует отметить, что, в целом, электрическое сопротивление (электропроводность) характеризует степень взаимодействия электронов с узлами решетки и потерю энергии, α — коэффициент термо-ЭДС, характеризующийся энергией, которую электрон может перенести через контакт разнородных материалов, K — теплопроводность материала, состоящая из суммы $K_{\text{решетки}}$ и $K_{\text{электронного газа}}$. Оптимальное соотношение σ и K теплопроводности решетки обеспечивают полупроводники, для которых наилучшее значение добротности составляет сегодня примерно $3 \cdot 10^{-3}/K$.

Чаще используют формулу для эффективности в виде безразмерной комбинации:

$$Z \cdot T = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T / K,$$

называемой термоэлектрической добротностью, хотя иногда так называют и саму величину Z . T – рабочая температура или средняя температура $(T_1 + T_2)/2$ преобразователя, T_1 и T_2 - температуры его холодного и горячего контактов соответственно.

Термоэлектрическая добротность непосредственно связана с эффективностью (КПД) устройства [1], поэтому это очень удобный параметр для сравнения потенциальной эффективности преобразователей, использующих различные материалы. Значения $ZT = 1$ при комнатной температуре считаются хорошими. Возрастание добротности до 2 – 3 привело бы к увеличению КПД термоэлектрических преобразователей до 20%.

За последние полвека не было достигнуто значительного улучшения термоэлектрических характеристик однородных материалов, используемых для преобразования энергии.

В настоящее время, как и несколько десятилетий назад, наибольшее распространение получили материалы, исходными веществами для которых являются висмут, сурьма, селен и теллур. Полупроводниковые сплавы $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb})_2(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_3$ относятся к числу лучших промышленно производимых термоэлектрических материалов и широко используются в холодильных устройствах [3]. Также обычно используют распространенные термоэлектрические материалы PbS , PbTe и их сплавы с SnTe и PbSe , т.е. тройные или четверные твердые растворы типа $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}_{1-y}\text{Se}_y$, а также аналогичные сплавы $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{AgSbTe}_2)_x$, $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$, их используют для создания термоэлектрических генераторов.

На рисунках 3 и 4 показаны типичные величины термоэлектрической добротности для многих промышленных и перспективных материалов, работающих в различных температурных диапазонах. Как видно, термоэлектрическая добротность у всех располагается в области $ZT < 2$, даже при повышенных температурах.

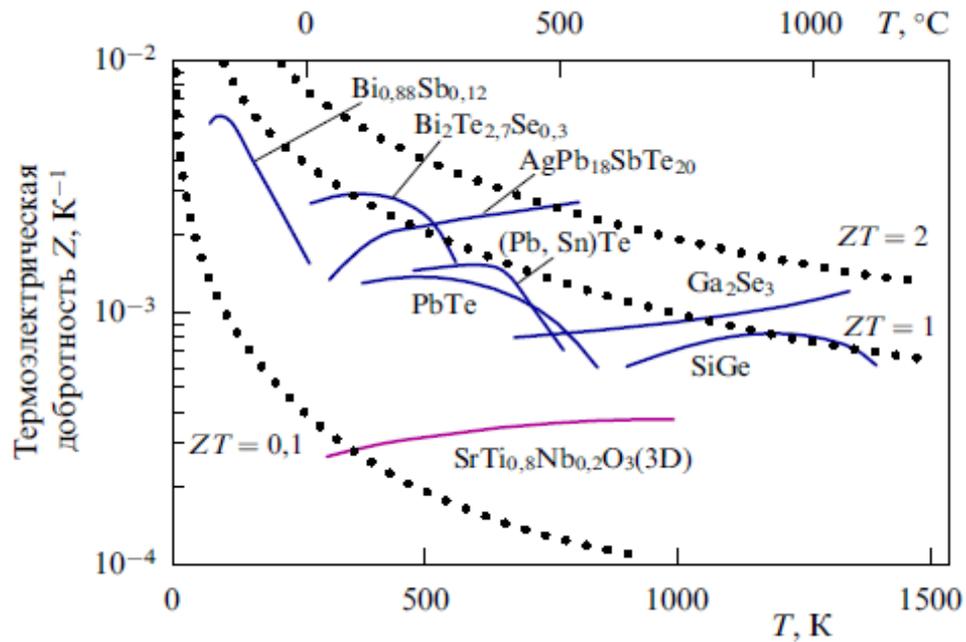


Рис. 3. Термоэлектрическая добротность ряда используемых и перспективных материалов [4].

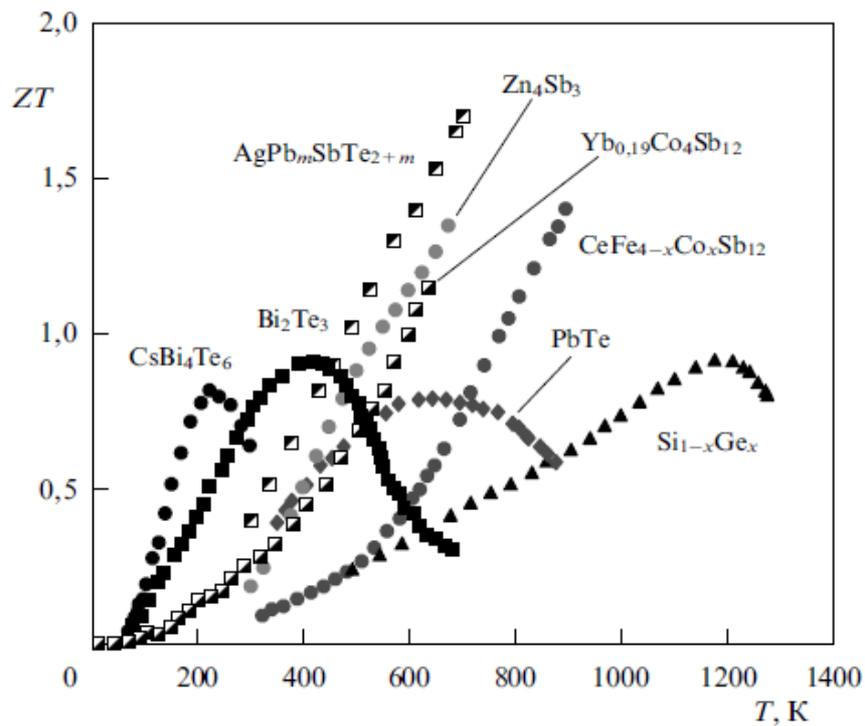


Рис. 4. Безразмерная термоэлектрическая добротность некоторых распространенных и перспективных материалов [5].

В настоящее время значительный интерес для термоэлектрических применений представляют наноструктурированные материалы и структуры. К их числу относятся сверхрешетки, системы с квантовыми ямами, проволоками и точками, а также всевозможные композиты с нерегулярными включениями нанометрового размера [3]. Одно из важнейших изменений физических свойств гетероструктур и систем пониженной

размерности, приводящее к увеличению термоэлектрической добротности - это понижение теплопроводности за счет рассеяния фононов на поверхностях и гетерограницах. Аналогичную роль, и еще более эффективно, могут выполнять неоднородности нанометровых размеров. Помимо этого, в нанокompозитах могут изменяться процессы распространения и рассеяния не только фононов, но и электронов.

Пути улучшения термоэлектрической добротности

Можно выделить три подхода к повышению ZT тонкопленочных материалов и гетероэпитаксиальных структур. Первый подход опирается на квантоворазмерные эффекты, которые приводят к увеличению плотности состояний вблизи энергии Ферми [6], что позволяет сохранить достаточно высокую электропроводность при сравнительно низкой энергии Ферми, при которой имеют место высокие значения α . Используя особенности плотности состояний в системах пониженной размерности, можно добиться существенного возрастания асимметрии плотности состояний и, соответственно, роста термоэдс путем изменения положения уровня Ферми относительно этих особенностей. Подобное возрастание термоэдс было обнаружено экспериментально в работе [6] в сверхрешетках Pb/Te/Pb_{1-x}Eu_xTe (Рис.5). В данных структурах ZT было равно 1.5 при 300 К и более 2.0 при высоких температурах (Рис.6).

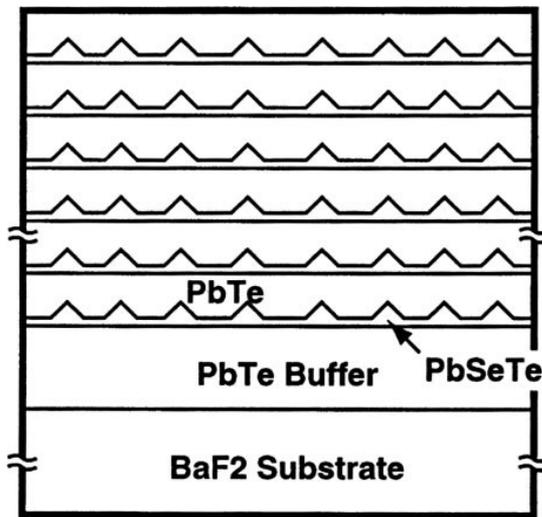


Рис. 5. Сверхрешетка Pb/Te/Pb_{1-x}Eu_xTe.

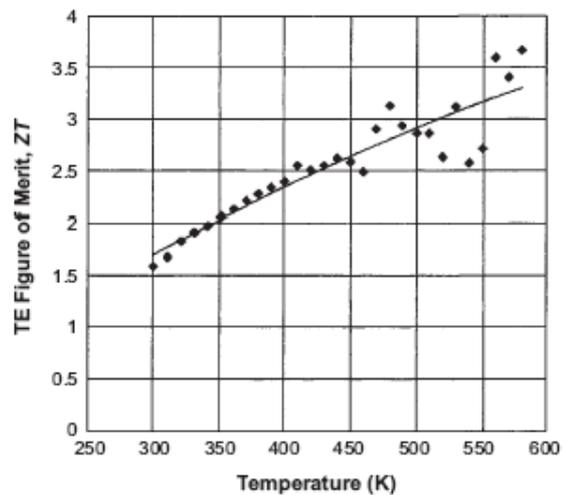


Рис. 6. Температурная зависимость ZT для сверхрешетки Pb/Te/Pb_{1-x}Eu_xTe.

Второй подход – использование в гетероэпитаксиальных структурах эффекта фоновой блокады при сохранении высокого коэффициента прохождения электронов [7]. Значительное уменьшение $K_{реш}$ происходит за счет акустического рассогласования слоев разных материалов и, в отличие от традиционных сплавов, электроны и дырки не испытывают дополнительного рассеяния.

Новое направление поиска термоэлектрических материалов возникло в 1995 г., когда Слэк выдвинул теорию под названием “фононное стекло – электронный кристалл (ФСЭК)” [8]. Он рассматривал особые вещества, которые могут хорошо проводить электричество (кристаллический проводник) и плохо проводить тепло (стекло). Первыми объектами исследования в рамках модели ФСЭК стали наполненные скуттерудиты [9]. В их кристаллических структурах атомы переходного металла и элемента 15 группы составляют ковалентный каркас, имеющий строение минерала скуттерудита CoAs_3 , в больших пустотах которого располагаются катионы Ln_3^+ [10]. Используя гомо- и гетеровалентные замещения в каркасе, можно оптимизировать электропроводящие свойства и обеспечить высокие значения коэффициента Зеебека, достигая при этом значений показателя добротности 1,4 при высоких температурах для определенных составов твердых растворов $\text{RFe}_{4-x}\text{Co}_x\text{Sb}_{12}$, где $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}$ или Yb [11, 12].

К веществам, удовлетворяющим требованиям теории ФСЭК, относятся клатраты [13]. Структура этих соединений состоит из двух частей: каркаса из прочно связанных атомов (подструктура хозяина) и расположенных в пустотах атомов или молекул (подструктура гостя). Эти две составляющие структуры не связаны между собой прочными химическими связями и являются составными частями типичного супрамолекулярного ансамбля [14], где каркас выступает в качестве хозяина для атомов-гостей, без которых не может существовать. К настоящему времени наибольшая величина ZT , рассчитанная для $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, составляет 0,35 при 300 К [15], но экстаполяционные оценки показывают, что при 700 К величина ZT превышает 1 для некоторых германийсодержащих клатратов.

Третий подход [16] – использование термоэмиссионных эффектов. Для получения больших значений ZT в гетероэпитаксиальных структурах с барьерными слоями и слоями, создающими квантовые ямы, необходимо оптимизировать направление роста, количество и толщину слоев, ослабляя негативные эффекты таких слоев и туннелирования электронов между квантовыми ямами [17].

Все эти направления могут быть также реализованы в квазиодномерных 1D-структурах – в квантовых проволоках.

Теоретические расчеты показывают, что по отношению к объемному материалу термоэлектрическая добротность может быть увеличена в гетероэпитаксиальных структурах в 2,5–5 раз [18], а в квантовых проволоках – в 5–10 раз [19]. Лучшие экспериментальные результаты свидетельствуют о возрастании ZT в гетероэпитаксиальных структурах ($\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$) в 2,3 раза [15] и в 90 раз – в кремниевых нанопроволоках [20].

Термоэлектрики на основе силицидов и соединений кремния

Исследование термоэлектрических свойств силицидов привлекает внимание многих научных групп. Ведь создание технологии производства термоэлектрических модулей на основе силицидов – это продолжение развития дешевой кремниевой технологии. Сплав $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ – основной термоэлектрический материал для создания электрогенераторов в области температур 600 – 1000 °С. Они используются давно используются в радиоизотопных термоэлектрических генераторах для полета в дальний космос, чтобы конвертировать радиоизотопных тепло в электричество. [8].

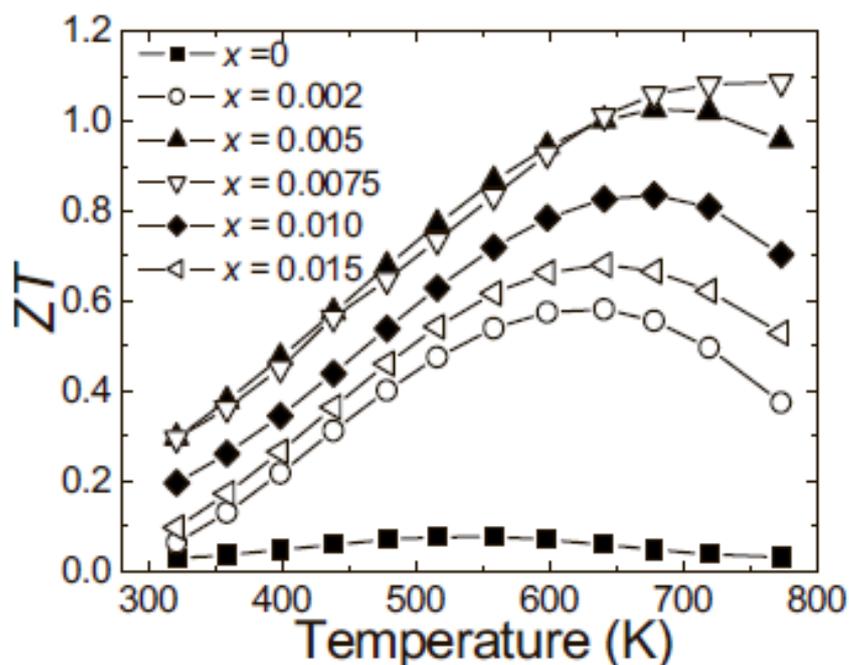


Рис. 7. Температурная зависимость ZT для $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4-x}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_x$ ($0 < x < 0.015$)

С 1960-х годов, были предприняты усилия для улучшения ZT SiGe сплавов, [21] с пиком $ZT = 1$ для n -типа проводимости SiGe при температуре 900-950 °С и 0,65 для p -типа проводимости SiGe сплавов [21]. Путем изготовления образцов методом измельчения компонентов на мельнице и последующего горячего прессования, значительное улучшение было достигнуто для p -типа нанокompозитов SiGe $ZT = 0,95$ при 900-950 °С [21] и для n -типа нанокompозитов SiGe $ZT = 1,3$ при 900 °С [21].

В своей работе [21] авторы исследовали термоэлектрические свойства сплавов $\text{Mg}_2\text{Si}-\text{Mg}_2\text{Sn}$. Сплавы готовили путем плавления стехиометрического количества элементарного Si (99,999%), Sn (99,9%), Sb (99,999%) и в избытке Mg (99,9%) в атмосфере аргона. Сплав затем был измельчен на мельнице и подвергнут горячему прессованию при температуре 973 K. Для соединения $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4-x}\text{Sn}_{0.6}\text{Sb}_x$ ($0 < x < 0.015$) была получена $ZT > 1$ при температуре 700 -750 K (Рис.7).

Термоэлектрические свойства Mg_2Si легированного Sb ($Mg_2Si:Sb = 1:x$ ($0,001 \leq x \leq 0,02$)), сформированного методом спекания в искровой плазме исследовались в статье [26]. Авторы показали, что максимальная величина термоэлектрической добротности $ZT=0.56$ достигает при $x=0.02$ при температуре 862 К.

Литература

1. Ioffe A.F. Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling. L., 1957.
2. Goldshmid H.J. Electronic Refrigeration. L., 1986.
3. А.В. Дмитриев, И.П. Звягин Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // УФН – 2010. - Т.180. - №8. - С.821-838.
4. Ohita H. Thermoelectrics based on strontium titanate Thermoelectric energy conversion technology is attracting great // Materials Today – V. 10. – 2007. – P. 44 – 49.
5. Tritt T.V., Subramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View //MRS Bull. – 2006. – V31. - P. 188-229.
6. Harman T.C., Taylor P.J., Spears D.L. et al. PbTe-based quantum-dot thermoelectric materials with high ZT. – IEEE Proceedings of 18th International Conference on Thermoelectrics, (ed. Ehrlich, A.), Piscataway, NJ, 1999, pp. 280–284.
7. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T. et al. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit // Nature, 2001, 413, pp. 597–602.
8. Slack G.A. // CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. D. M. Rowe. Chemical Rubber. 1995. P. 407.
9. Sales B.C., Mandrus D., Williams R.K. // Science 1996. 272. P. 1325.
10. Jeitschko W., Braun D. // Acta Crystallogr. B. 1977. 33. P. 3401.
11. Sales B.C., Mandrus D., Chakoumakos B.C., Keppens V., Thompson J.R. // Phys. Rev. B. 1997. 56. P. 15081.
12. Nolas G.S., Kaeser M., Littleton R.T., Tritt T.M. // Appl. Phys. Lett. 2000. 77. P. 1855.
13. Nolas G.S., Slack G.A., Schjuman S.B. // Recent Trends in Thermoelectric Materials Research. San Diego, 2001. P. 255.
14. Muller A., Reuter H., Dillinger S. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1995. 34. P. 2328.
15. Iversen B.B., Palmqvist A.E.C., Cox D.E., Nolas G.S., Stucky G.D., Blake N.P., Metiu H. // J. Solid State Chem. 2000. 149. P. 455.
16. Shakouri A, Bowers J E. Design and characterization of thin film microcoolers // Appl. Phys. Lett., 1997, 71, pp. 1234–1236.
17. Broido D.A., Reinecke T.L. Thermoelectric figure of merit of quantum wire superlattices // Appl. Phys. Lett., 1995, 67 (1), pp.100–102.

18. Hicks L.D, Dresselhaus M.S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B*, 1993, 47 (19), pp. 12727–12731.
19. Hicks L.D, Dresselhaus M.S. Thermoelectric figure of merit of a one dimensional Conductor // *Phys. Rev. B*, 1993, 47 (24): 16631–16634.
20. Boukai Akram I., Bunimovich Yuri, Tahir-Kheli Jamil et al. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials // *Nature* 451, 168–171 (2008).
21. C.B. Vining, *J. Appl. Phys.* 1991, 69, 331.
22. D.M. Rowe, L.W. Fu, S.G. K. Williams Comments on the thermoelectric properties of pressure - sintered $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ thermoelectric alloys // *J. Appl. Phys.* 1993, 73, 4683.
23. G. Joshi, H. Lee, Y.C. Lan, X. W. Wang, G. H. Zhu, D.Z. Wang, R.W. Gould, D.C. Cuff, M.Y. Tang, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z. F. Ren, *Nano Lett.* 2008, 8, 4670.
24. X.W. Wang, H. Lee, Y C. Lan, G.H. Zhu, G. Joshi, D.Z. Wang, J. Yang, A.J. Muto, M.Y. Tang, J. Klatsky, S. Song, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren, *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93, 193121.
25. Q. Zhang, J. He et al. High figures of merit and natural nanostructures in $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6}$ based thermoelectric materials // *APPL. PHYS. L.* **93**, 102109, 2008.
26. Jun-ichi Tani, Hiroyasu Kido Thermoelectric properties of Sb-doped Mg_2Si semiconductors // *Intermetallics* 15 (2007) 1202-1207.