



научно-образовательный центр  
по нанотехнологиям  
МГУ имени М.В. Ломоносова

Москва, 23 марта 2010

# Наноструктурированные термоэлектрические материалы

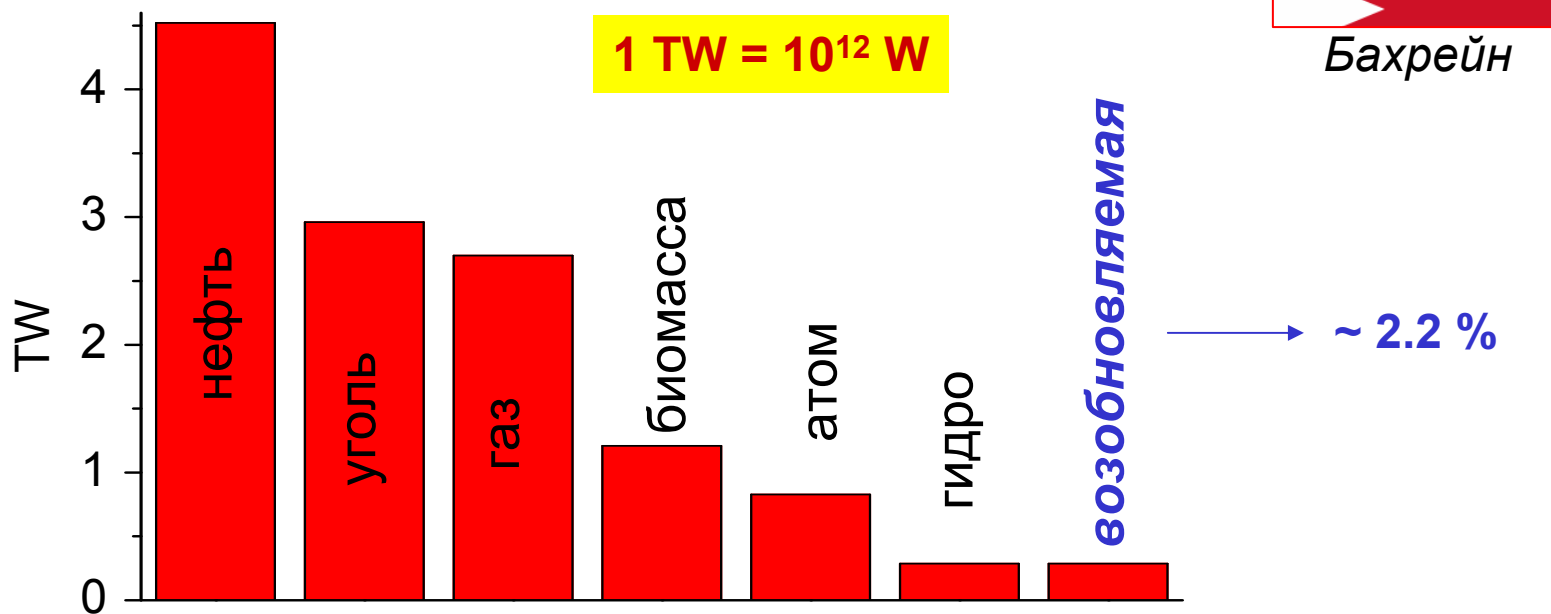
А.В. Шевельков

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова*

# 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



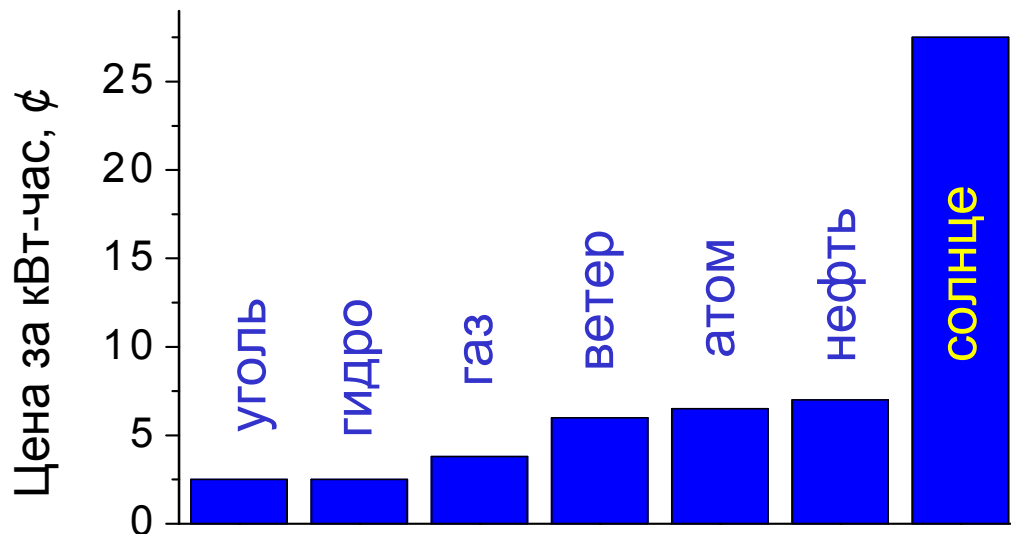
Глобальное потребление энергии:

2000 год 13 TW

2050 год 30 TW

# Термоэлектрические материалы – зачем?

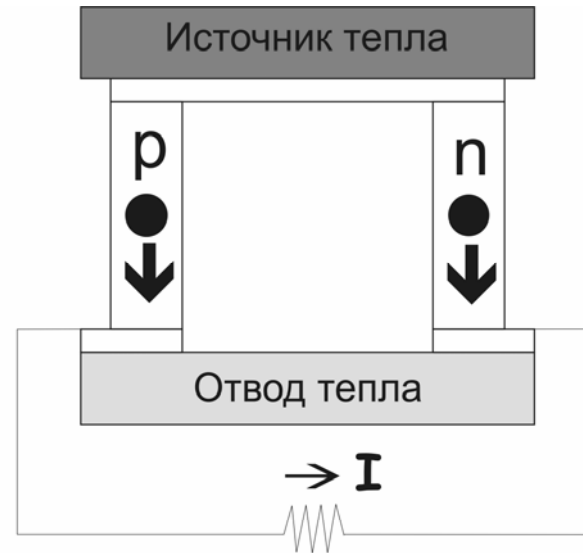
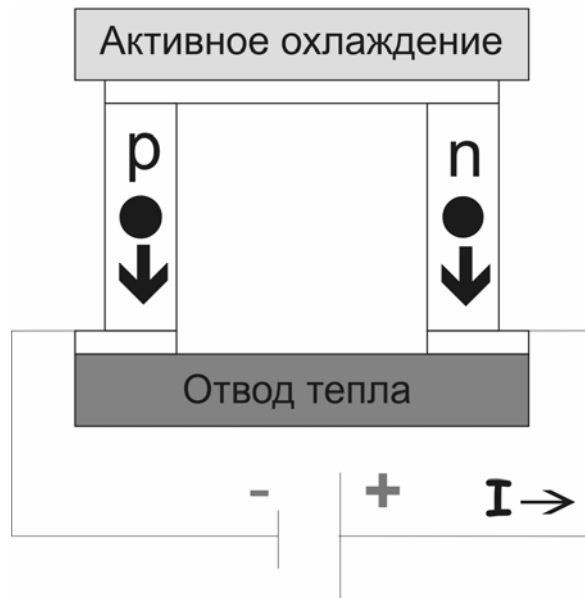
Какова цена вопроса?



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:

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

**T** – абсолютная температура,

**S** – коэффициент Зеебека,

**$\kappa$**  – теплопроводность,

**$\rho$**  – электрическое сопротивление

## Современные материалы:

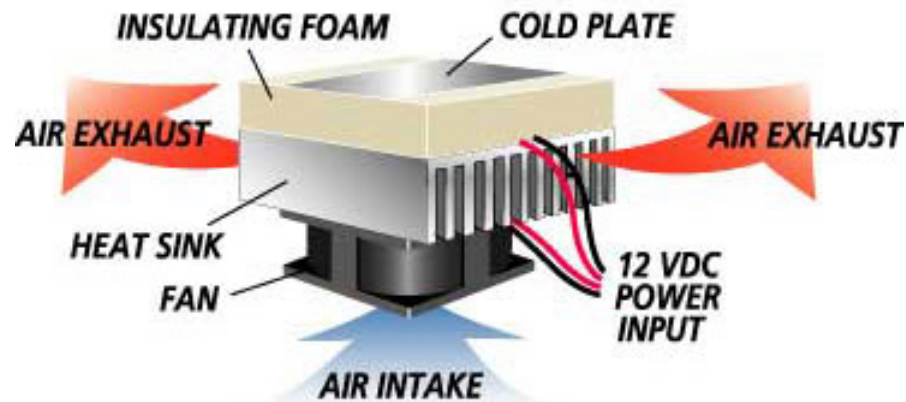
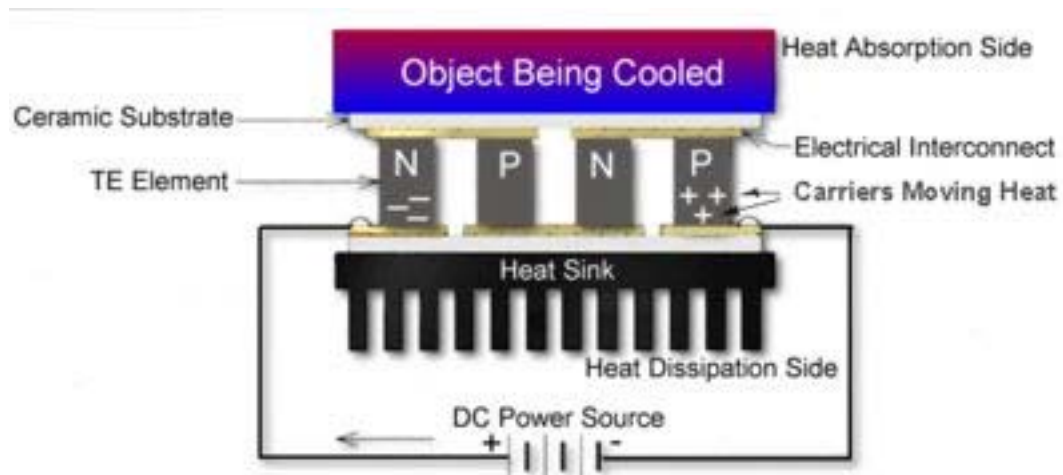
На основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  с добавлением  
Ge, Sb, Pb, I, ...

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

Легированные сплавы Si/Ge

$$ZT \approx 0.6 \text{ при } 1000 \text{ K}$$

# Ассемблирование

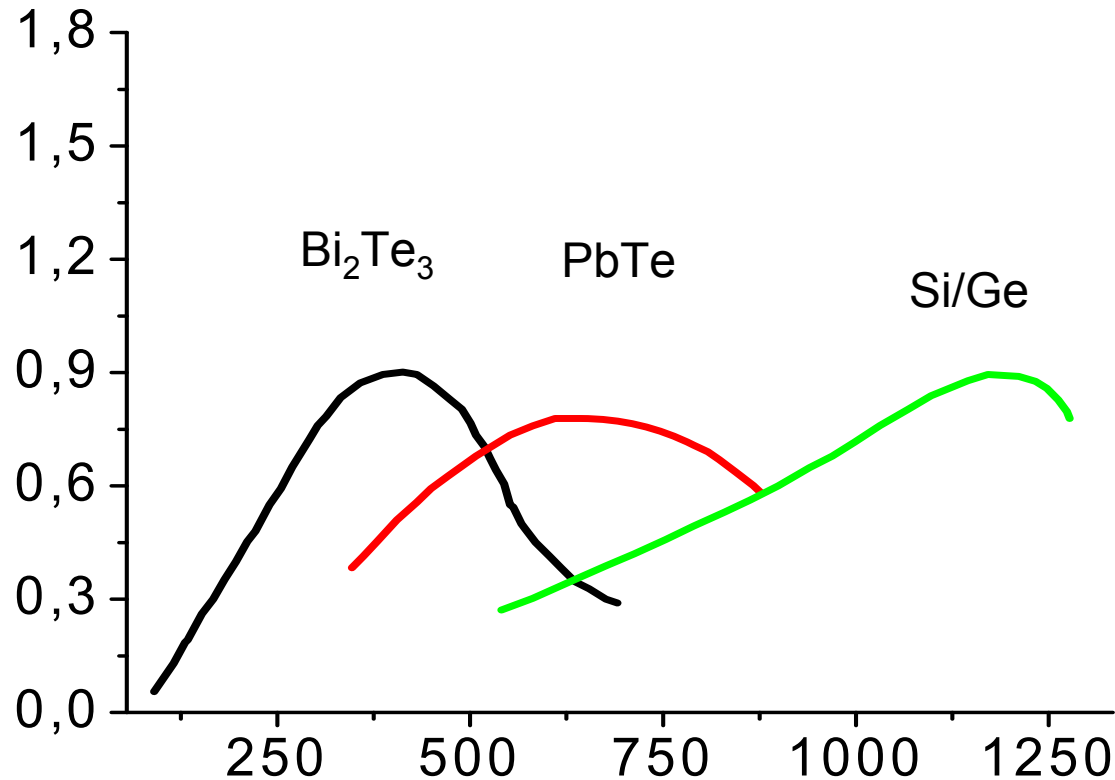


# Устройства



Tellurex ®

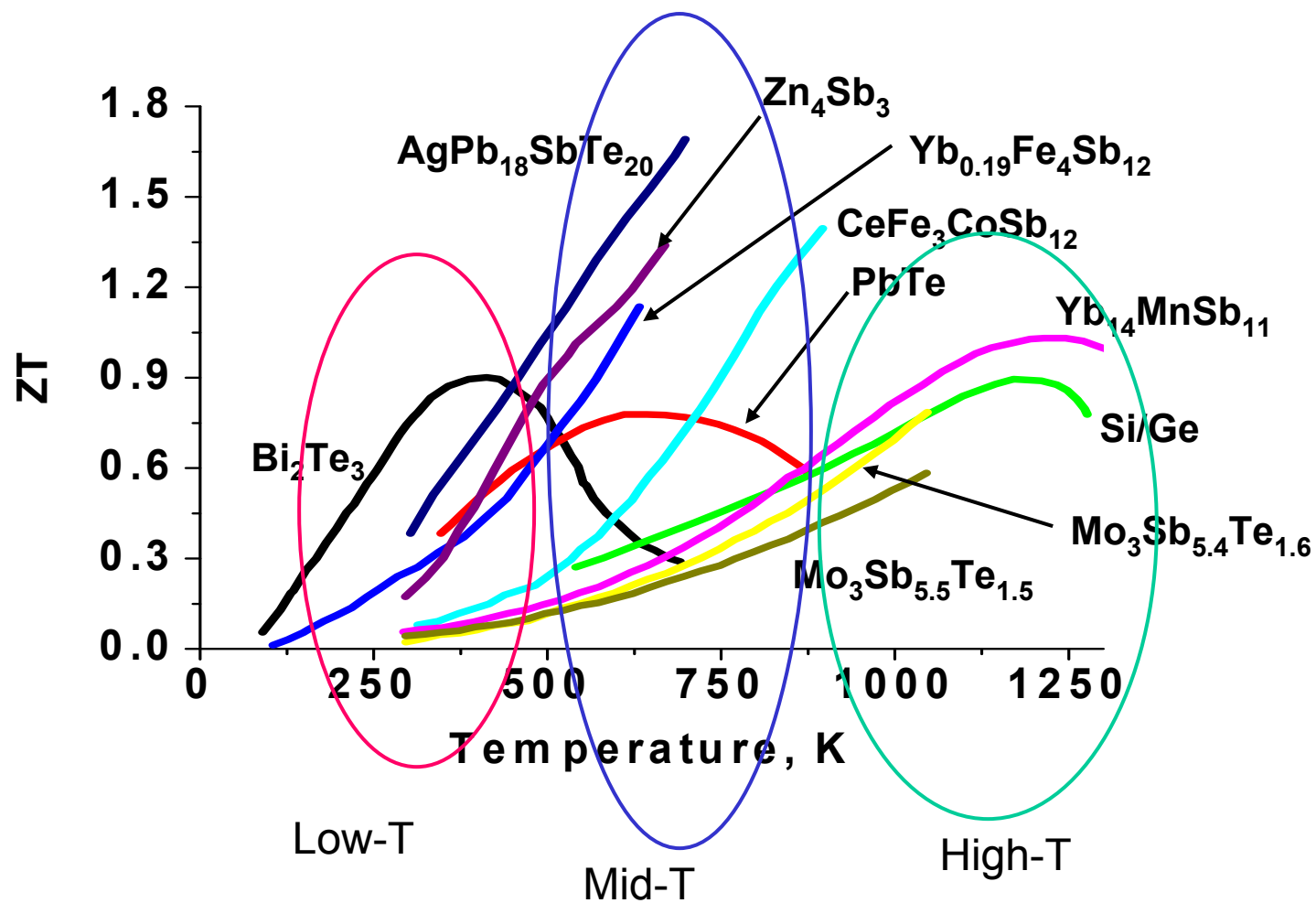
# Коммерческие материалы



Современные сферы применения:

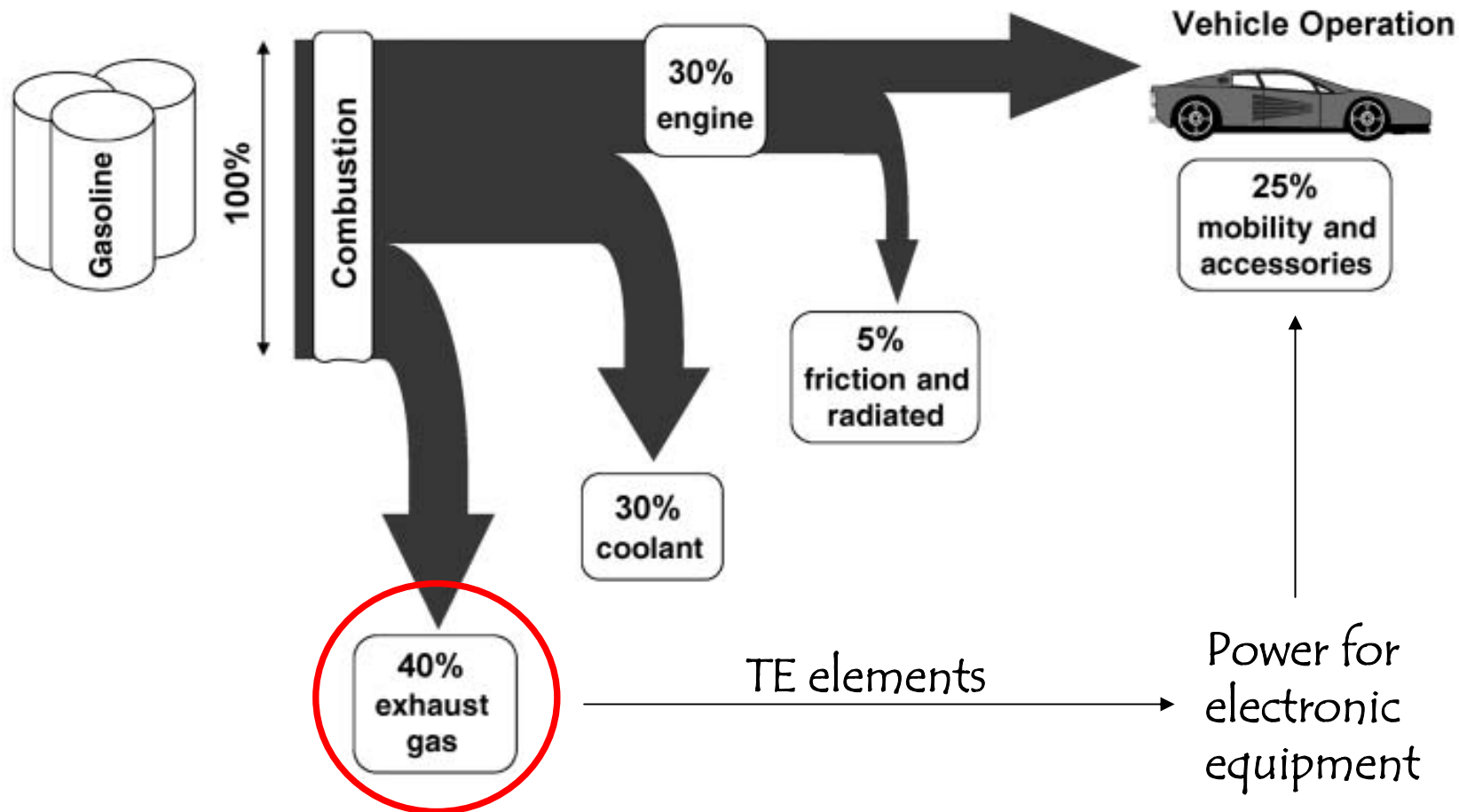
1. Охладители для ИК-детекторов, ПК-процессоров, переносных холодильников
2. Генераторы для маломощных источников тока

# Перспективные материалы





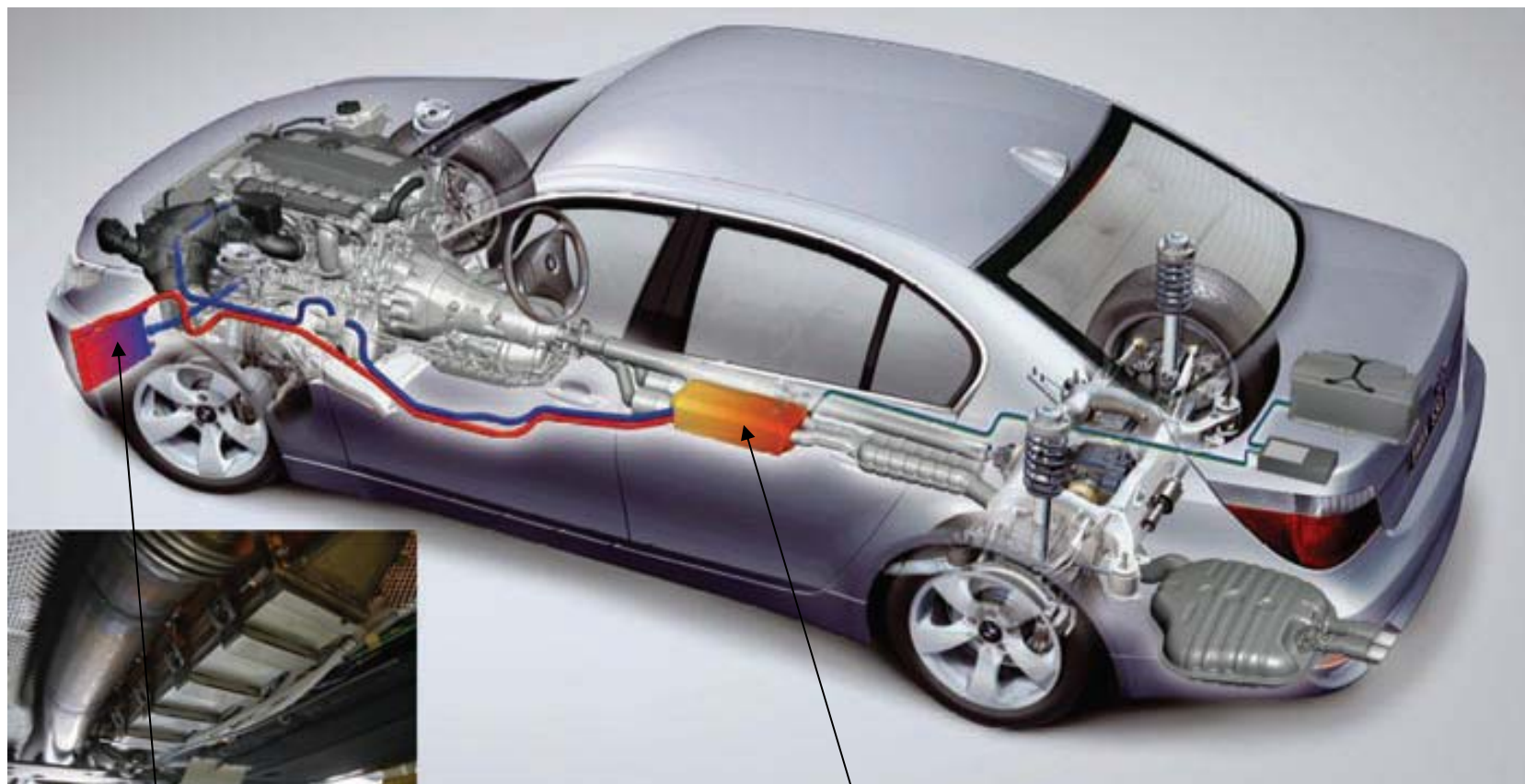
# Генерация мощности



## Требования:

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

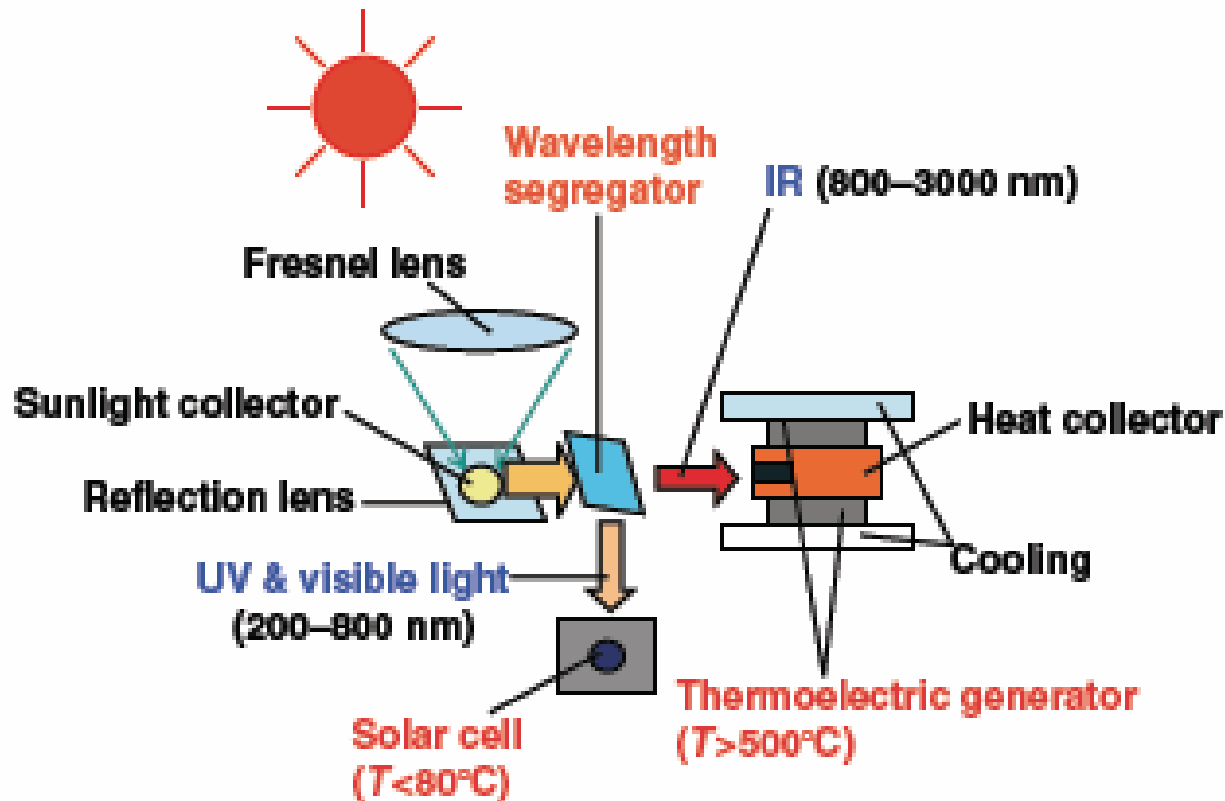
# Генерация мощности



Термоэлектрический радиатор

Термоэлектрический генератор

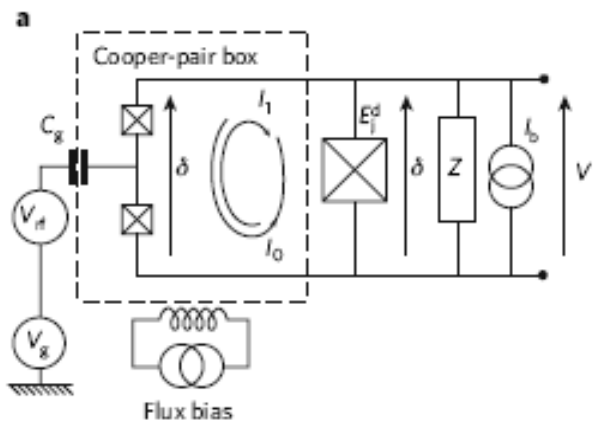
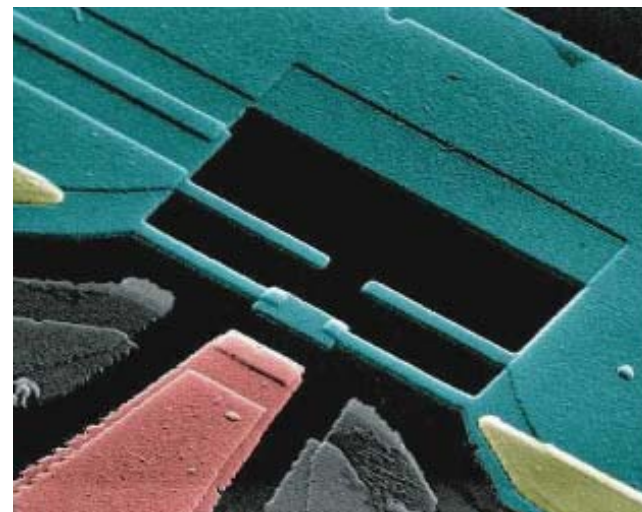
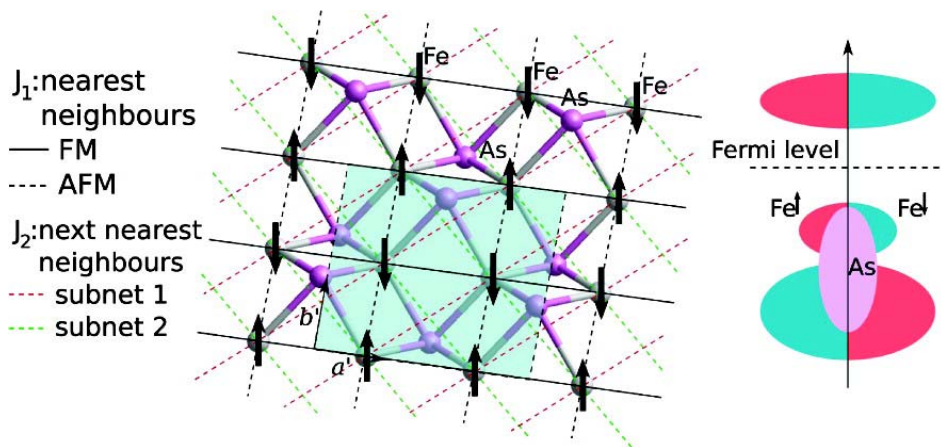
# Прямое преобразование солнечного тепла



## 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  $\sim 0.5$  Вт/(м·К)**
- 3. Малые значения КТР**

# Проблемы: теплопроводность

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

← Диапазон значений для ТМ

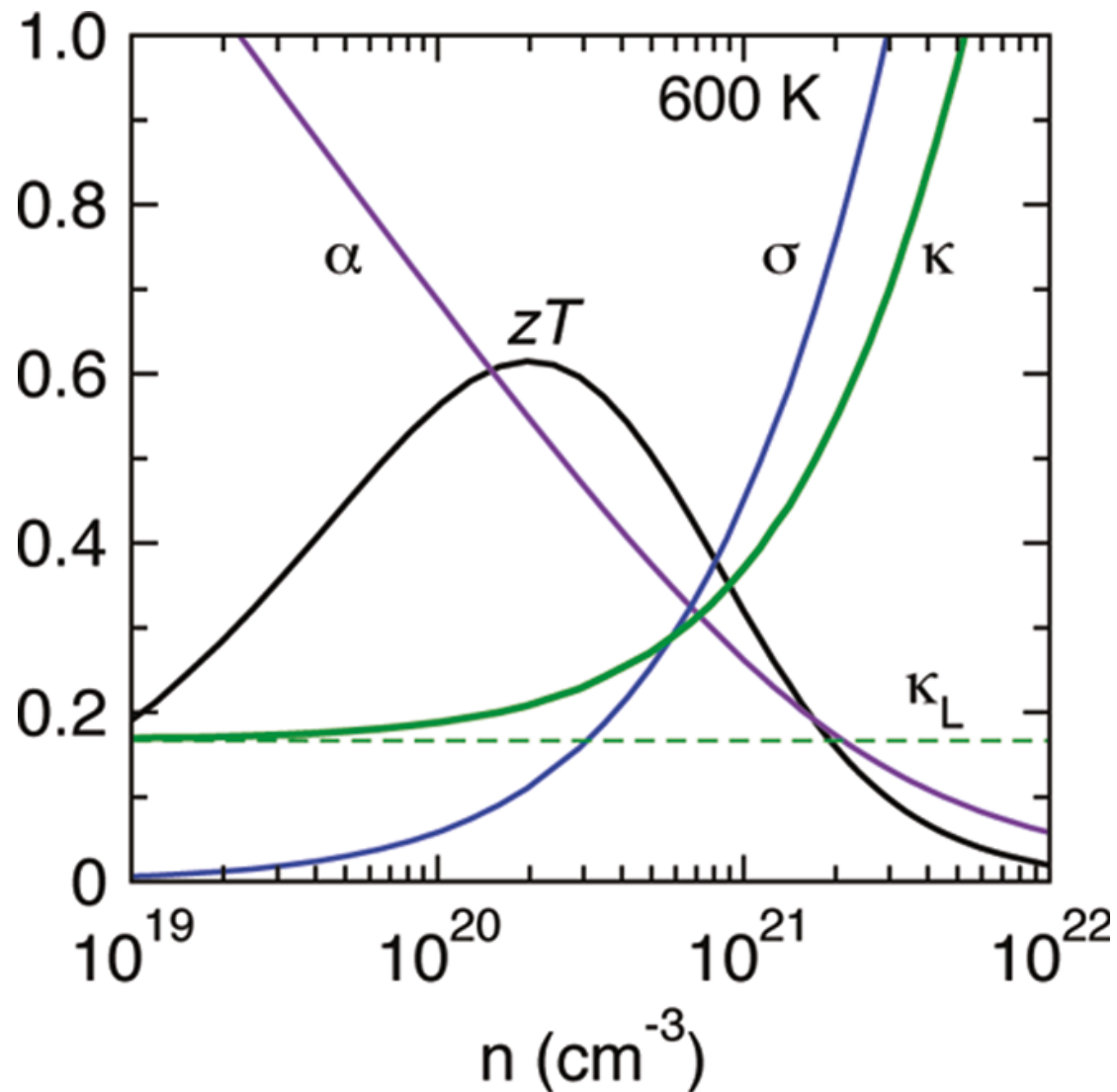
Обычно:

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»?

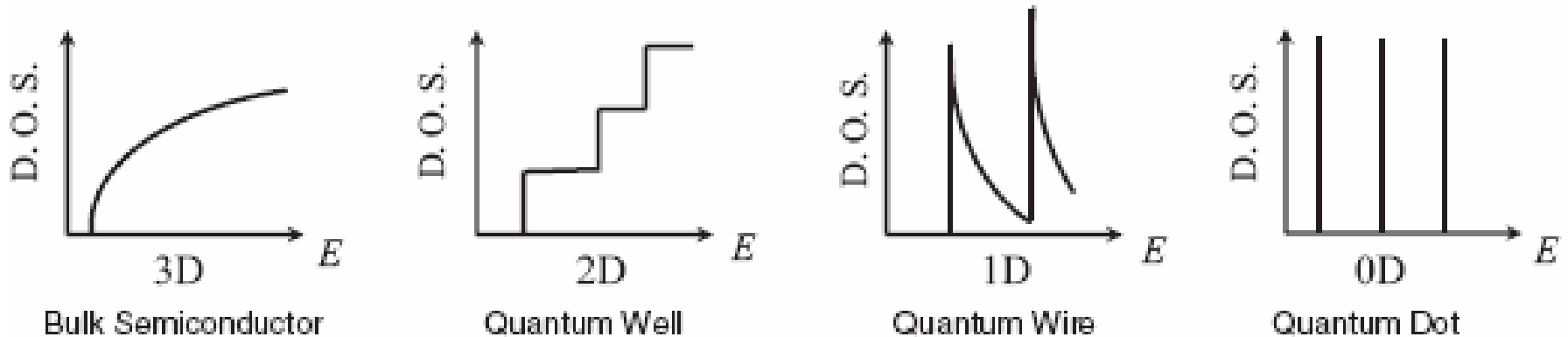
Для повышения термоэлектрической добротности!

1. Наночастицы и наноструктуры
2. Сверхрешетки
3. Нанокompозиты
4. Наноструктурированные вещества

# Наночастицы и наноструктуры

## Принципы действия:

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



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

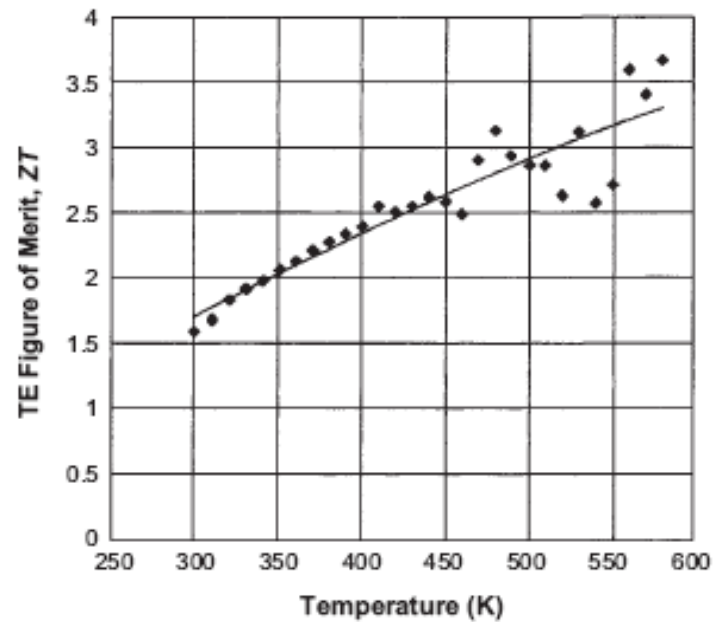
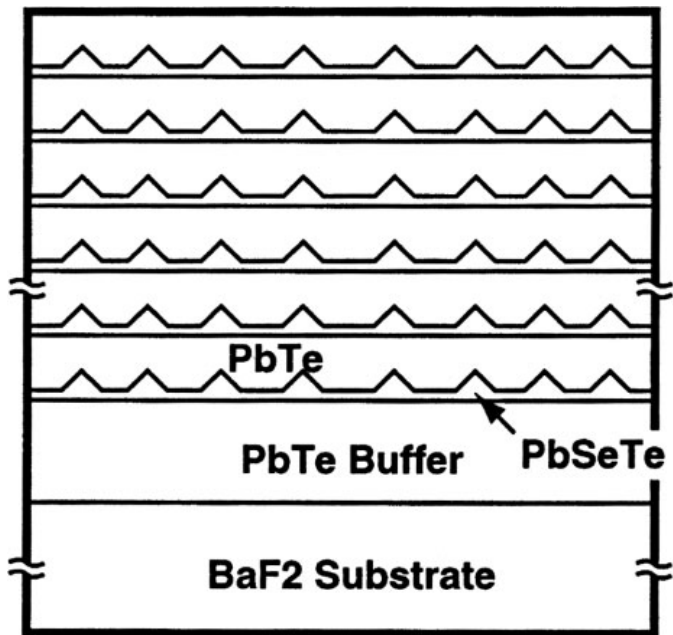
## Проблема:

не удастся существенно повысить ZT



# Сверхрешетки

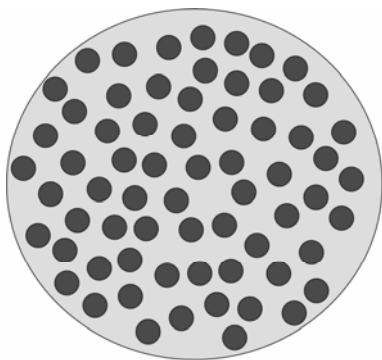
Наилучшие значения  $ZT$  среди всех известных материалов...



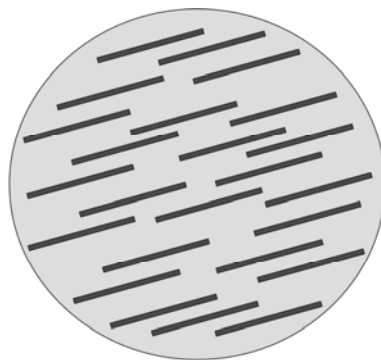
... но: результаты не воспроизводятся

# Наноккомпозиты классические

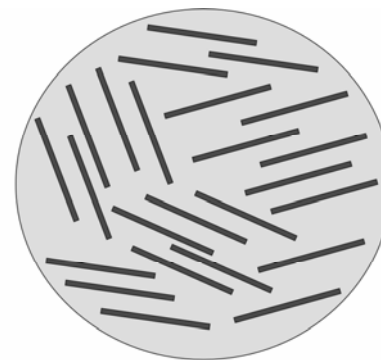
Стандартные наноккомпозиты: наночастицы в матрице



A)



Б)

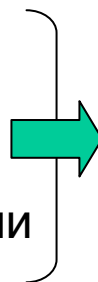


В)

А. Сферические частицы

Б. Ориентированные наностержни

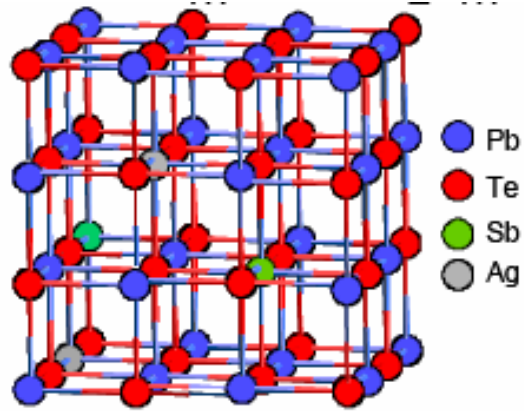
В. Произвольно расположенные наностержни



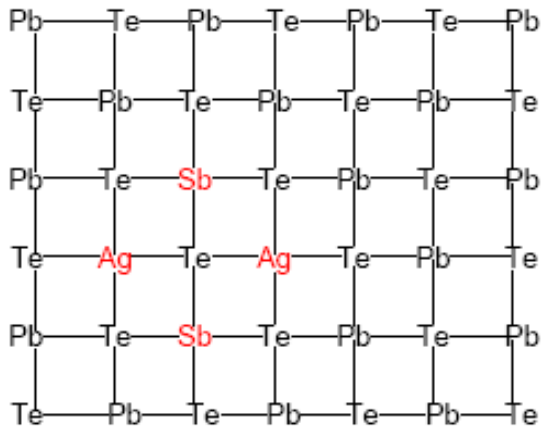
Снижение теплопроводности  
за счет увеличения числа  
границ раздела

Увеличение ZT известных материалов на 5-15%

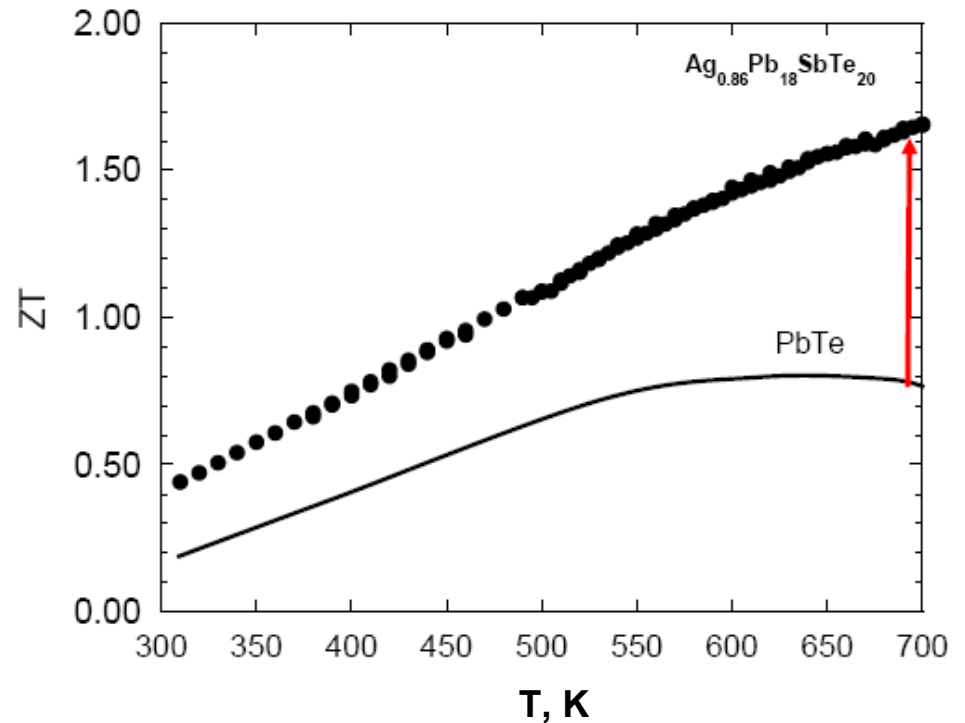
# Нанокompозиты нового типа



Ассоциация  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Sb}^{3+}$  -  
двигущая сила образования  
наноструктуры

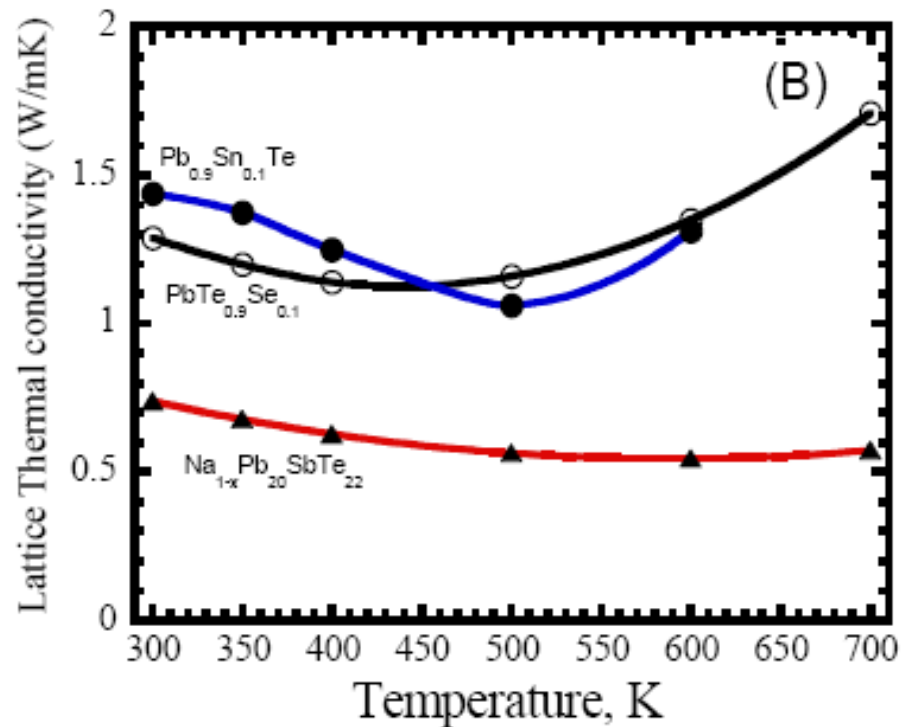
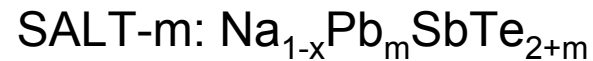
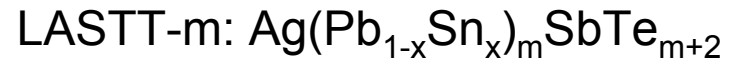
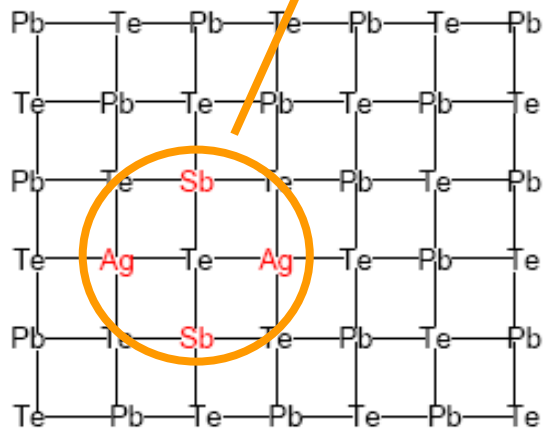
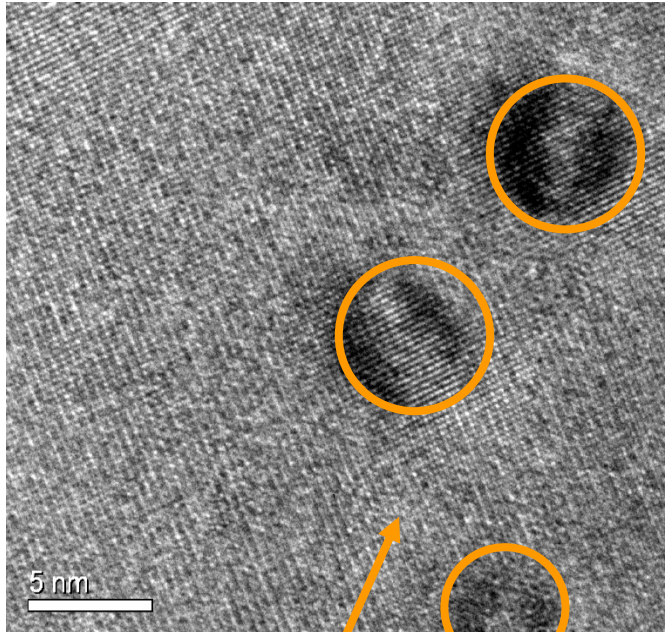


Композитные соединения системы LAST-m:  
 $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{m+2}$



*M. Kanatzidis, Northwestern University*

# Нанокompозиты нового типа



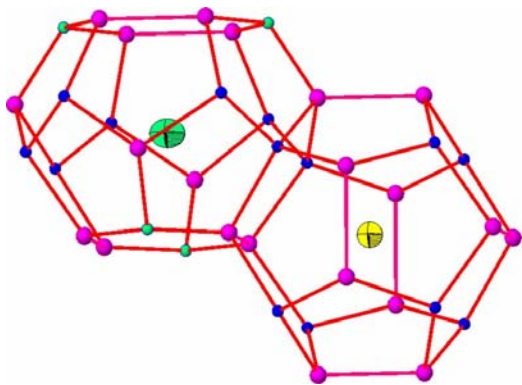
# Наноструктурирование – концепция ФСЭК

Фононное стекло – электронный кристалл (ФСЭК):

Вещества, которые могут проводить

электричество хорошо, как кристаллический проводник,

а тепло – плохо, как стекло ввиду пространственного разделения подструктур

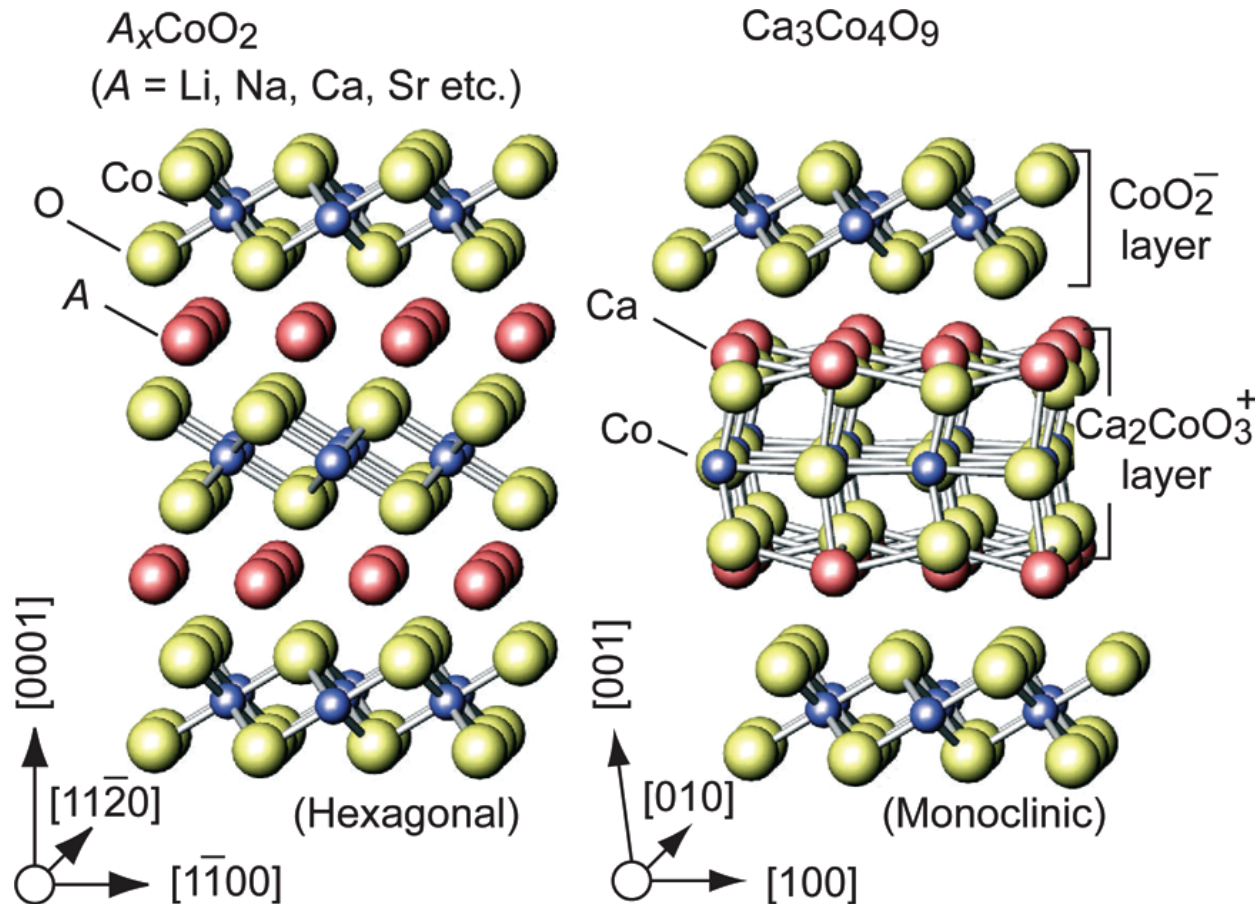


Независимая оптимизация  
транспорта носителей заряда и  
теплопроводности

Новый термин:  
«фононная инженерия»

# Несоразмерные сложные оксиды Co

## Наноблочные структуры



# Несоразмерные сложные оксиды Co

## Наноблочные структуры



( $A = \text{Li, Na, Ca, Sr, etc.}$ )

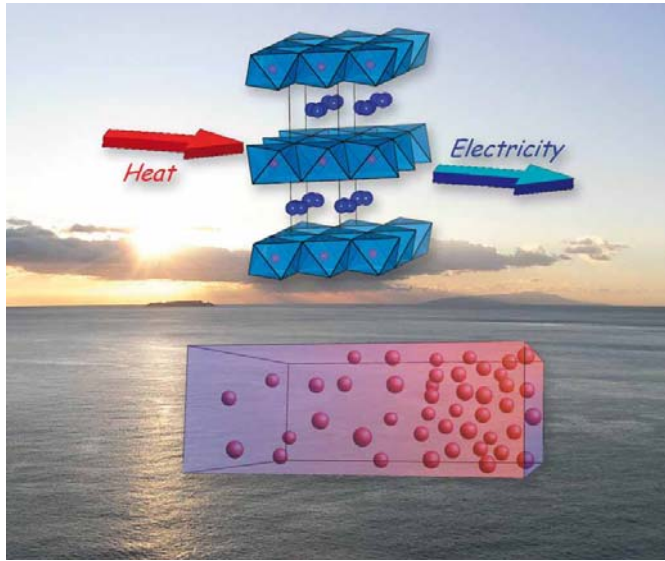


Основные преимущества:

1. Понижение теплопроводности за счет несоразмерности
2. Возможность управления свойствами путём направленного чередования блоков, отвечающих за высокую электропроводность, и блоков, определяющих низкую теплопроводность
3. Высокое значение термоэдс определяется электронными корреляциями и валентными флуктуациями ( $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ )
4. Устойчивость к деградации на воздухе



# Несоразмерные сложные оксиды Co



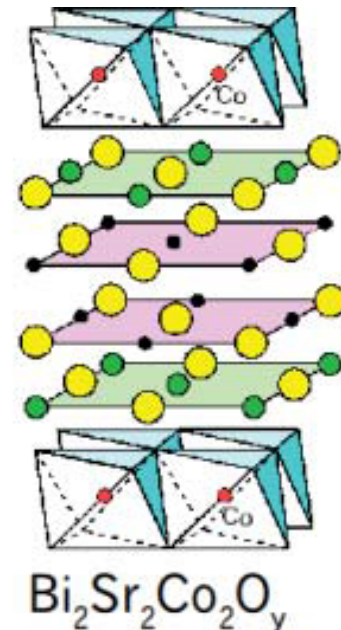
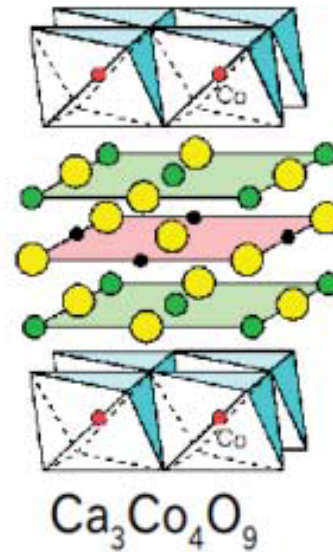
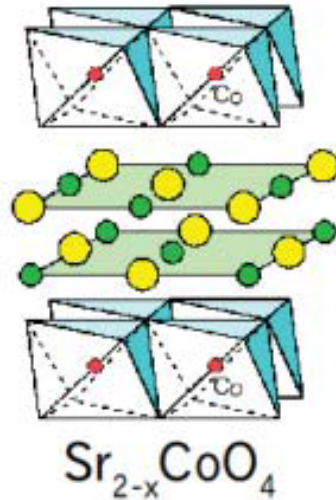
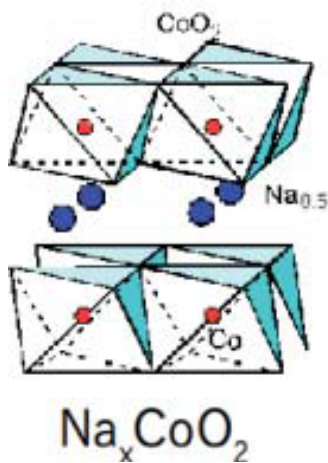
Богатые структурные возможности



Легкость воздействия на свойства

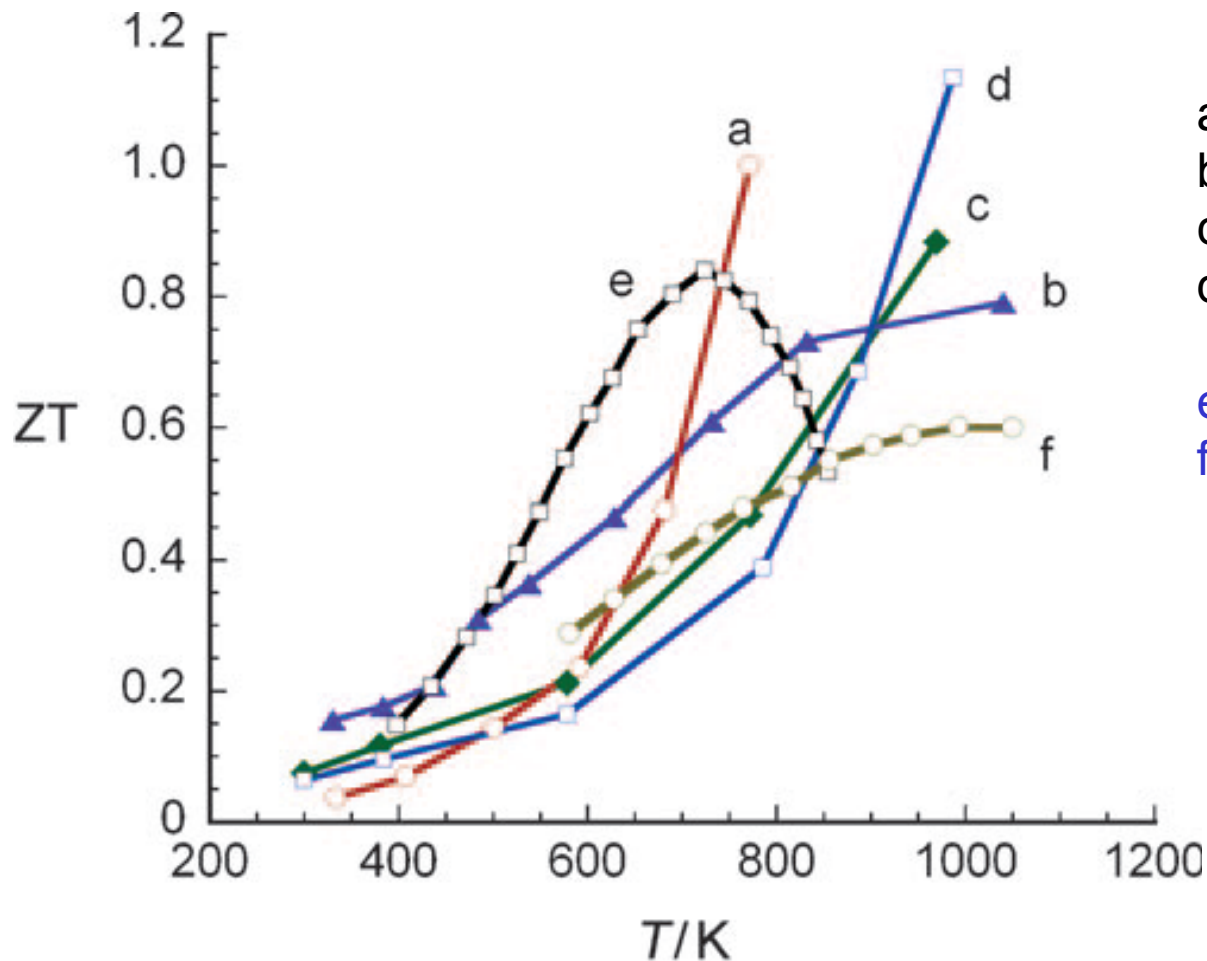


Лучшие значения  $ZT \approx 1.1$  (950 K)





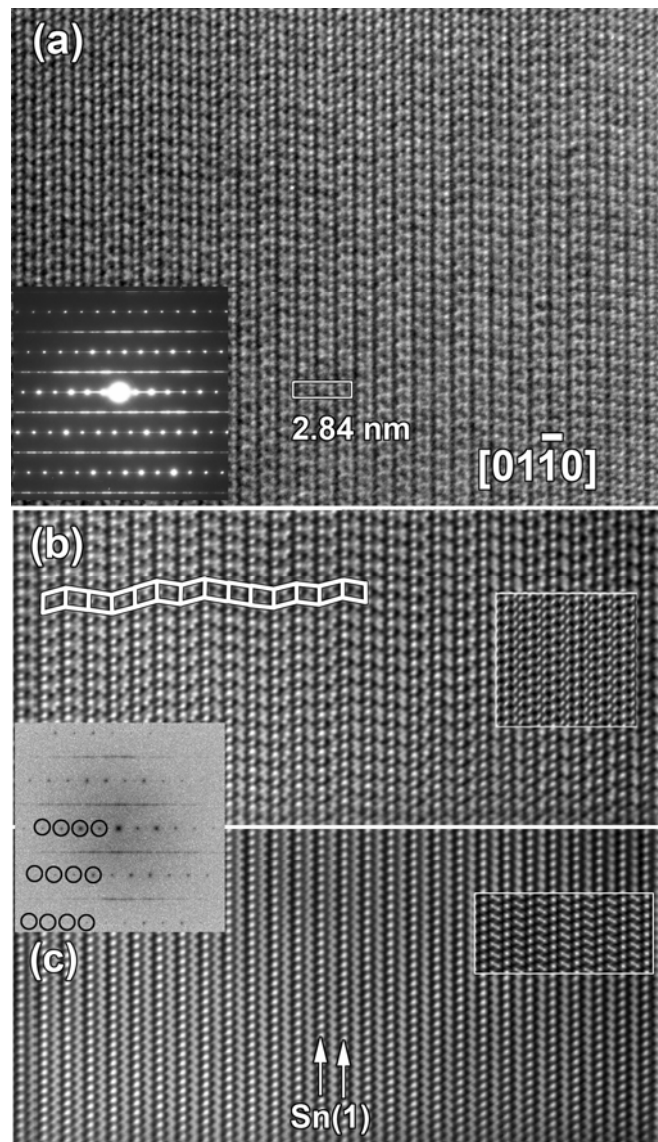
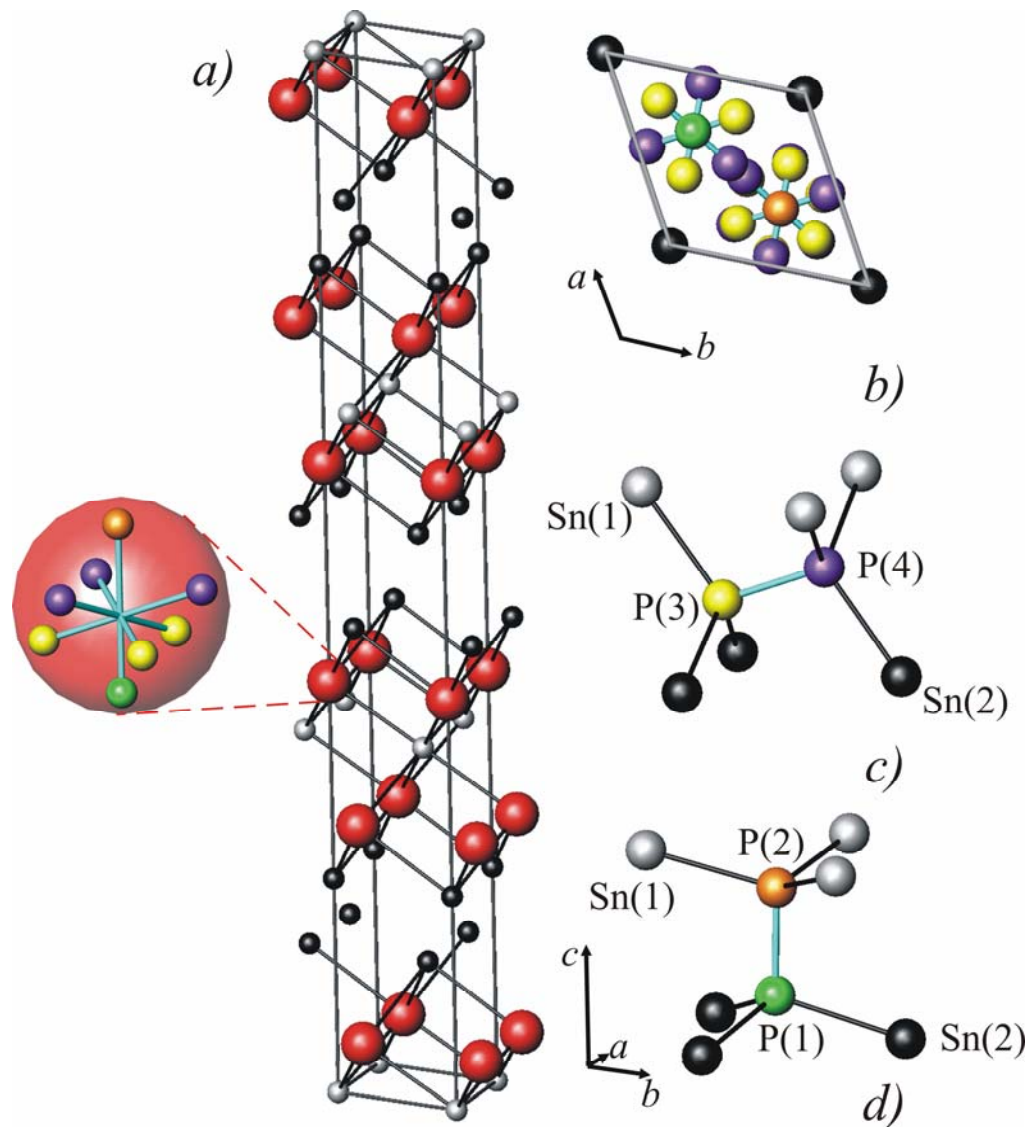
# Несоразмерные сложные оксиды Co



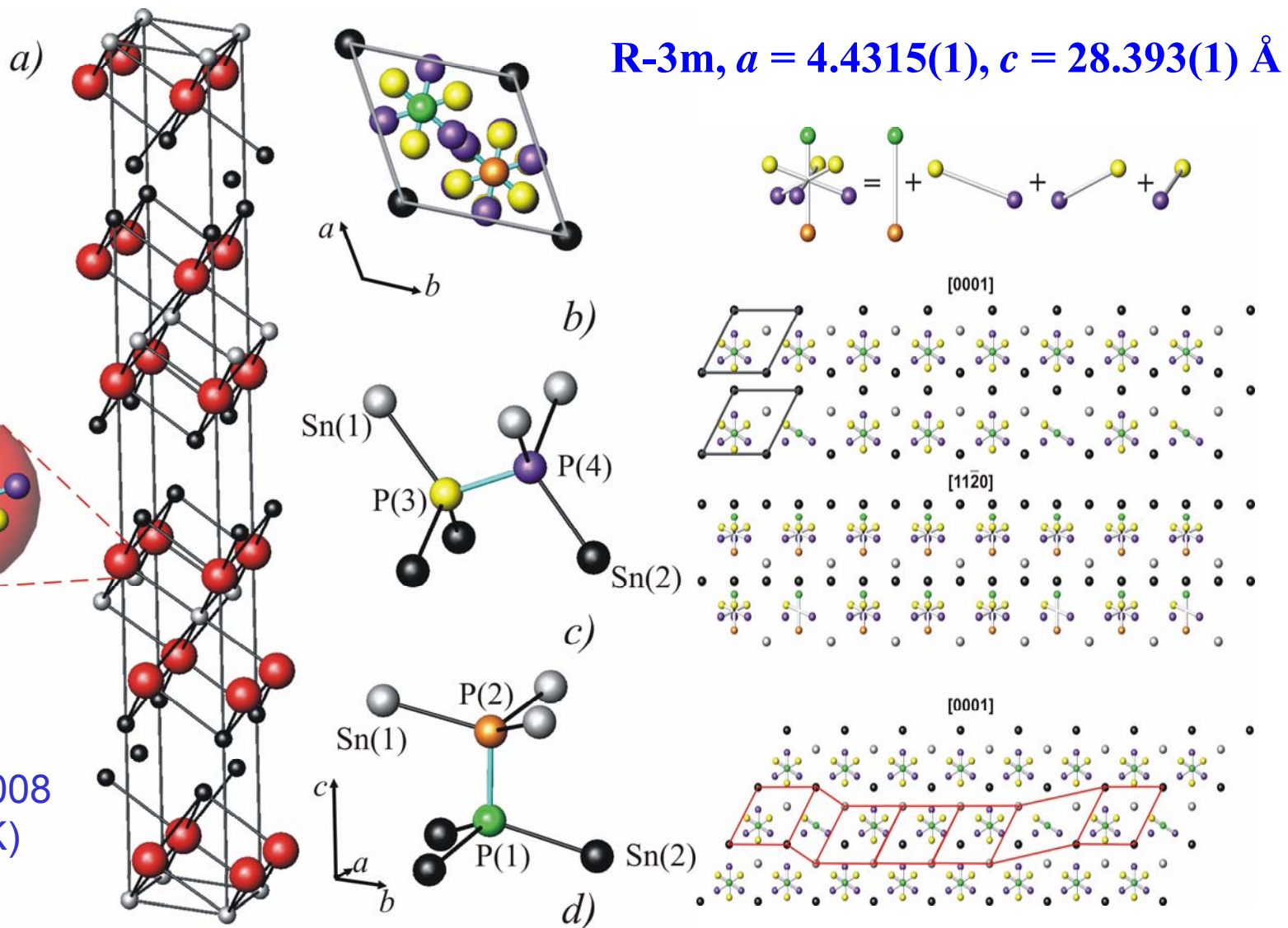
a,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  ( $x \approx 0.6$ ), crystal  
b,  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , ceramic  
c,  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ , crystal  
d,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ , crystal

e, PbTe  
f, Si/Ge

# Другие наноблочные структуры: $\text{Sn}_3\text{P}_4$



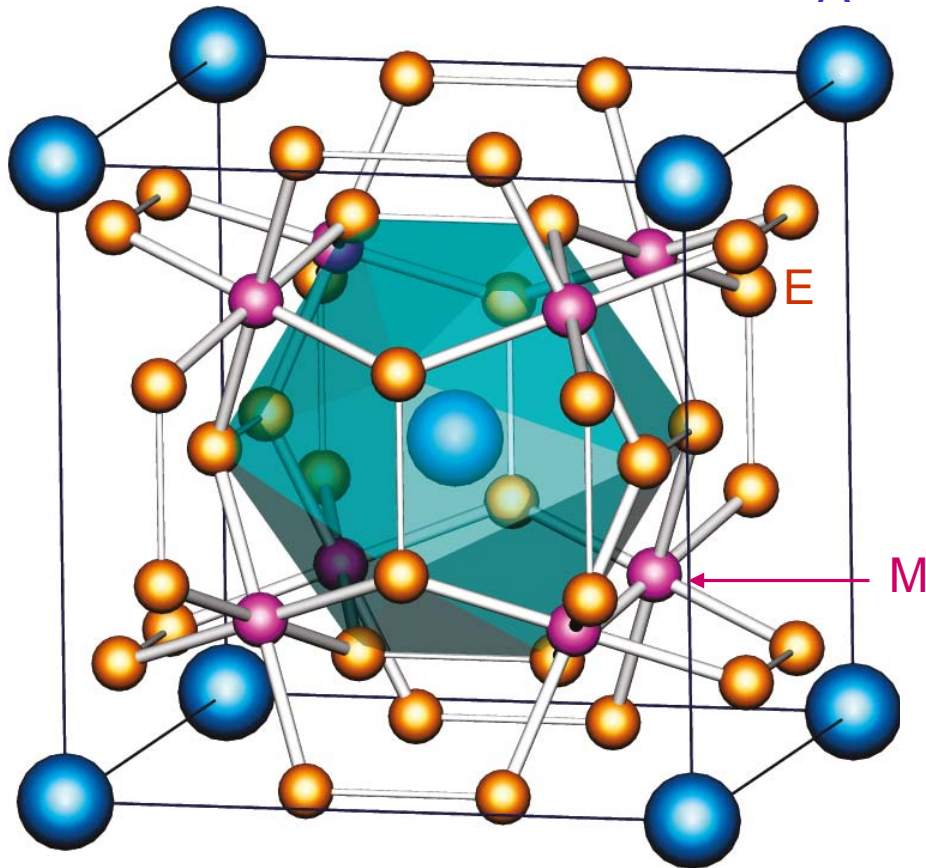
# Другие наноблочные структуры: $\text{Sn}_3\text{P}_4$



# Наполненные скуттерудиты



A



Название по минералу  
«скуттерудит»  $CoAs_3$



Химический состав:

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

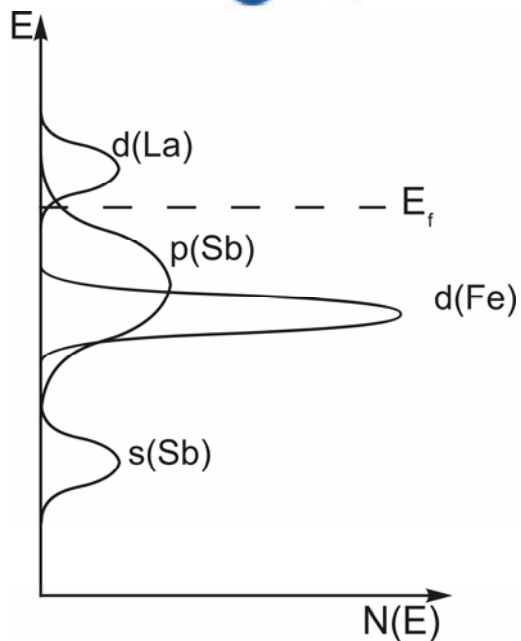
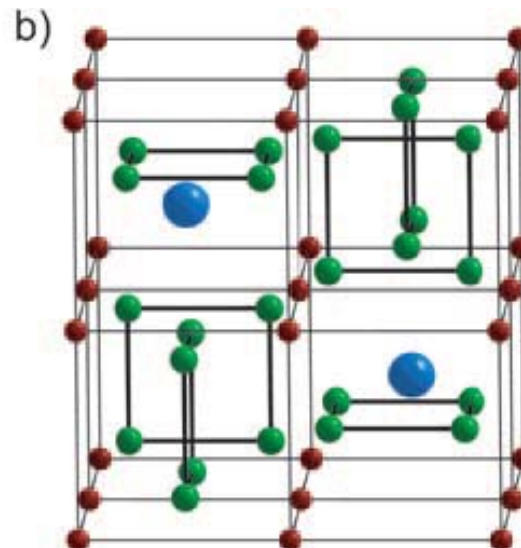
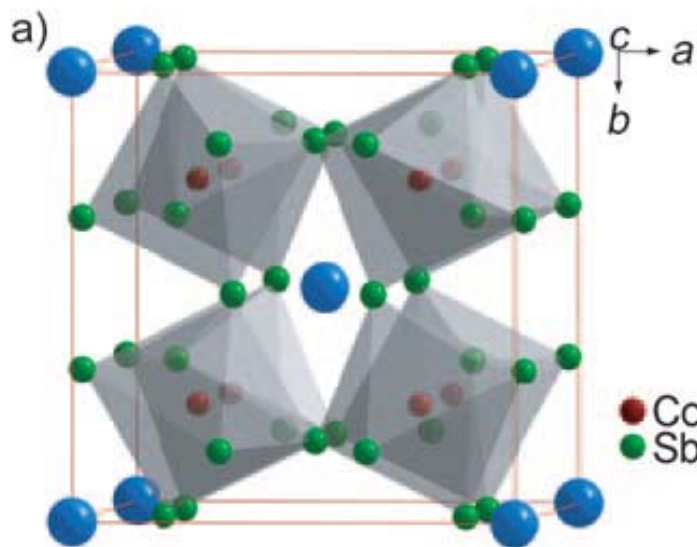
M = Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt

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

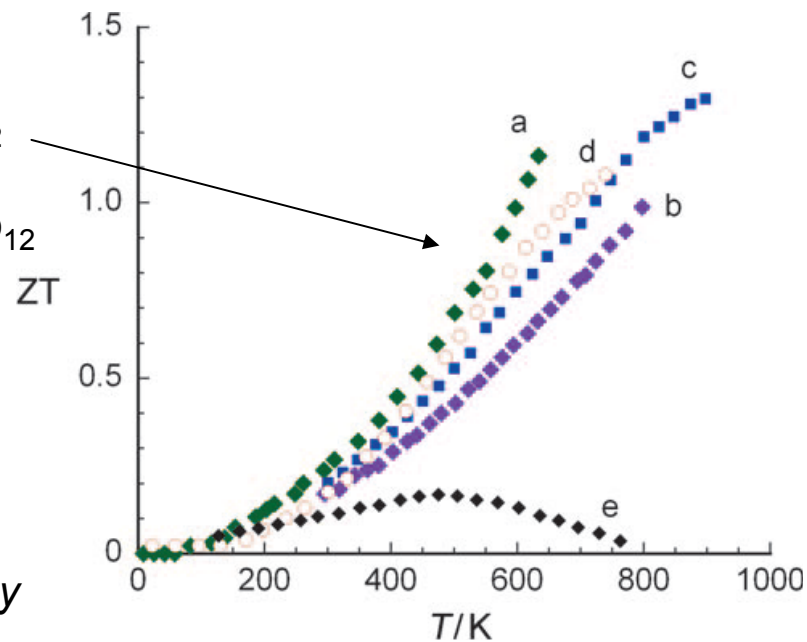
Основное свойство для ТМ:  
Колебания гостевого атома в наноклетках, вызывающее рассеивание фононов, несущих тепло

Пр.гр.  $Im-3$ ,  $a \sim 9 \text{ \AA}$

# Наполненные скуттерудиты

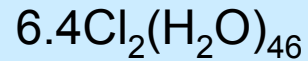
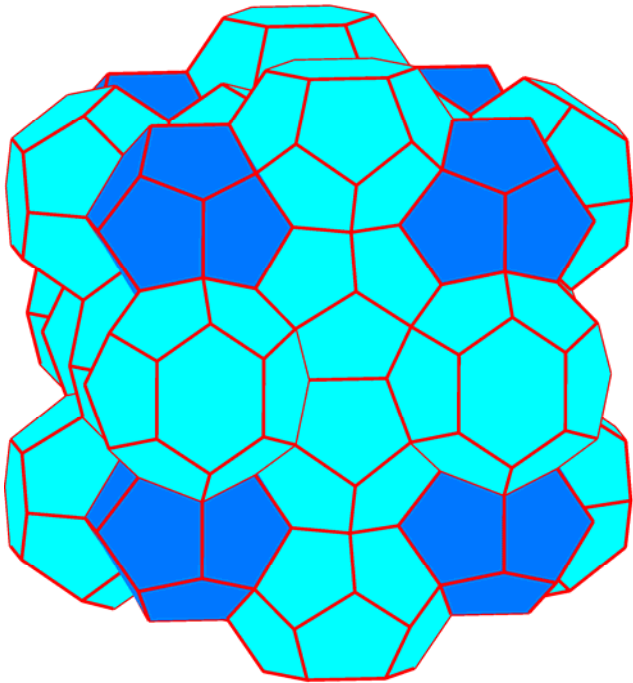


- a,  $\text{Yb}_{0.19}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$
- b,  $\text{Ca}_{0.18}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$
- c,  $\text{Ba}_{0.30}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$
- d,  $\text{Ce}_{0.9}\text{FeCo}_3\text{Sb}_{12}$
- e,  $\text{CoAs}_3$



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  $6d$

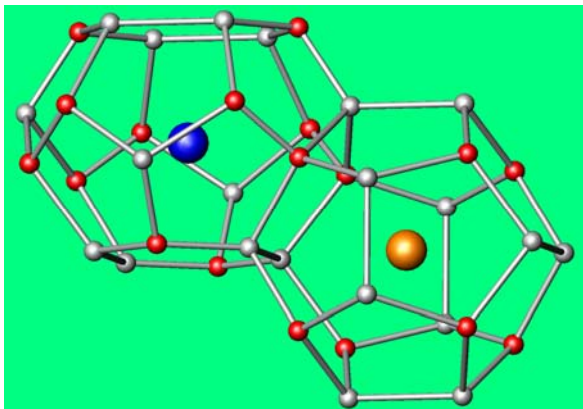
Общая формула:  $\text{G}_8\text{E}_{46}$

Заряд:

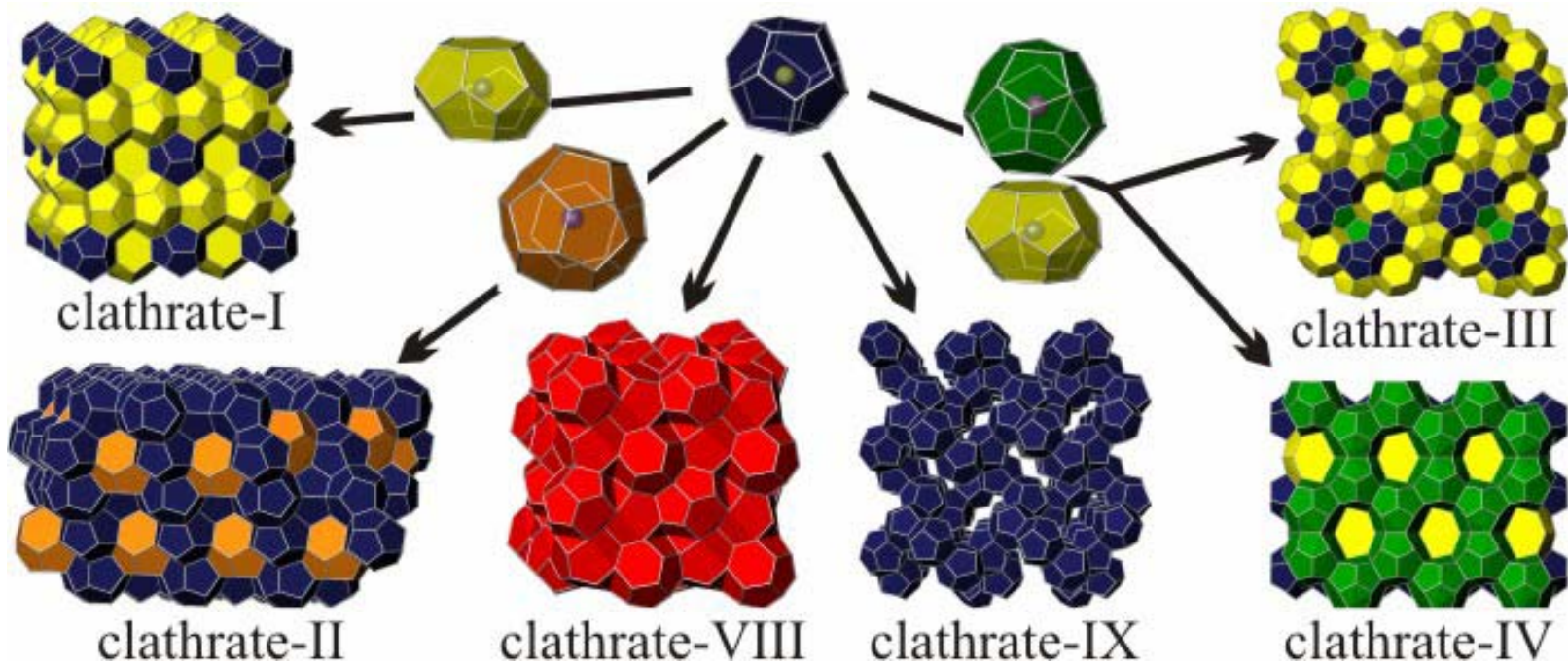
Анионные и катионные клатраты

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												B	C	N	O	F	He	
2	Li	Be											13	14	15	16	17	
	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
3	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
4	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
5	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		

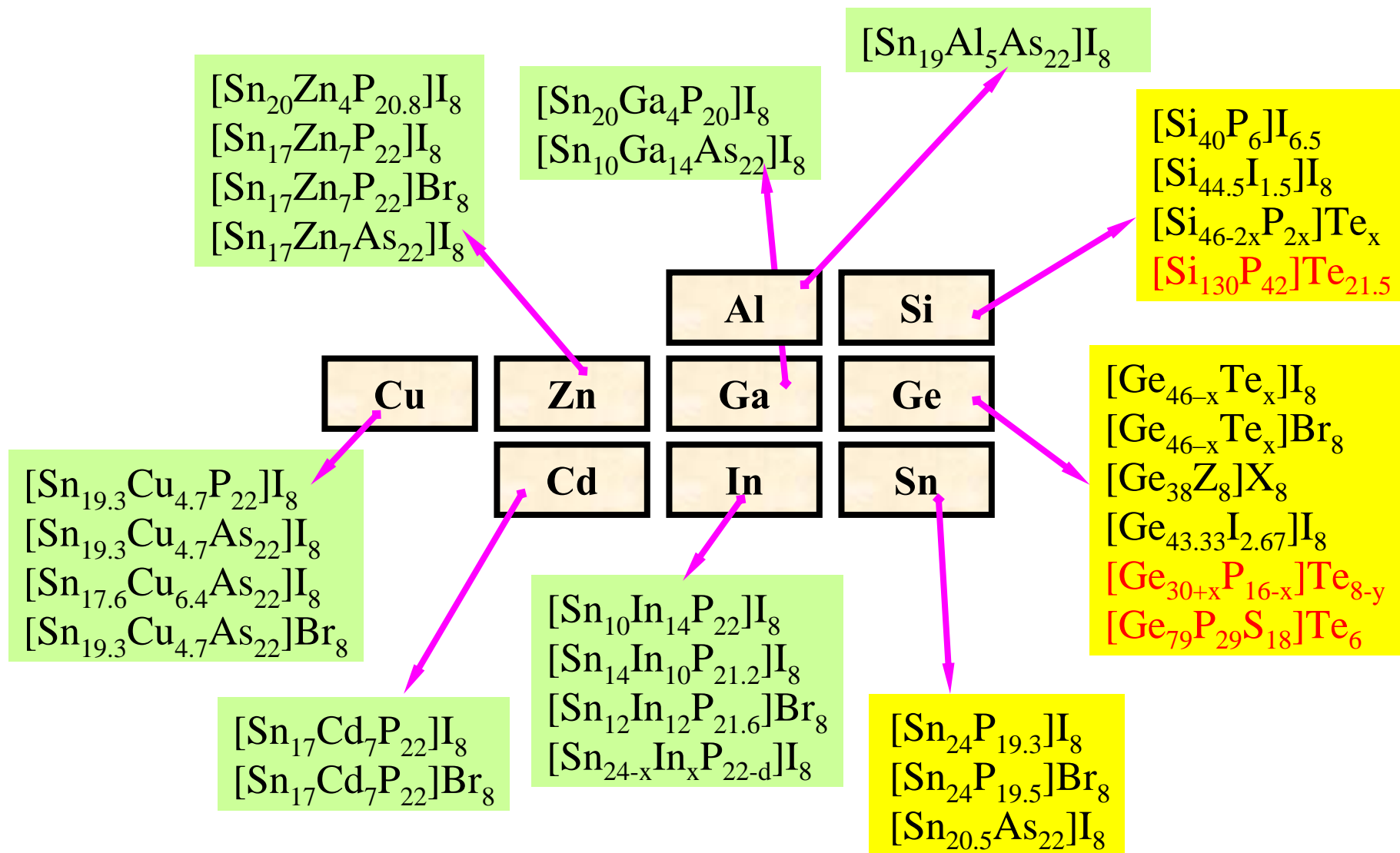
В составе клатратного каркаса

Гостевые атомы

Не участвуют в образовании клатратов

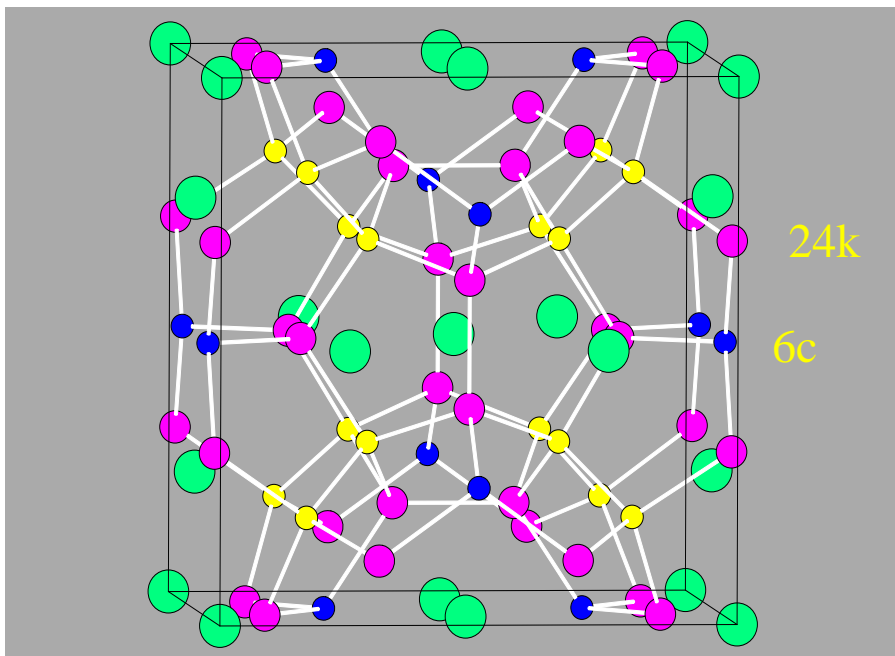


# Катионные клатраты: обзор

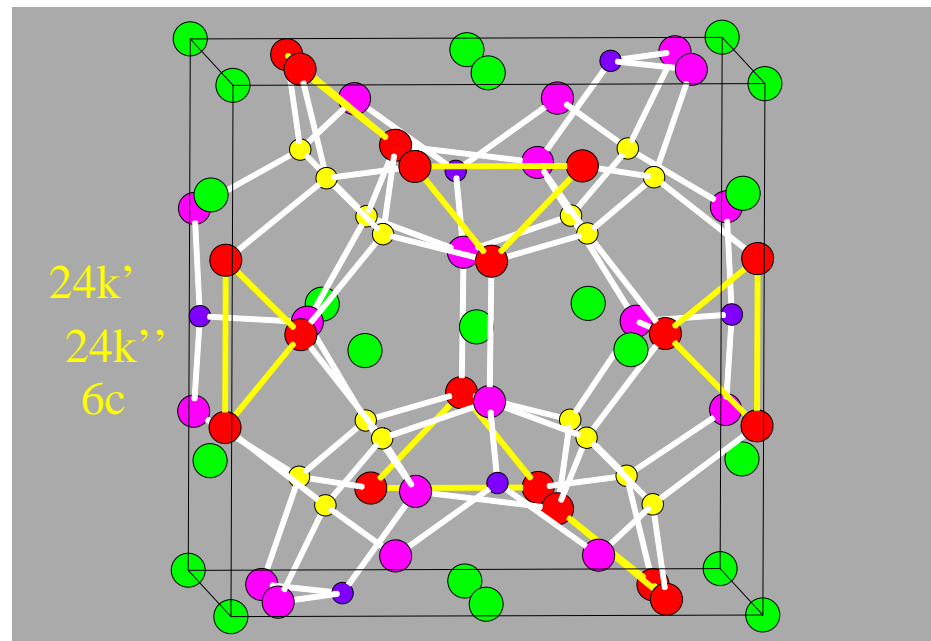


# Sn-клатраты: кристаллическая структура

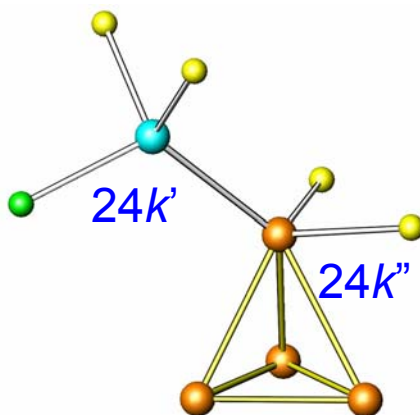
Идеальная структура клатрата-I



Вакансионная структура

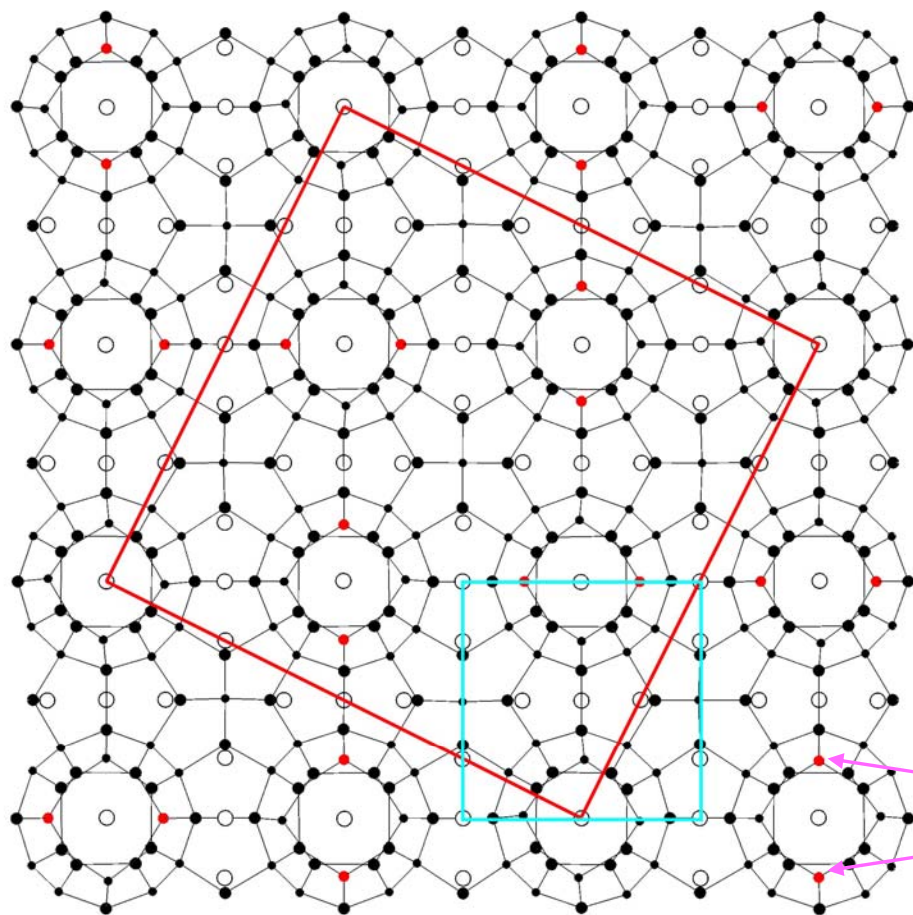


24k: только атомы 4b-Sn  
6c: атомы 4b-P



24k': атомы 4b-Sn  
24k'': атомы (3+3)b-Sn  
6c: атомы 4b-P + вакансии

# Упорядочение и сверхструктура



$\text{Sn}_{14}\text{In}_{10}\text{P}_{21.2}\text{I}_8$   
частичное упорядочение  
вакансий

tetragonal  
unit cell

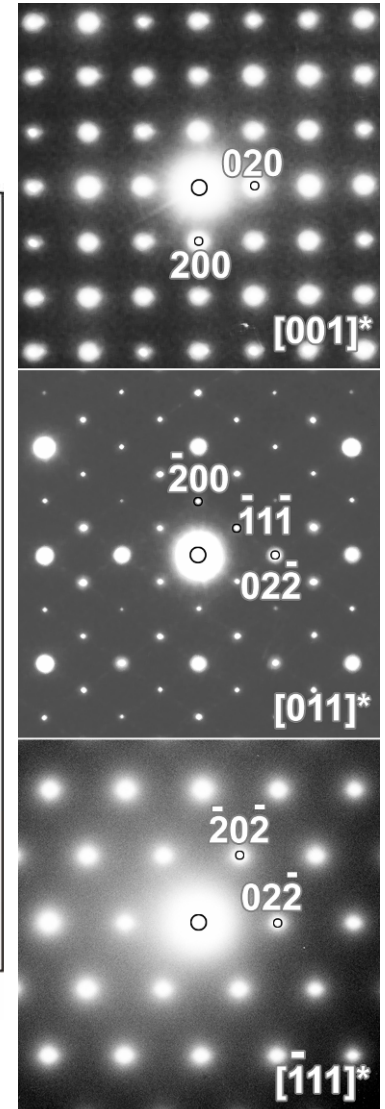
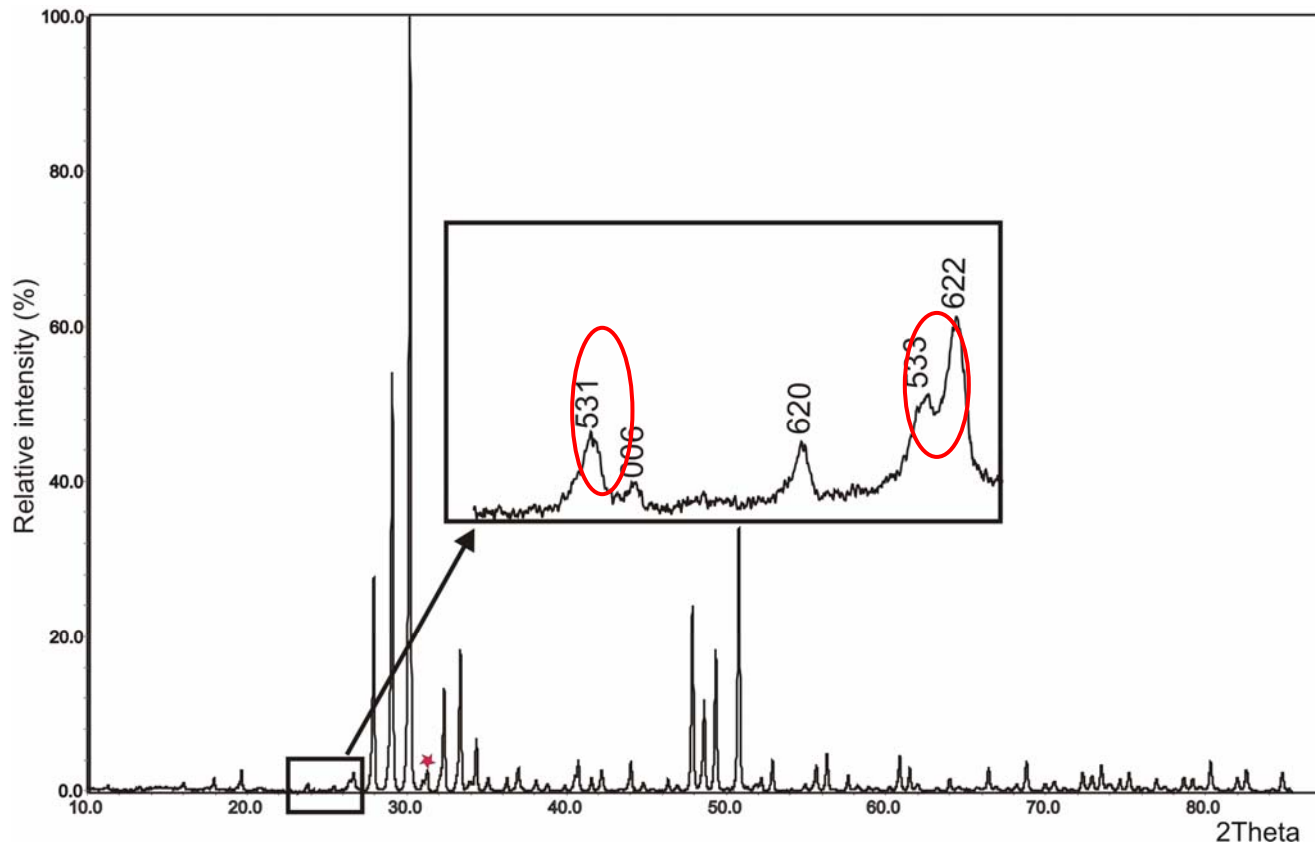
$P4_2/m$   
 $a = 24.745 \text{ \AA}$   
 $c = 11.067 \text{ \AA}$

cubic  
unit cell

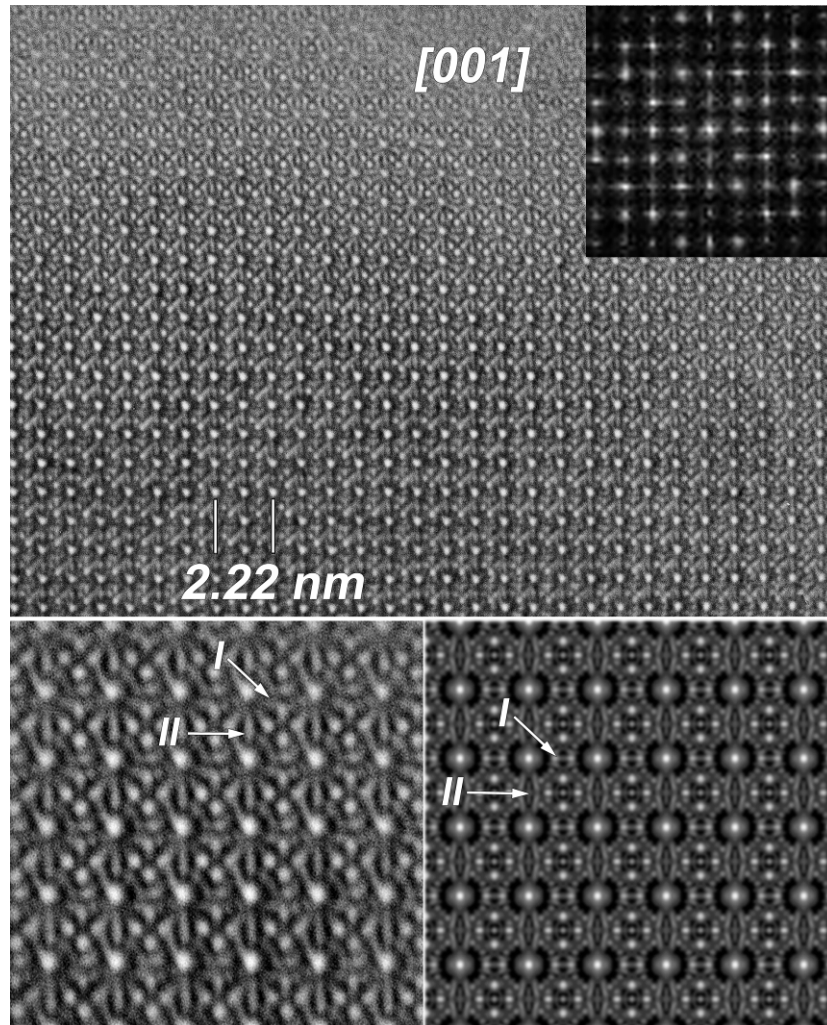
$Pm3-n$   
 $a = 11.054 \text{ \AA}$

vacancy

# Сверхструктура 2×2×2



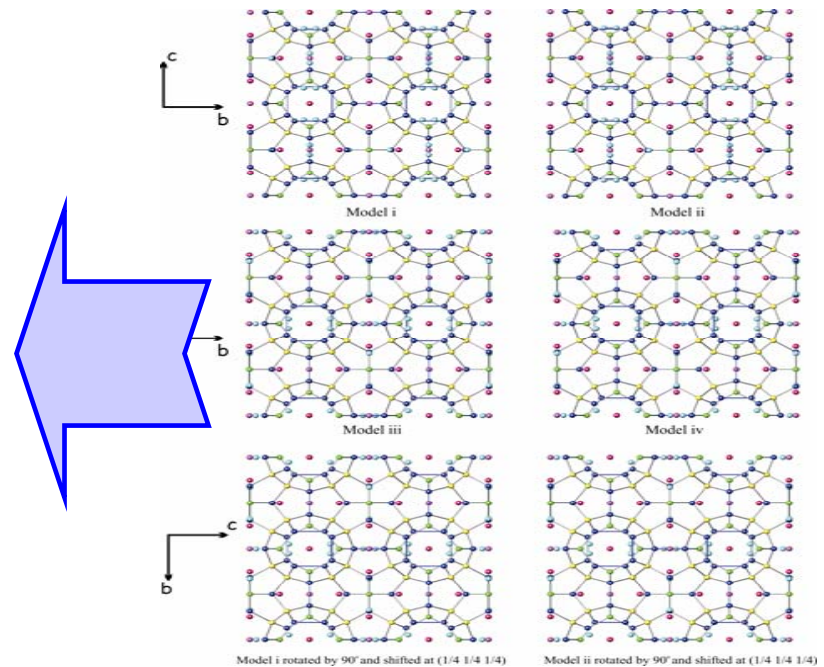
# Sn-клатраты: “случайное упорядочение”



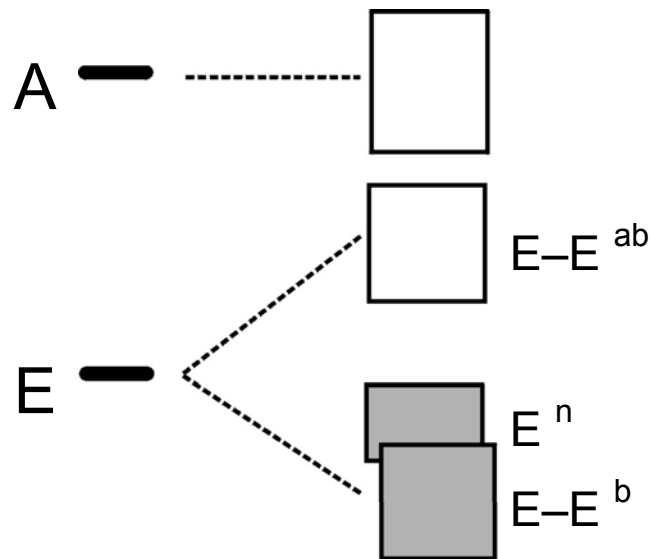
4 варианта упорядочения для  
состава  $\text{Sn}_{21}\text{As}_{22}\text{I}_8$ :

75% Sn(31), 12.5% Sn(32),  
12.5% vac.

Нет вариантов упорядочения  
для состава  $\text{Sn}_{20.5}\text{As}_{22}\text{I}_8$

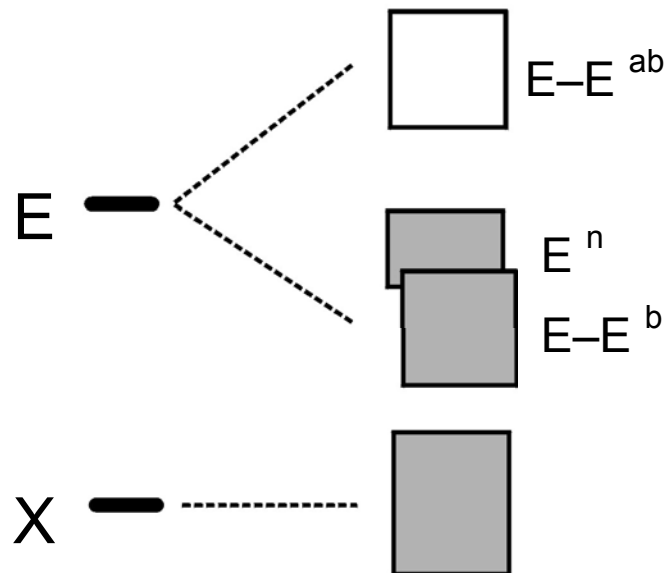


# Клатраты – фазы Цинтля



Классические,  $A_8E_{46-\delta}$

Инвертированные,  $E_{46-\delta}X_8$

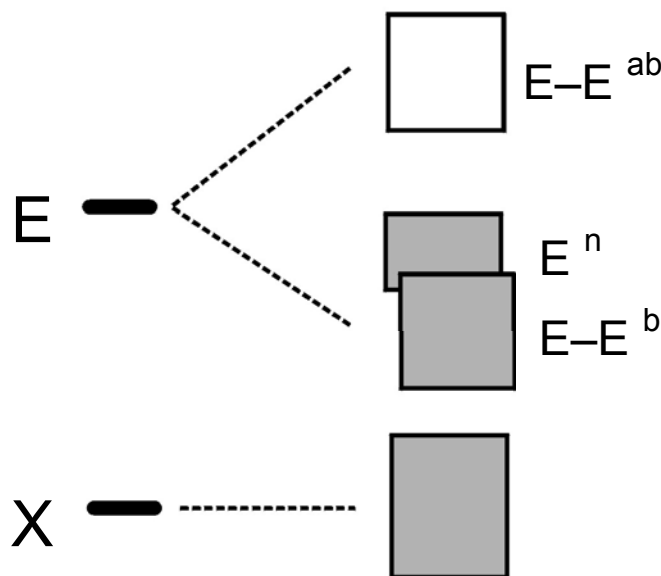


# Клатраты – фазы Цинтля

## Инвертированные клатраты:

1. Обращенная полярность
2. E образуют октет, передавая избыточные электроны X
3. E образует направленные 2с,2е связи и неподделенные электронные пары
4. Для  $E_mX_n$ ,  
 $N_E = e_E - (n/m)(8 - e_X)$  и  $nb = 8 - N_E$

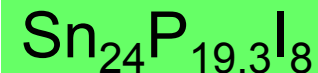
## Инвертированные, $E_{46-\delta}X_8$



# Распределение зарядов

## XPS

Пик	Отнесение	Аналоги
485 eV	Sn (3+3)	SnTe (485.3 eV)
487 eV	Sn (4)	SnO <sub>2</sub> (487.0 eV)
619 eV	I (20), I (24)	KI (618 eV), CdI <sub>2</sub> (620 eV)



Ковалентно-  
связанный  
каркас

Анионы-  
гости

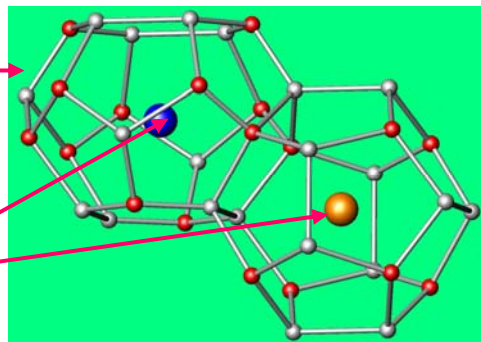
## DFT

Заряд на I (20), -0.85

Заряд на I (24), -0.95

Клатратный  
каркас

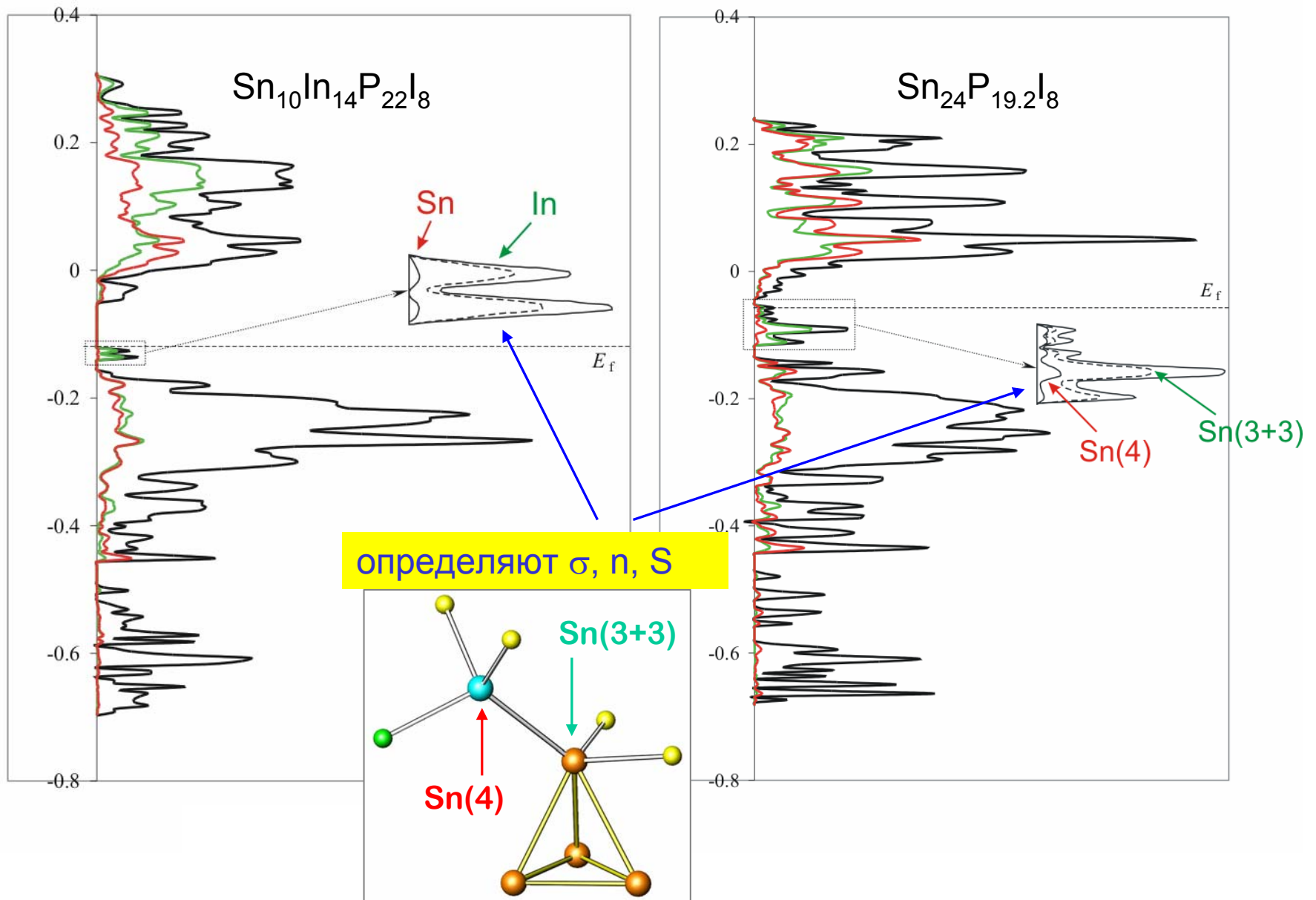
Анионы-гости



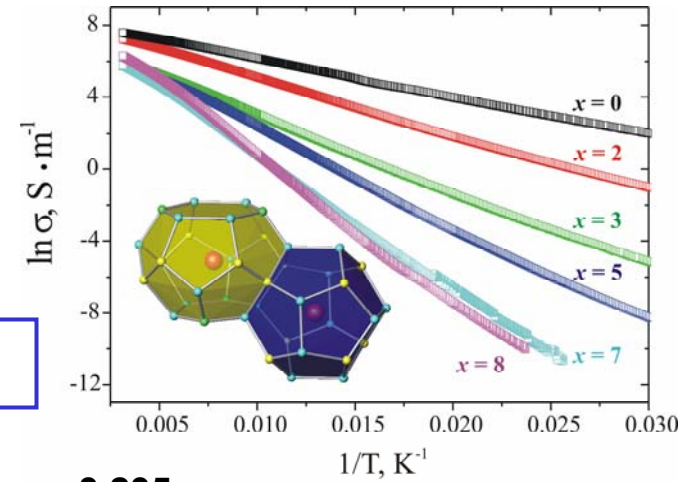
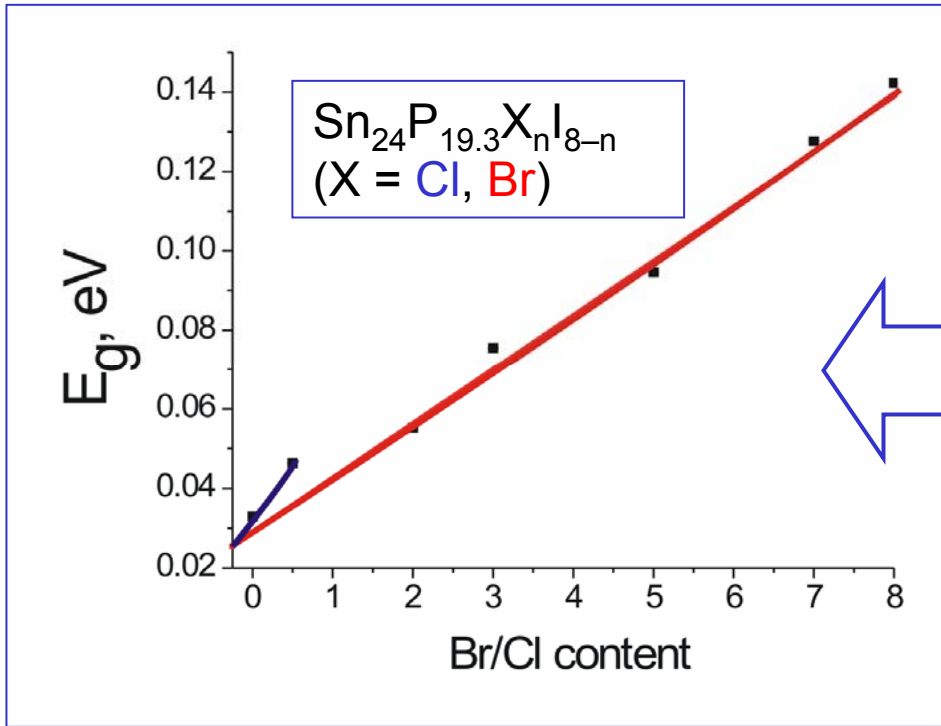
Фононное стекло –  
электронный кристалл !



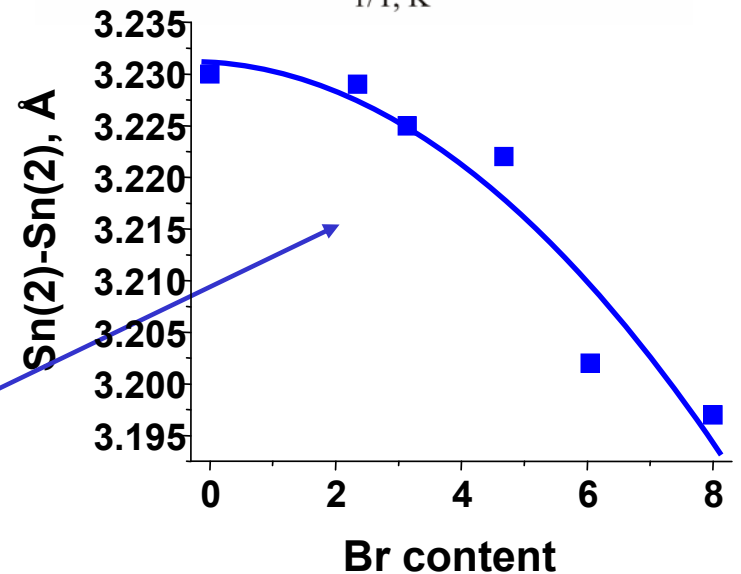
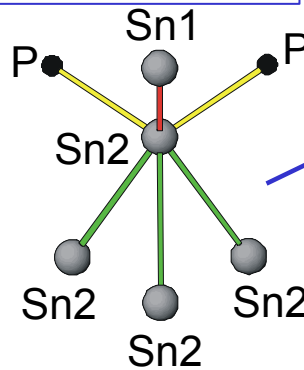
# Зонная структура: DOS



# Sn-клатраты: $E_g$

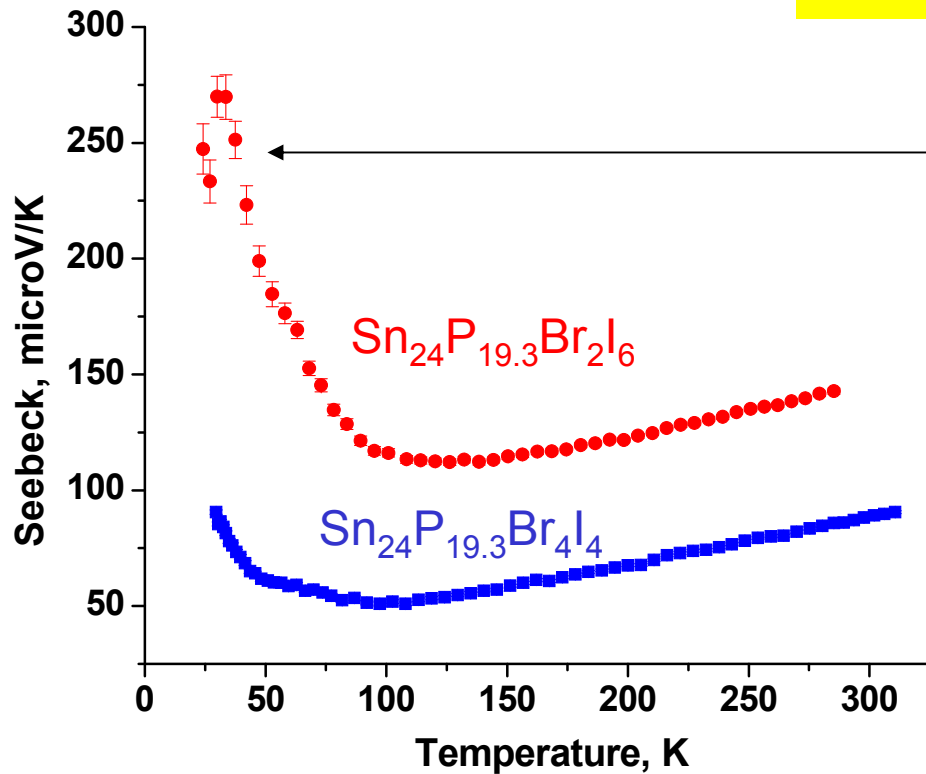


Существенно изменяются  
 только расстояния Sn(2)–Sn(2)  
 во второй координационной  
 сфере



# Термо-ЭДС

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



*Низко-  
температурные  
применения ?*

Термо-ЭДС при 300 К:

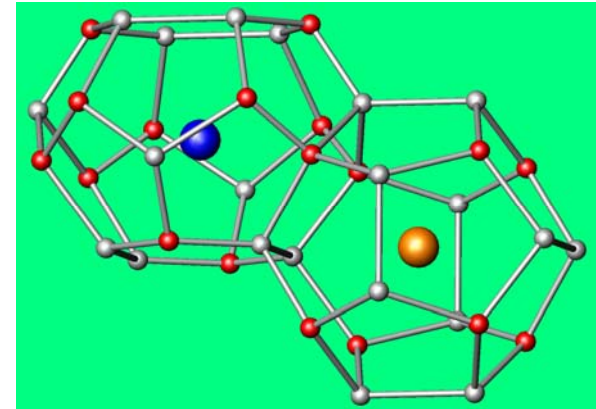
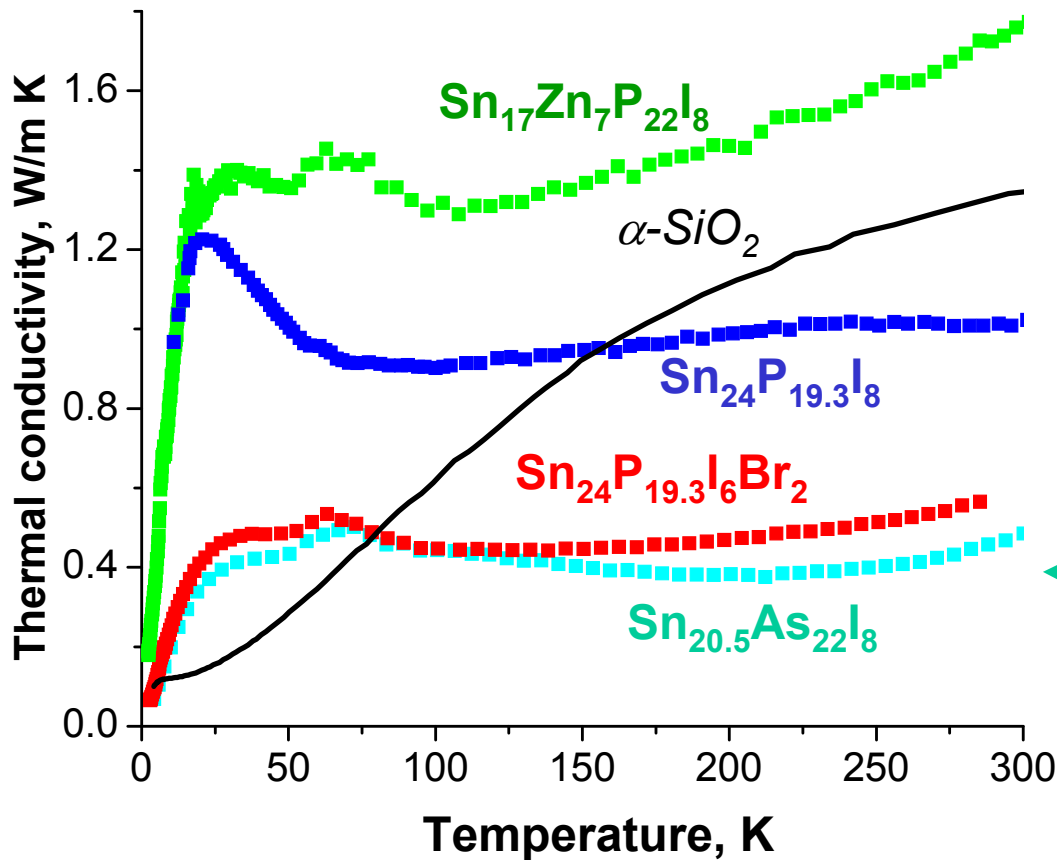
$\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$        $-180 \mu\text{V/K}$

$\text{Sn}_{19.3}\text{Cu}_{4.7}\text{P}_{22}\text{I}_8$        $-320 \mu\text{V/K}$

$\text{Sn}_{14}\text{In}_{10}\text{P}_{21.2}\text{I}_8$        $+80 \mu\text{V/K}$

$\text{Sn}_{20.5}\text{As}_{22}\text{I}_8$        $-150 \mu\text{V/K}$

# Sn-клатраты: низкая теплопроводность



$\kappa(300) = 0.46 \text{ W/m K}$   
 $\kappa(220) = 0.38 \text{ W/m K}$

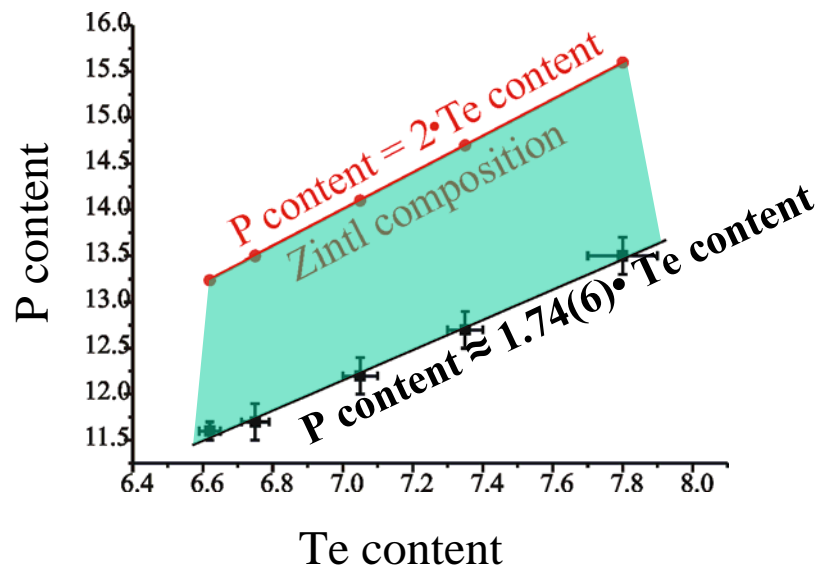
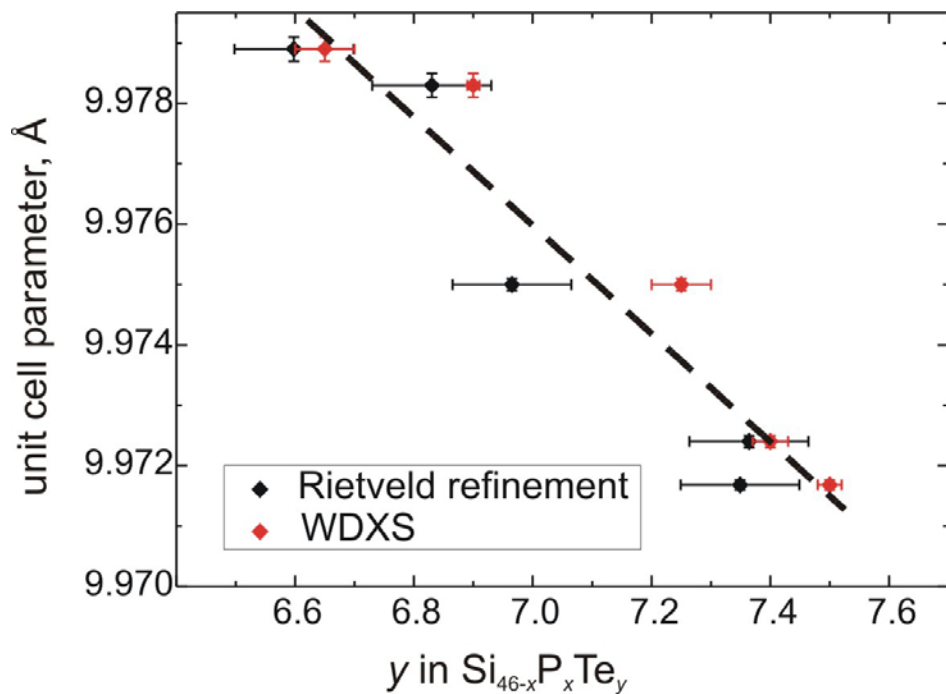
**Самая низкая для клататов**

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

**Клатрат – фононное стекло !**

Max. ZT = 0.1 at 300 K  
Max. ZT  $\approx$  0.5 at 600 K

# Si<sub>46-n</sub>P<sub>n</sub>Te<sub>8-d</sub>: составы



Состав по схеме Цинтля:



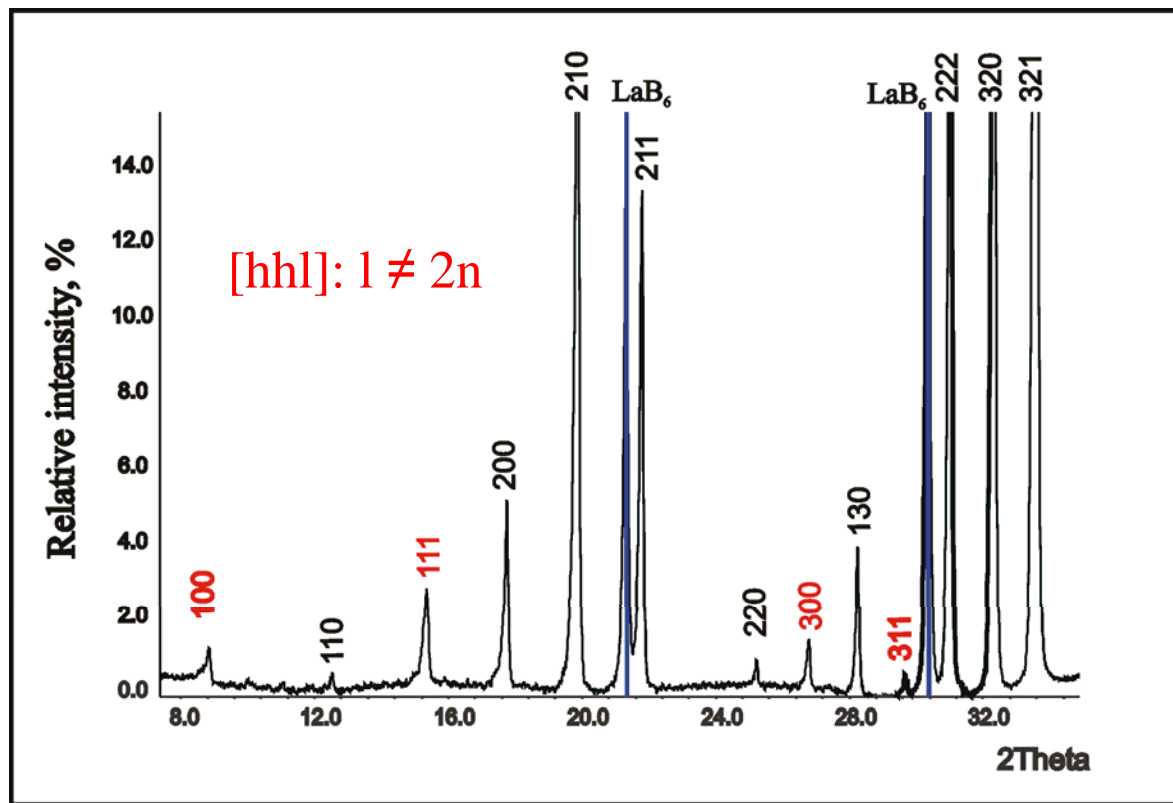
$$r_{\text{cov}}(\text{Si}) = 1.17 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{cov}}(\text{P}) = 1.10 \text{ \AA}$$

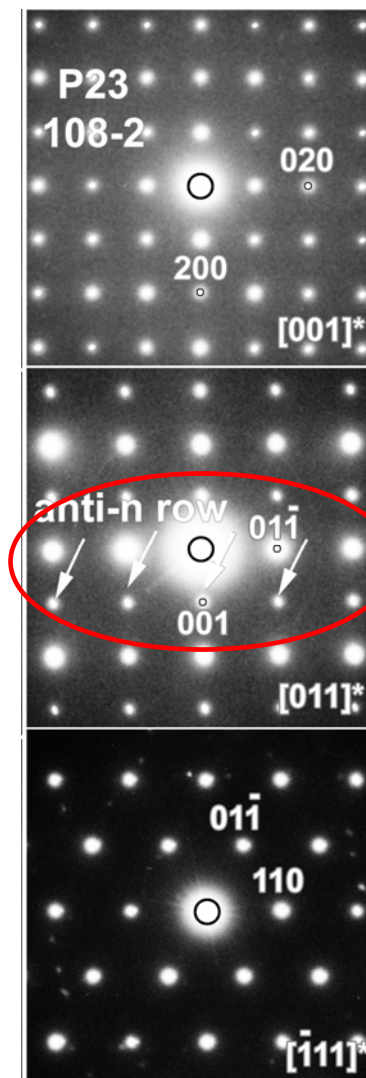
Электрон-дефицитные фазы, если  
P content < 2 · Te content

$$E(\text{Si-Si}) = 226 \text{ кДж/моль}$$

# $\text{Si}_{46-n}\text{P}_n\text{Te}_{8-d}$ : симметрия



XRD



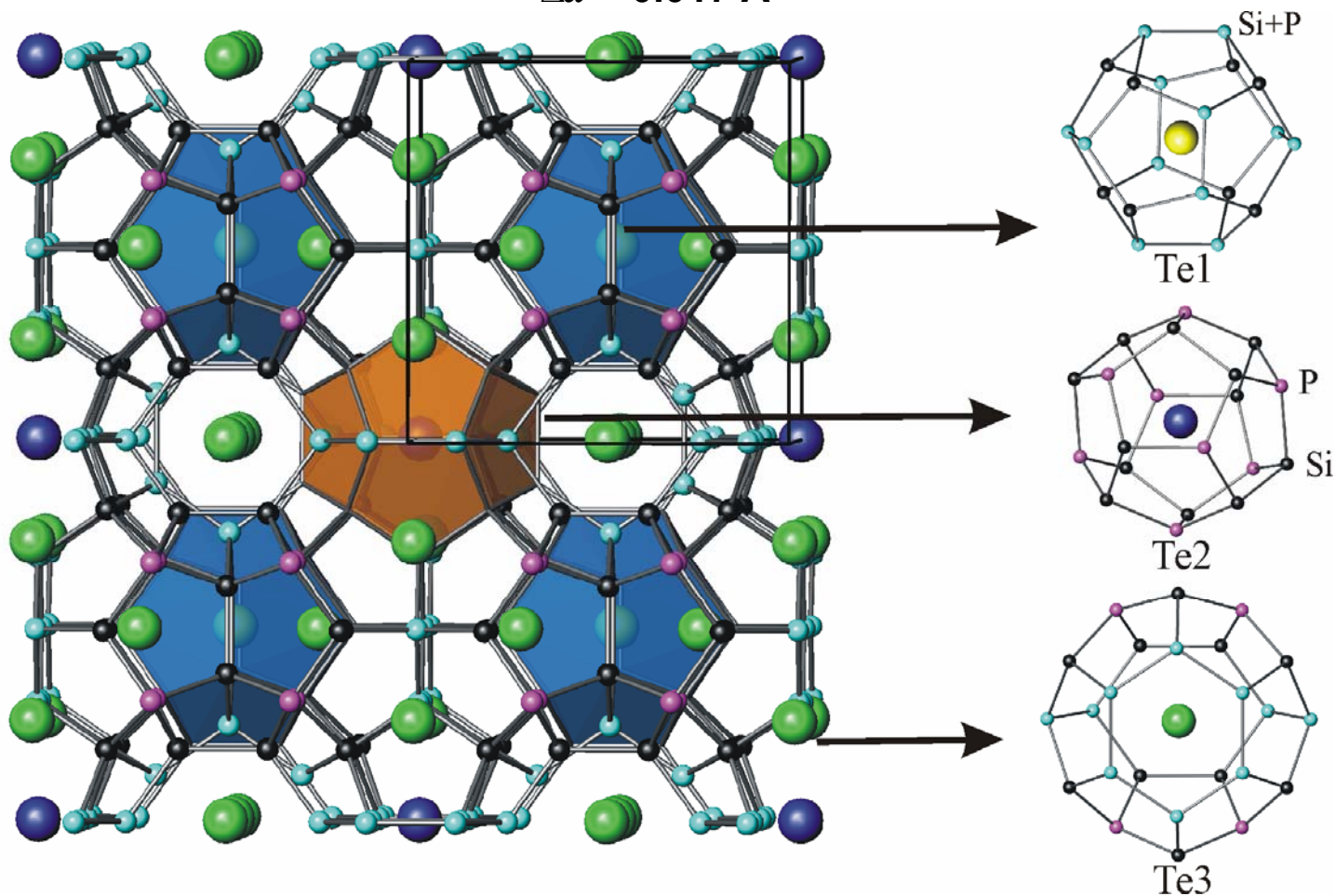
P23  
or  
Pm3

ED

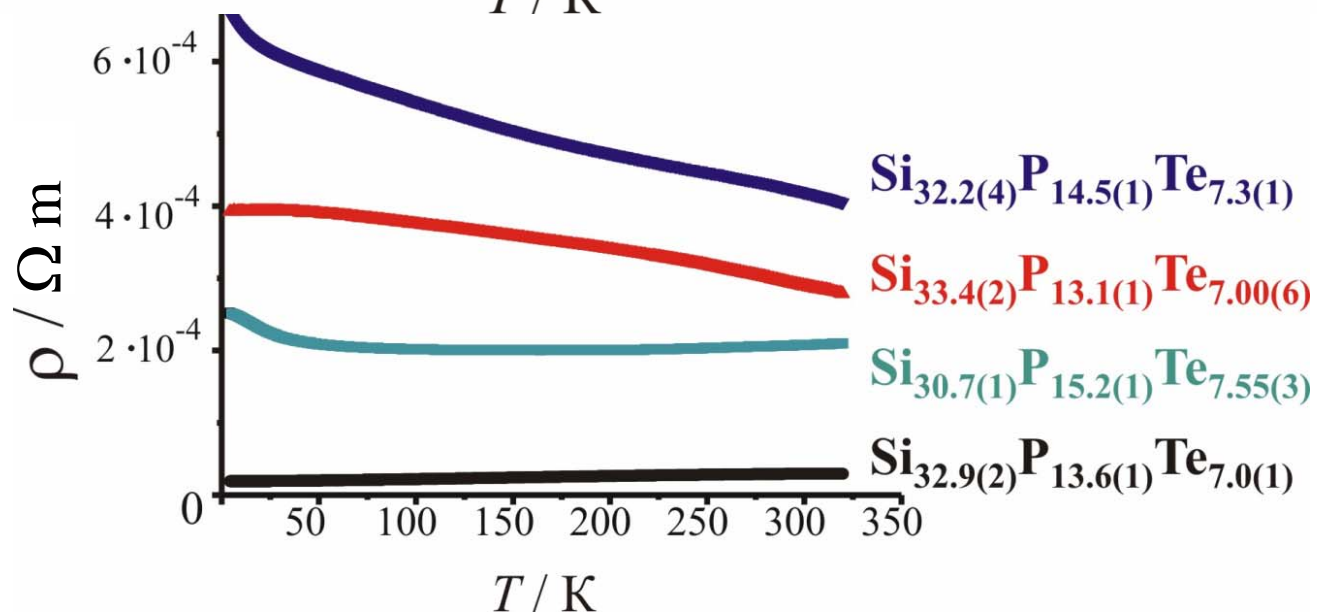
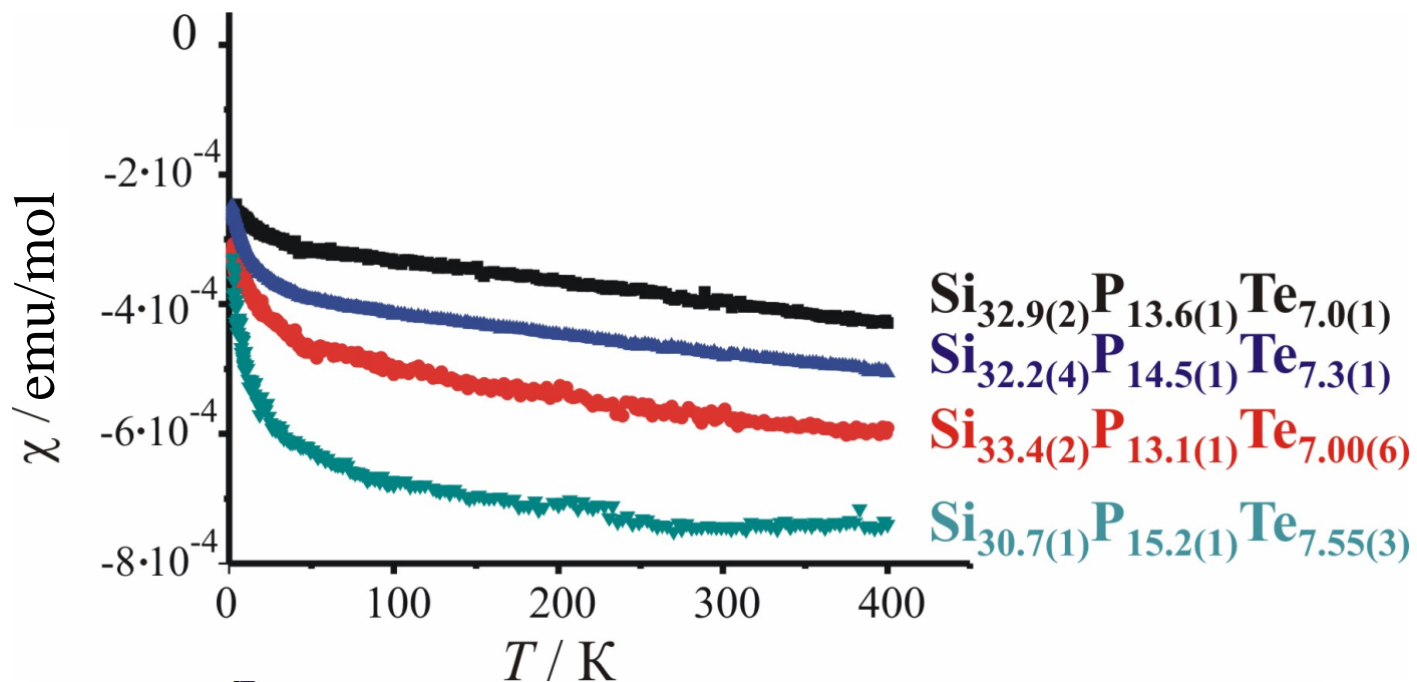
# $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x-\delta}\text{Te}_x$ : структура

Широкая область гомогенности:  $a$  от  $9.9657(3) \text{ \AA}$  до  $9.9834(2) \text{ \AA}$

$$\Delta a \approx 0.017 \text{ \AA}$$



# $\text{Si}_{46-2x}\text{P}_{2x-\delta}\text{Te}_x$ : свойства

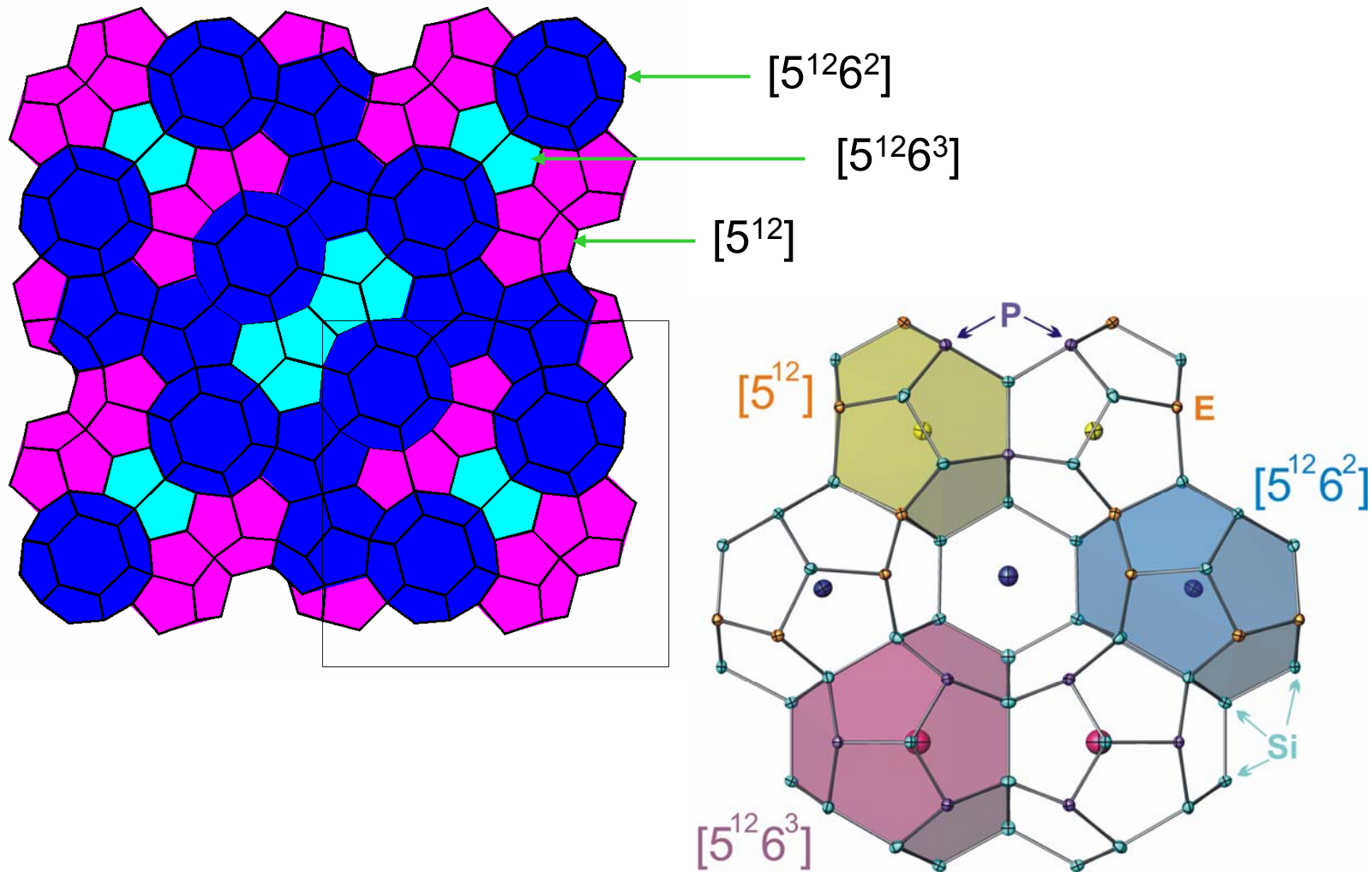




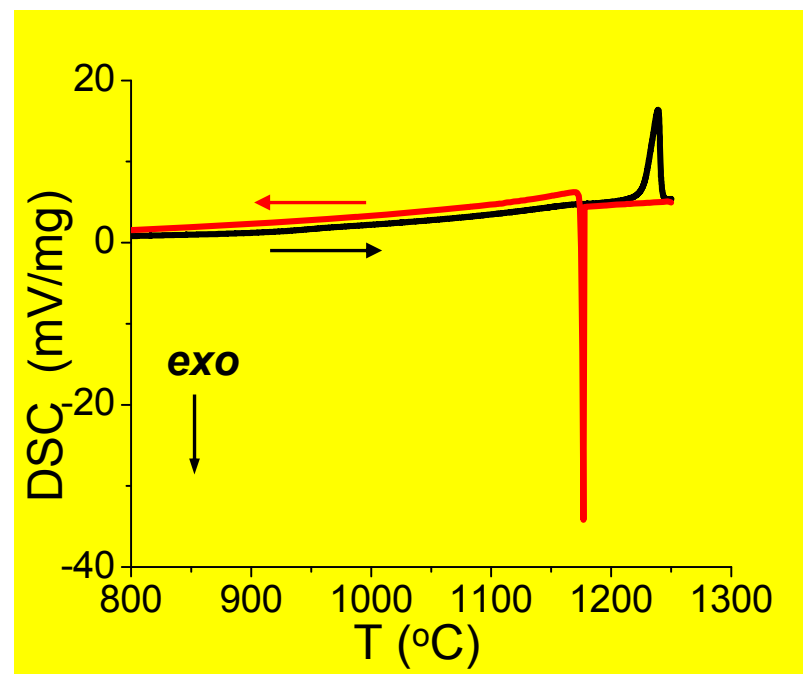
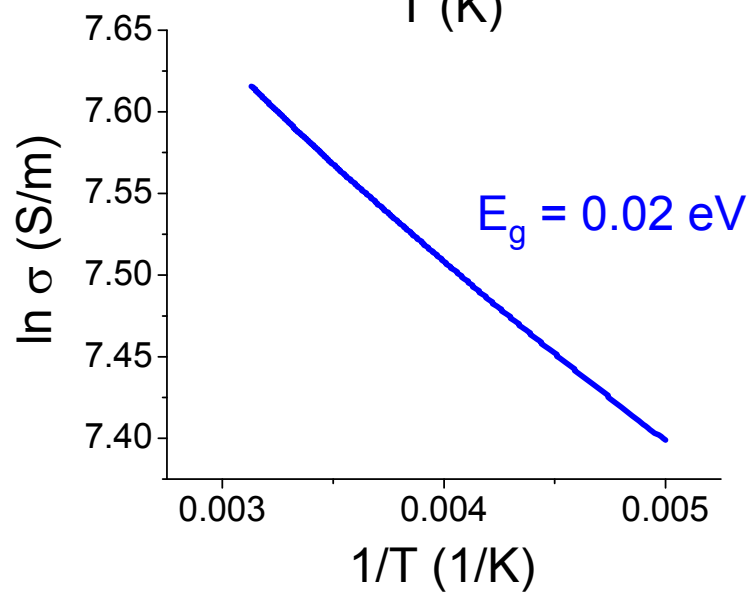
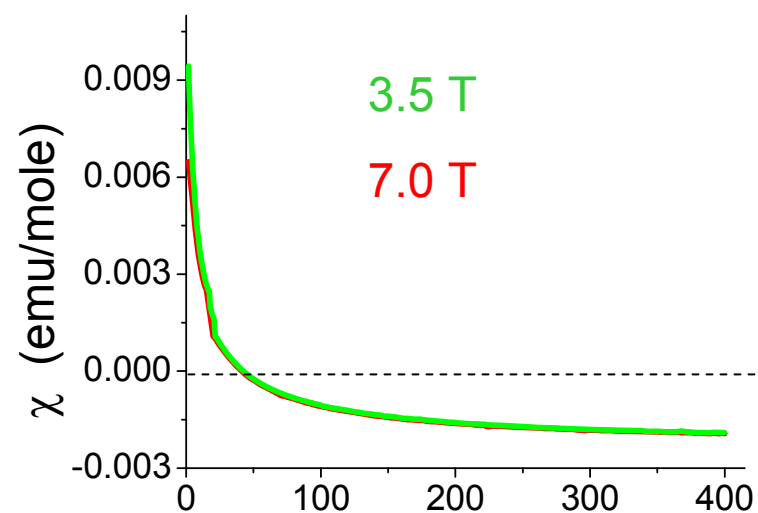
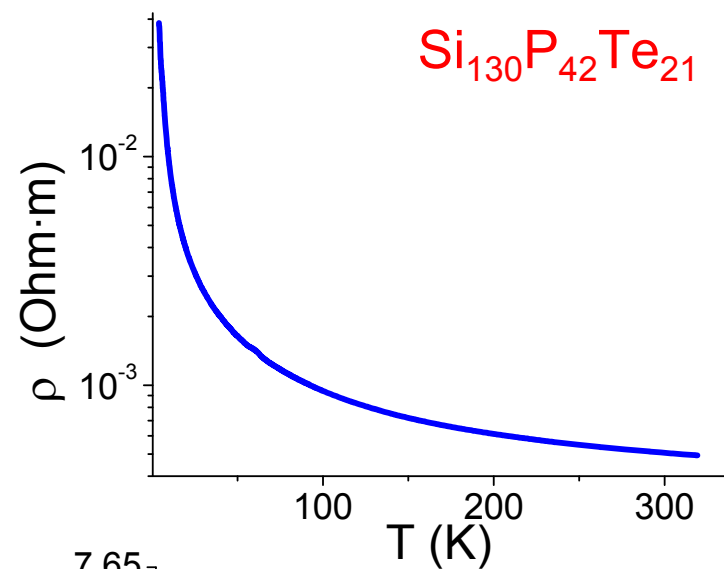
# Катионный клатрат-III: структура



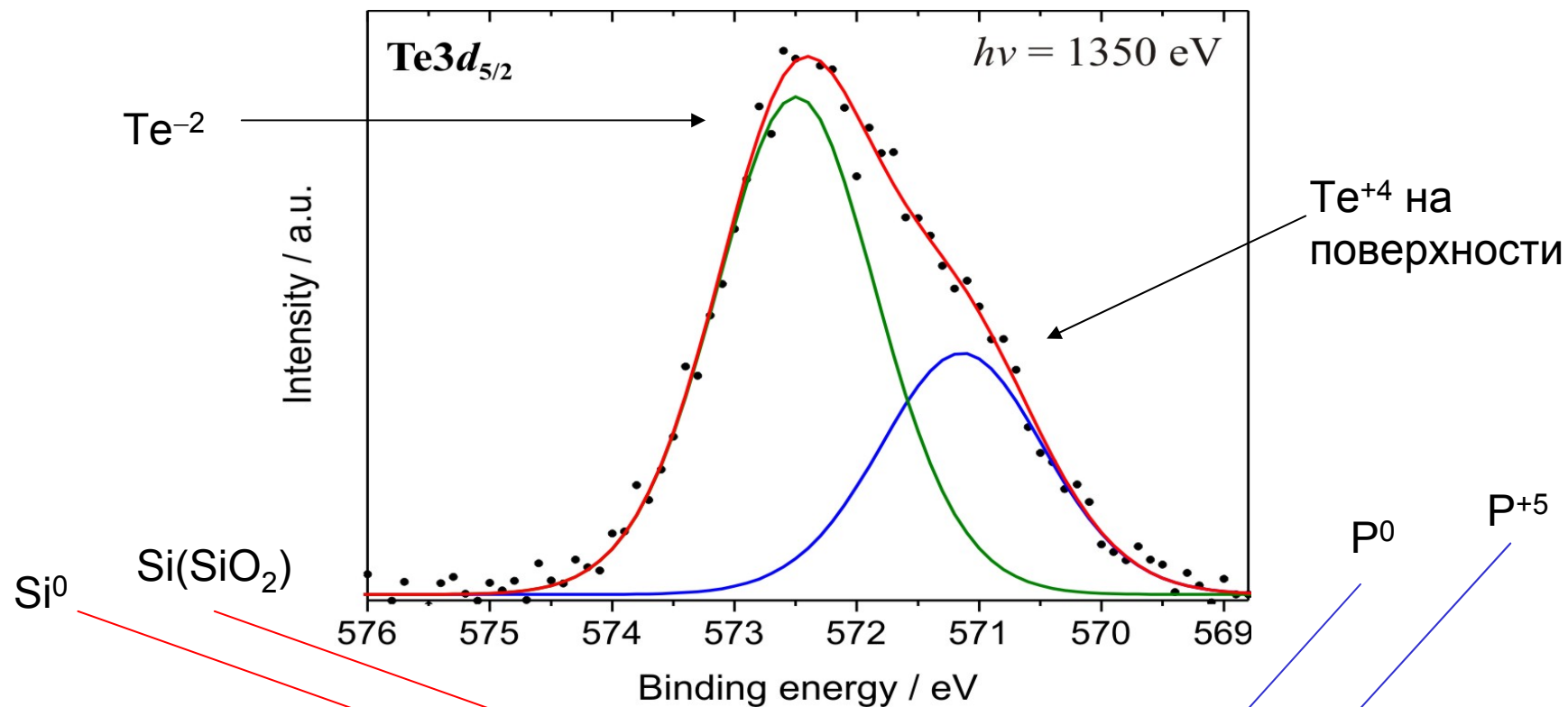
$P4_2/mmm$ ,  $a = 19.2415$ ,  $c = 10.0569 \text{ \AA}$



# Катионный клатрат-III: свойства

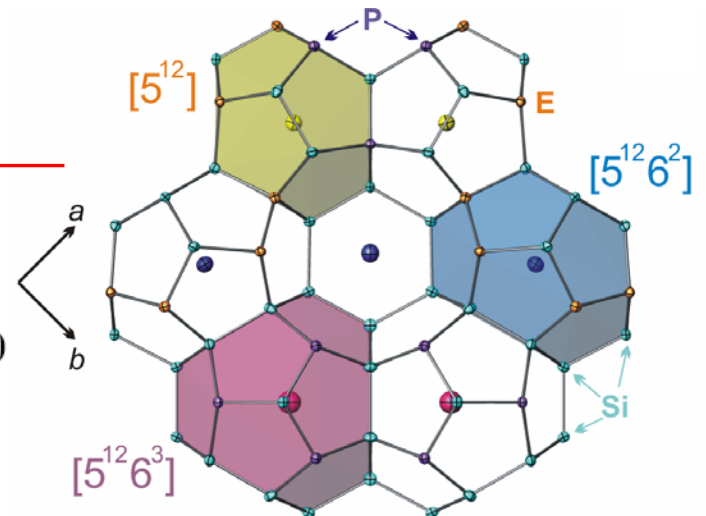
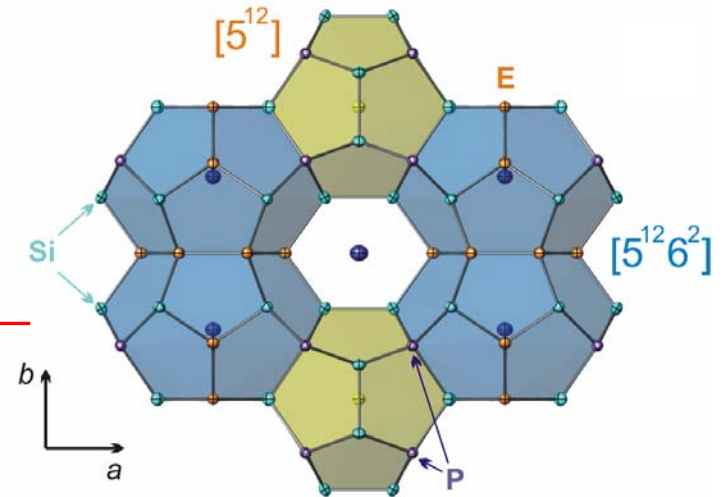
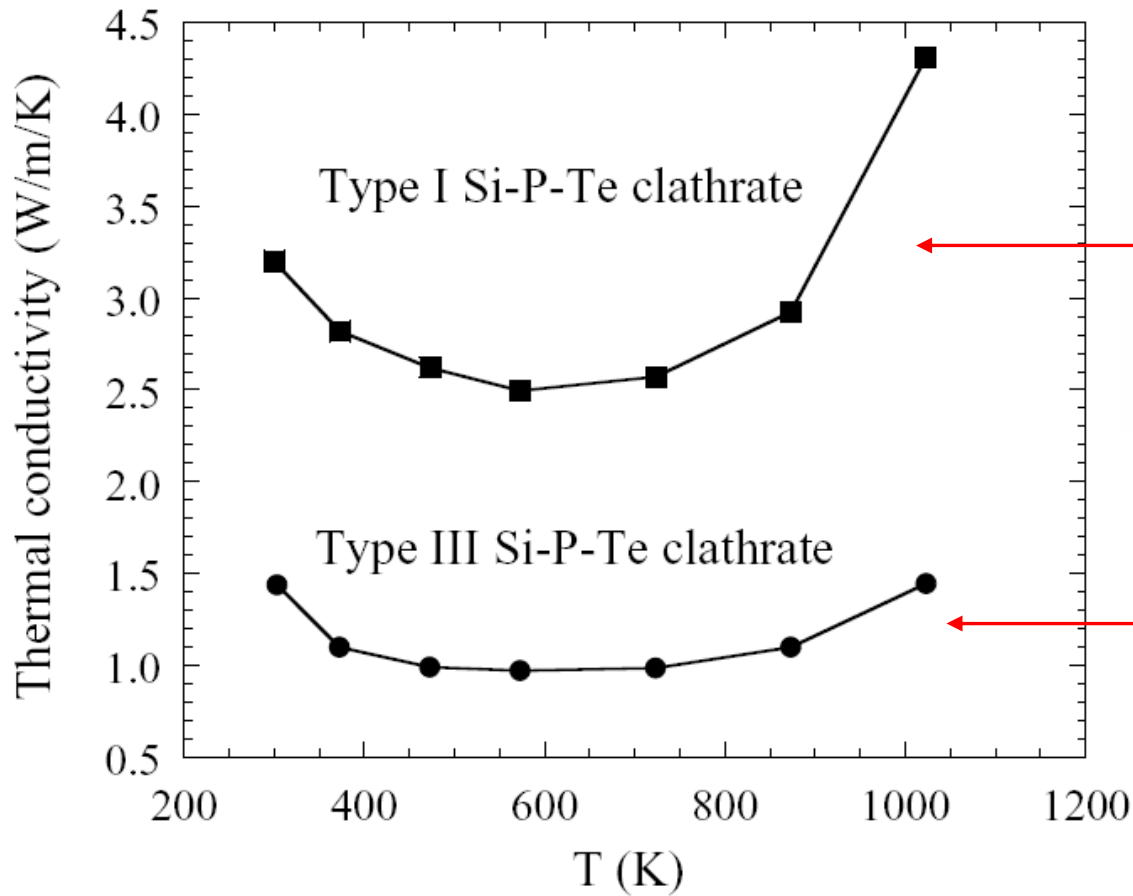


# Катионный клатрат-III: поверхность

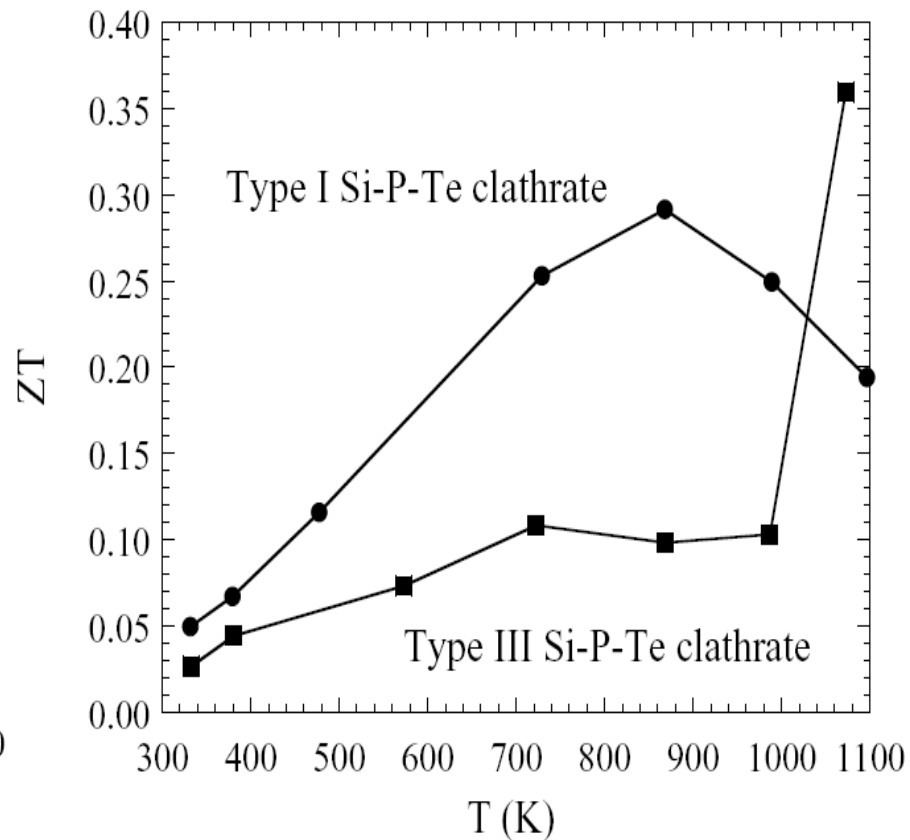
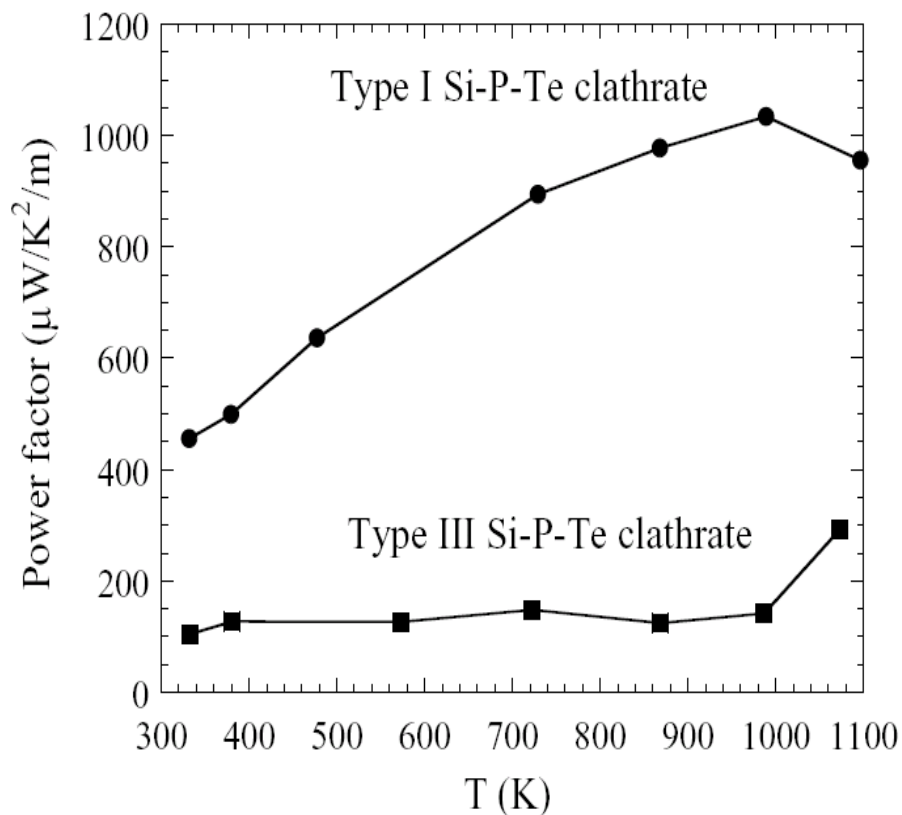


Sample	KE / eV	Clean clathrate information depth / nm	Si / eV (intensity)		P / eV (intensity)		Te / eV (intensity)	
			100.0 12%	103.6 88%	129.6 42%	134.9 58%	571.1 33%	572.5 67%
As cast	780	7.8	100.0 12%	103.6 88%	129.6 42%	134.9 58%	571.1 33%	572.5 67%
Annealed at 1273 K	780	7.8	100.5 5%	103.8 95%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

# Si-клатраты: теплопроводность

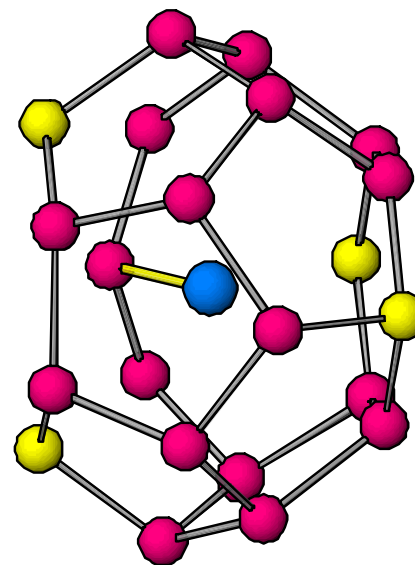
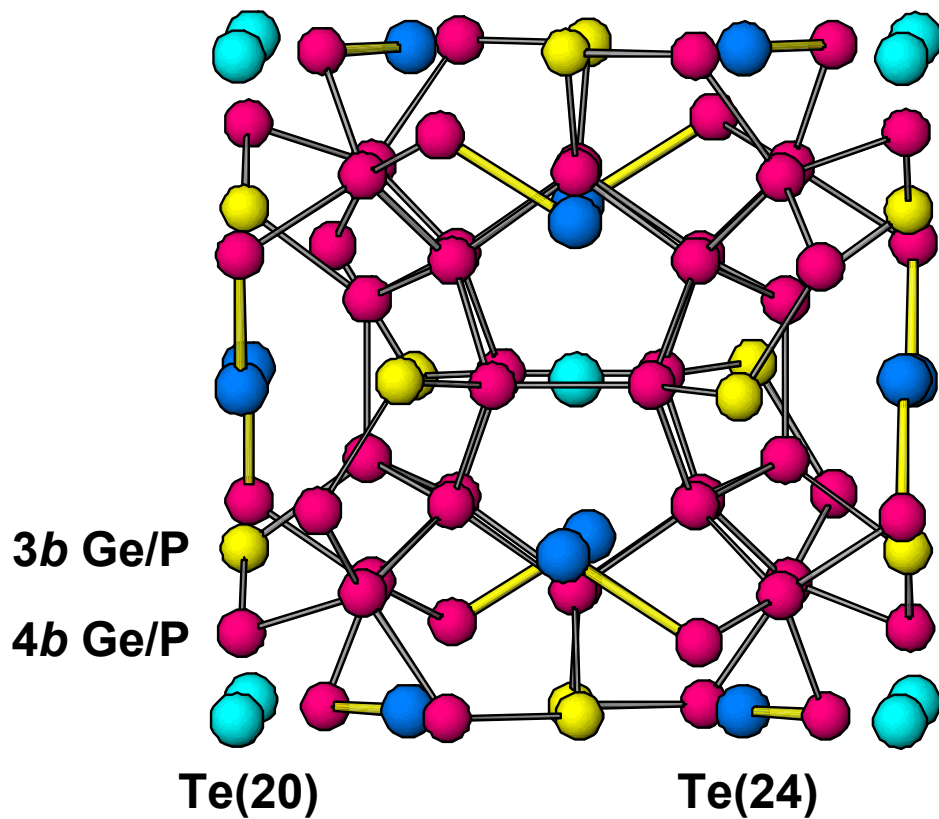
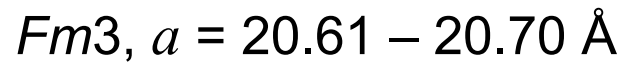


# Si-клатраты: термоэлектрические свойства



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

# Новые возможности: полуклатраты



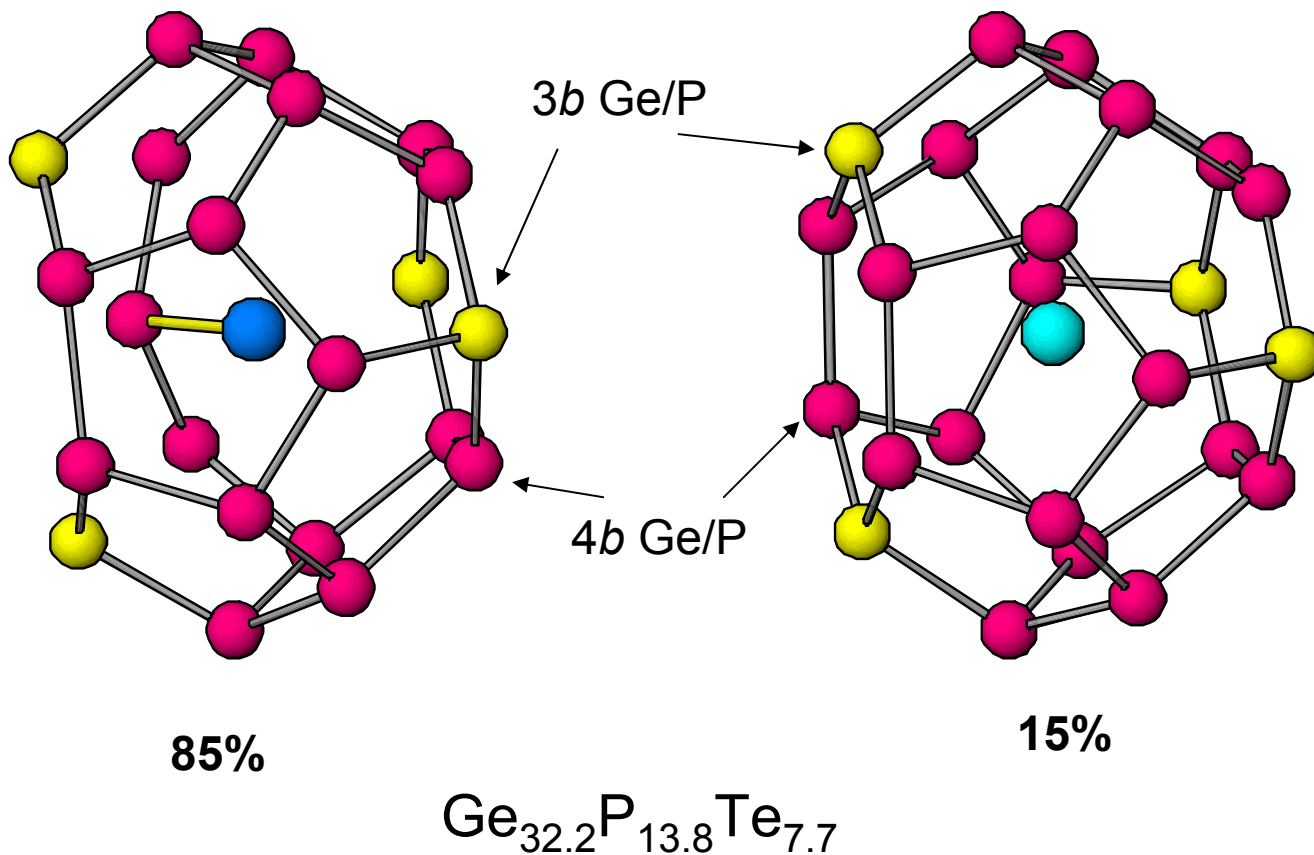
Атом "Te(24)"  
в неполной клетке



# Новые возможности: полуклатраты



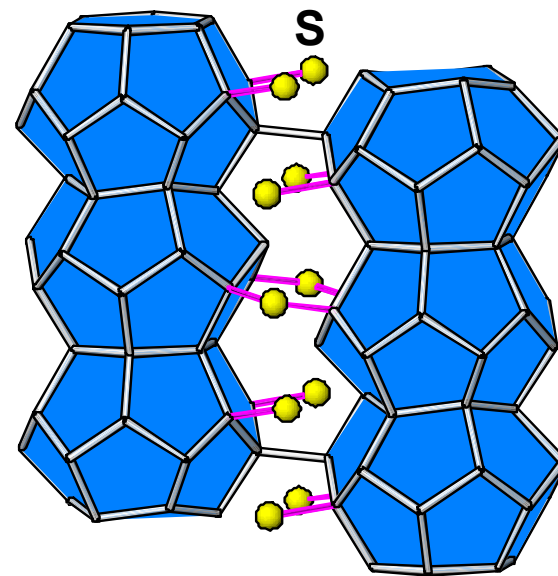
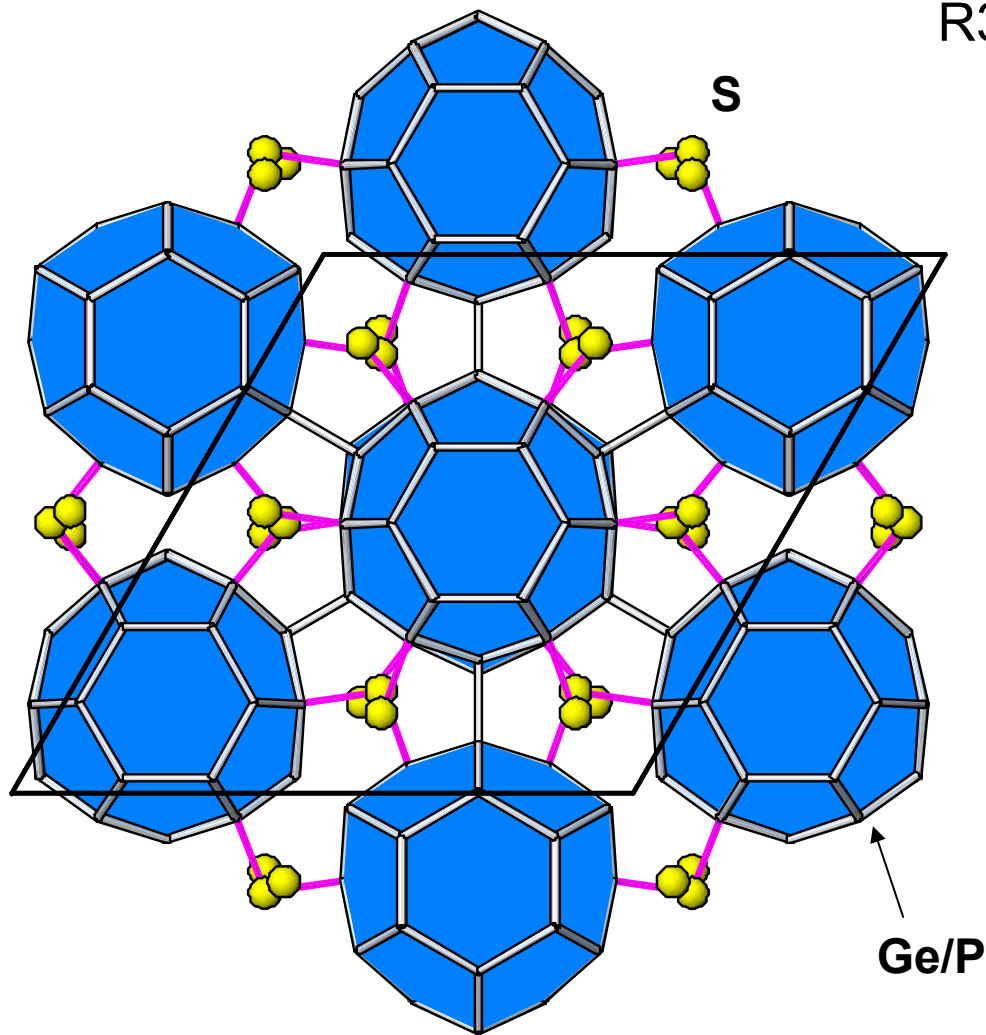
$Fm\bar{3}$ ,  $a = 20.61 - 20.70 \text{ \AA}$



# Новый тип: клатрат-Х

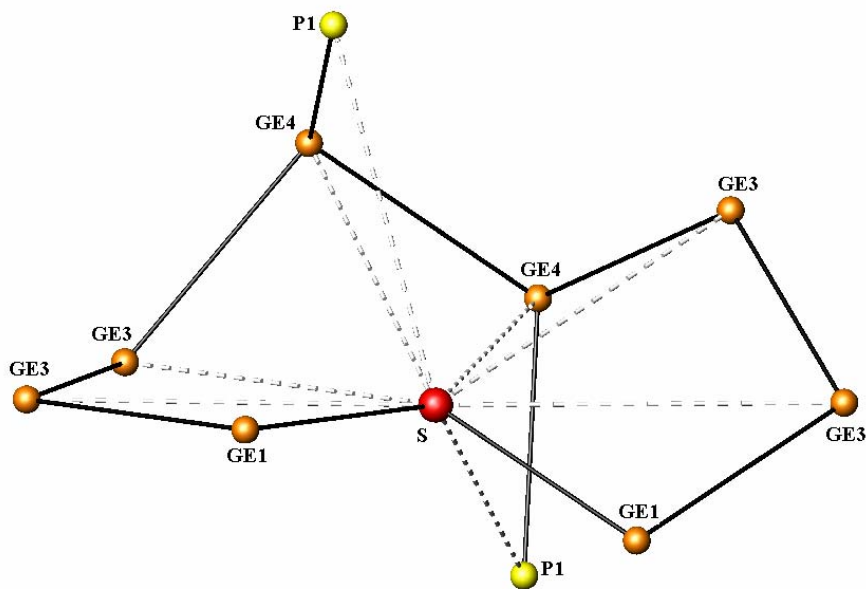


R3-m,  $a = 17.120$ ,  $c = 10.609$  Å

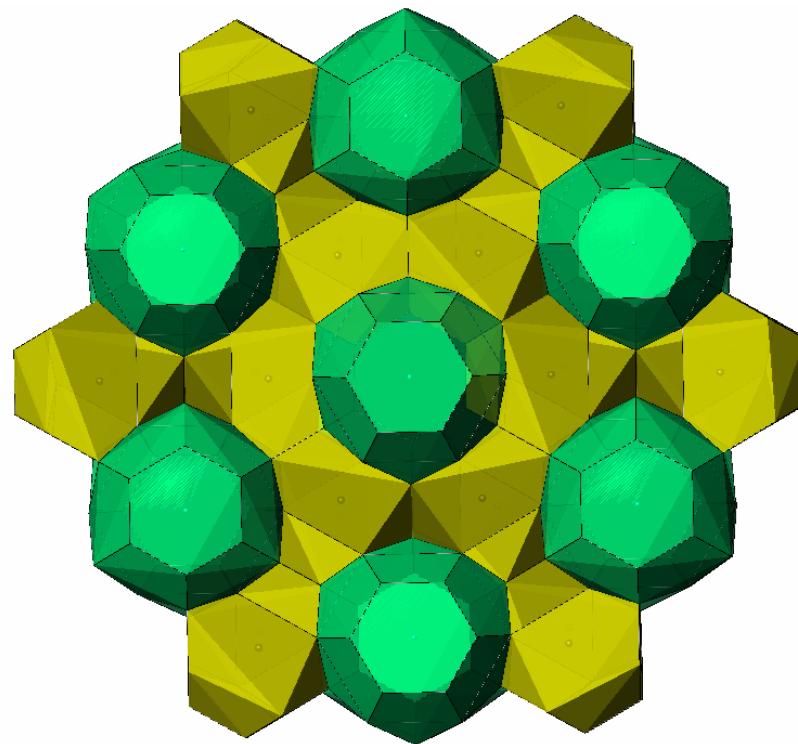




# Новый тип: клатрат-Х



Координация атомов серы (2+8)



Полное полиэдрическое представление

# Заключение и 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. Основной инструмент 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, нанокompозиты и несоразмерные сложные оксиды.