

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Термоэлектрические преобразователи энергии (ТЭПЭ) нашли широкое применение в радиоэлектронике, электроэнергетике, холодильной технике. ТЭПЭ могут работать в режиме генераторов электроэнергии, преобразуя тепло в электроэнергию, и как холодильники, трансформируя электроэнергию в холод.

Основная характеристика ТЭПЭ – эффективность преобразования энергии, при генерации электроэнергии определяемая как отношение выделяемой на согласованной нагрузке электрической мощности к потоку протекающей через преобразователь тепловой энергии, а при охлаждении – как отношение холодильной мощности к потребляемой электрической энергии (холодильный коэффициент). Максимальная величина такой эффективности определяется безразмерной термоэлектрической добротностью материала ZT и возрастает с увеличением этого параметра ($ZT = T \cdot \alpha^2 \cdot \sigma / (\kappa_{el} + \kappa_{ph})$, где α – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность, κ_{el} и κ_{ph} – электронная и фоновая компоненты теплопроводности, T – абсолютная температура). Лучшие объемные термоэлектрические материалы имеют $ZT \approx 1$. В этом случае КПД ТЭ-генераторов при $\Delta T = 250$ К не выше 12%, а холодильный коэффициент охлаждающих устройств при $\Delta T = 15$ К не превышает 1,0–1,2.

ТЭПЭ по техническим, эксплуатационным и экологическим характеристикам, а также по удельной стоимости преобразования энергии, за исключением эффективности преобразования энергии, превосходят существующие генераторы электроэнергии и охлаждающие приборы компрессорного типа. По этой причине ТЭ-приборы нашли свою нишу только в тех областях техники, где максимальные значения мощности ТЭПЭ не превышают 500–1000 Вт, или там, где предъявляются высокие требования к долговечности, надежности и высокой стойкости приборов к внешним воздействиям, причем дальнейшее расширение областей применения ТЭПЭ связано с увеличением ТЭ добротности полупроводниковых материалов.

СОСТОЯНИЕ ДЕЛ В ОБЛАСТИ ТЭ-МАТЕРИАЛОВ

Максимальные значения ZT объемных материалов (≈ 1) были достигнуты еще в конце 60-х годов прошлого столетия и практически неизменны до настоящего времени, причем существующие

термоэлектрические материалы (ТЭ) закрывают весь представляющий интерес температурный диапазон. Полупроводниковые сплавы CsBiSb имеют $ZT = 0,7–0,8$ при $-50–40^\circ\text{C}$, BiTe – $ZT = 0,9–1,0$ при $30–50^\circ\text{C}$, PbTe – $ZT = 0,7–0,8$ при $450–480^\circ\text{C}$ и SiGe – $ZT = 0,8–0,9$ при $800–900^\circ\text{C}$. Высокотемпературные (до $700–900^\circ\text{C}$) радиоизотопные ТЭ-генераторы мощностью до 2–5 кВт используются в системах электроснабжения межпланетных станций и малозаметных спутников Земли. Низкотемпературные (до $100–300^\circ\text{C}$) ТЭ-генераторы обеспечивают электроэнергией линии телекоммуникаций и устройства катодной защиты газопроводов в труднодоступных регионах, системы управления мощных тепловыделяющих установок химических производств и газовых горелок. ТЭ охлаждающие приборы используются в автомобильных охлаждающих сумках, устройствах охлаждения или подогрева питьевой воды, малогабаритных холодильниках, кондиционерах, технологическом и медицинском оборудовании, в ряде специальных холодильных систем, к которым предъявляются высокие требования по стойкости к внешним воздействиям.

В конце 90-х годов прошлого века начались интенсивные исследования по повышению термоэлектрической добротности за счет перехода от однородных объемных материалов к низкоразмерным полупроводниковым структурам.

Существует 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 [1], что позволяет сохранить достаточно высокую электропроводность при сравнительно низкой энергии Ферми, при которой имеют место высокие значения α . Второй подход – использование в гетероэпитаксиальных структурах эффекта фоновой блокады при сохранении высокого коэффициента прохождения электронов [2]. Значительное уменьшение κ_{ph} происходит за счет акустического рассогласования слоев разных материалов и, в отличие от традиционных сплавов, электроны и дырки не испытывают дополнительного рассеяния. Третий подход [3] –

¹ ООО «АДВ-Инжиниринг».

² ФГУП «НИИВТ им. С.А. Векшинского».

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 [4]. Все эти направления могут быть также реализованы в квазиодномерных 1D-структурах – в квантовых проволочках.

Теоретические расчеты показывают, что по отношению к объемному материалу TЭ-добротность может быть увеличена в гетероэпитаксиальных структурах в 2,5–5 раз [5], а в квантовых проволочках – в 5–10 раз [6]. 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 [2] и в 90 раз – в кремниевых нанопроволочках [7].

Один из перспективных методов создания 1D- и 2D-структур – технология, основанная на применении нанопорошков полупроводниковых материалов. Расчеты структур, изготовленных из нанопорошков термоэлектрических материалов с квантовыми точечными контактами, показывают, что в таких структурах TЭ-добротность может быть выше, чем у объемного материала в 4–6 раз [8, 9]. В теоретической работе [10] предсказывается увеличение ZT в 9–10 раз в материалах из нанопорошков, в которых отдельные частицы соединены друг с другом молекулярными мостиками из электропроводящих органических молекул.

Результаты экспериментов по изготовлению материалов из нанопорошков теллурида висмута приведены в работах [11, 12]. Показано, что увеличение TЭ-добротности материала p-типа проводимости составило при комнатной температуре 20% [12].

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗ НАНОПОРОШКОВ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ TЭ-МАТЕРИАЛОВ

В 2007–2008 годах в НИИВТ им. С.А. Векшинского был выполнен ряд работ по исследованию возможности создания

высокоэффективных TЭ-материалов из нанопорошков. Экспериментальные работы проводились с использованием созданной в институте оригинальной высокопроизводительной установки получения субмикронных и нанопорошков методом механического измельчения материалов. Установка имеет следующие особенности:

- получение порошков с регулируемым размером частиц в диапазоне 40–2000 нм с небольшим разбросом по их диаметру,
- проведение одновременного измельчения нескольких материалов,
- обеспечение высокой однородности пространственного распределения частиц различных материалов в порошке на выходе,
- измельчение материалов в вакууме, в различных инертных и реактивных газах и жидкостях,
- поддержание в процессе измельчения заданного температурного режима.

Характеристики оборудования открывают широкие возможности для разработки различных технологических маршрутов изготовления наноструктурированных TЭ-материалов, 2D- и 1D-структур, и, в частности, благодаря высокой степени активации поверхности частиц и их малым размерам проведение синтеза ряда химических соединений в процессе одновременного измельчения нескольких материалов.

В результате теоретических исследований предложено несколько вариантов пространственной электронной энергетической структуры TЭ-материалов из нанопорошков, в том числе материала, состоящего из наночастиц, соединенных квантовыми точечными контактами [8, 9].

Главная цель экспериментальных исследований заключалась в подтверждении возможности реализации всего технологического процесса изготовления из нанопорошков высокоэффективного термоэлектрического материала. Исход-



ными компонентами служили широко используемые сплавы теллурида висмута. Технологический маршрут включал следующие основные операции:

- выращивание слитков теллурида висмута методом зонной плавки,
- изготовление нанопорошков,
- брикетирование нанопорошков холодным прессованием,
- отжиг брикетов,
- изготовление прутков методом горячей экструзии,
- термический отжиг прутков,
- струнная резка прутков и изготовление ТЭ-кристаллов.

Основной операцией в этом маршруте было получение нанопорошков на установке механического измельчения материала. Размер частиц порошков мог варьироваться в диапазоне 20–2000 нм. На рисунке представлена фотография наночастиц сплавов теллурида висмута, полученная на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения JEOL 2021. Частицы порошка объединены в конгломераты, средний размер частиц составляет 40–60 нм.

Экспериментально были получены ТЭ-материалы *n*- и *p*-типов проводимости, у которых по отношению к исходным материалам величина ТЭ-добротности увеличилась на 26 и 23%, соответственно. Результаты хорошо согласуются с 20%-ным увеличением ТЭ-добротности теллурида висмута *p*-типа проводимости, полученного из нанопорошков размером 30–40 нм методом горячего прессования [12].

Проведенные эксперименты наглядно показали перспективность технологии изготовления высокоэффективных ТЭ-структур из нанопорошков с применением оборудования механического измельчения различных материалов.

Следует отметить, что в настоящее время основное направление создания высокоэффективных термоэлектрических преобразователей энергии связано с разработкой наноструктурированных ТЭ-материалов, получением 2D- и 1D-структур, реализуемых в виде гетероэпитаксиальных структур и квантовых провололок. Возможно увеличение ТЭ-добротности материалов в 2,5–6 раз для таких структур и в 4–90 раз – для квантовых провололок. Практическое применение гетероэпитаксиальных структур сдерживается двумя причинами: невозможностью получения структур толщиной больше нескольких микронов и высокой их стоимостью. Работы по созданию устройств из нанопровололок находятся на самых ранних стадиях поисковых исследований. Одним из наиболее перспективных является создание 2D- и 1D-

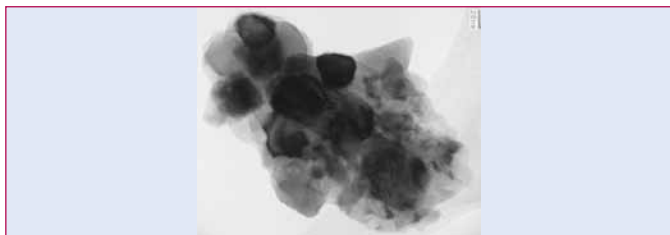
структур, основанное на получении и последующей обработке нанопорошков полупроводниковых материалов.

Разрабатываемое в НИИВТ оборудование получения нанопорошков методом механического измельчения позволяет легко реализовать различные варианты ТЭ-структур с заданной пространственной электронной энергетической структурой и высокими значениями ТЭ-добротности, включая 2D- и 1D-структуры. Высокая производительность оборудования обеспечивает низкую стоимость наноструктурированных ТЭ-материалов.

Увеличение добротности ТЭ-материалов в 3–5 раз открывает новые перспективы для ТЭ преобразователей энергии. В частности, открывается совершенно новая ниша применения ТПЭ для экологически чистого производства электроэнергии из бросового тепла от двигателей внутреннего сгорания, тепловых электростанций, металлургических заводов и химических производств в неиспользуемом в настоящее время диапазоне температур (150–750°C). В перспективе также просматривается возможность замены существующего холодильного оборудования, бытовых, промышленных и транспортных кондиционеров компрессорного типа на более дешевые, надежные и экологически чистые ТЭ охлаждающие системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. 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.
3. Shakouri A., Bowers J.E. Design and characterization of thin film microcoolers. – Appl. Phys. Lett., 1997, 71, pp. 1234–1236.
4. Broido D.A., Reinecke T.L. Thermoelectric figure of merit of quantum wire superlattices. – Appl. Phys. Lett., 1995, 67 (1), pp. 100–102.
5. 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.
6. Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Thermoelectric figure of merit of a one dimensional Conductor. – Phys. Rev. B, 1993, 47 (24): 16631–16634.
7. Boukai Akram I., Bunimovich Yuri, Tahir-Kheli Jamil et al. Silicon nanowires as efficient thermoelectric materials. – Nature 451, 168–171 (10 January 2008).
8. Holopkin A.I., Abrutin V.N., Nesterov S.B., Romanko V.A. Theoretical estimation of characteristics of thermoelectric materials made of nanopowders. – Proceeding of The 5-th European Conference on Thermoelectrics (ECT 2007), Odessa, Ukraine, September 10-12, 2007, pp. 229–233.
9. Holopkin A.I., Abrutin V.N., Nesterov S.B., Romanko V.A. Model of thermoelectric material composed of nanoparticles with quantum-point contacts. – Proceedings of 6th European Conference on Thermoelectrics, July 2-4, 2008, Paris France, pp. P1-05-1.
10. Miller Karl-Heinz. Thermoelectric properties of an array of molecular junctions. – Proceedings of 6th European Conference on Thermoelectrics, July 2-4, 2008, Paris France, pp. O-07-1 – O-07-1.
11. Bulat L.P. et al. On the effective kinetic coefficients of thermoelectric nanocomposites – Proceedings of 6th European Conference on Thermoelectrics, July 2-4, 2008, Paris France, pp. I-03-1 – I-03-6.
12. Poudel B. et al. High-thermoelectric performance of nanostructured bismuth antimony telluride bulk alloys. – Science, 2 May 2008, v. 320, pp. 634–638.



Наночастицы сплавов теллурида висмута. У частиц средней яркости видна интерференционная структура с периодом 0,6–0,8 нм