

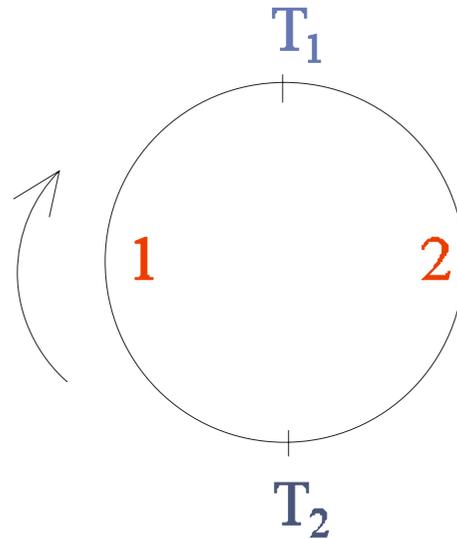
Термоэлектрические материалы

Фундаментальные основы и
направления современных
исследований

Эффекты Зеебека и Пельтье

- Взаимосвязь между тепловыми и электрическими процессами в полупроводниках вызывает **термоэлектрические** явления.
- Эффект Зеебека:
Если два спая разных проводников имеют неодинаковую температуру, то в цепи течет электрический ток
- Коэффициент Зеебека:
 $E = S(T_2 - T_1), \quad \text{V/K}$

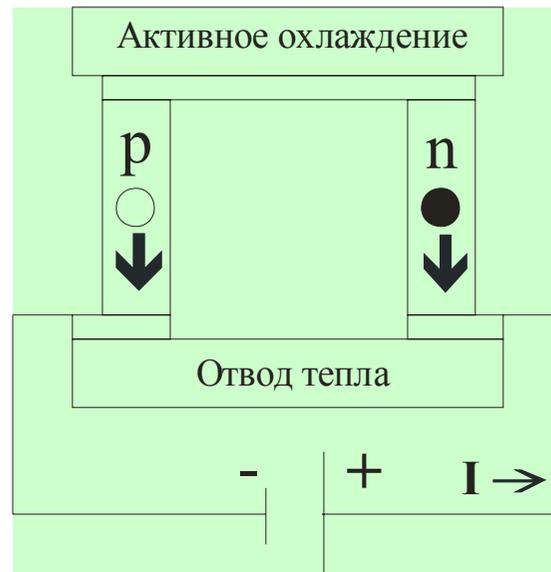
Эффекты Зеебека и Пельтье



- Эффект Пельтье:

При протекании тока через цепь, составленную из двух разнородных проводников, на одном спае произойдет выделение, а на другом – поглощение тепла.

Термоэлектрическое устройство



Первая демонстрация (Ленц, 1838)

Добротность термоэлектрика

$$ZT = TS^2/\rho\kappa$$

T – абсолютная температура, К

S – коэффициент Зеебека, В/К

ρ – электрическое сопротивление, $\Omega\cdot\text{m}$

κ – теплопроводность, $\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$

Равнораспределение энергии

Фундаментальные принципы сохранения энергии связаны с законом о равнораспределении энергии

N-атомная молекула описывается $3N$ координатами

3 типа движения:

поступательное, колебательное и вращательное

$3N-6$ степеней свободы

Равнораспределение энергии

Фундаментальные принципы сохранения энергии связаны с законом о равнораспределении энергии

При определенной температуре все состояния достижимы и их вклад в U составляет $1/2kT$

Поступательное и вращательное движение – только кинетическая энергия, колебания – кинетическая и потенциальная энергии

$$U_{\text{пост}} = 1/2kT; U_{\text{кол}} = 2 \cdot 1/2kT; U_{\text{вр}} = 1/2kT$$

Теплоемкость

Теплоемкость одноатомного газа:

Существует только поступательное движение – 3 координаты

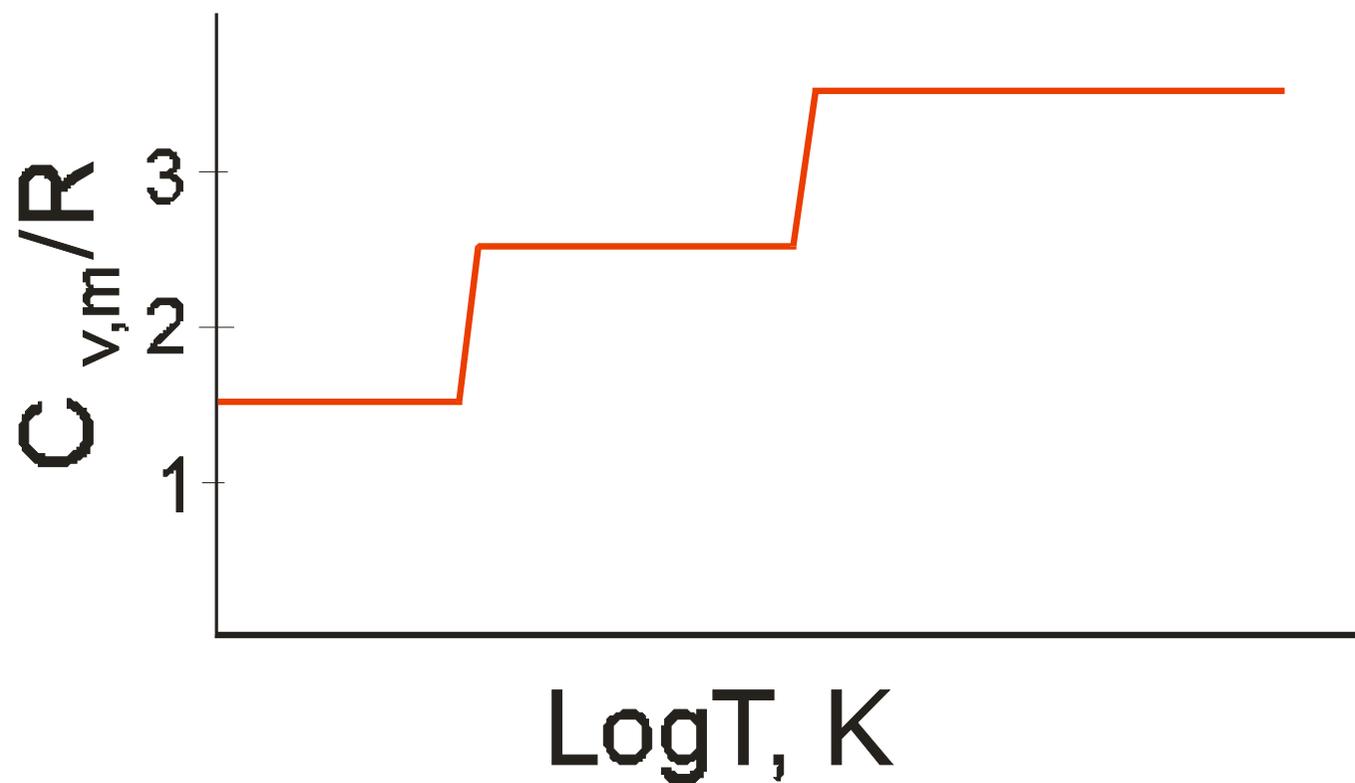
$$U = 3 \cdot 1/2 kT$$

Из определения $C_v = (\partial U / \partial T)_v$ следует $C_v = 3/2 k$

или: $C_{v,m} = 3/2 R$, где $R = k N_A$

Теплоемкость

Теплоемкость 2х атомного идеального газа



Теплоемкость

Теплоемкость твердого тела

Для моноатомного твердого тела:

3 степени свободы – колебание атома в решетке

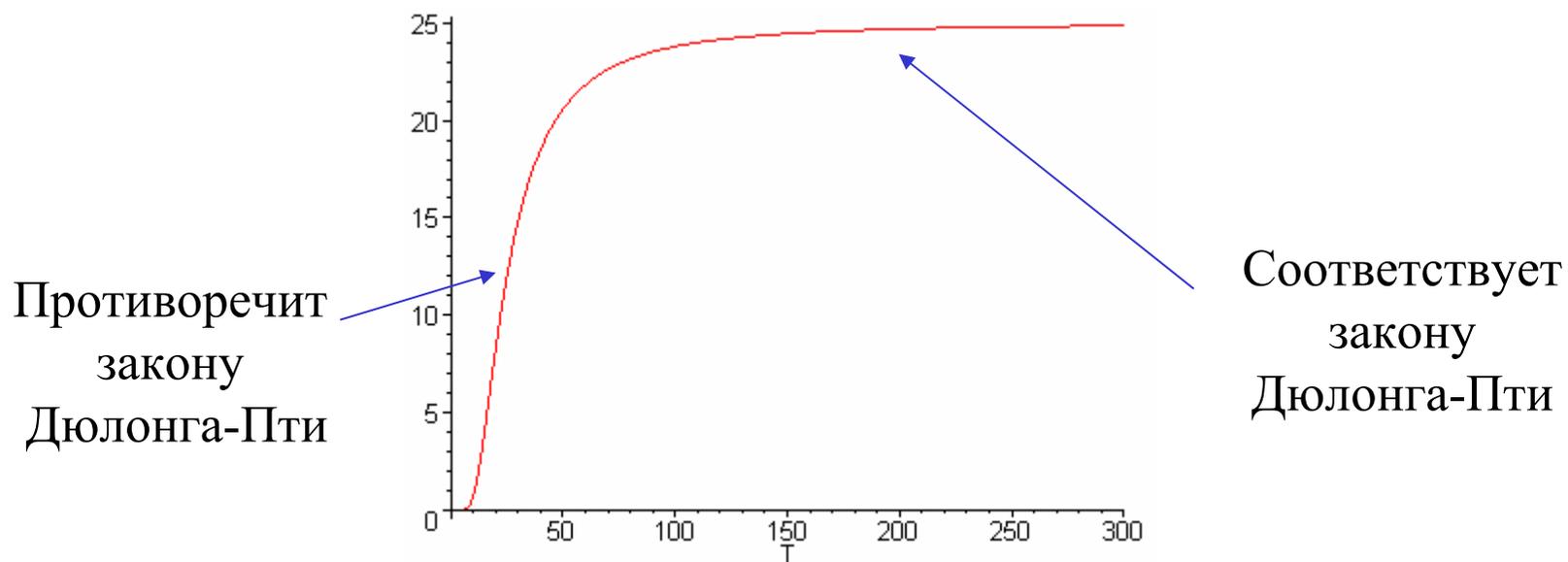
$$U = 3 \cdot (2 \cdot 1/2 kT) \Rightarrow C_V = 3k \text{ или } C_{V,m} = 3R$$

Закон Дюлонга-Пти (1819 год)



Теплоемкость

Теплоемкость твердого тела



Модель Эйнштейна

Квантовомеханическая модель Эйнштейна (1906 год)

Основа модели: каждый атом в решетке колеблется с
характеристической частотой ν . Для N атомов:

$$C_V = 3Nk(\theta_E/T)^2 \cdot [\exp(\theta_E/T)/(\exp(\theta_E/T)-1)^2]$$

$$\text{где } \theta_E = h\nu/k$$

Модель объясняет

$C_V \rightarrow R$ при $T \rightarrow \infty$ и $C_V \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$,

но не соответствует эксперименту при низкой температуре

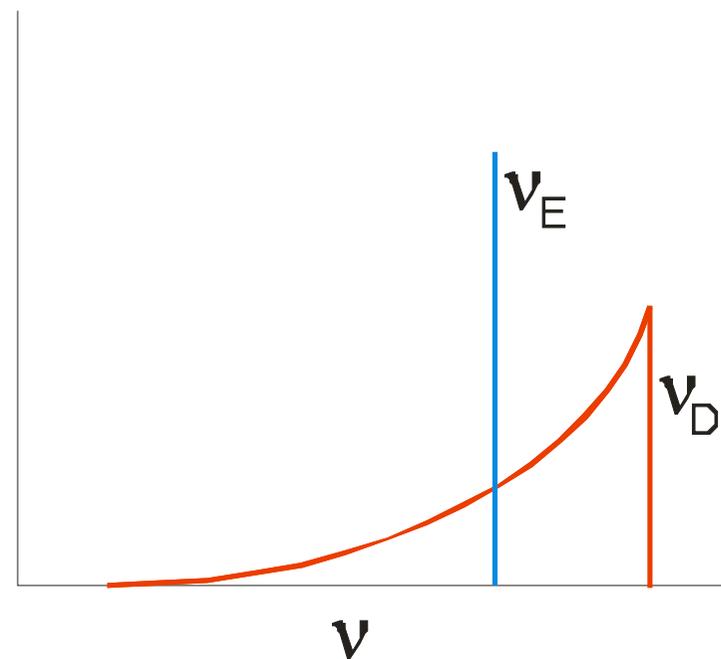
Модель Дебая

Модель Дебая (1912 год)
принимает распределение
частот с частотой отсечки
 ν_D – частотой Дебая

$\theta_D = h\nu_D/k$ температура Дебая

При низких температурах: $C_V = aT^3$
закон кубов Дебая – наблюдается
для неметаллов

$G(\nu)$



Температура Дебая

Температуры Дебая для некоторых твердых тел

вещество	θ_D , К	вещество	θ_D , К
Алмаз	2230	NaCl	289
Кремний	674	Золото	225
Никель	446	Натрий	164
Германий	377	Ртуть	72

В первом приближении:

Выше θ_D поведение вещества описывается классически,
ниже – квантовомеханически

Теплоемкость

Теплоемкость металлов

Дополнительный фактор – наличие большего числа степеней свободы за счет движения малого числа электронов проводимости ($E > E_F$)

Вклад в U : $U_{\text{эл}} = 3 \cdot 1/2 kT$ (для каждого электрона проводимости)

Тогда $U = U_{\text{кол}} + U_{\text{эл}} = 3 \cdot 2 \cdot 1/2 kT + 3 \cdot 1/2 kT$

Соответственно $C_{V,m} = 4.5R$ (в идеальном проводнике)

$C_{V,m} = gT + aT^3$ для металлов при $T \rightarrow 0$

Теплопроводность

Теплопроводность (κ) – транспортное свойство вещества:
движение тепла от горячей части системы к холодной

$$J = -\kappa (dT/dx)$$

Чем выше κ , тем лучше вещество проводит тепло

Первое приближение – на основе кинетической теории газа

$$\kappa = 1/3(C_v v_s l)$$

v_s – средняя скорость молекул

l – средняя длина пробега молекулы

Теплопроводность

Теплопроводность твердого тела обеспечивают фононы

Фонон:

- квазичастица
- квант энергии кристаллической волны
- согласованные колебания атомов в ячейке
- распространяется в кристалле со скоростью звука

Чем больше тепла, тем больше число фононов

Теплопроводность

Для твердого тела:

$$\kappa = 1/3(C_V v_s l)$$

l – средняя длина свободного пробега **фононов**

v_s – средняя скорость **фононов**

Даже в идеальном кристалле не может существовать идеальной теплопроводности из-за *ангармоничности* колебаний решетки

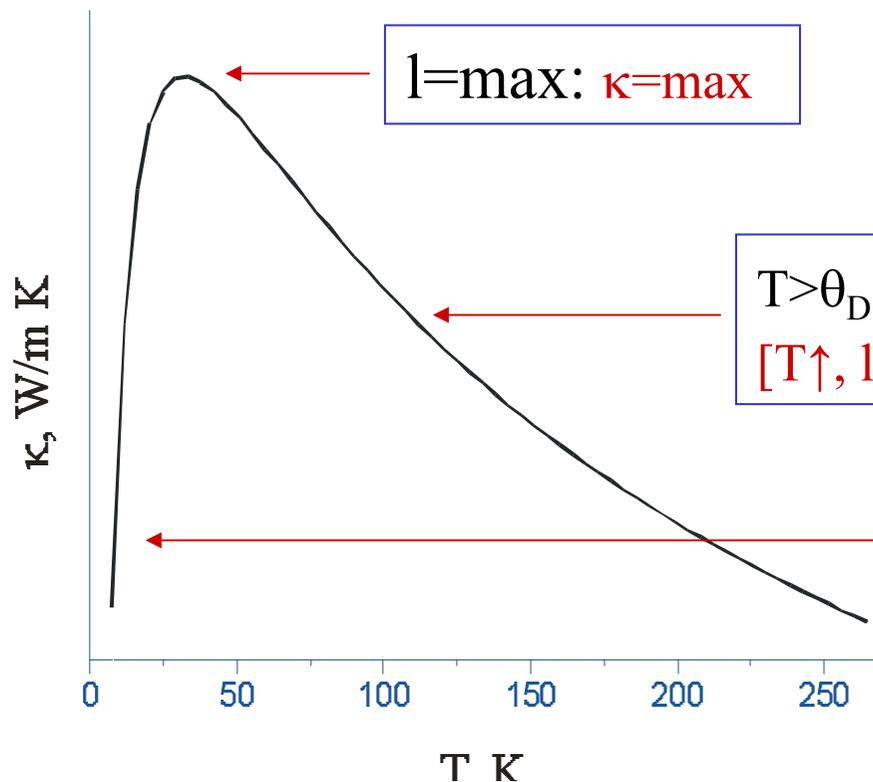
Чем больше дефектов в решетке, тем ниже теплопроводность

Теплопроводность

Вещество	κ_{300} , W/m K
Алмаз	2310
Медь	398
Оксид магния	60
Оксид алюминия	36
Черный фосфор	12.2
Бор кристаллический	2.76
Кремнезем аморфный	1.38
Йод	0.45
Белый фосфор	0.24

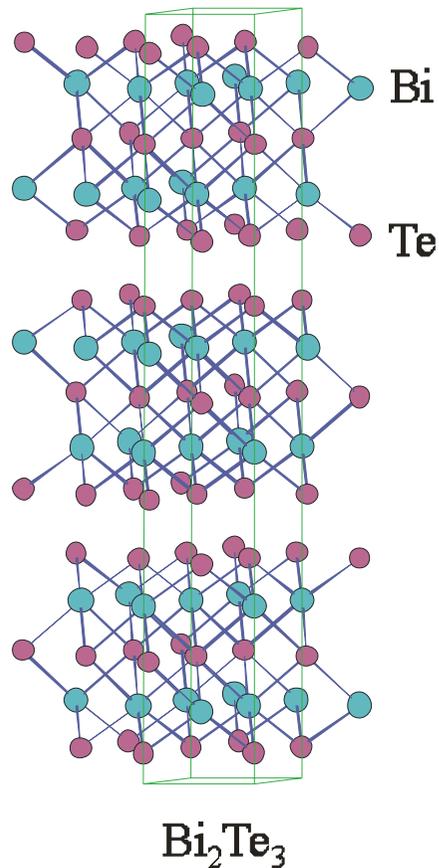
Теплопроводность

Зависимость теплопроводности от температуры



Теплопроводность металлов
в 10–100 раз больше, чем
неметаллов из-за κ_{elec} !

Современные термоэлектрические материалы



- На основе Bi_2Te_3 с добавлением Sb, Pb, I
- Созданы в 1950-х годах
- $ZT \approx 1$
- Применимы при $160\text{K} < T < 350\text{K}$

Основная идея:

узкозонные полупроводники,
состоящие из тяжелых атомов

Современные термоэлектрические материалы

- Используются для:
 - охлаждения ИК-детекторов,
 - в РС-процессорах,
 - в холодильных сумках
- Ожидаемое применение при $ZT > 2$:
 - холодильники, не имеющие компрессора и фреона,
 - быстрые охладители, зеркальные аналоги микроволновых печей
 - сверхпроводниковая электроника

Принципы оптимизации термоэлектриков

$$ZT = TS^2/\rho\kappa$$

- **Увеличение электропроводности** – уменьшение полярности ковалентной связи, увеличение подвижности носителей заряда
- **Увеличение коэффициента Зеебека** – увеличение плотности состояния вблизи уровня Ферми
- **Уменьшение теплопроводности** – увеличение “аморфности” кристаллического проводника

Направления поиска новых термоэлектриков

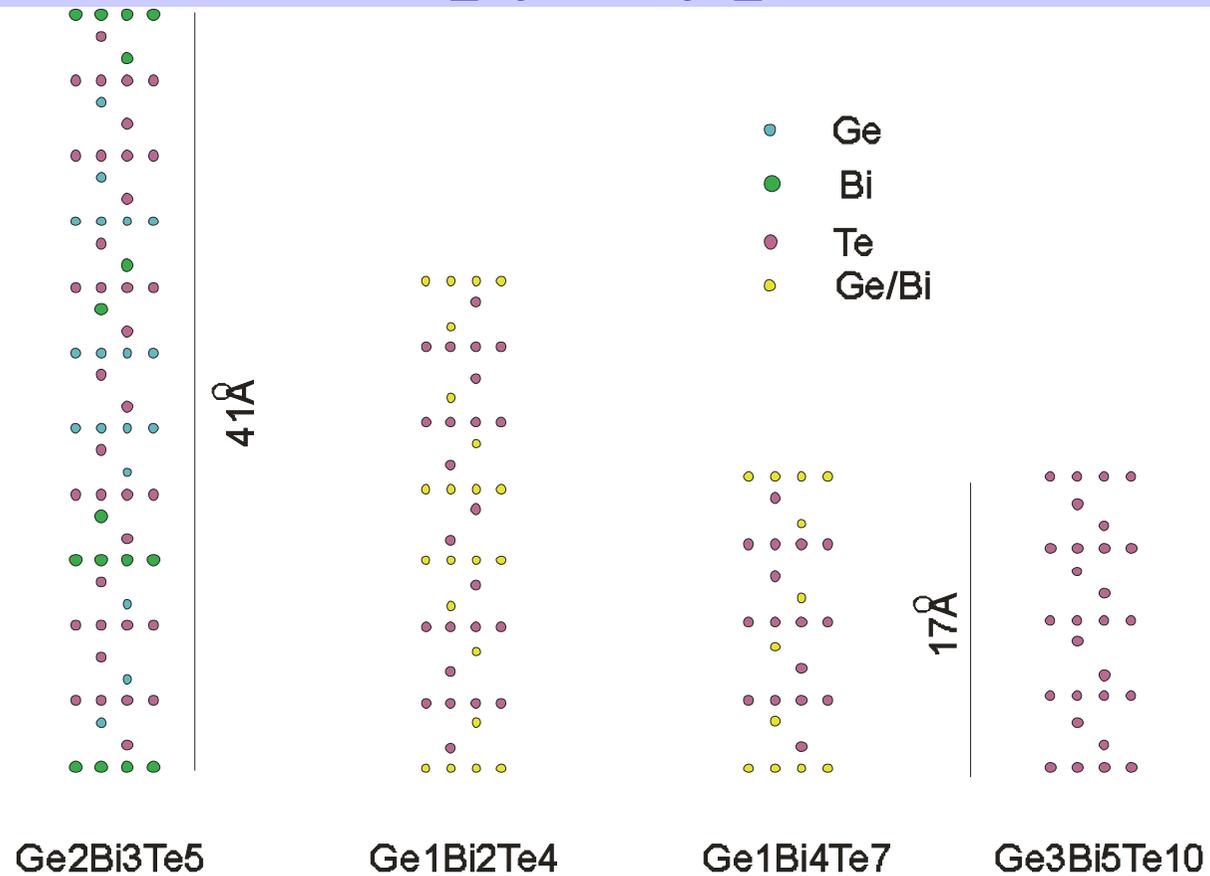
- Длиннопериодические системы на основе Bi_2Te_3
- Интерметаллиды с участием f-элементов
- Супрамолекулярные архитектуры

Длиннопериодические структуры

Принципы поиска:

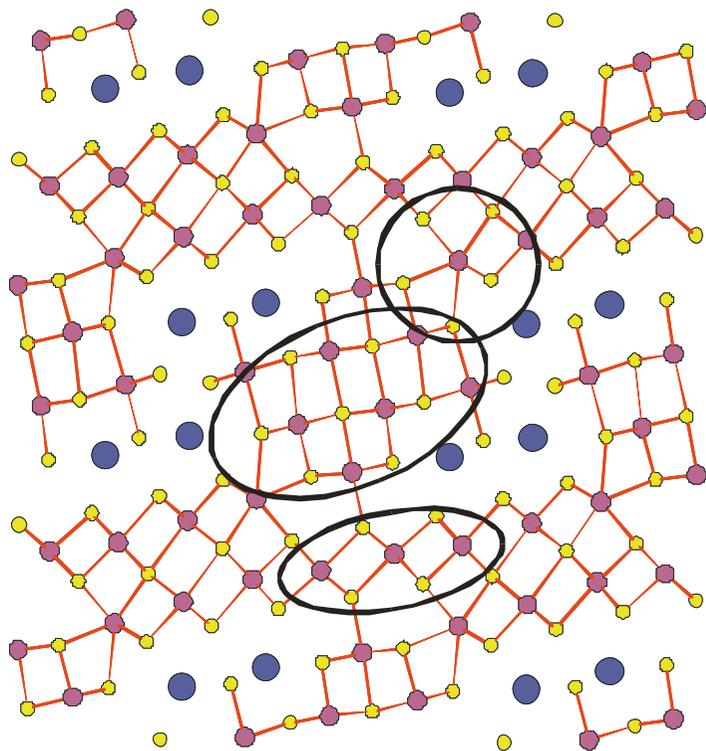
- создание прочных ковалентных связей с образованием узкой запрещенной зоны
- участие тяжелых элементов в создании разупорядоченной структуры для эффективного рассеяния тепловых фононов
- легирование для увеличения электропроводности полупроводникового типа

Длиннопериодические структуры



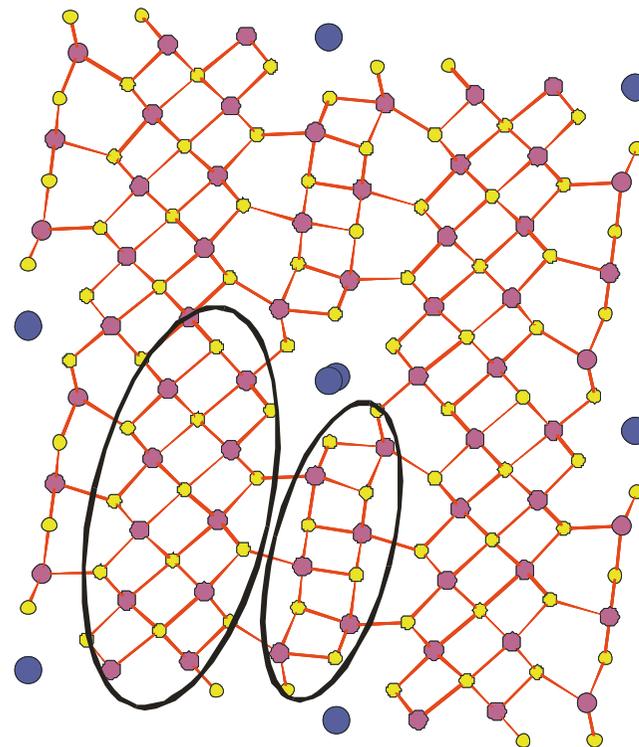
Длиннопериодические структуры

$K_2Bi_8Se_{13}$



● K
● Bi/Sn
● Se

$K_{0.66}Sn_{4.82}Bi_{11.18}Se_{22}$

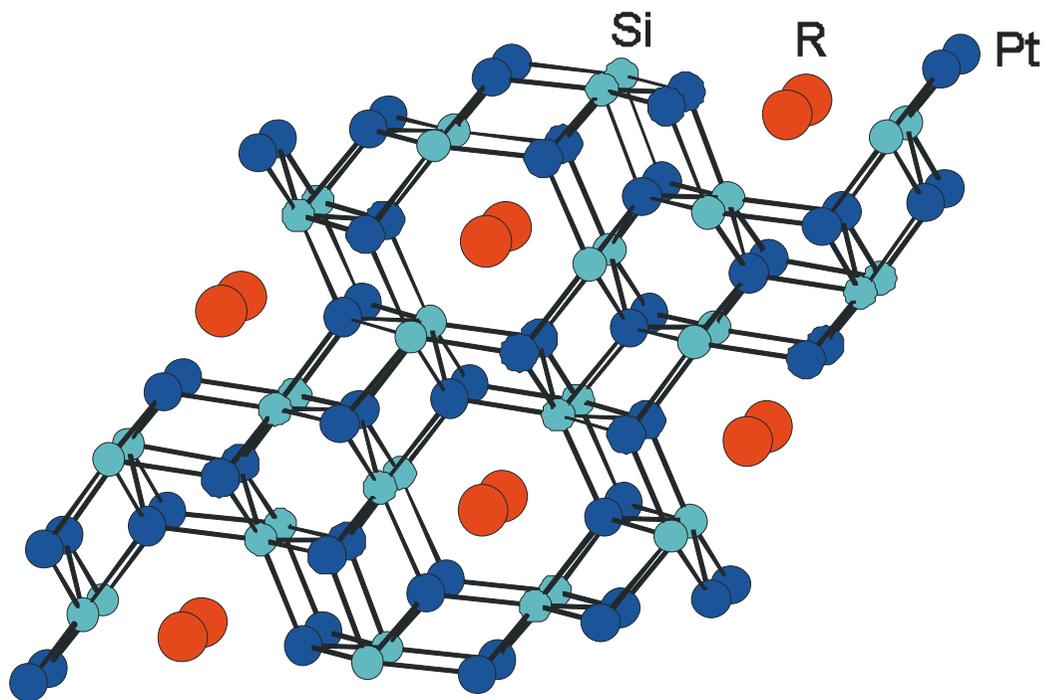


Интерметаллиды с эффектом Кондо

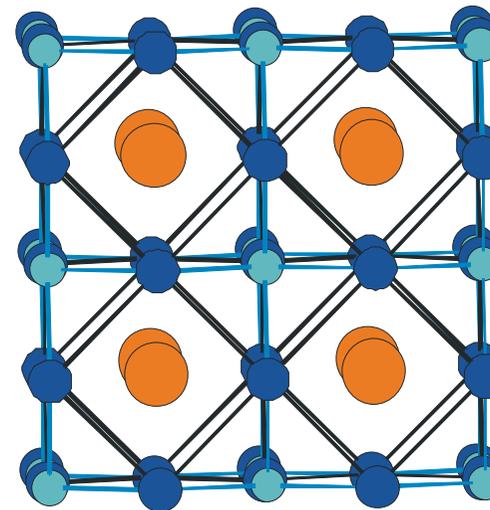
Принципы поиска:

- создание каркаса прочных ковалентных связей с участием переходных и непереходных металлов и образованием узкой запрещенной зоны
- обеспечение переменной валентности f-элемента для проявления эффекта Кондо при низкой температуре

Интерметаллиды с эффектом Кондо



SmPt_5Si_3



CePt_3Si

Супрамолекулярные архитектуры

Принципы поиска термоэлектрических материалов среди супрамолекулярных архитектур основан на следовании концепции “Фононное стекло – электронный кристалл”

Новое название класса – “Наноклеточные материалы”

Фононное стекло, электронный кристалл

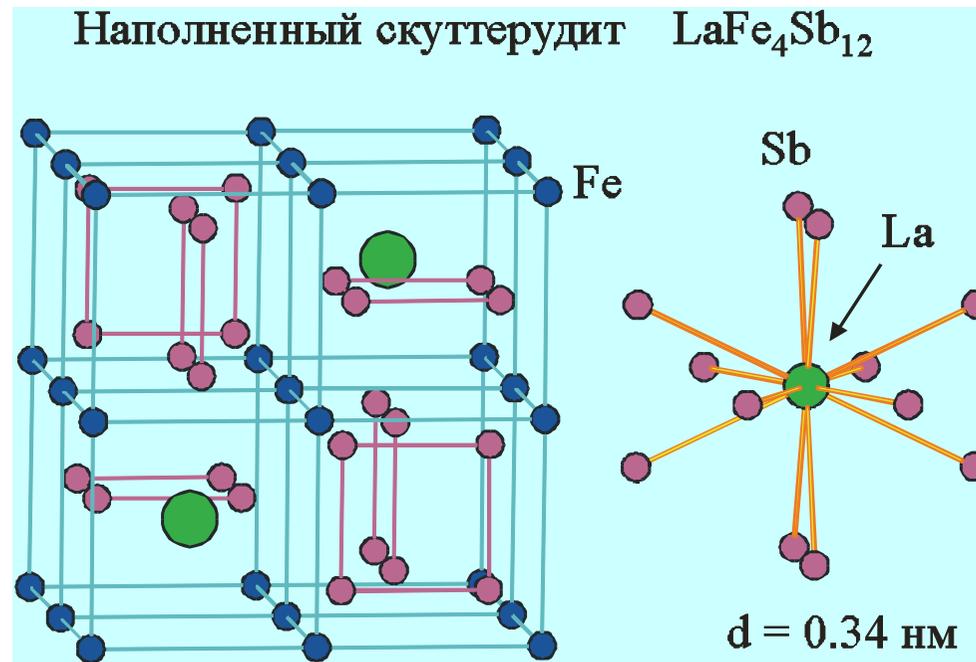
Вещества, которые могут проводить
электричество хорошо, как кристаллический проводник,
а тепло – плохо, как стекло (Слэк, 1995)

Слабосвязанные атомы или молекулы, способные свободно вращаться
или колебаться в пределах ограниченного объема, используются для
снижения теплопроводности за счет эффективного рассеяния фононов,
что не оказывает существенного влияния на
электропроводность, определяемую ковалентно-связанным каркасом

Независимая оптимизация
электропроводности и теплопроводности

Супрамолекулярные скуттерудиты

Скуттерудит – минерал состава CoAs_3 ,
имеет производные общей формулы AM_4E_{12}



Характеристики скуттерудитов

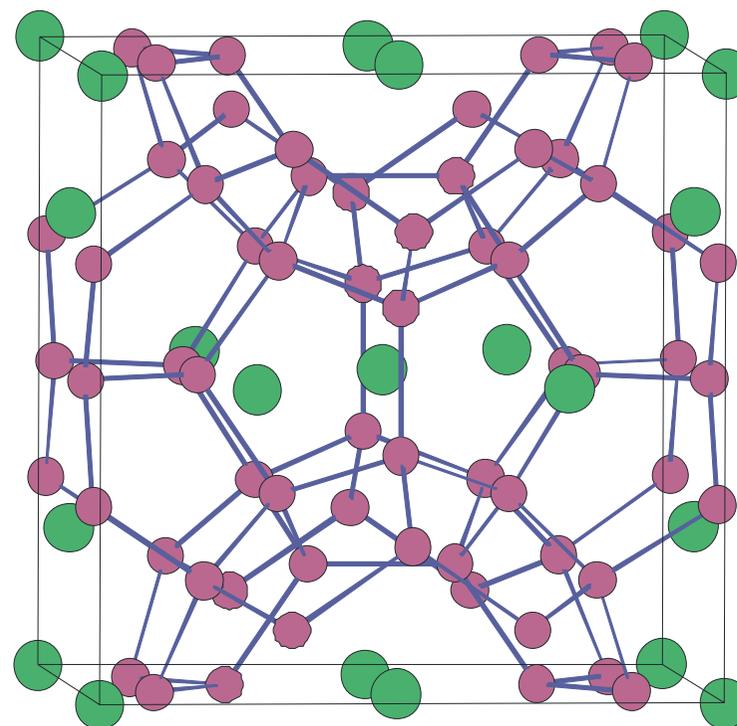
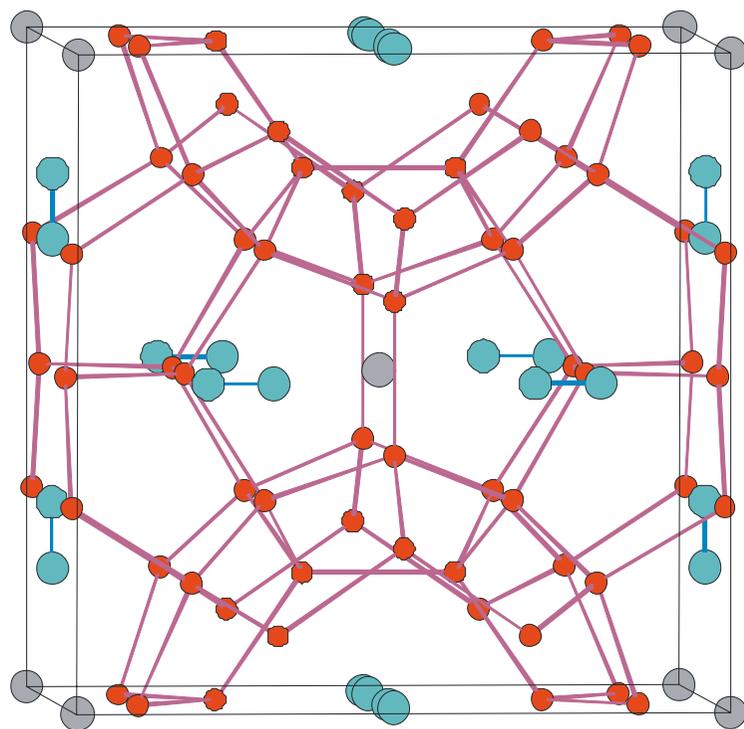
- Высокие значения добротности:
 $ZT = 1.4$ при 298 К и $ZT \approx 2$ при 600 К
для $RFe_{4-x}Co_xSb_{12}$, где R = La, Ce или Yb
- Достижимо охлаждение от к.т. до ≈ 150 К
- Невозможно использовать при $T < 77$ К
- Неизвестны новые пути оптимизации

Клатраты

- Клатрат – соединение включения, в котором одна из составляющих полностью окружена другой без образования сильной связи
- Клатраты–газовые гидраты известны с 1810 г. (гидрат хлора, Дэви)
- Название предложено в 1948 г. (для органических гидратов, Пауэлл)
- Структура гидрата решена в 1952 г. (гидрат хлора, Полинг)

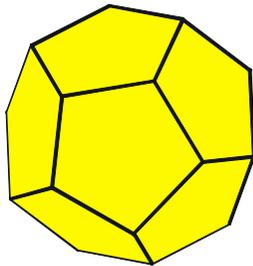
Структура клатратов

Структурный тип клатрата-1



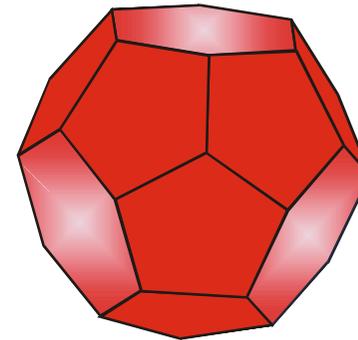
Полиэдры в клатратах

5^{12} ; 20 вершин



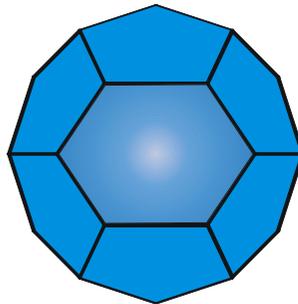
**пентагональный
додекаэдр**

$5^{12}6^4$; 28 вершин



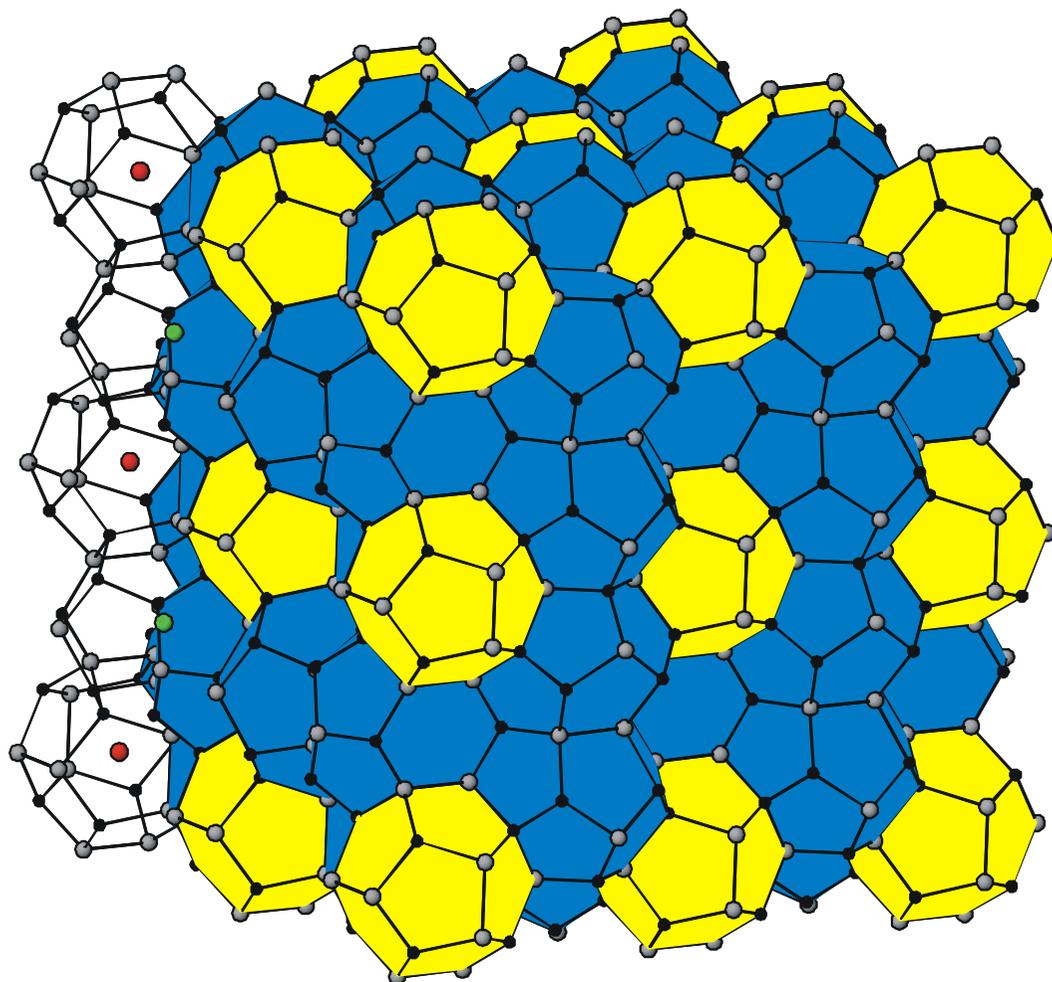
гексакисдодекаэдр

$5^{12}6^2$; 24 вершины



тетраakisдодекаэдр

Полиэдрическое строение



Полупроводниковые клатраты

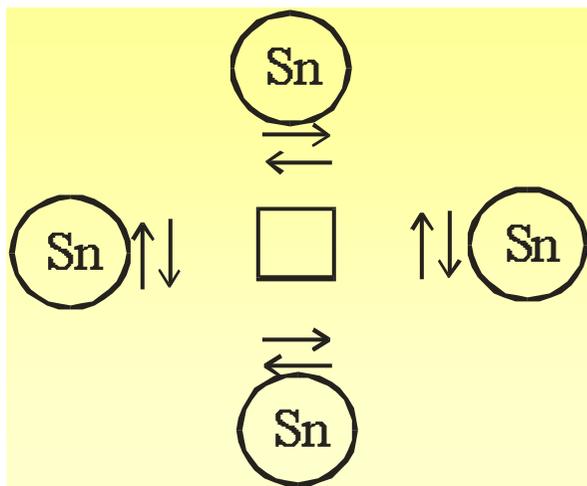
- Упорядоченные кристаллические вещества, имеющие супрамолекулярное строение
- Состоят из ковалентно-связанного каркаса («хозяин»), внутри которого расположены атомы-«гости»
- Взаимодействие гость-хозяин ограничено слабыми связями — от вандервальсовых до слабых электростатических сил

Примеры: $\text{Cs}_8[\text{Sn}_{44}]$, $\text{Na}_8[\text{Si}_{46}]$, $\text{Sr}_8[\text{Zn}_4\text{Sn}_{42}]$, $\text{Eu}_8[\text{Ga}_8\text{Ge}_{36}]$,
 $\text{Na}_{14}[\text{Si}_{136}]$, $\text{Ba}_6[\text{Ge}_{25}]$, $[\text{Sn}_{17}\text{Zn}_7\text{P}_{22}]\text{Br}_8$

Клатраты – фазы Цинтля

В фазах Цинтля отражается тенденция непереходных элементов достигать 8-электронную конфигурацию в полианионах и поликатионах различной сложности

Вакансии: $\text{Cs}_8\text{Sn}_{44}\text{b}_2$



В тетраэдрическом каркасе:
 8Sn^{-1} , 36Sn^0 ,
катионы 8Cs^{1+} ; $\Sigma = 0$

Клатраты – фазы Цинтля

В фазах Цинтля отражается тенденция непереходных элементов достигать 8-электронную конфигурацию в полианионах и поликатионах различной сложности

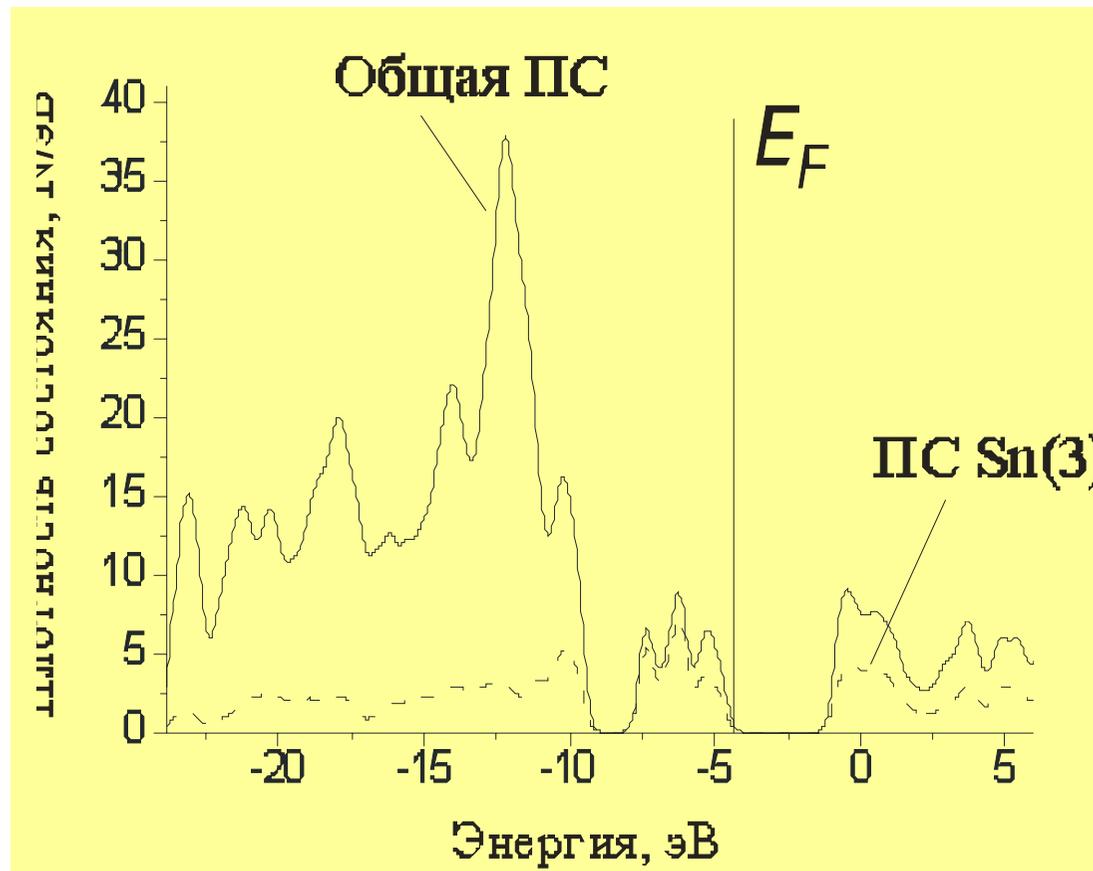
Замещения в каркасе: $K_8Ge_{38}Al_8$

в тетраэдрическом каркасе $8Al^{1-}$, $38Ge^0$, катионы $8K^{1+}$; $\Sigma = 0$

Поликатионные клатраты: $Sn_{24}P_{19.3}I_8$; $Sn_{17}Zn_7P_{22}I_8$

Отличаются инверсией заряда – положительно заряженный каркас $[Sn_{24}P_{19.3}]^{8+}$ или $[Sn_{17}Zn_7P_{22}]^{8+}$ и анионы $8I^{1-}$

Электронное строение клатратов

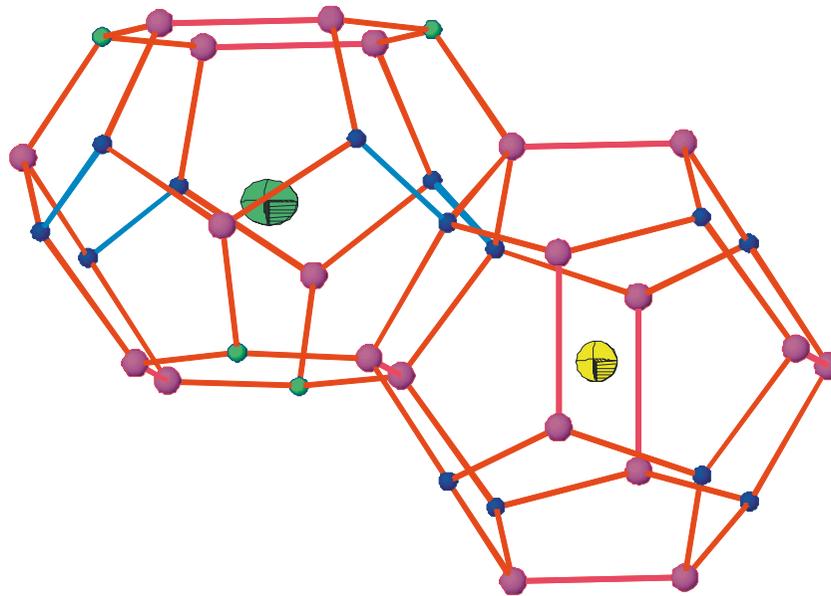


Зонная структура $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$

Клатрат – электронный кристалл

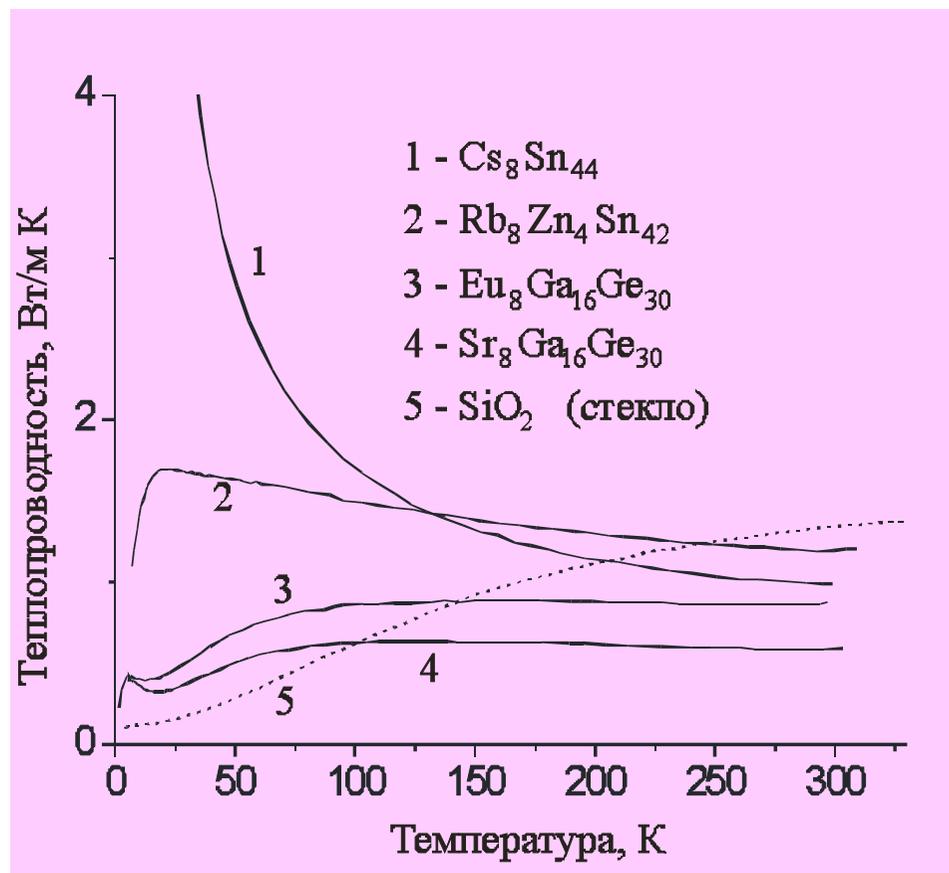
- Малая ширина запрещенной зоны –
 $0.05 - 0.2$ эВ
- Высокая электропроводность –
до 700 мОм·см при к.т.
- Увеличение электропроводности с ростом температуры
- Высокая подвижность и концентрация носителей –
до $2 \cdot 10^3$ см²/В·с и 10^{18} 1/см³ при к.т.
- Высокие значения коэффициента Зеебека –
до ± 300 мВ/К при к.т.

Клатрат – фононное стекло



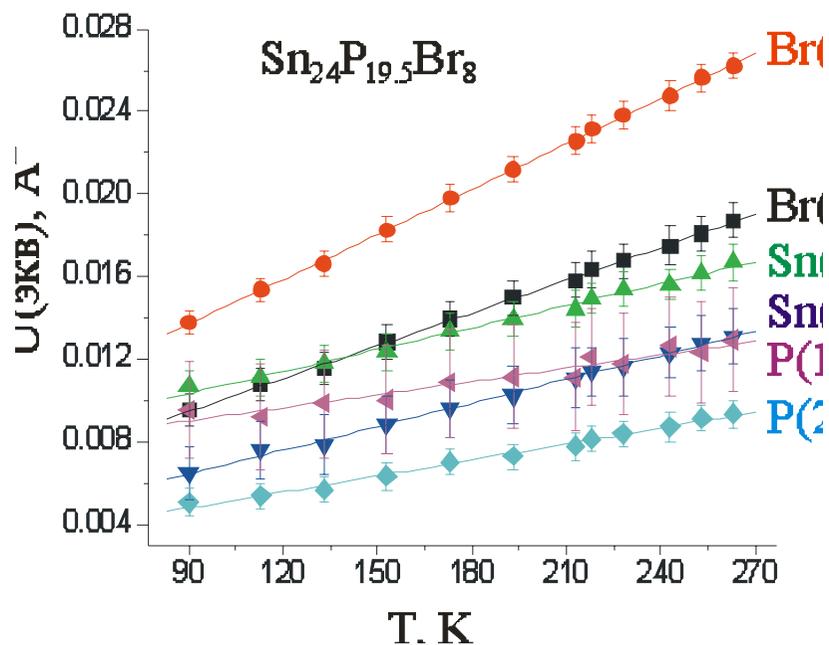
- рассеяние тепловых фононов на низкочастотных колебаниях гостевых атомах внутри клатратных сеток обеспечивает низкую теплопроводность

Клатрат – фононное стекло



Теплопроводность клатратов

Оценка через θ_D – из кристаллографических данных



теплопроводность:
 $\kappa = 1/3 C_V v_s l$

Из линейности $U=f(T)$:

$$\theta_D = 220 \pm 20 \text{ K}$$

$$v_s = 2160 \pm 80 \text{ м/с}$$

$$l = 5.40 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

$$C_V = 1.34 \text{ КДж/моль К}$$

$$\kappa \approx 0.7 \text{ Вт/м К}$$

Термоэлектрическая добротность клатратов

клатрат	ZT	клатрат	ZT
$\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	<u>0.35</u>	$\text{Eu}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	0.02
$\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$	0.09	$\text{Sr}_8\text{Ga}_8\text{Sn}_{38}$	0.25
$\text{Cs}_8\text{Sn}_{44}$	0.08	$\text{Cs}_8\text{Zn}_4\text{Sn}_{42}$	0.33
$\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	0.04	$\text{Rb}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$	0.30
$\text{Rb}_8\text{Zn}_4\text{Sn}_{42}$	0.22	$\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$	<u>0.75 (hp)</u>

К лучшей добротности

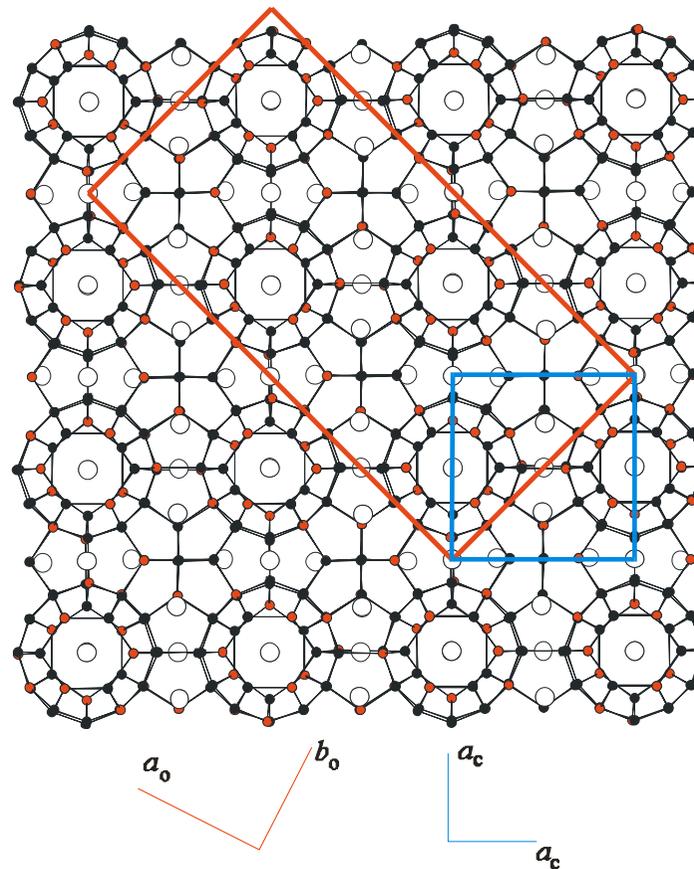
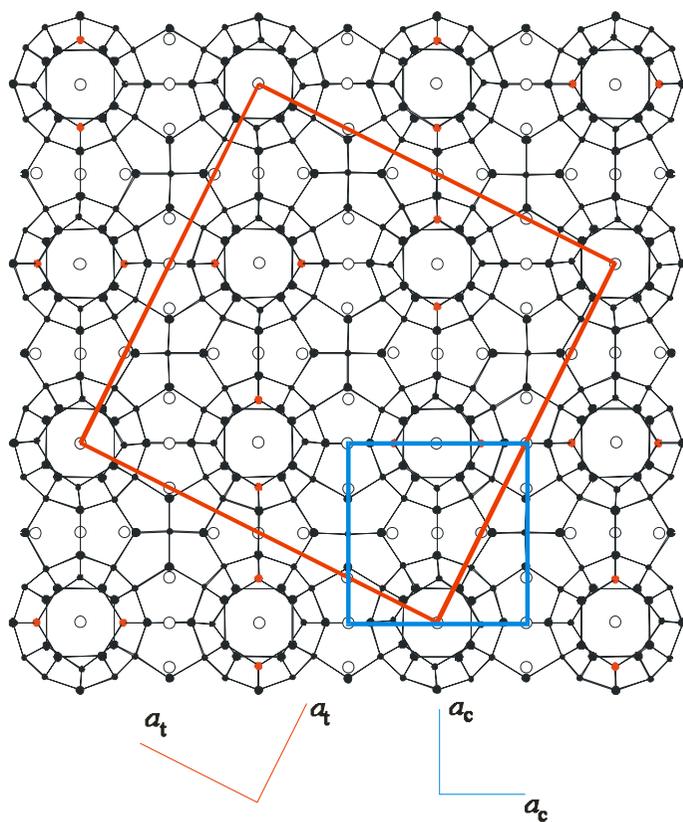
Гипотеза (1995) \Rightarrow

Первые результаты: $\text{Sr}_8\text{Ga}_8\text{Sn}_{38}$ $ZT = 0.25$ (1998) \Rightarrow

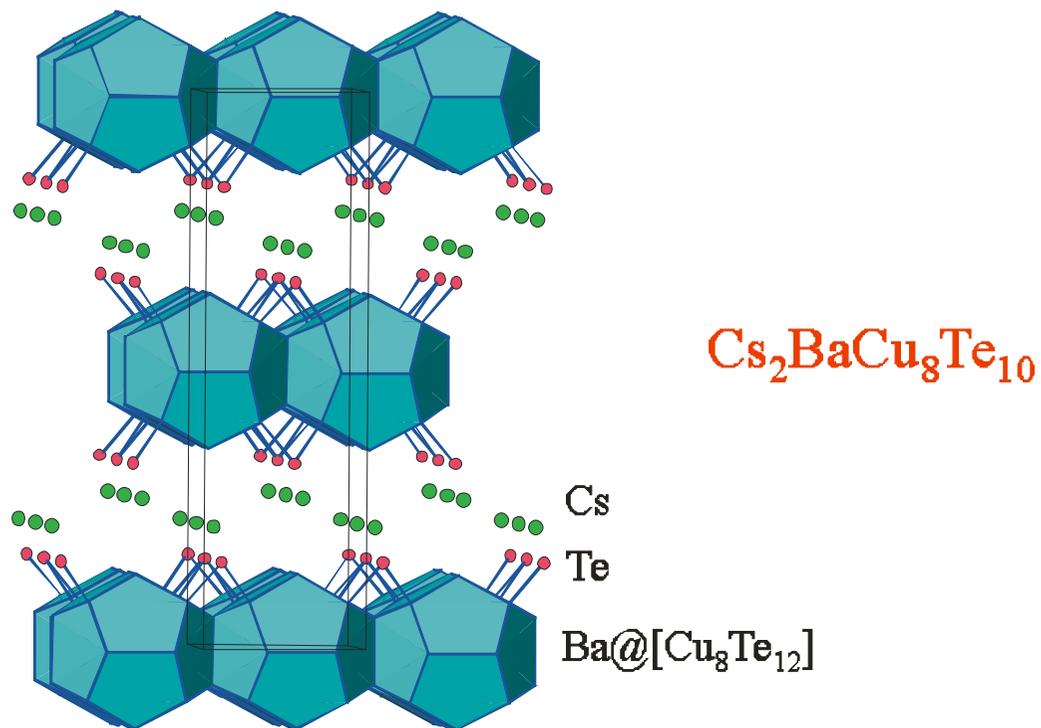
Наибольшее значение: $\text{Sr}_8\text{Ga}_8\text{Ge}_{38}$ $ZT = 0.35$ (2000) \Rightarrow ?

- Уменьшение теплопроводности за счет увеличения беспорядка
- Увеличение электропроводности путем внедрения переходных металлов в каркас
- Увеличение коэффициента Зеебека при внедрении редкоземельных катионов
- Конструирование новых структур на основе клатрата

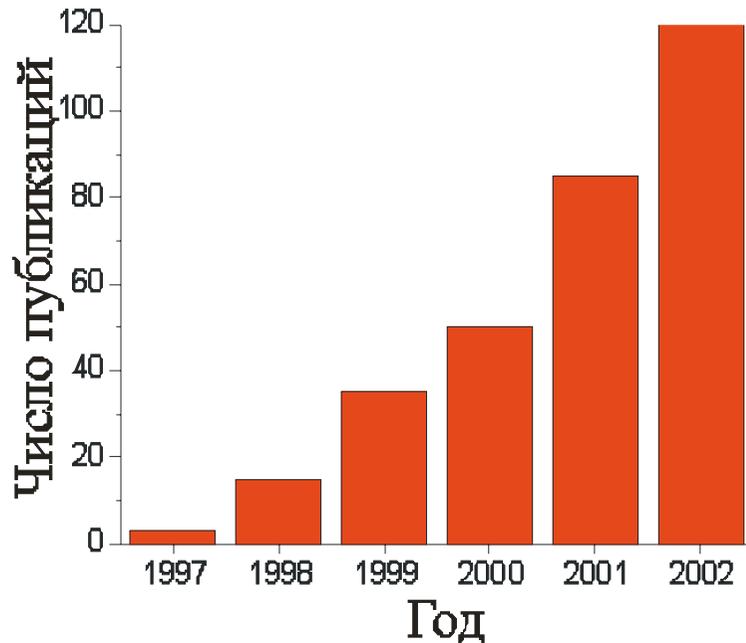
Сверхструктура клатрата-1



Дизайн новых структур на основе клатрата-1



Проблемы



- Причины возникновения anomalно низкой теплопроводности до конца не поняты
- Значение параметра несоразмерности гостя и хозяина не установлено
- Изменение концентрации носителей при легировании нельзя предсказать