

Наноструктурированные термоэлектрические материалы

А.В. Шевельков

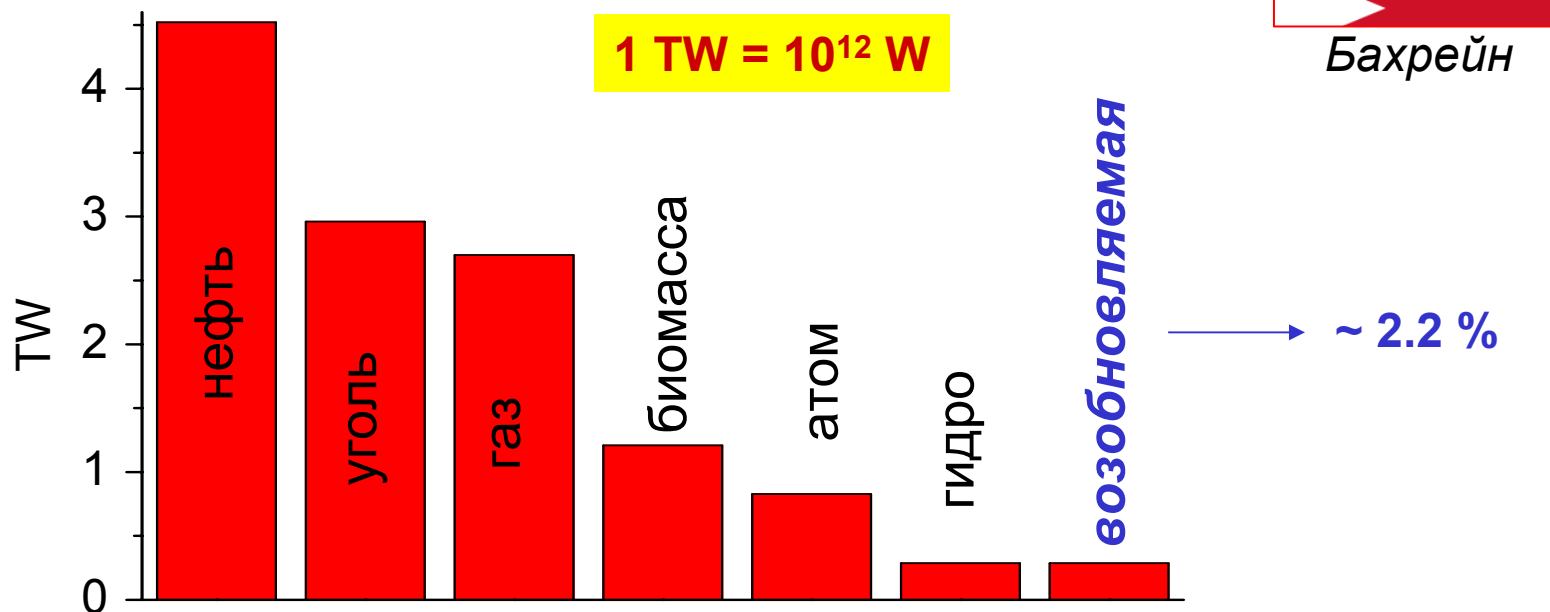
*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
Лаборатория направленного неорганического синтеза*

2010

Термоэлектрические материалы – зачем?

“Каменный век закончился не потому, что закончились камни, нефтяная эра не должна закончиться потому, что закончилась нефть.”

Дон Хубертс, CEO, Shell Hydrogen



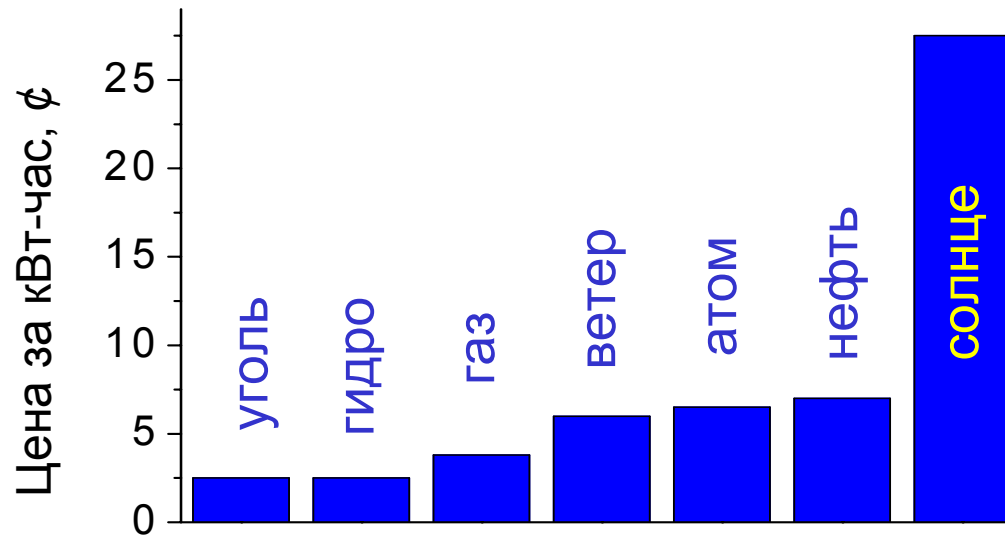
Глобальное потребление энергии:

2000 год 13 TW

2050 год 30 TW

Термоэлектрические материалы – зачем?

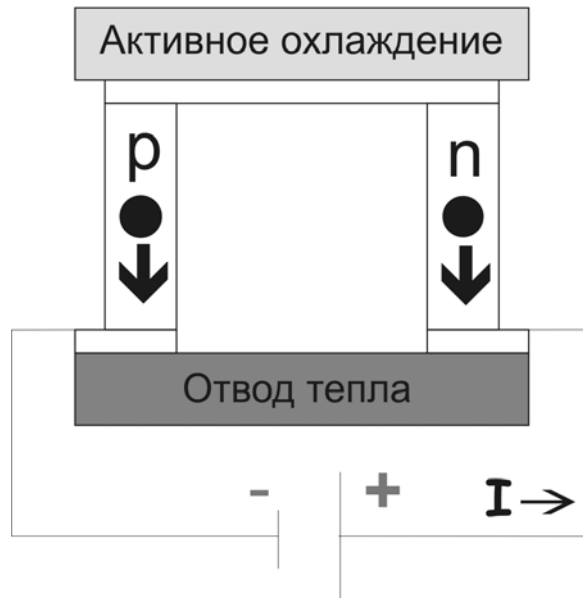
Какова цена вопроса?



В 2005 году ~ 80% энергии получено от сгорания ископаемого топлива

Задача – разработка новых «материалов для энергии»:
Производство, превращение и хранение энергии

Термоэлектрические материалы – принципы



Добротность:

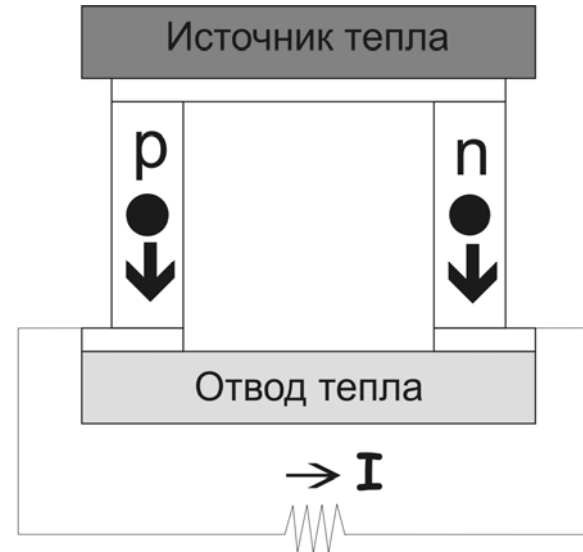
$$ZT = T\sigma S^2/\kappa$$

T – абсолютная температура,

σ – электропроводность

S – коэффициент Зеебека,

κ – теплопроводность,



Современные материалы:

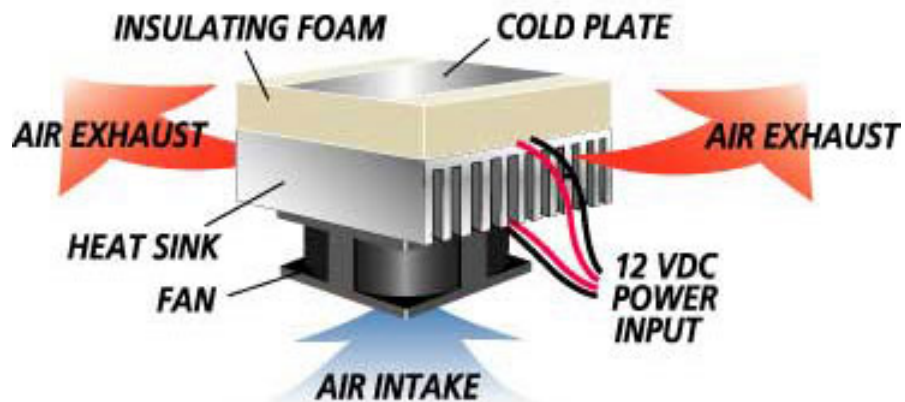
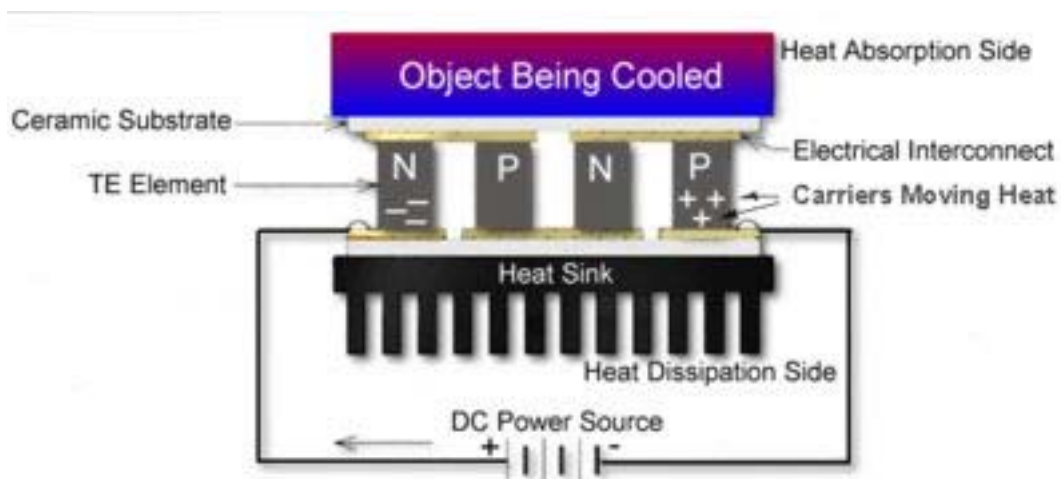
На основе Bi_2Te_3 с добавлением
Ge, Sb, Pb, I, ...

$$ZT \approx 0.9 \text{ при } 300 \text{ K}$$

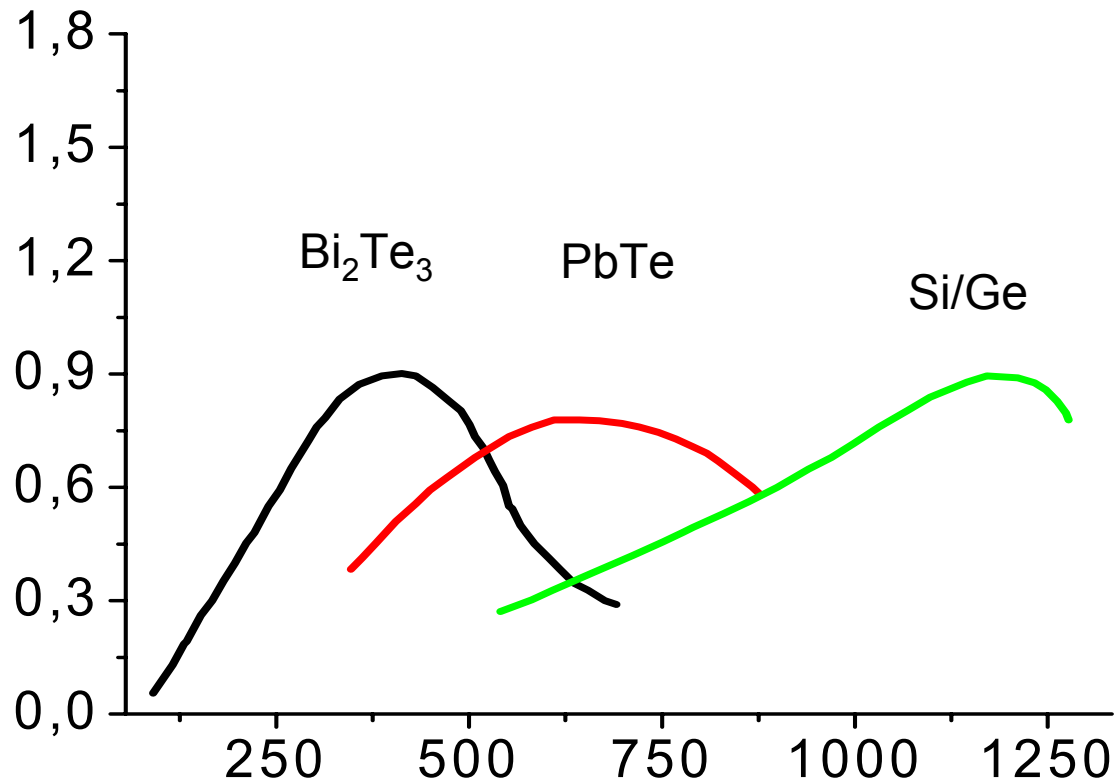
Легированные сплавы Si/Ge

$$ZT \approx 0.7 \text{ при } 1000 \text{ K}$$

Ассемблирование



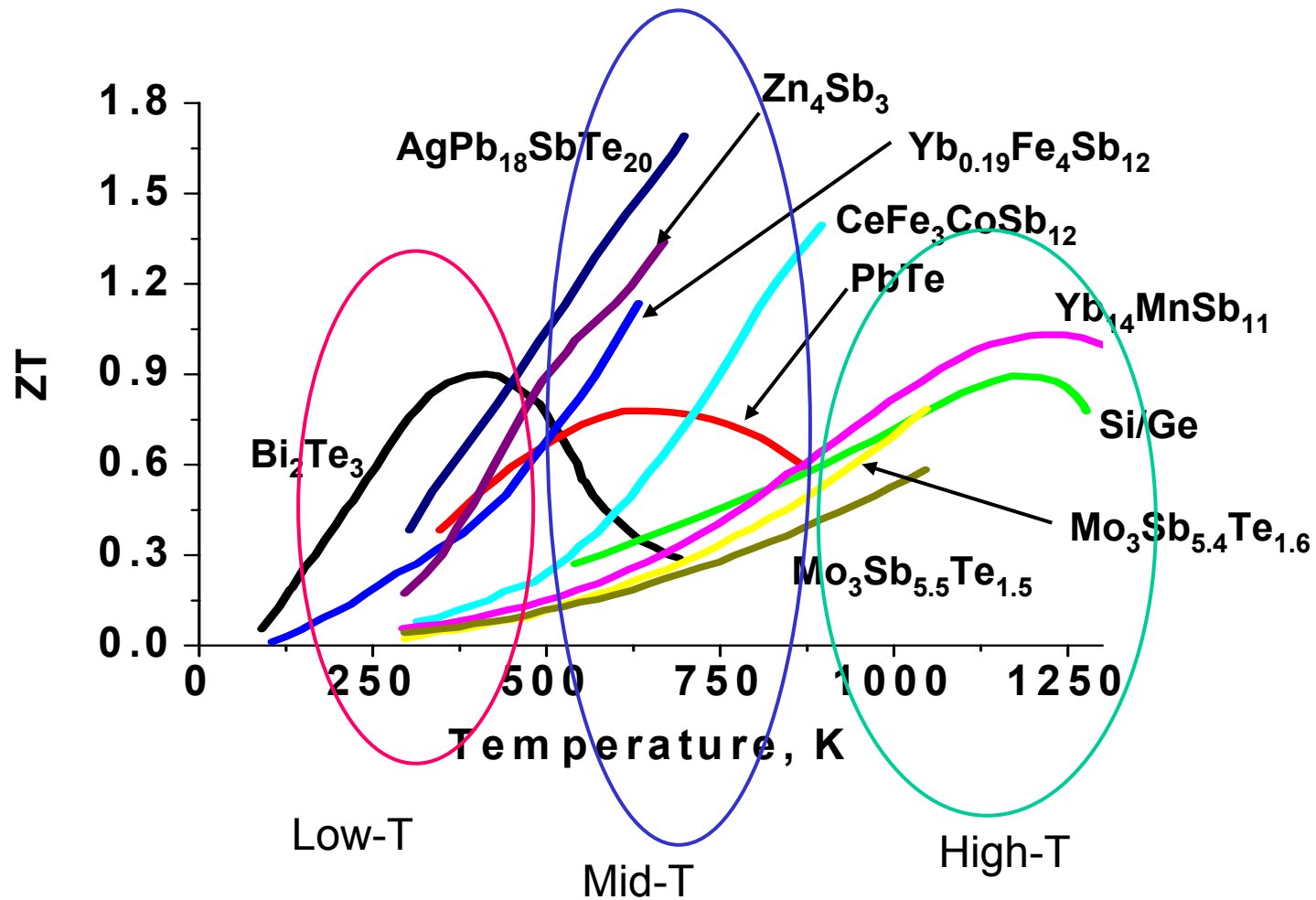
Коммерческие материалы



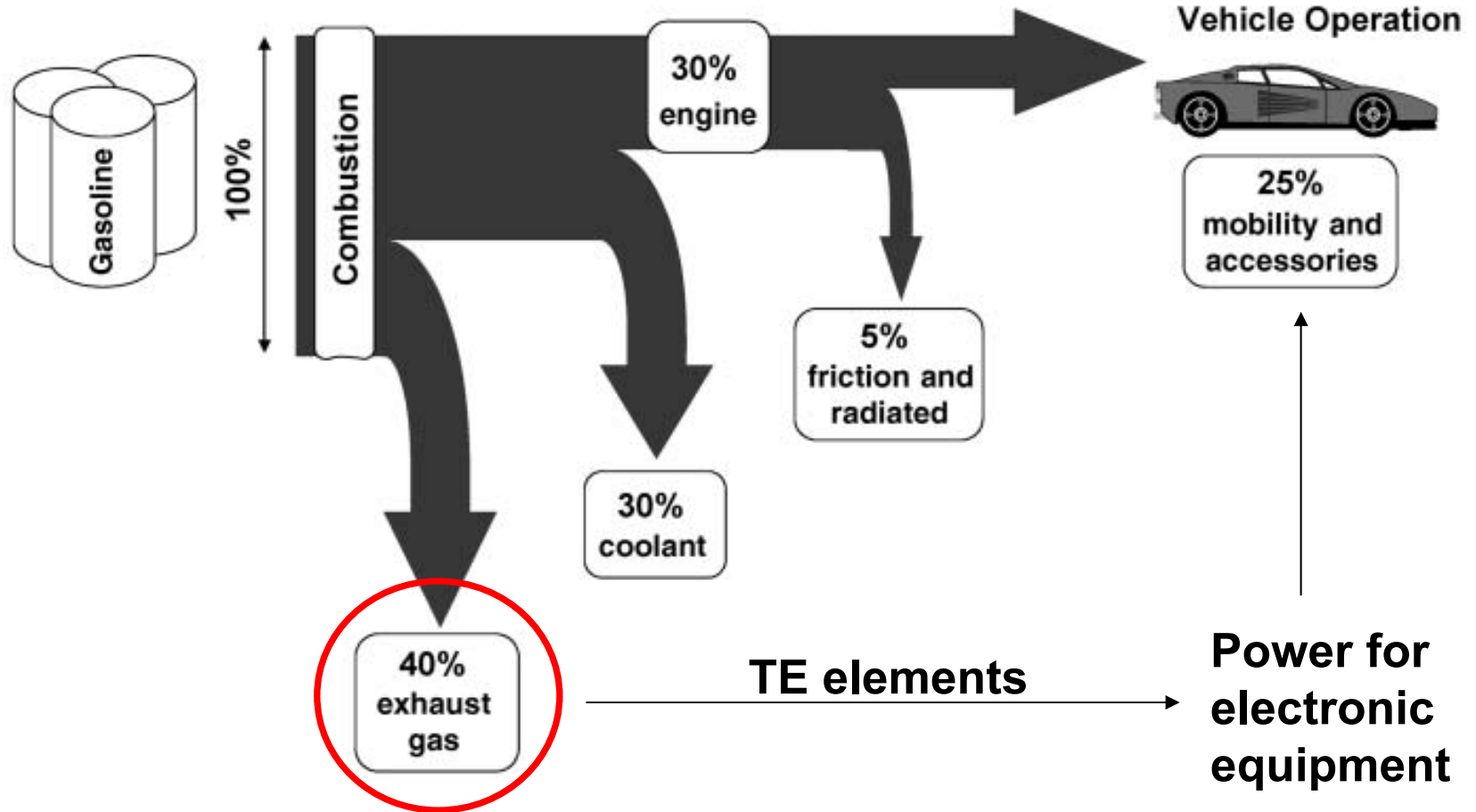
Современные сферы применения:

1. Охладители для ИК-детекторов, ПК-процессоров, переносных холодильников
2. Генераторы для маломощных источников тока

Перспективные материалы



Генерация мощности



Требования:

1. $ZT \approx 1$ при $T = 150-250^\circ\text{C}$
2. Длительная стабильность, сравнимая с временем жизни автомобиля

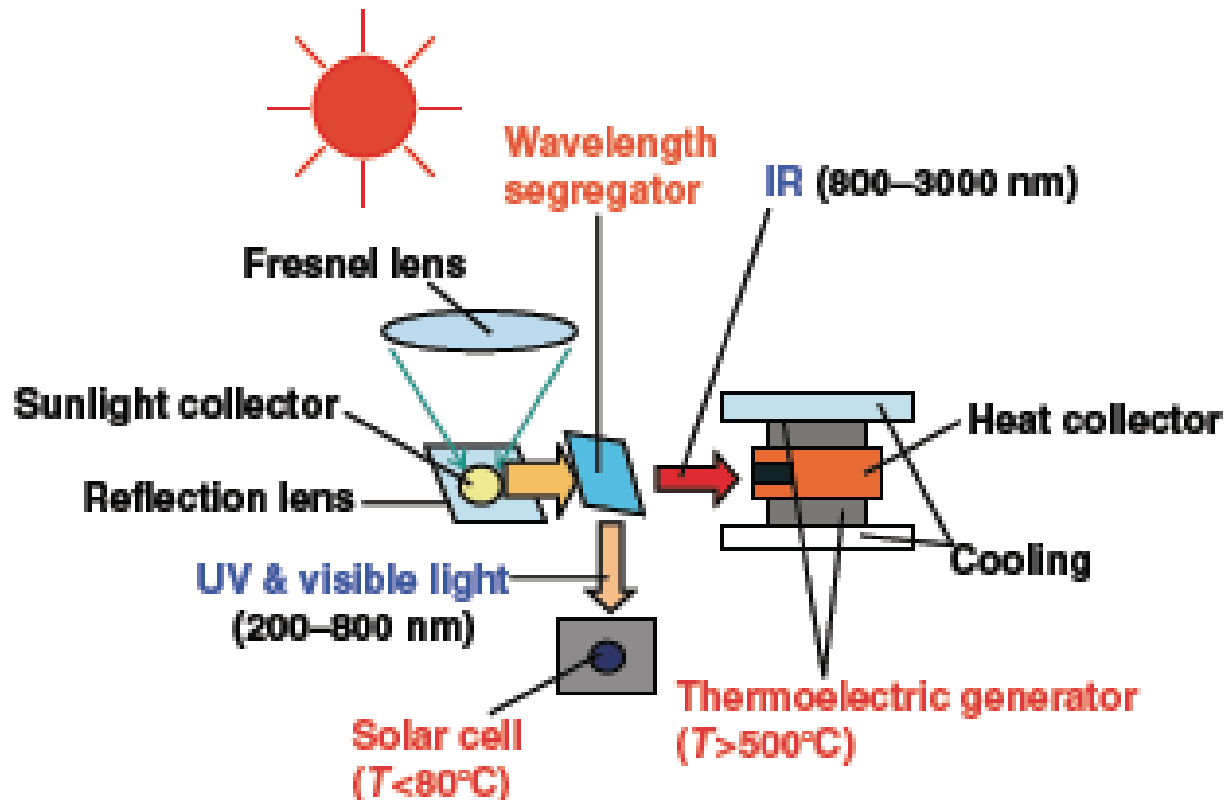
Генерация мощности



Термоэлектрический радиатор

Термоэлектрический генератор

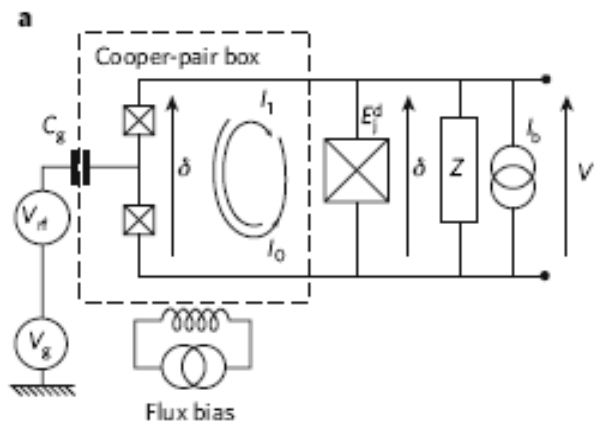
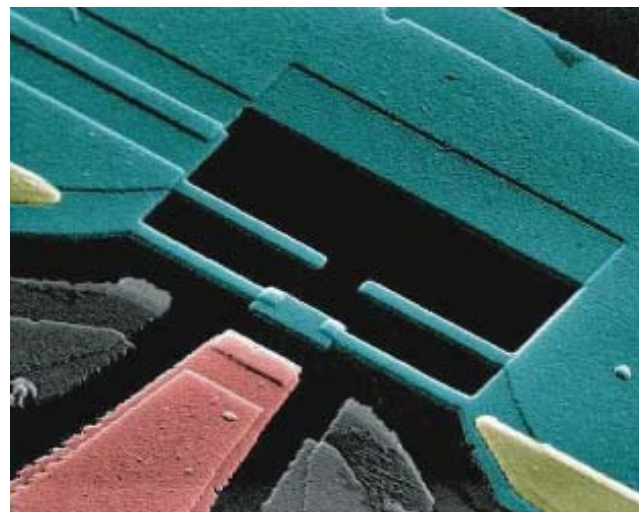
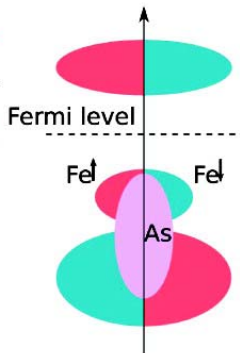
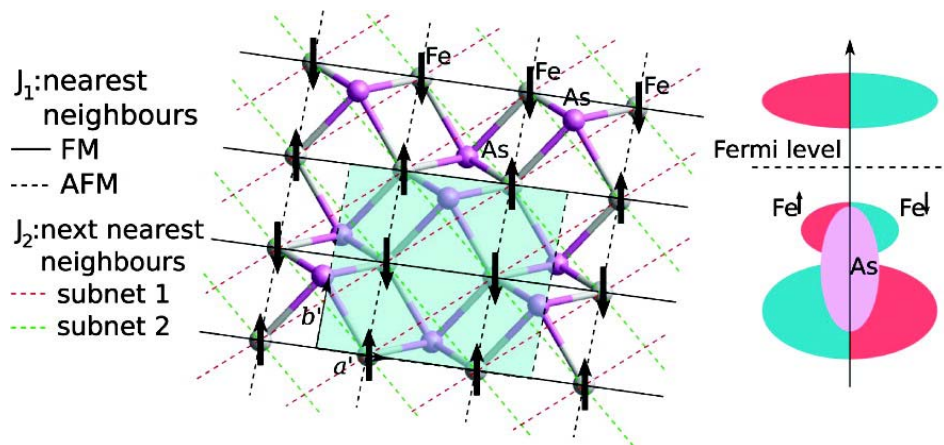
Прямое преобразование солнечного тепла



Требования:

1. $ZT \approx 1$ при $T > 500^\circ\text{C}$
2. Химическая и термическая устойчивость при $T > 500^\circ\text{C}$
3. Экологическая безопасность
4. Лёгкость изготовления, низкая стоимость

Сверхпроводниковая электроника



Solid-state cooling down below T_c of a SC material

Требования (ориентировочные):

1. $ZT \approx 0.7$ при $T < -150^\circ\text{C}$
2. Низкая теплопроводность $\sim 0.5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$
3. Малые значения KTR

Проблемы: теплопроводность

Материал	Теплопроводность, Вт/м К
P (белый)	0.24
I ₂	0.45
Eu ₈ Ga ₁₆ Ge ₃₀	0.8
SiO ₂ (стекло)	1.38
Bi ₂ Te ₃	1.45
B	2.76
Mn	7.82
SiO ₂ (кристалл)	10.4
P (черный)	12.1
Al ₂ O ₃	36.0
Ge	59.9
MgO	60
Cu	398
C (алмаз)	2310

Диапазон значений
для ТМ

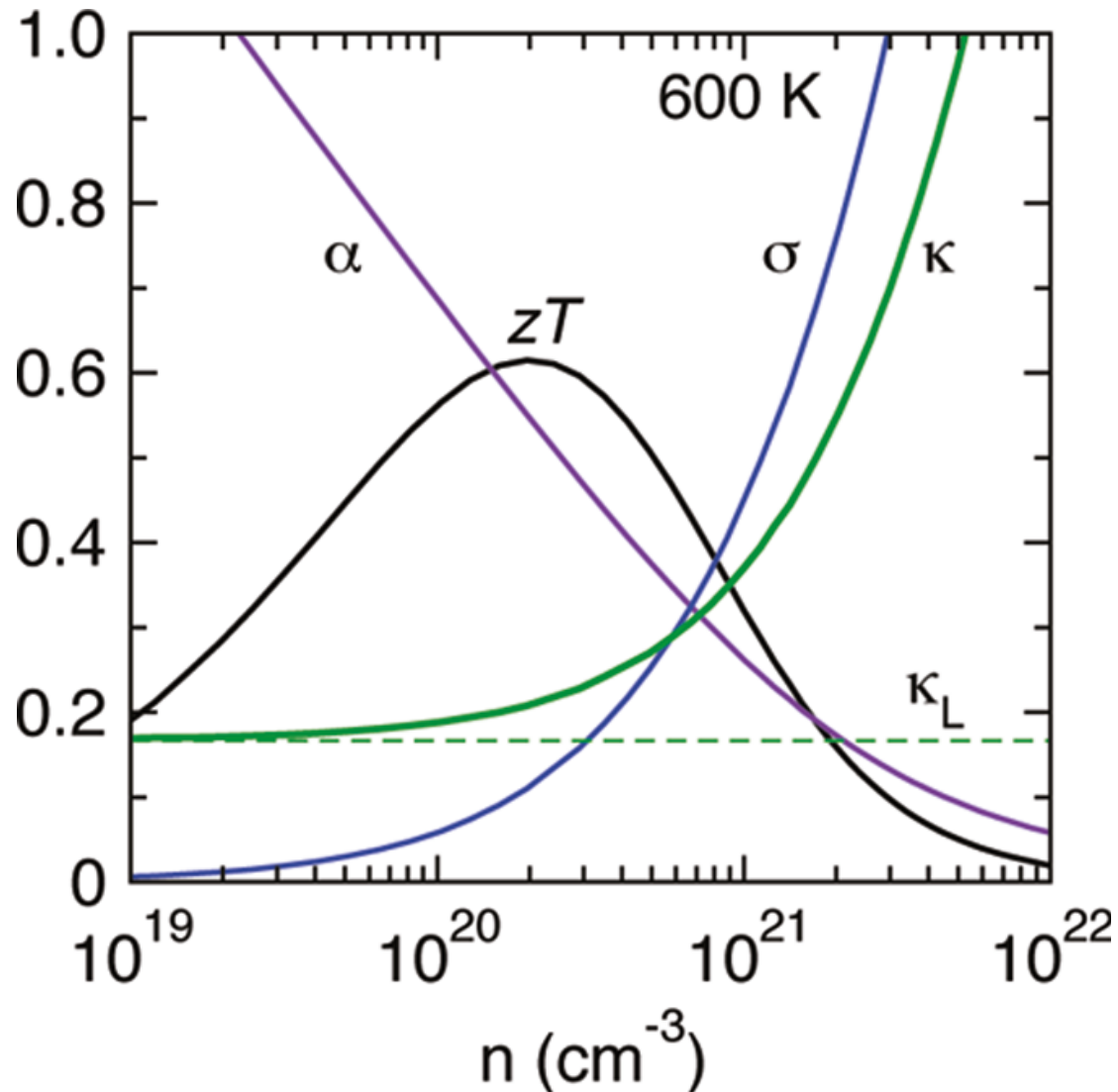
Обычно:

1. Металл хороший
проводник тепла
и носителей заряда

2. Диэлектрик плохой
проводник носителей
заряда

$$\kappa = \kappa_l + \kappa_e$$

Проблемы: носители заряда



Зачем нужно «нано»?

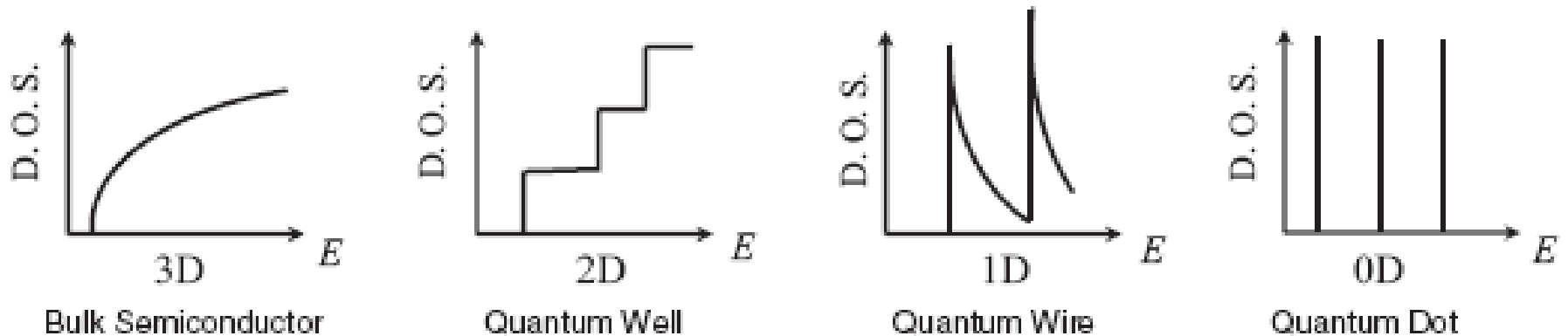
Для повышения термоэлектрической добротности!

1. Наночастицы и наноструктуры
не демонстрируют ожидаемых свойств
2. Сверхрешетки
невозможно надежно измерить добротность
3. Наноккомпозиты
перспективны!
4. Наноструктурированные вещества
работают!

Наночастицы и наноструктуры

Принципы действия:

1. Увеличение плотности состояния вблизи $E_F \Rightarrow$ увеличение S при снижении σ



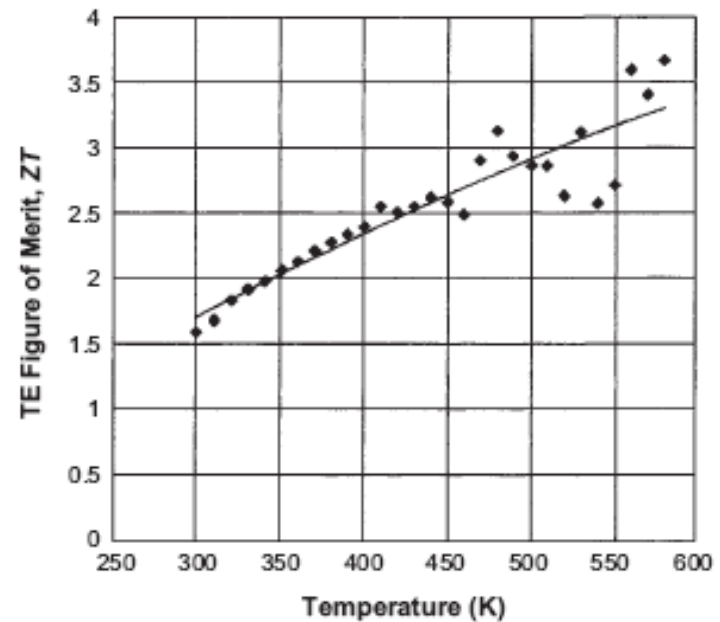
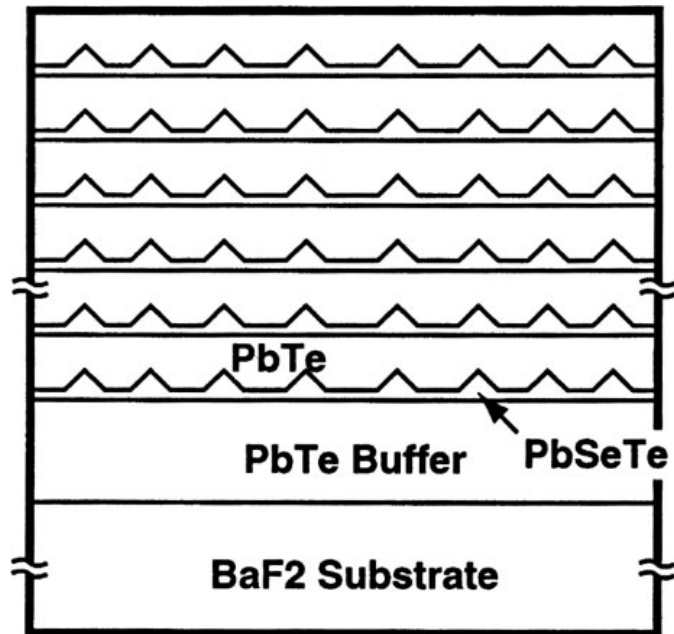
2. Увеличение числа границ раздела и уменьшение размера частиц $\Rightarrow$ снижение κ при неизменных S и σ

Проблема:

не удастся существенно повысить ZT

Сверхрешетки

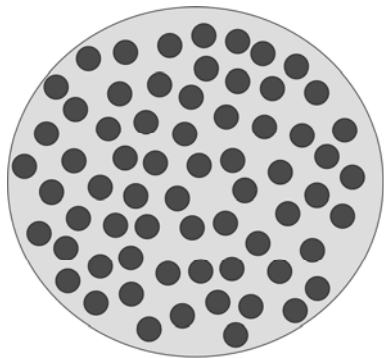
Наилучшие значения ZT среди всех известных материалов...



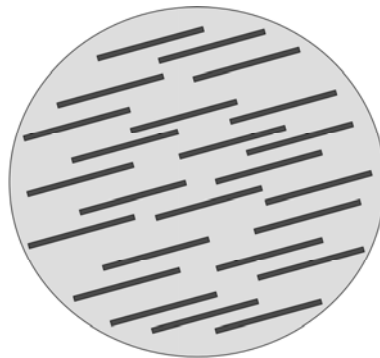
... но: результаты не воспроизводятся

Наноккомпозиты классические

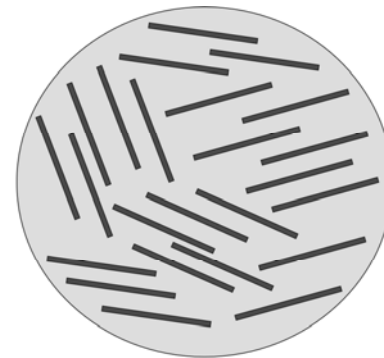
Стандартные наноккомпозиты: наночастицы в матрице



А)



Б)

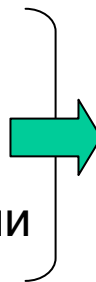


В)

А. Сферические частицы

Б. Ориентированные наностержни

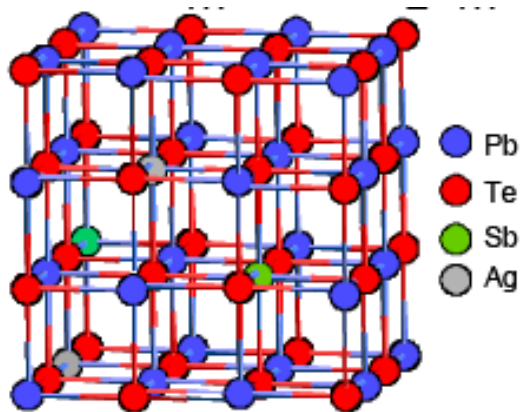
В. Произвольно расположенные наностержни



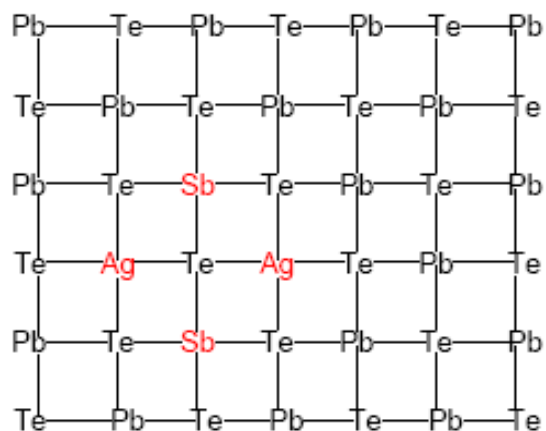
Снижение теплопроводности
за счет увеличения числа
границ раздела

Увеличение ZT известных материалов на 5-15%

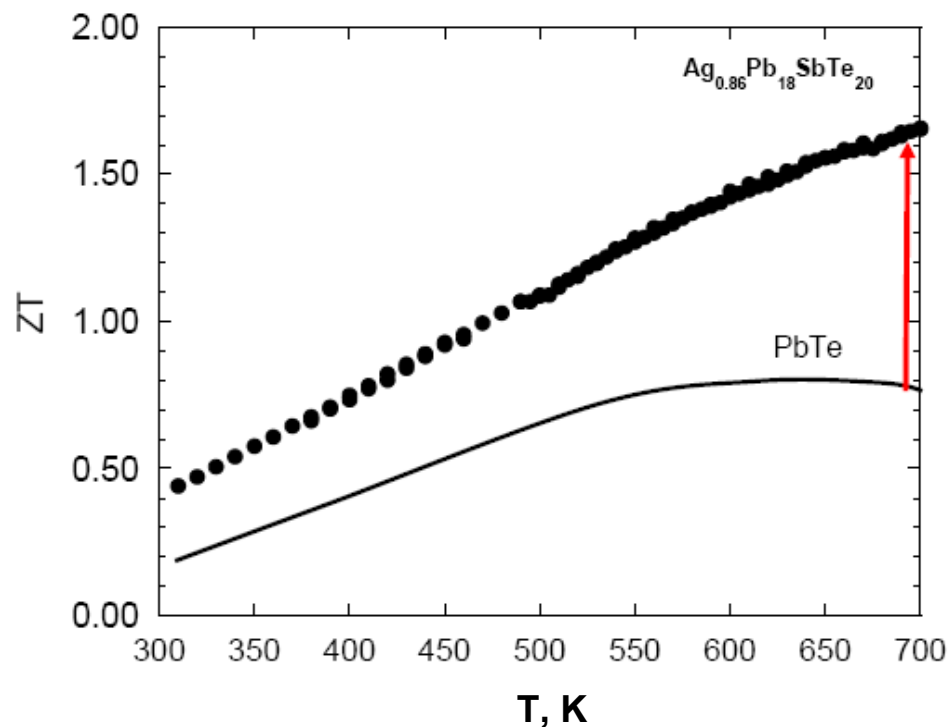
Наноккомпозиты нового типа



Ассоциация Ag^+ и Sb^{3+} -
движущая сила образования
наноструктуры

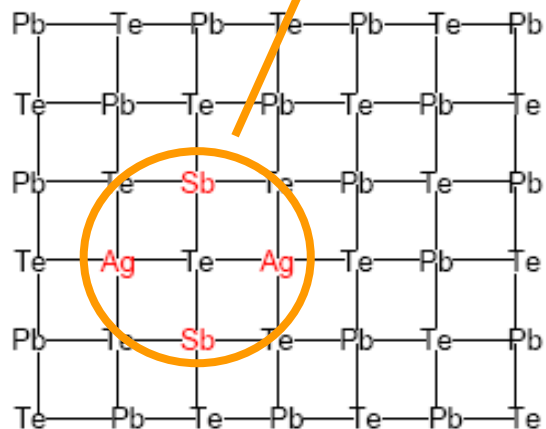
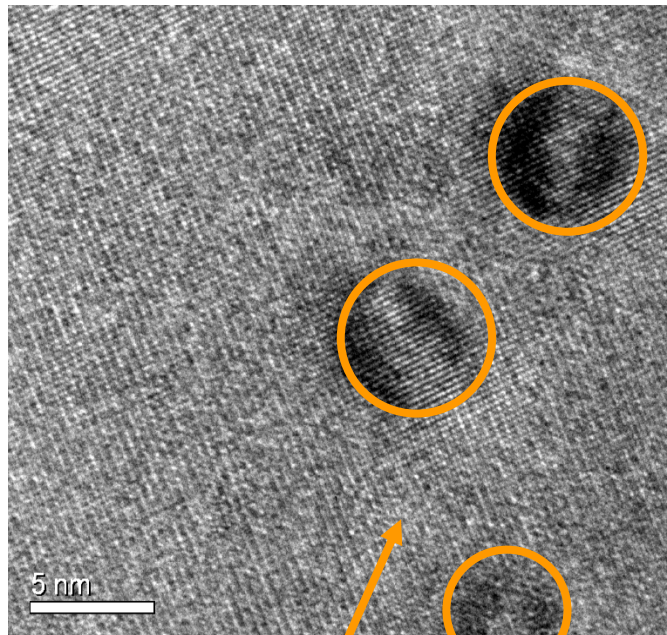


Композитные соединения системы LAST-m:
 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$



M. Kanatzidis, Northwestern University

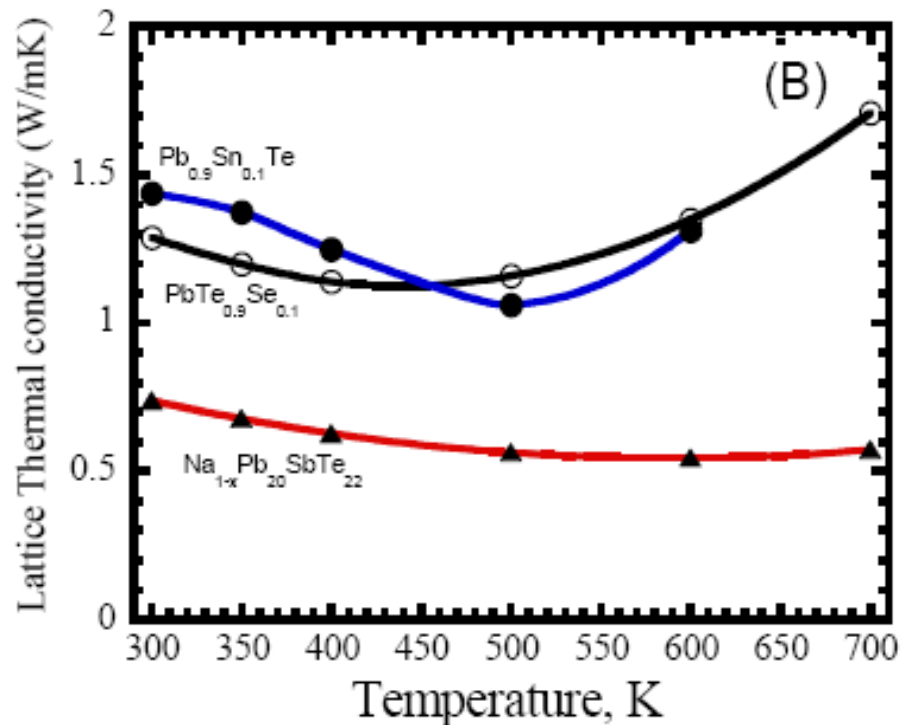
Нанокomпозиты нового типа



LAST-m: $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$

LASTT-m: $\text{Ag}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_m\text{SbTe}_{m+2}$

SALT-m: $\text{Na}_{1-x}\text{Pb}_m\text{SbTe}_{2+m}$



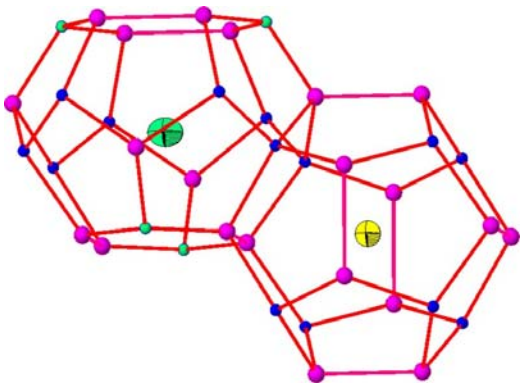
Наноструктурирование – концепция ФСЭК

Фононное стекло – электронный кристалл (ФСЭК):

Вещества, которые могут проводить

электричество хорошо, как кристаллический проводник,

а тепло – плохо, как стекло ввиду пространственного разделения подструктур

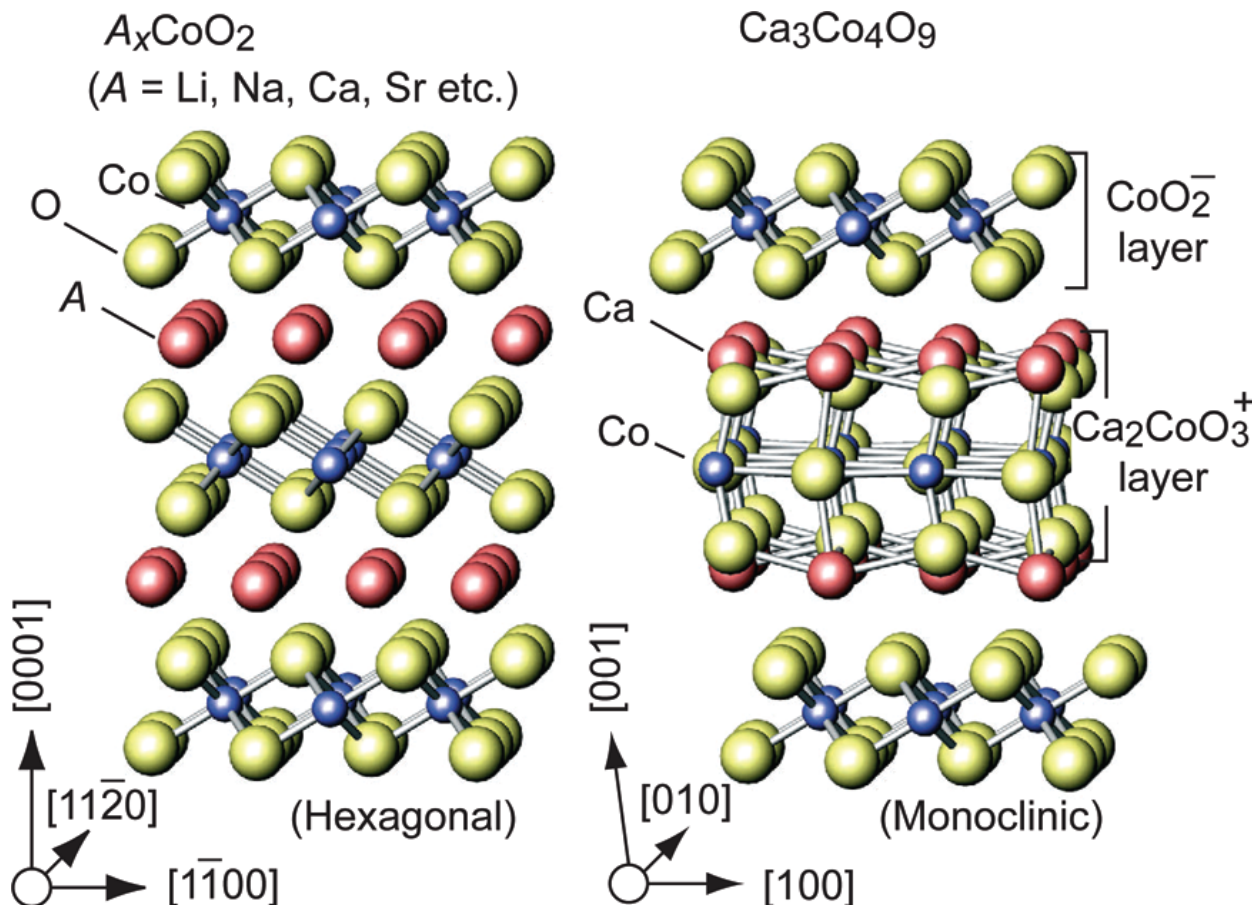


Независимая оптимизация
транспорта носителей заряда и
теплопроводности

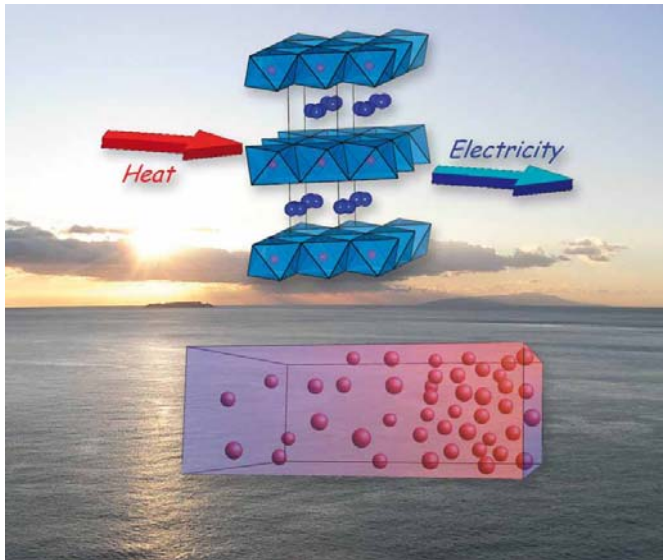
Новый термин:
«фононная инженерия»

Несоразмерные сложные оксиды Co

Наноблочные структуры



Несоразмерные сложные оксиды Co



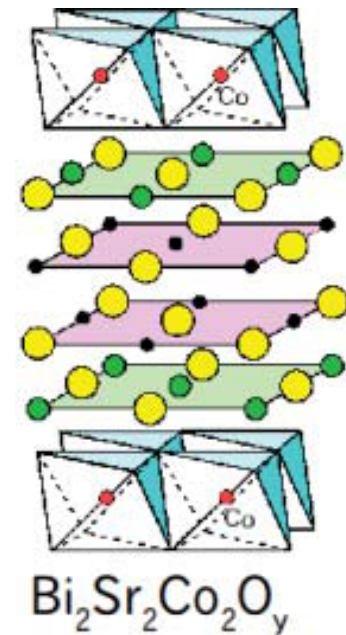
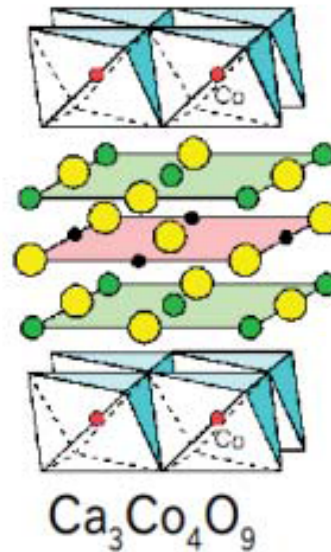
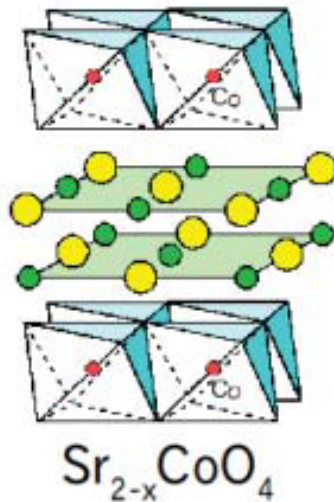
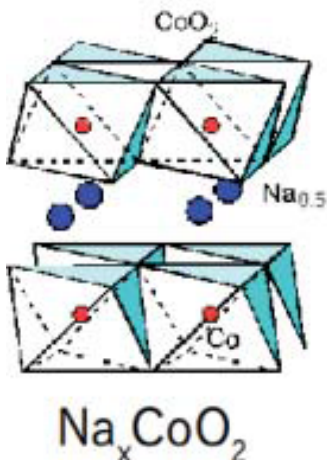
Богатые структурные возможности



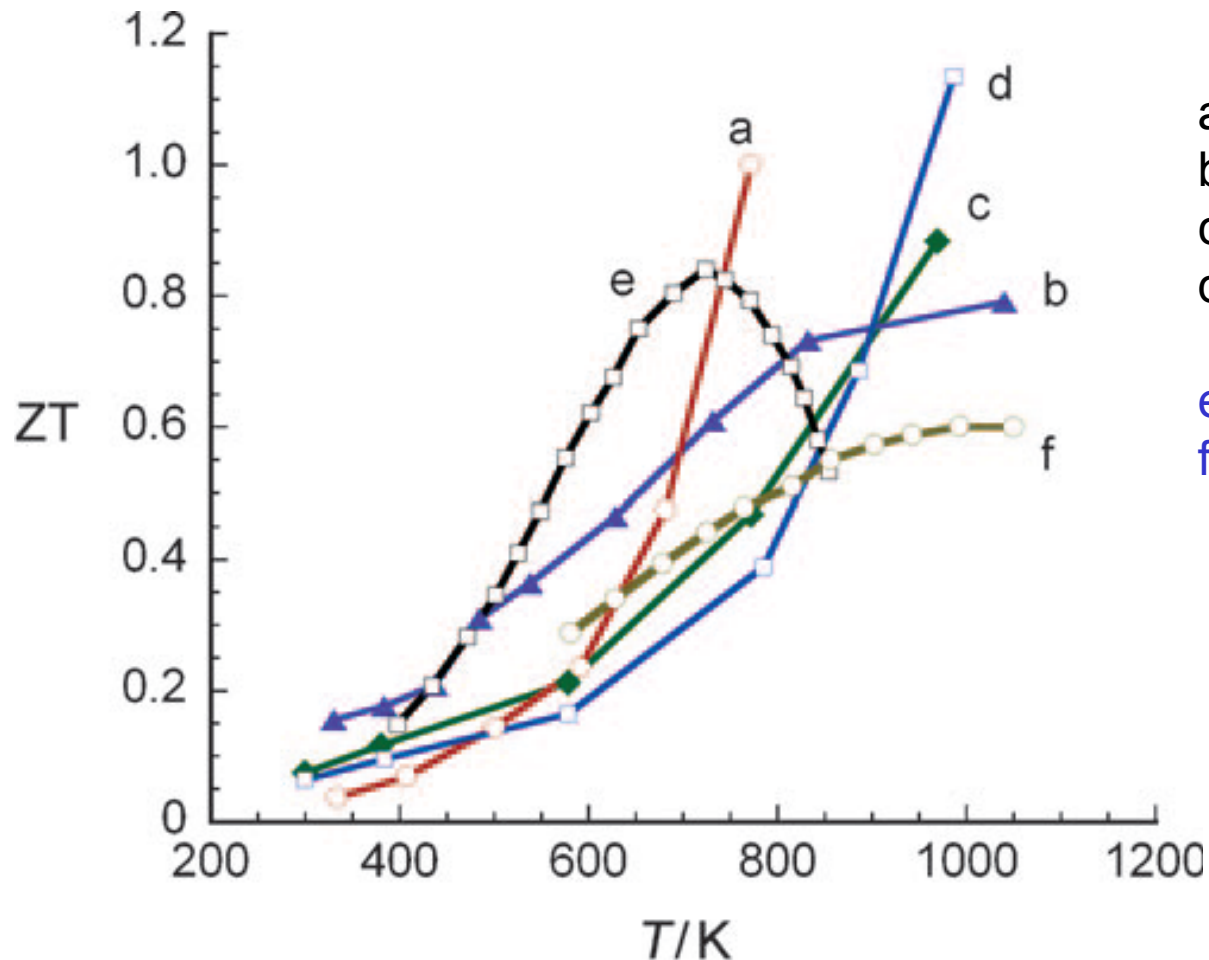
Легкость воздействия на свойства



Лучшие значения $ZT \approx 1.1$ (950 K)



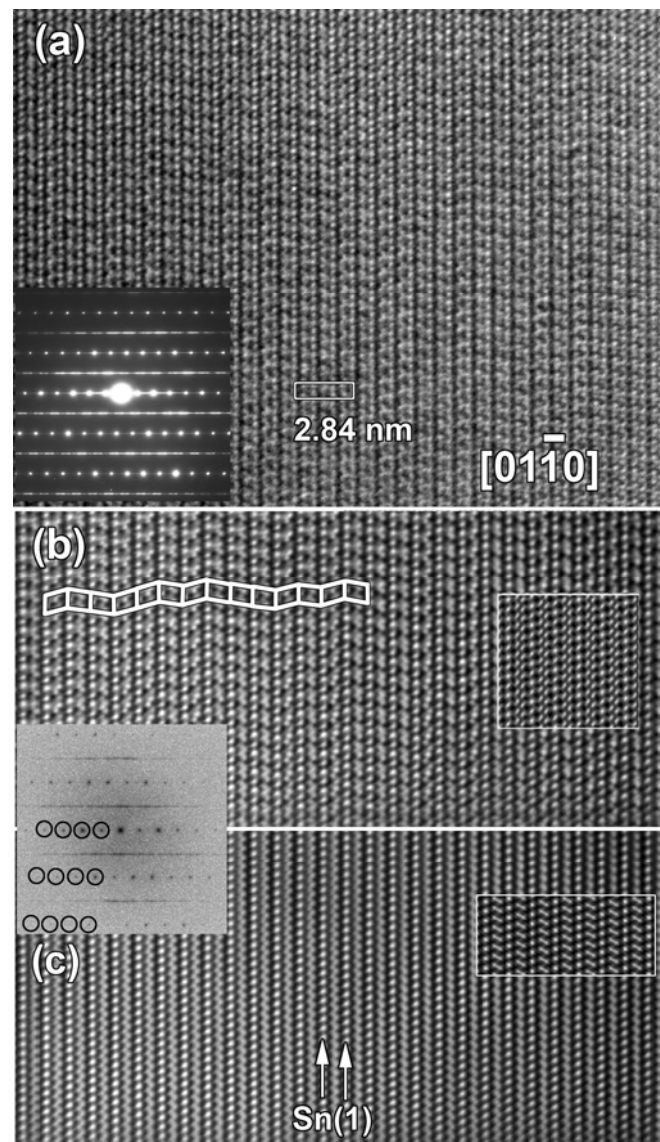
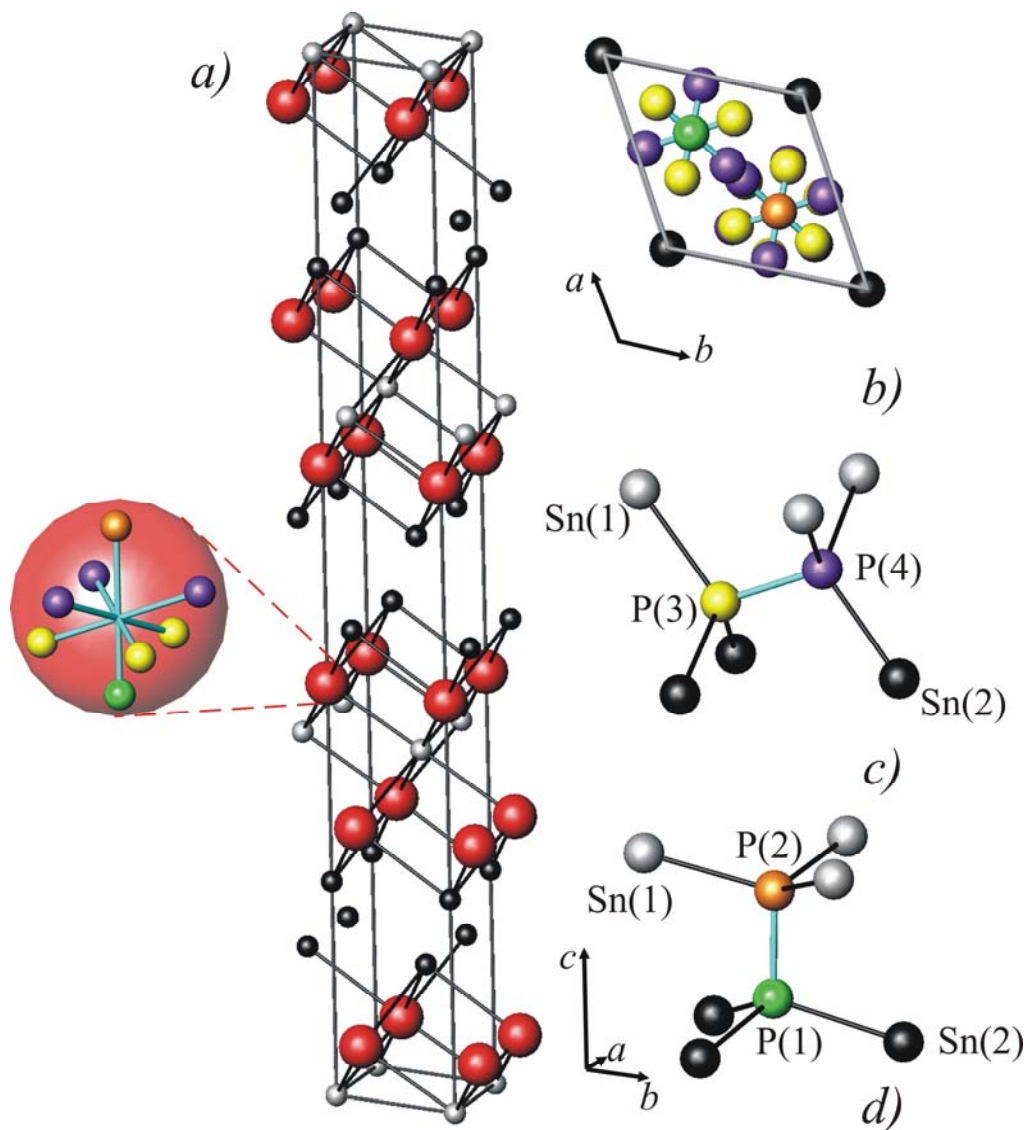
Несоразмерные сложные оксиды Co



a, Na_xCoO_2 ($x \approx 0.6$), crystal
b, Na_xCoO_2 , ceramic
c, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, crystal
d, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$, crystal

e, PbTe
f, Si/Ge

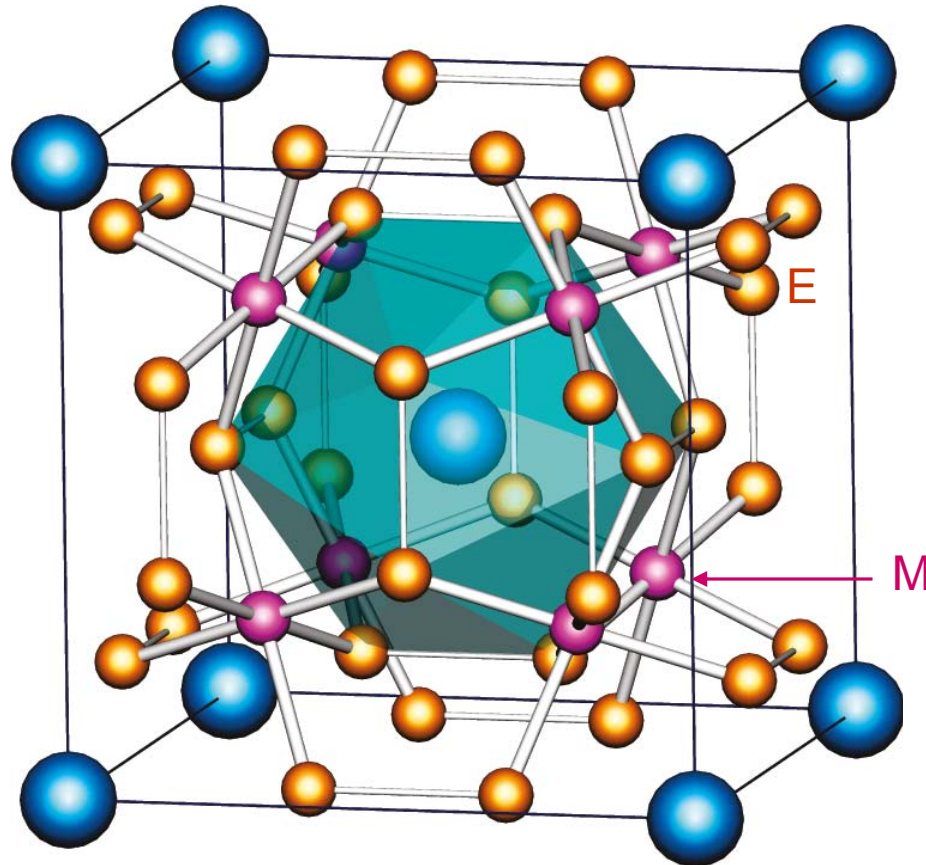
Другие наноблочные структуры: Sn_3P_4



Наполненные скуттерудиты



A



Название по минералу
«скуттерудит» $CoAs_3$



Химический состав:

A = Na, K, Ca, Sr, Ba, Ln, In, Sn

M = Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt

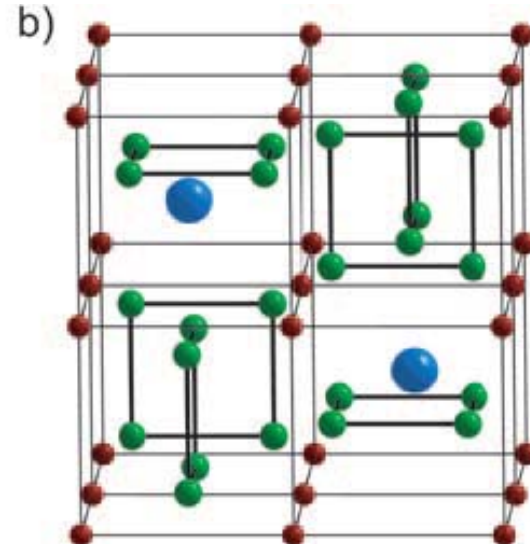
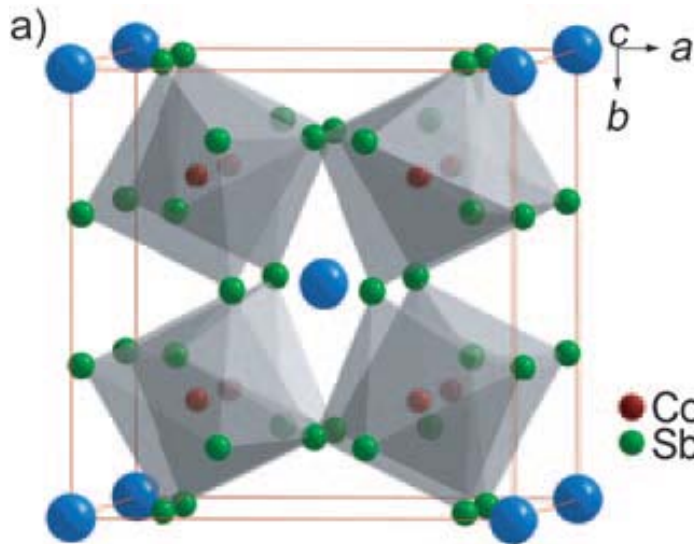
E = Ge, P, As, Sb, S, Se, Te

Основное свойство для ТМ:

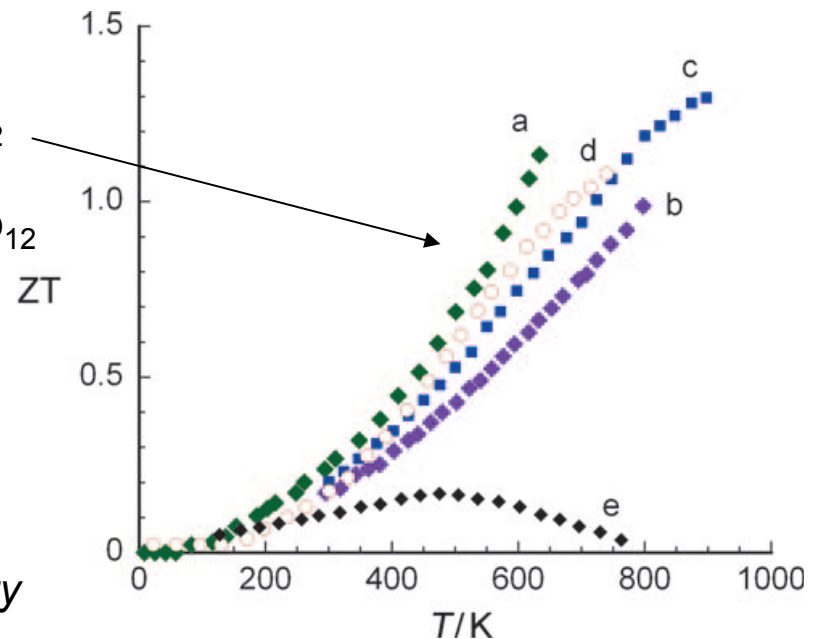
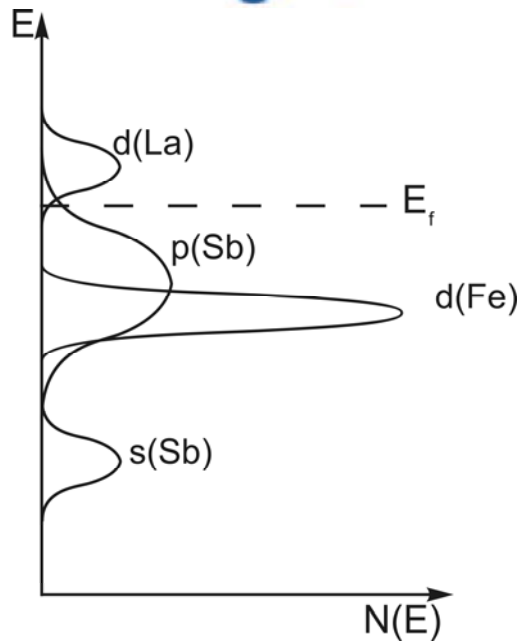
Колебания гостевого атома в наноклетках, вызывающее рассеивание фононов, несущих тепло

Пр.гр. $Im-3$, $a \sim 9 \text{ \AA}$

Наполненные скуттерудиты

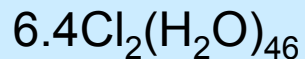
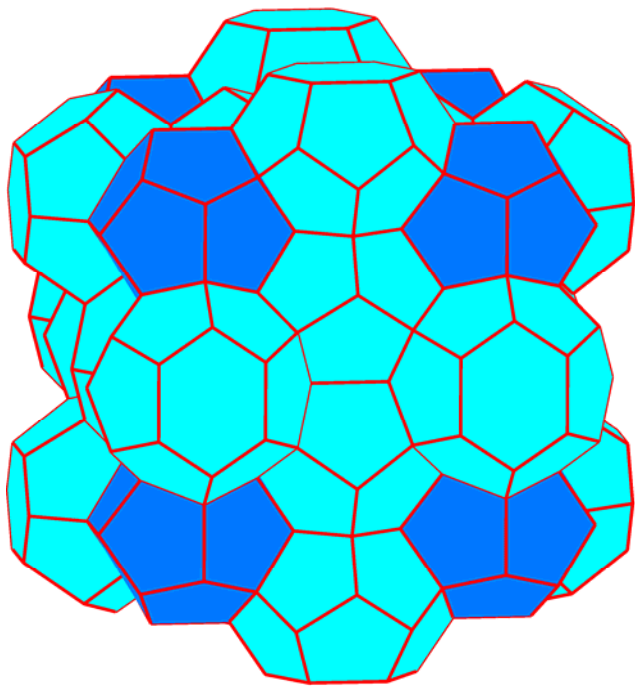


- a, $\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$
- b, $\text{Ca}_{0.18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$
- c, $\text{Ba}_{0.30}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$
- d, $\text{Ce}_{0.9}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$
- e, CoAs_3



M. Kanatzidis,
Northwestern University

Наноструктурированные клатраты



Пр.гр. $Pm\bar{3}n$ (# 223), $a \approx 10 \text{ \AA}$

Каркас «хозяина»: $24k$, $16i$, $6c$

Атомы гостя: $6d$, $2a$

К.Ч. = 4 для всех атомов каркаса

К.Ч. = 20 для $2a$, К.Ч. = 24 для $6d$

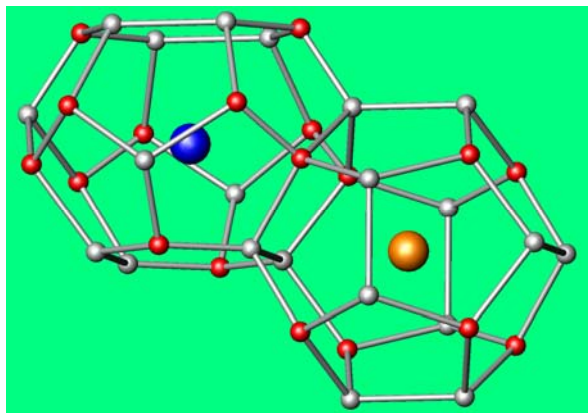
Общая формула: G_8E_{46}

Заряд:

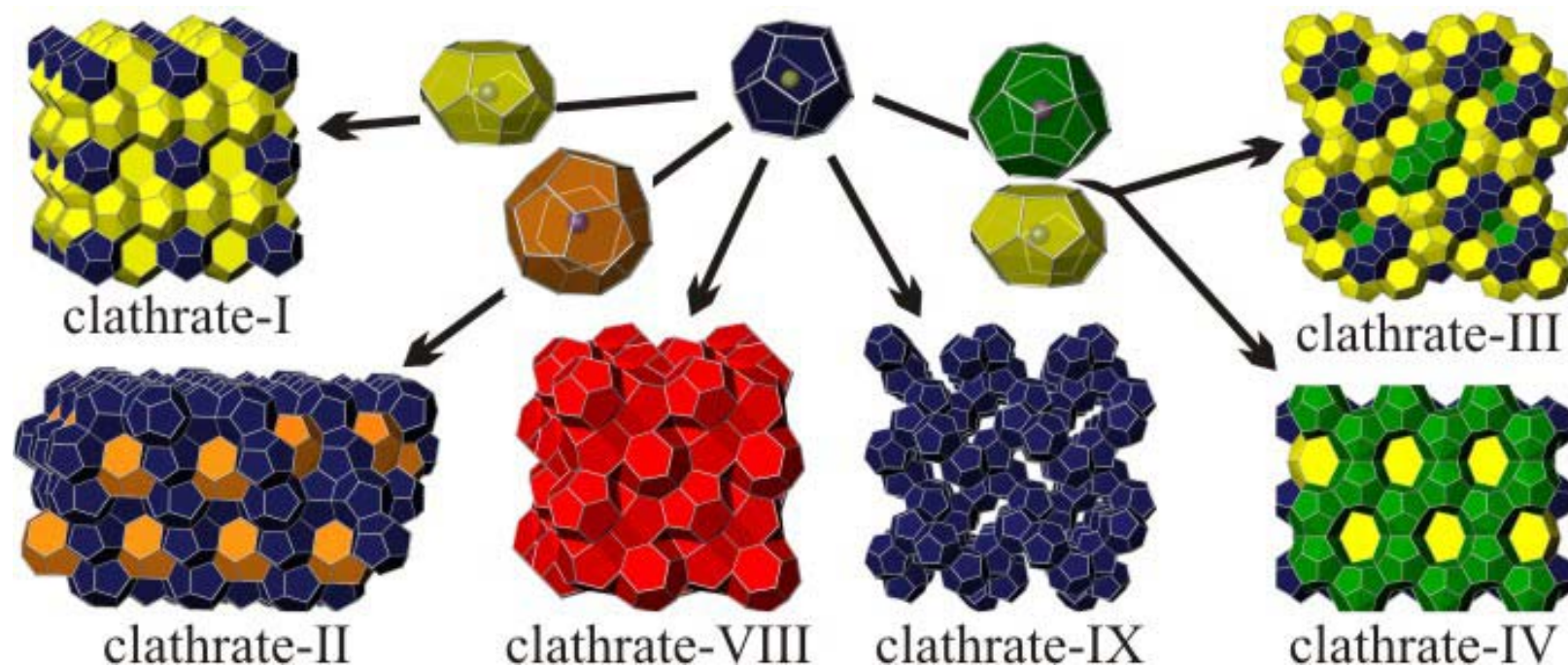
Анионные и катионные клатраты

Наноструктура:

Колебания атомов гостя в наноразмерных клетках каркаса



Структурные типы



Типы I – IV имеют аналогов среди клатратов-гидратов
Типы VIII, IX известны только с элементами 14 группы

Химические элементы в клатратах

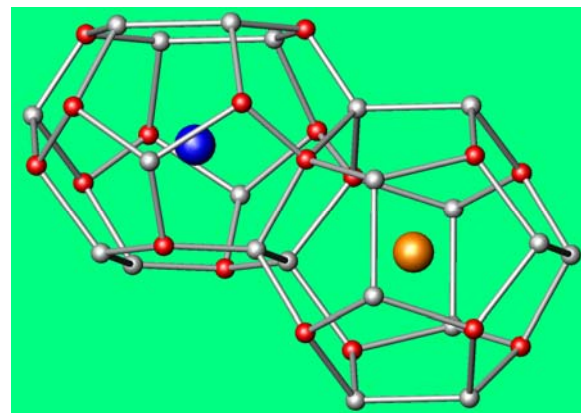
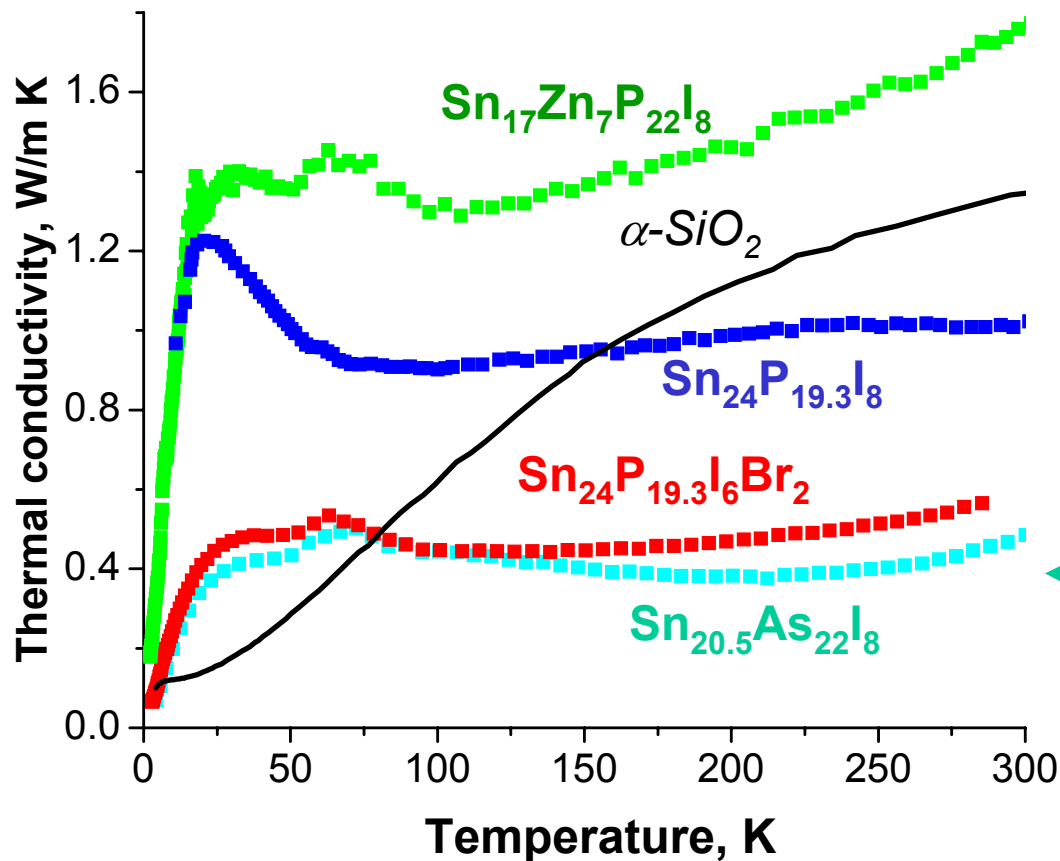
1																	18	
H																	He	
2													13	14	15	16	17	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			

В составе клатратного каркаса

Гостевые атомы

Не участвуют в образовании клатратов

Sn-клатраты: низкая теплопроводность



$\kappa(300) = 0.46 \text{ W/m K}$

$\kappa(220) = 0.38 \text{ W/m K}$

Клатрат – фононное стекло !

Самая низкая для клатратов

В общем: среди самых низких значений для узкозонных п/п

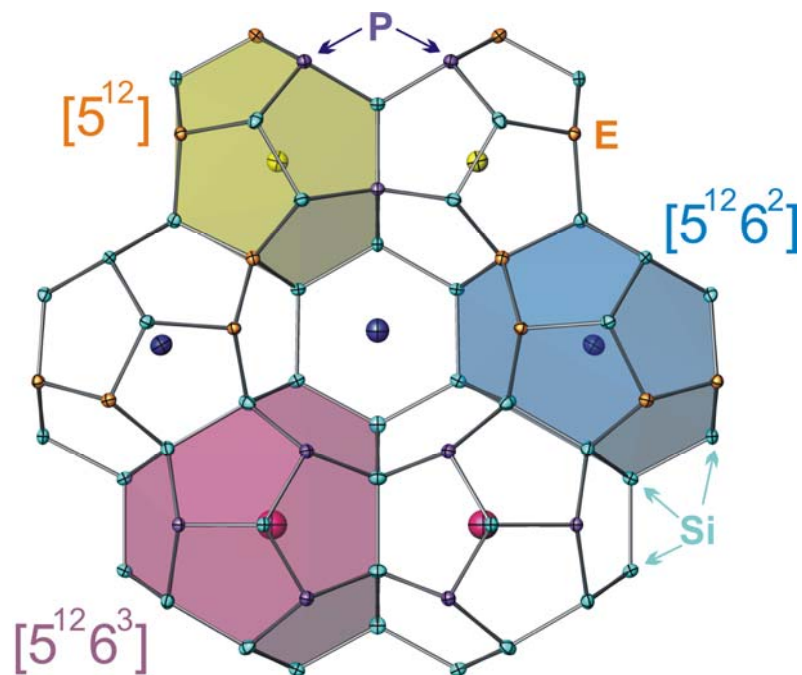
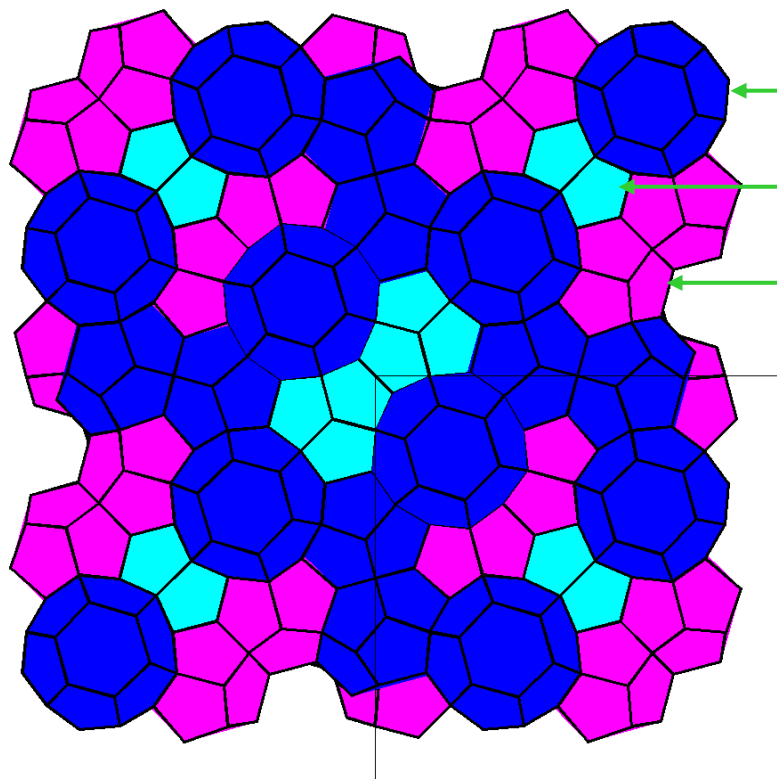
Max. ZT = 0.1 at 300 K

Max. ZT $\approx$ 0.5 at 600 K

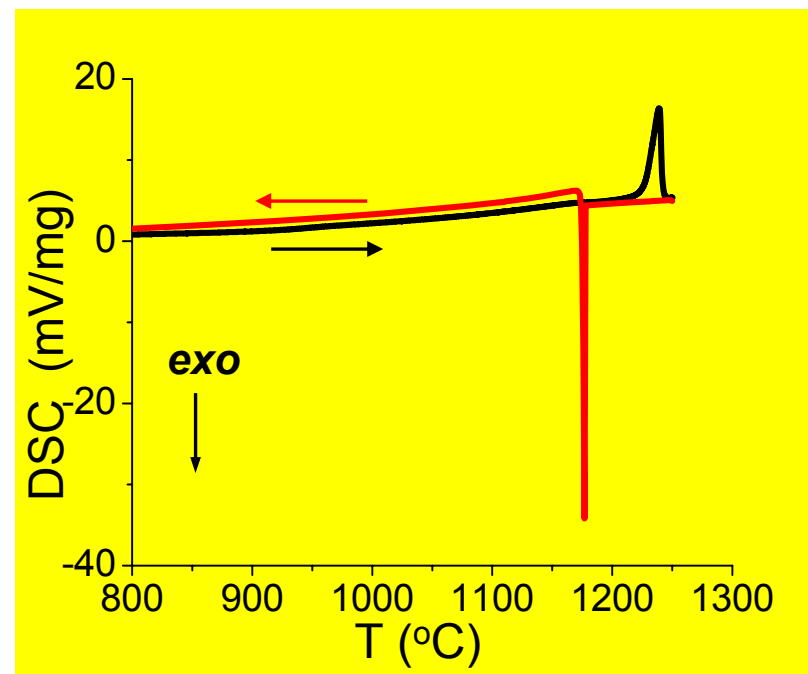
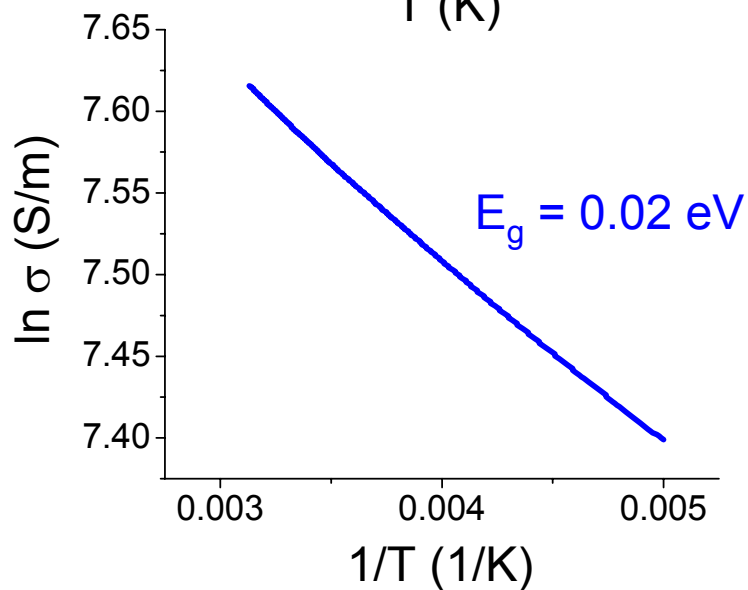
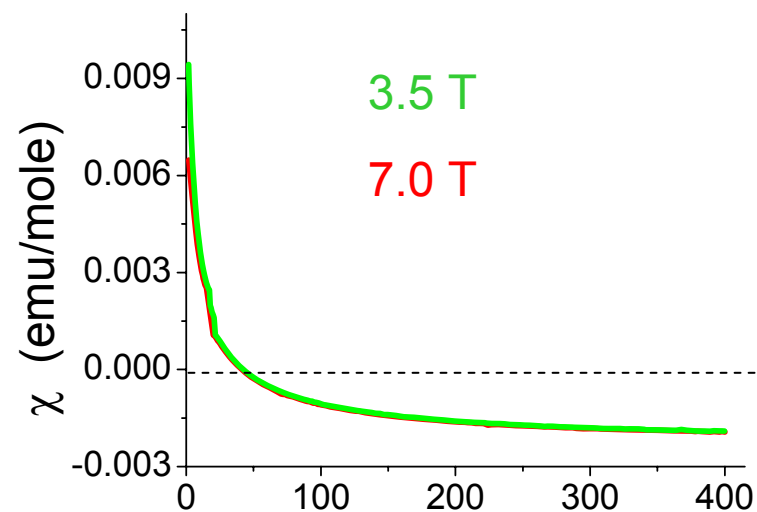
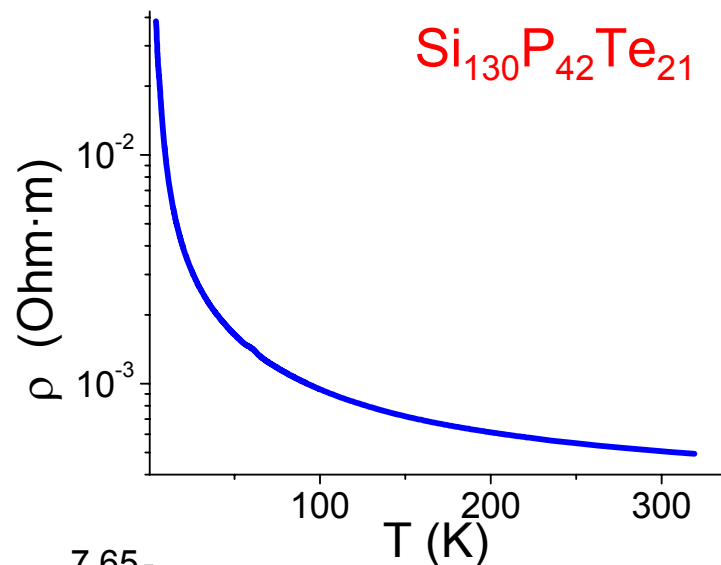
Катионный клатрат-III: структура



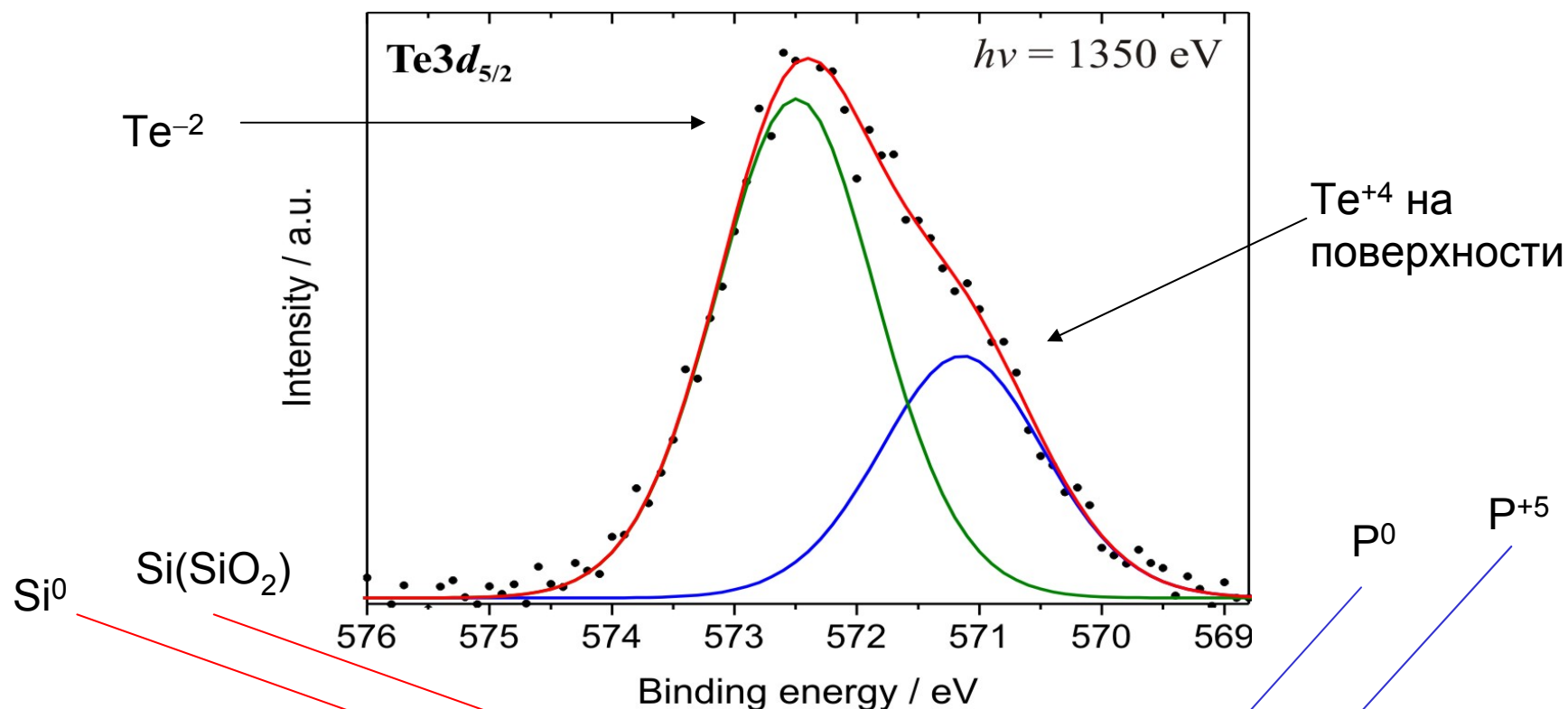
$P4_2/mnm$, $a = 19.2415$, $c = 10.0569$ Å



Катионный клатрат-III: свойства

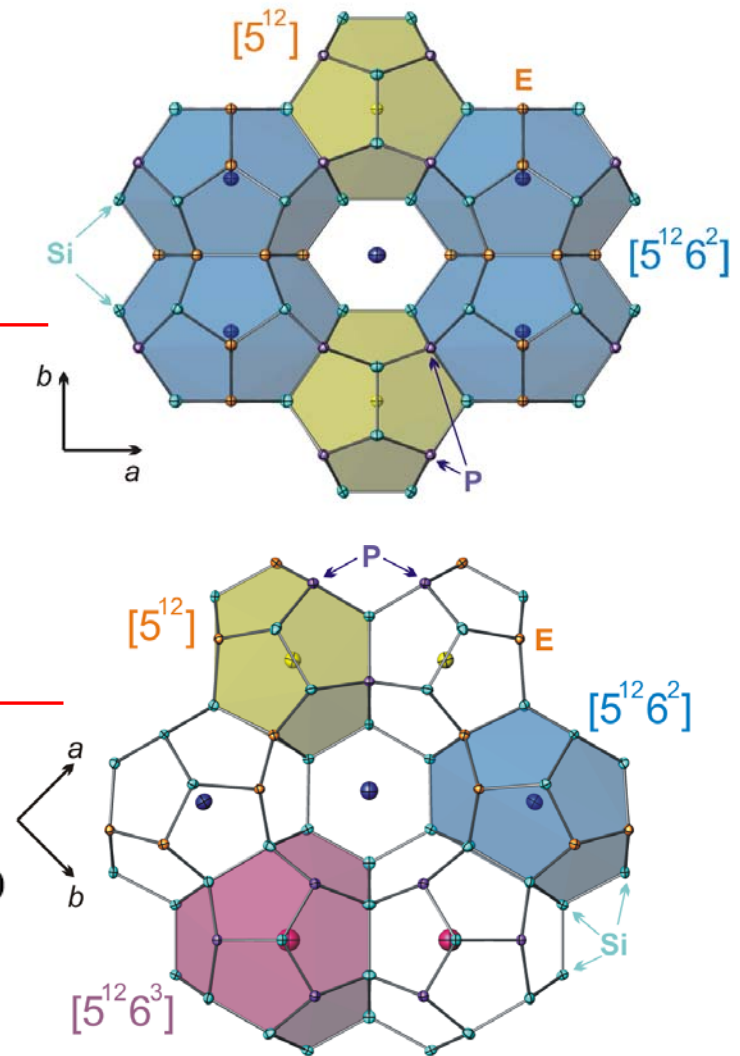
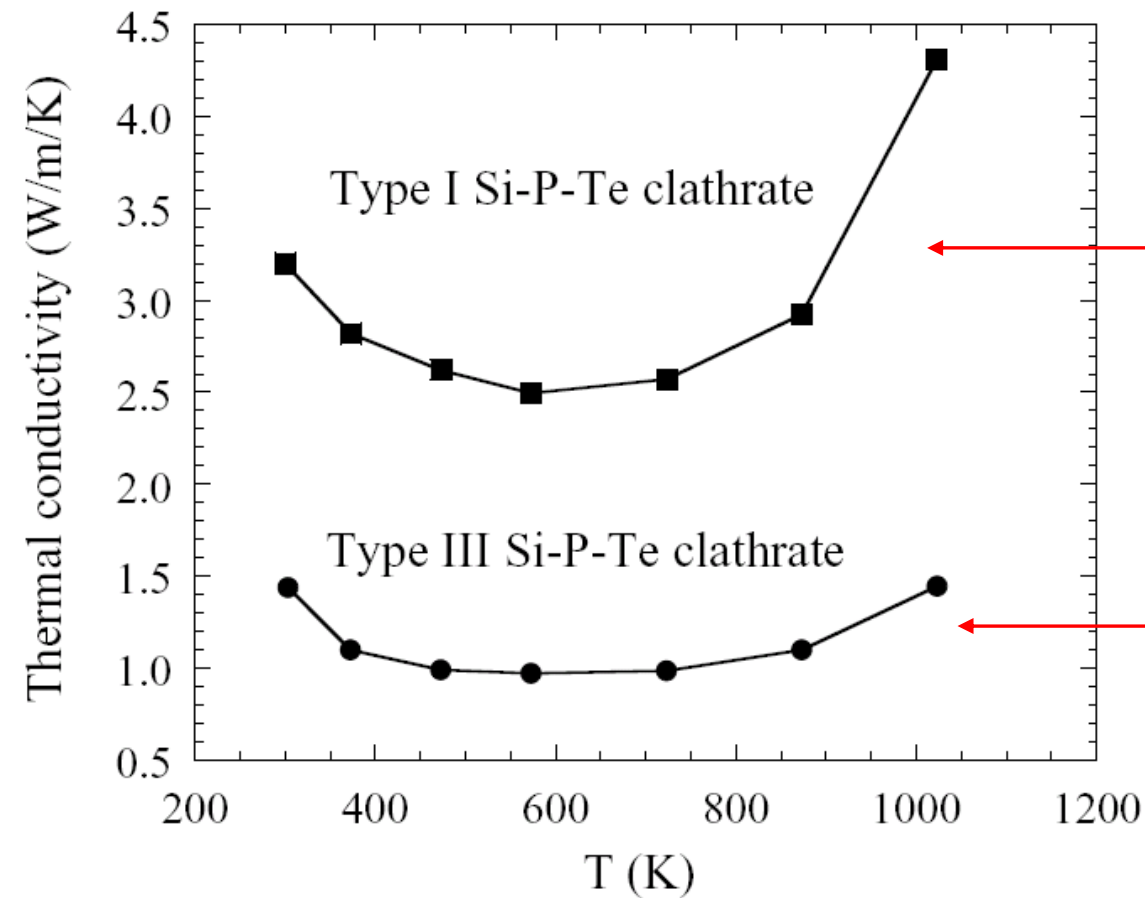


Катионный клатрат-III: поверхность

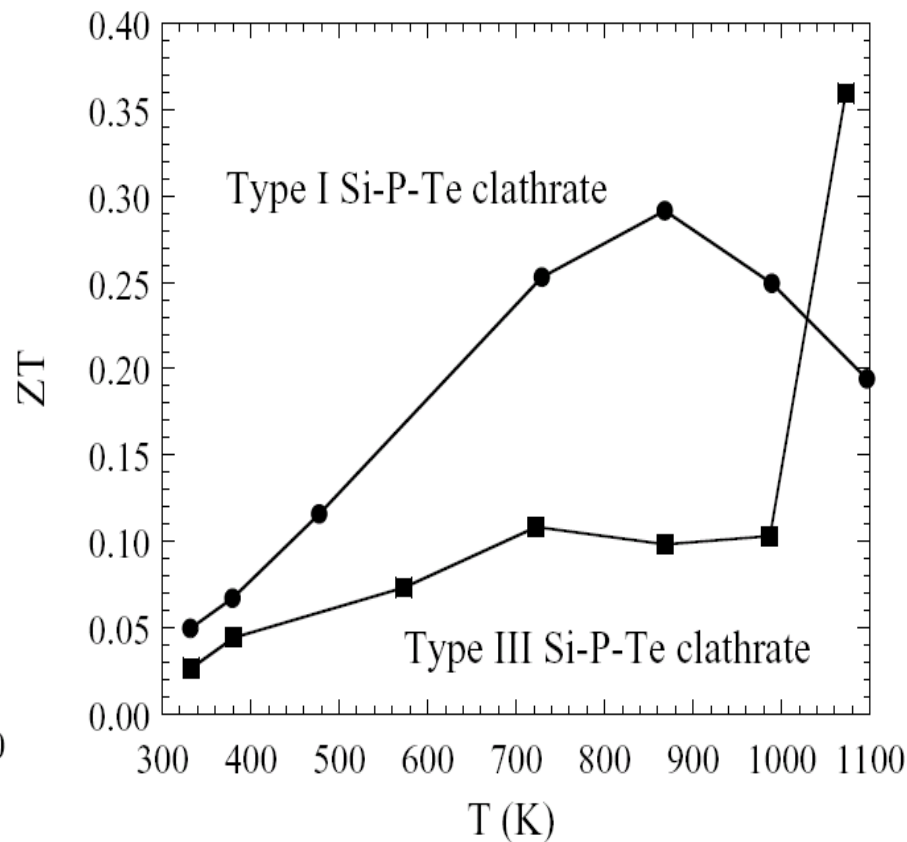
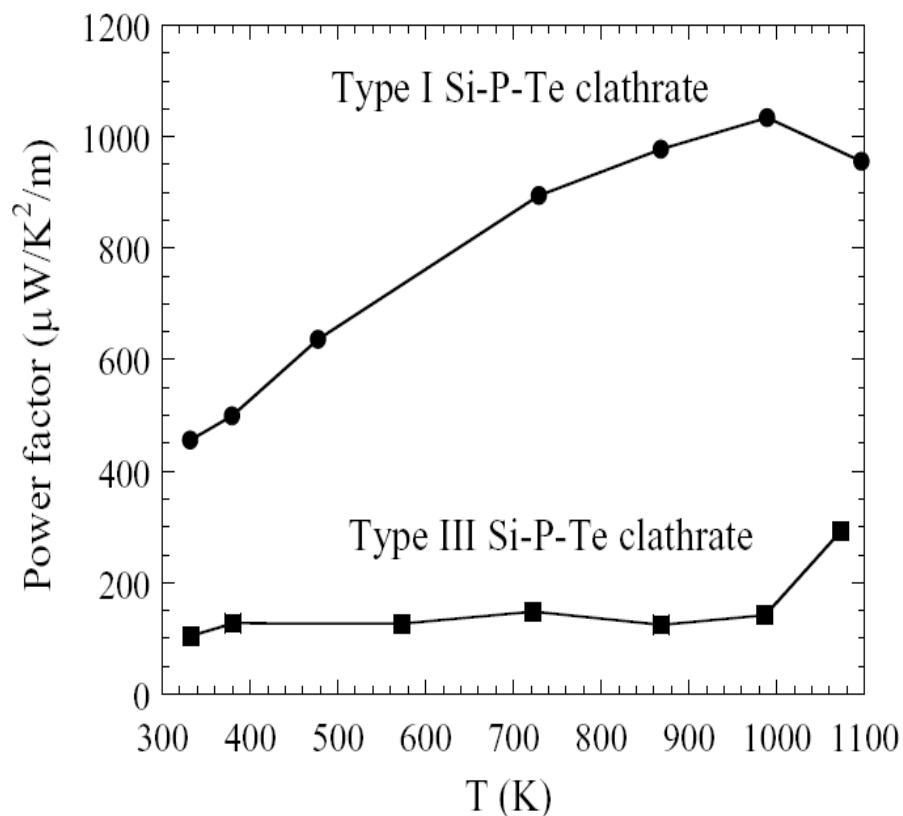


Sample	KE / eV	Clean clathrate information depth / nm	Si / eV (intensity)		P / eV (intensity)		Te / eV (intensity)	
As cast	780	7.8	100.0 12%	103.6 88%	129.6 42%	134.9 58%	571.1 33%	572.5 67 %
Annealed at 1273 K	780	7.8	100.5 5%	103.8 95%		134.8 100%	Not detectable	

Si-клатраты: теплопроводность



Si-клатраты: термоэлектрические свойства



PF: больше, чем у любого устойчивого на воздухе ТЕ материала при 1000 K
ZT: уступает только допированному сплаву Si/Ge (~0.6 при 1000 K)

Перспективы

1. Интерес к термоэлектрическим материалам нового поколения связан с а) генерацией электрического тока из паразитного тепла; б) прямым преобразованием теплового излучения Солнца в электроэнергию; в) криогенным бескомпрессорным охлаждением.
2. Перспективы применения термоэлектрических материалов нового типа зависят от успеха новых путей оптимизации свойств, в первую очередь, на основе наноструктурирования.
3. Основным инструментом оптимизации на сегодня – это «фононная инженерия», позволяющая создавать узкозонные полупроводники с очень низкой теплопроводностью за счёт разделения структурных фрагментов на наноуровне.
4. Среди перспективных веществ для создания термоэлектрических материалов нового поколения – полупроводниковые клатраты, скуттерудиты, нанокомпозиты и несоразмерные сложные оксиды.

Лаборатория Направленного Неорганического Синтеза



Академик
А.В. Новоселова

Зав.лаб 1953-1986

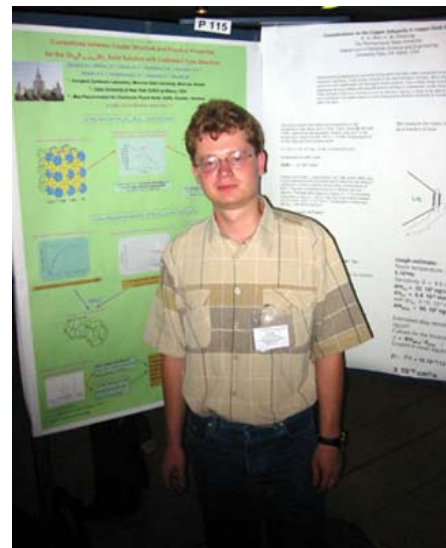
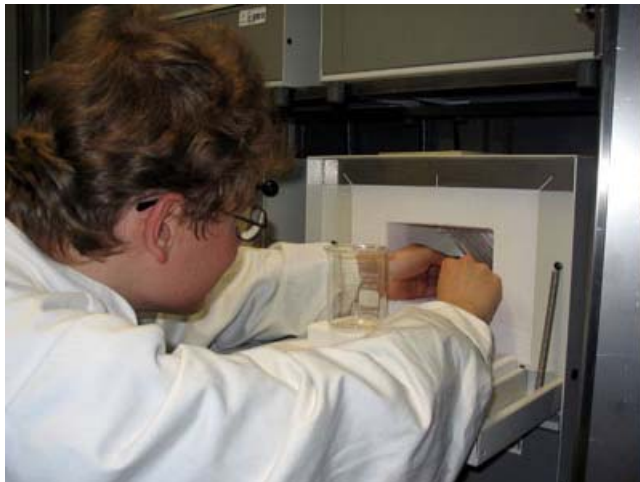


Профессор
Б.А. Поповкин

Зав.лаб 1986-2008

- Термоэлектрические материалы
- Новые сверхпроводники
- Магнитно-упорядоченные системы
- Нелинейно-оптические преобразователи
- Катализаторы

Лаборатория в работе



Лаборатория сегодня

