



**НИЖЕГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ** *им. Н. И. ЛОБАЧЕВСКОГО*
Национальный исследовательский университет

Термоэлектрические явления и их применение

Дорохин М. В.

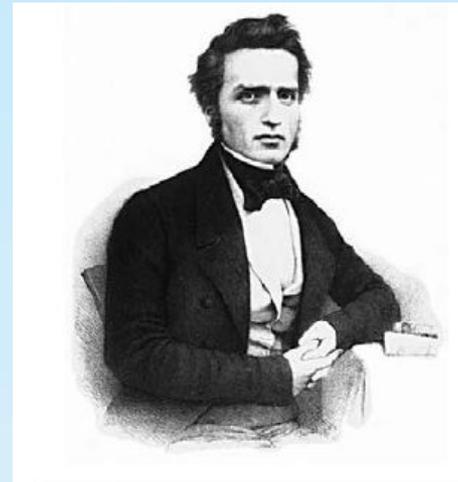


План доклада

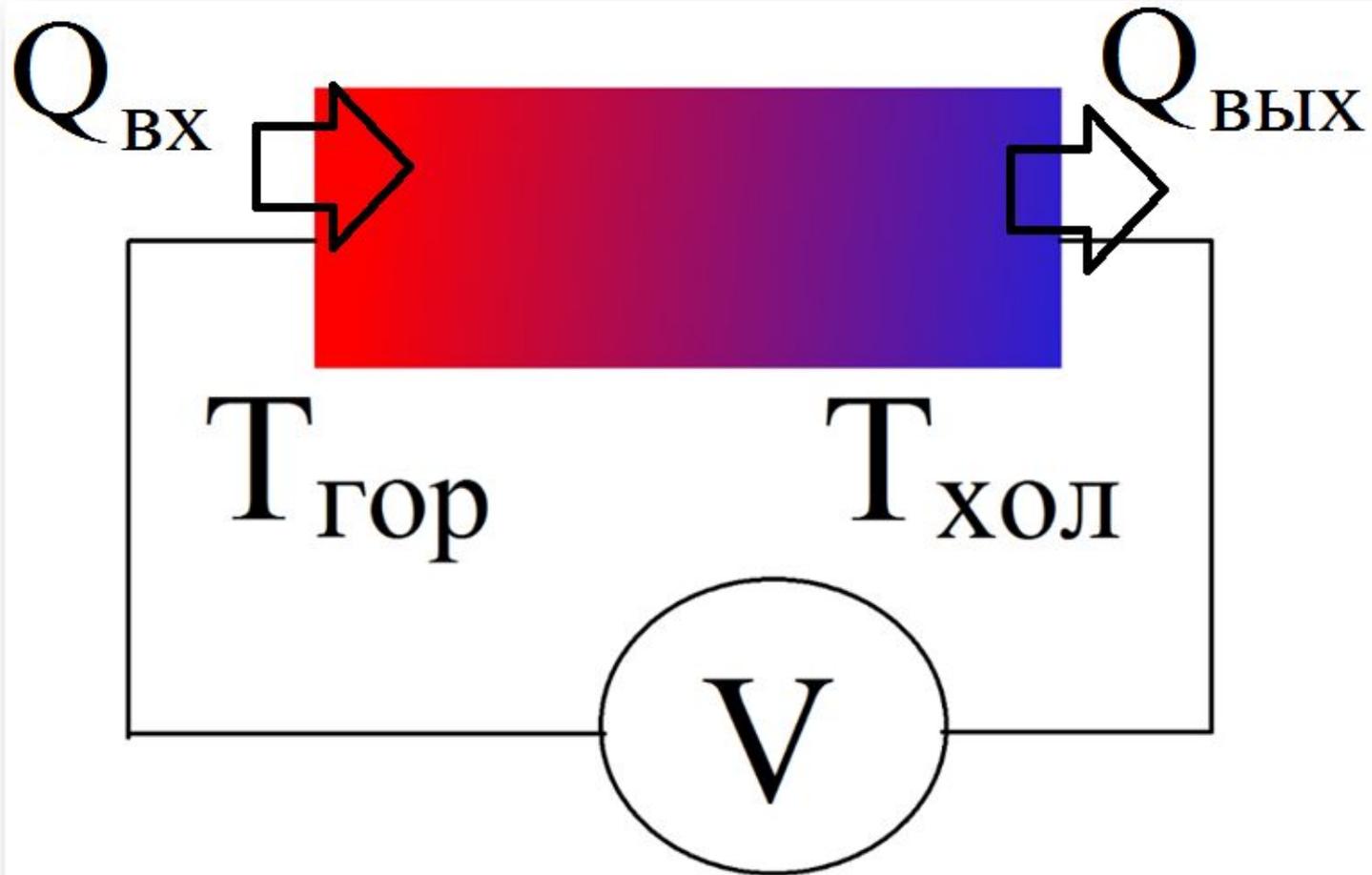
- 1) Фундаментальные основы эффекта Зеебека;
- 2) Практические применения эффекта Зеебека.
Термоэлектрические преобразователи энергии;
- 3) Основные энергетические соотношения. Условия получения «хороших» преобразователей;

Эффект Зеебека

Эффект Зеебека заключается в возникновении ЭДС в замкнутой электрической цепи, состоящей из одного или нескольких последовательно соединённых проводников, грани которых находятся при различных температурах.

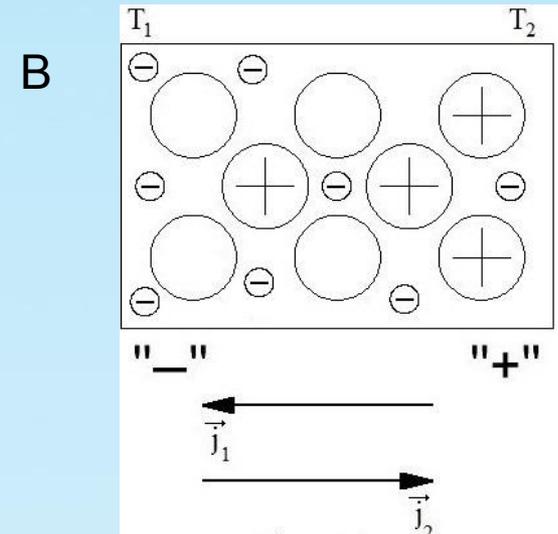
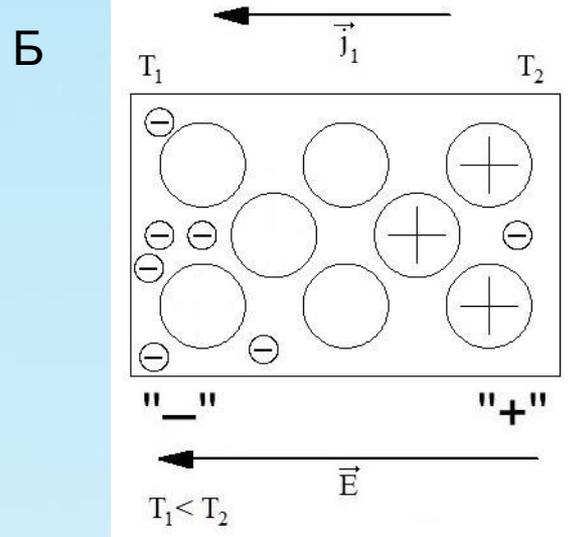
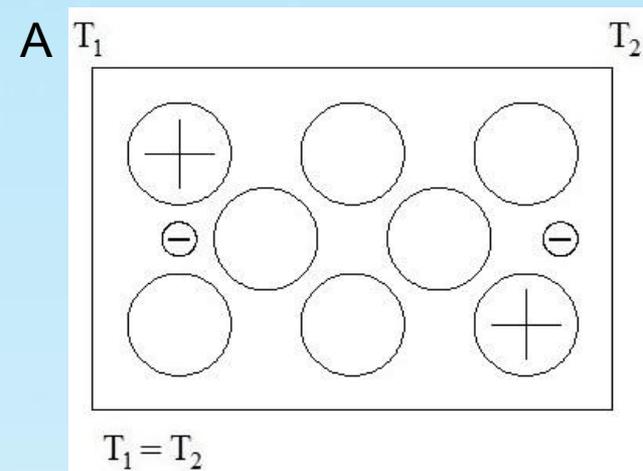


Томас Иоганн Зеебек

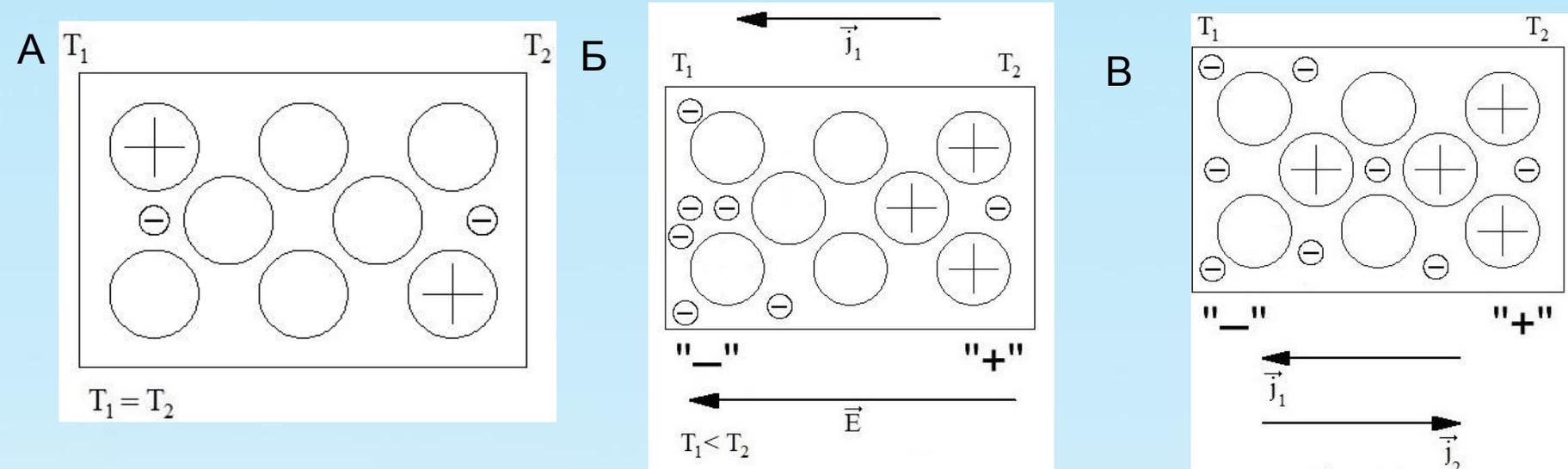


Практически любой материал

Механизм образования термо-эдс



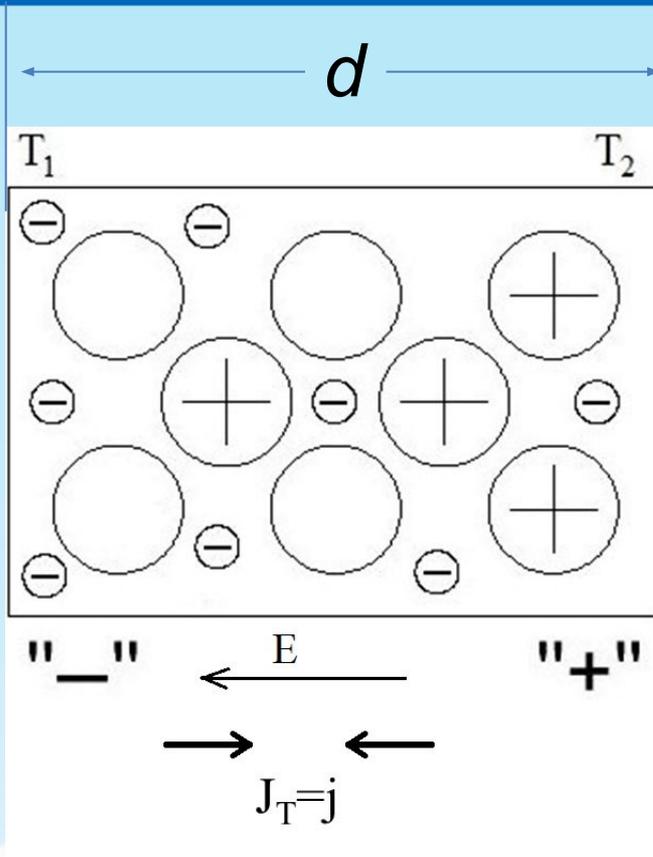
Механизм образования термо-эдс



В состоянии равновесия $J_T = j$

J_T – тепловой поток носителей заряда

j – ток носителей заряда в электрическом поле



$$j = \sigma E = J_T$$

$$E = \frac{J_T}{\sigma}$$

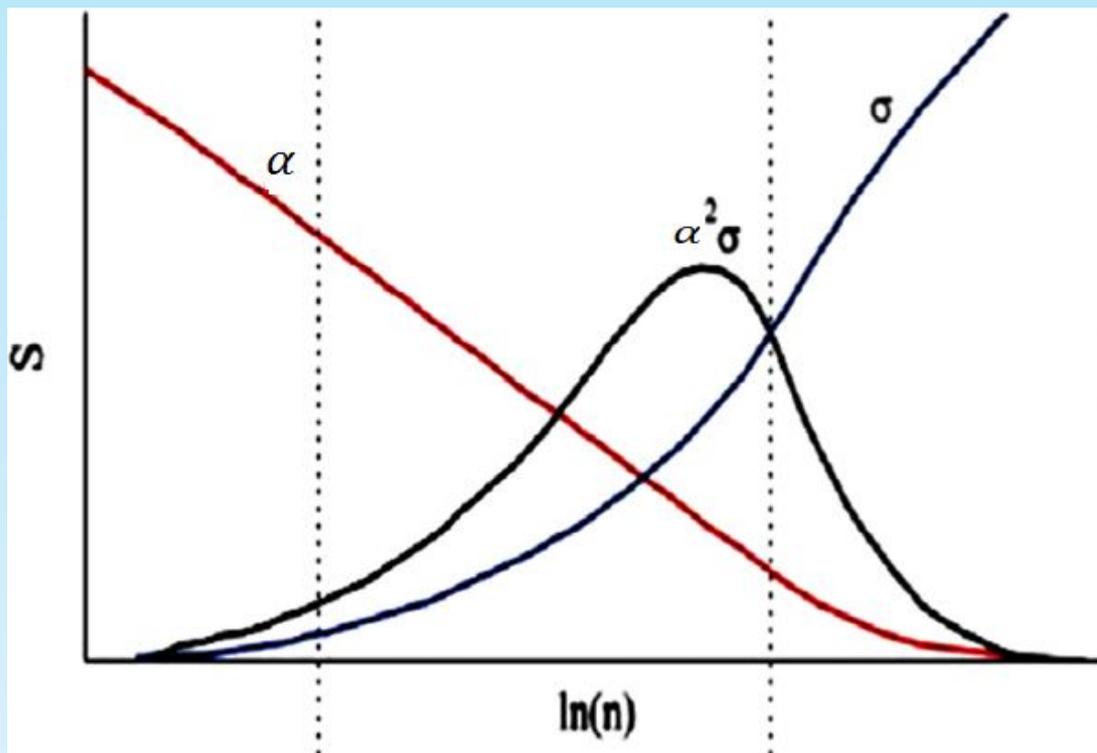
$$U_{TЭ} = E * d = \frac{J_T}{\sigma} * d$$

$$\alpha = \frac{U_{TЭ}}{\Delta T} = \frac{J_T * d}{\sigma * \Delta T}$$

J_T — тепловой поток подвижных носителей заряда (свойство материала)

σ — удельная электропроводность (свойство материала).

Зависимость коэффициента Зеебека от электропроводности



На первый взгляд может показаться, что наиболее перспективны для применения материалы на основе диэлектриков



Термоэлектрические преобразователи энергии

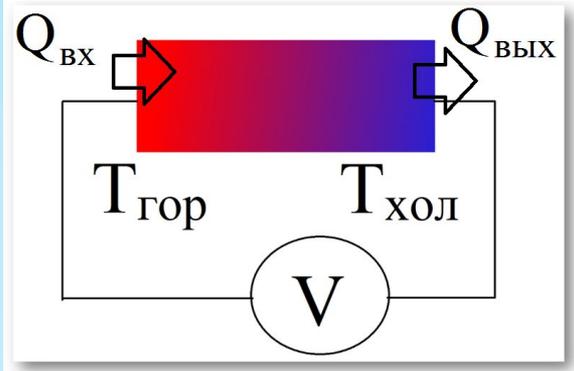
Источники электрического питания, которые преобразуют тепловую энергию в электрическую





Как получить хороший термоэлектрик?

Хороший термоэлектрик позволит
получать много энергии за счёт малой
разницы температур



Теорема об ЭКВИВАЛЕНТНОМ ИСТОЧНИКЕ

$U_{ТЭ}$ – идеализированный источник ЭДС

r_{Γ} – внутреннее сопротивление генератора (сопротивление термоэлектрического материала)

$R_{Н}$ – нагрузка (внешняя электрическая цепь);

$$U_{ТЭ} = U_{ВЫХ} + U_{r_{\Gamma}} = IR_{Н} + Ir_{\Gamma}$$

$$\frac{U_{ВЫХ}}{U_{ТЭ}} = I \left(\frac{R_{Н}}{R_{Н} + r_{\Gamma}} \right) \quad \text{если} \quad R_{Н} \ll r_{\Gamma} \quad \frac{U_{ВЫХ}}{U_{ТЭ}} = 0$$



Количественные характеристики термоэлектрического источника питания

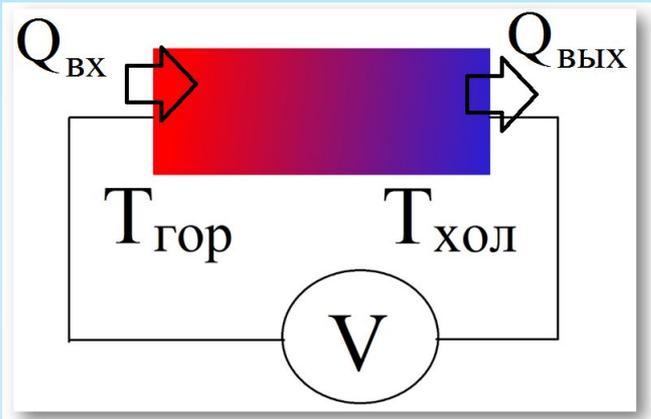
$$U_{ТЭ} = \alpha * \Delta T \quad \alpha - \text{коэффициент Зеебека}$$

$$\alpha^2 \sigma = \alpha^2 / R - \text{фактор термоэлектрической мощности}$$

характеризует максимальную мощность,
которую можно получить от термоэлемента

Чем ниже сопротивление, тем он выше!

Эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую



$$\eta = \frac{P}{Q}$$

МОЩНОСТЬ ИСТОЧНИКА
ТЕПЛОВОЙ ПОТОК

If the performance index "Z", the hot part temperature "T_H", and the cold part temperature "T_L" are used, it can be indicated also as a following formula.

$$\eta = \frac{T_H - T_L}{T_H} \frac{\sqrt{1 + ZT_{1/2}} - 1}{\sqrt{1 + ZT_{1/2}} + T_L/T_H}$$

$$T_{1/2} = \frac{T_H + T_L}{2}$$

The performance index "Z" value becomes bigger \Rightarrow Conversion efficiency

Термоэлектрическая добротность характеризует КПД

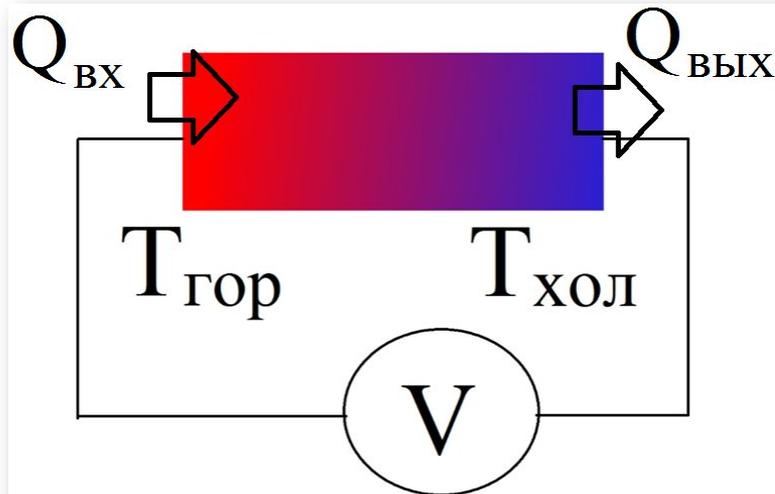
Параметр материала
коэф. Зеебека

Параметр материала
удельная электропров.

$$Z \cdot T = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\lambda}$$

средняя
температура

Параметр материала
теплопроводность



Значения $ZT=2-3$ считаются хорошими

Для вырожденных полупроводников и металлов $\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$

$$\alpha \sim \left(\frac{1}{n}\right)^{2/3}$$

уменьшение концентрации приводит увеличению α

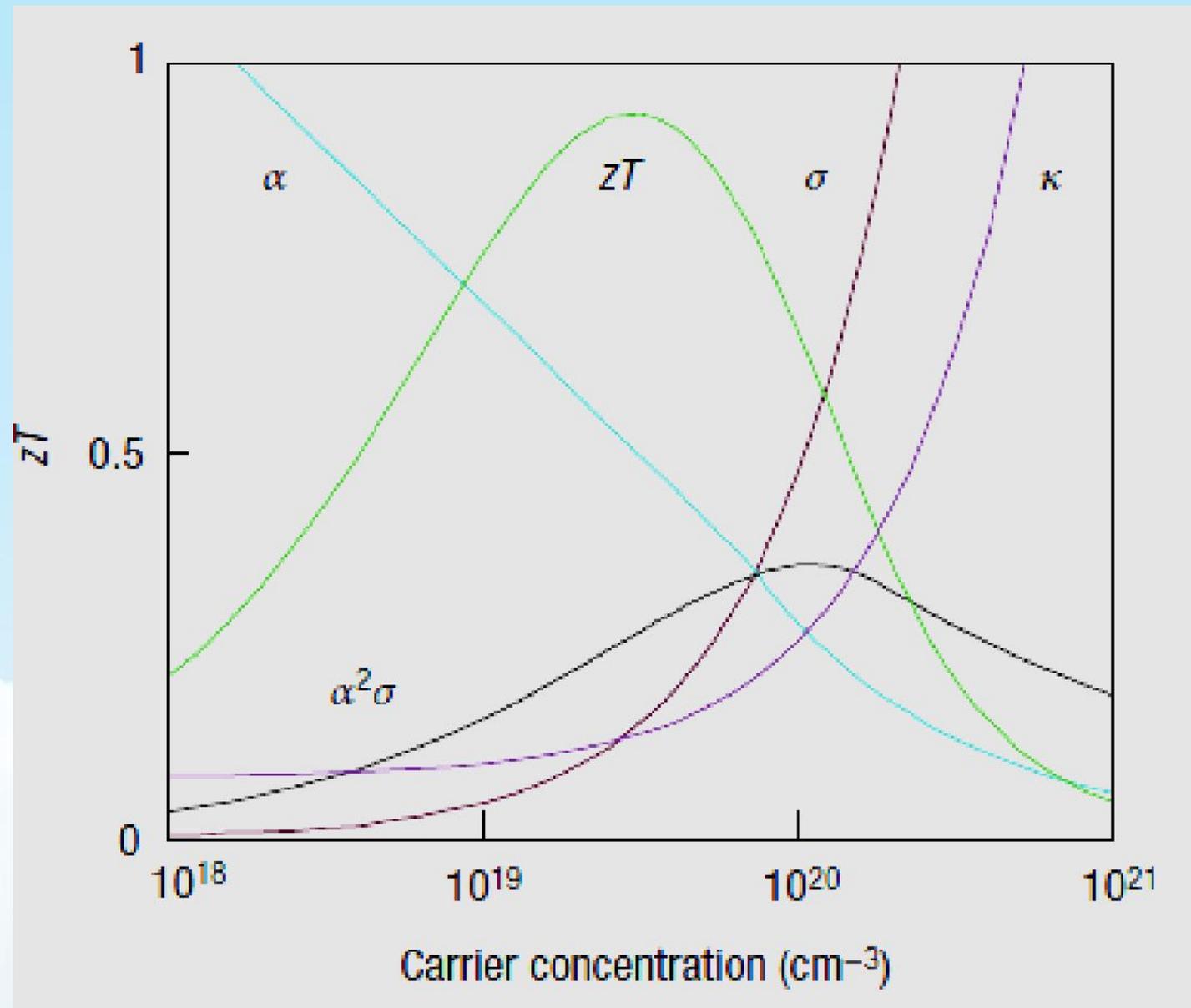
$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{(\lambda_e + \lambda_{ph})} T$$

$$\lambda_e = \sigma L T$$

$$\frac{\sigma T}{\lambda_e} = \frac{1}{L} = \frac{3}{\pi^2} * \left(\frac{e}{k_B}\right)^2$$

L – число Лоренца

- Высокая проводимость, НО;
- Низкая теплопроводность;
- Высокий коэффициент Зеебека

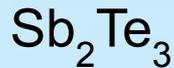


Традиционные bulk материалы с высокой добротностью – сильнолегированные полупроводники с низкой теплопроводностью

1. Низкие температуры

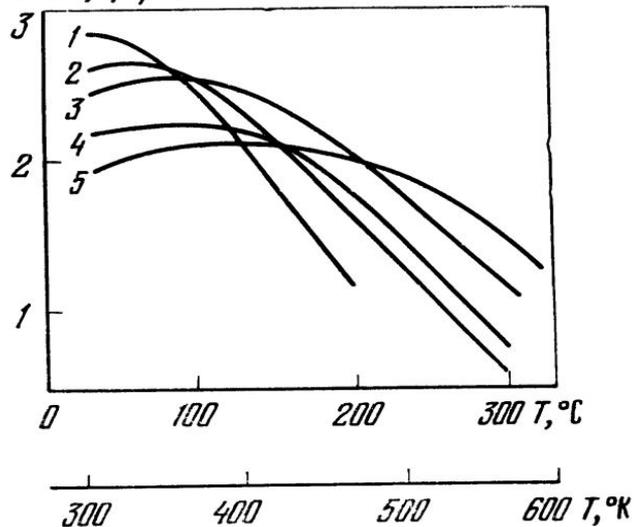


Твердые растворы Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 -



Распространенные материалы

$Z \cdot 10^3, 1/\text{град}$ эВ.



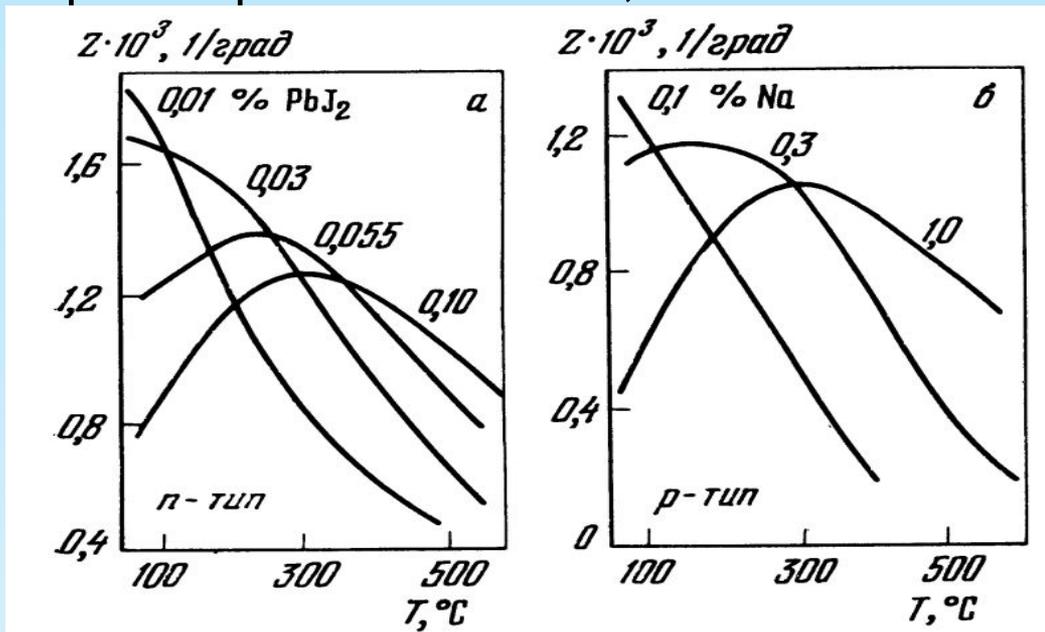
Максимальный ZT для Bi_2Te_3 для р-типа **0.75**, для n-типа **0.86**

Варьированием состава и легированием можно управлять ZT(T)

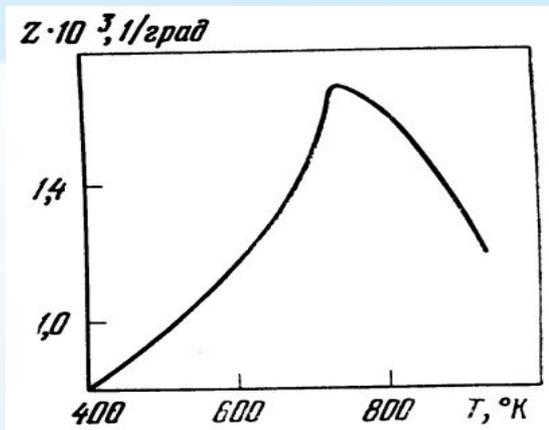
PbTe, SiTe, GeTe

Твердые растворы PbTe – SnTe, PbTe – SbTe₂

PbTe



GeTe



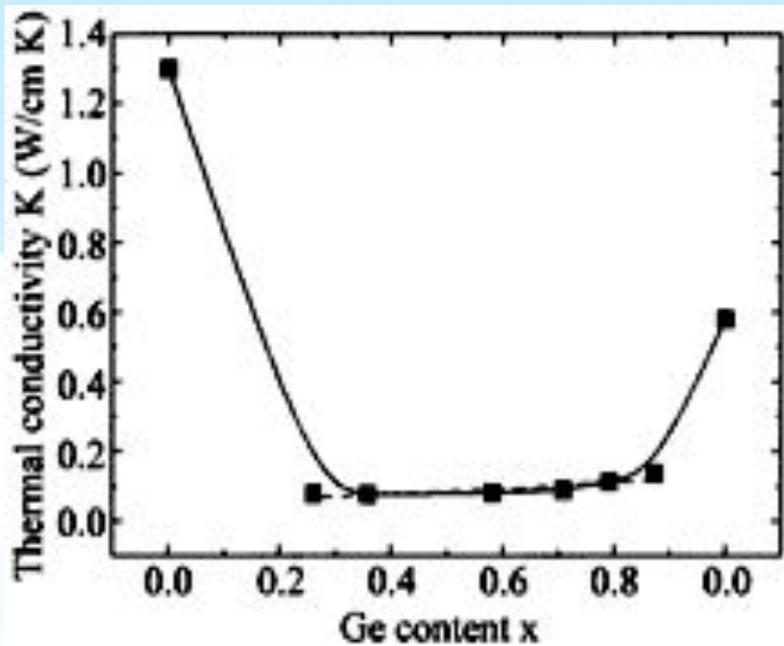
Силициды переходных металлов, бориды редкоземельных металлов и др.

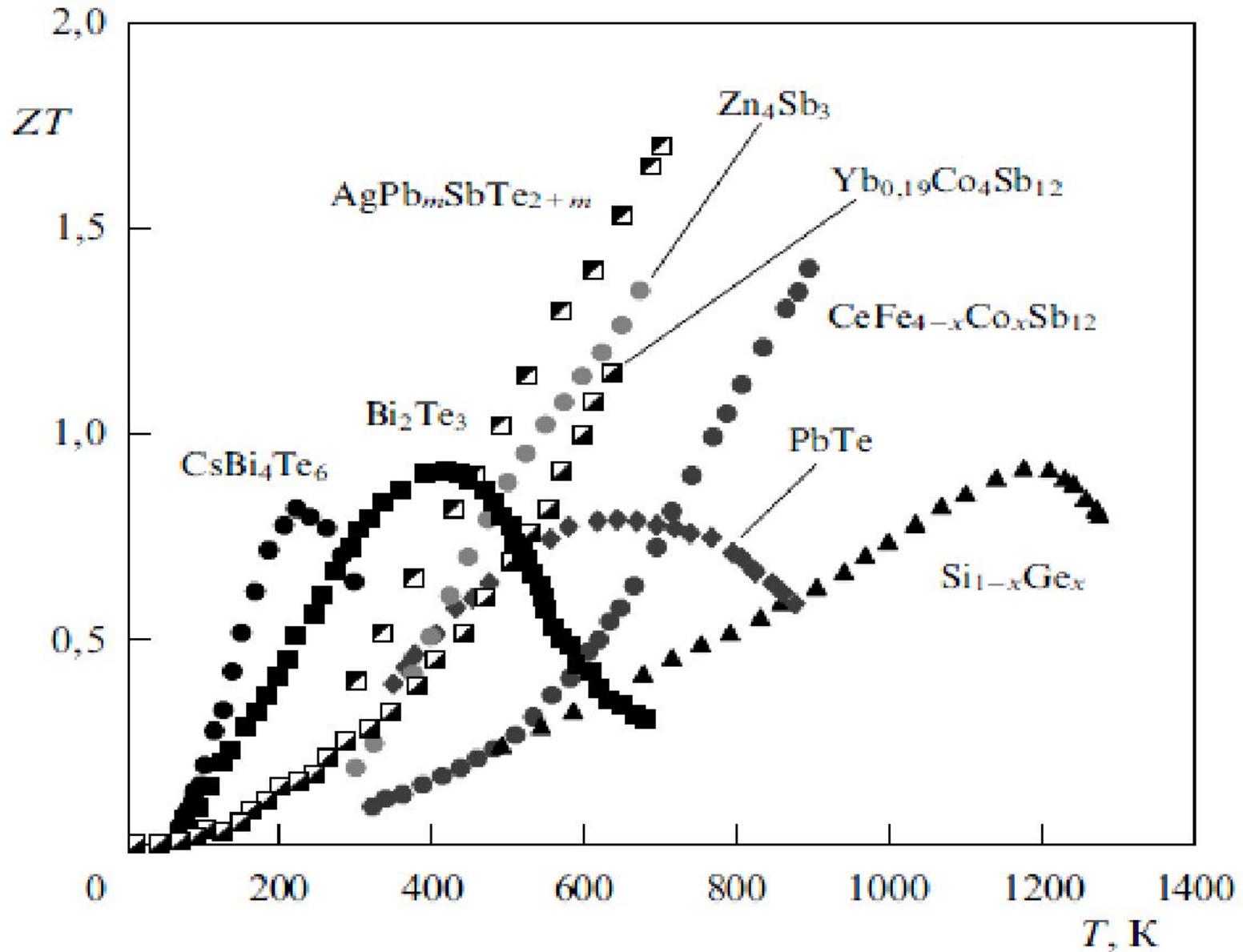
Si-Ge

Si ($x=0$) $1.3 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 300 K

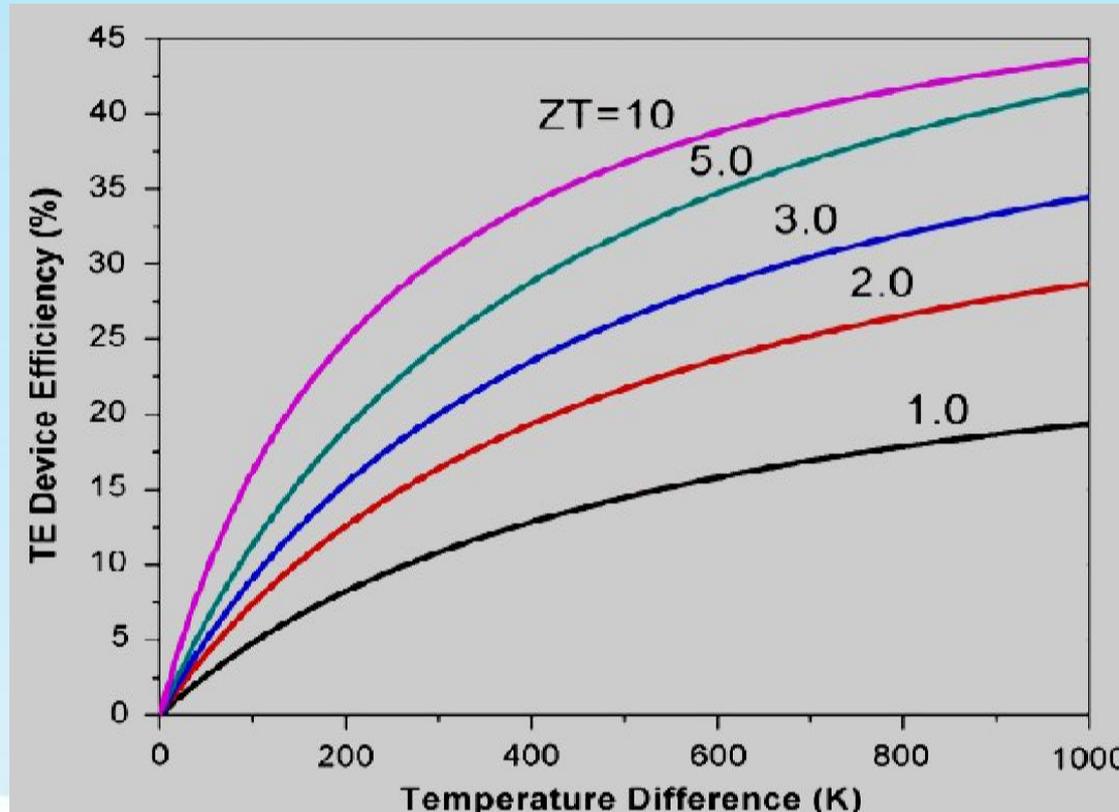
Ge ($x=1$) $0.58 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 300 K

$\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ $(0.046 + 0.084x) \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ $0.2 < x < 0.85$ 300 K





Но этого всё равно мало!!!



ZT=2 даёт реальный КПД не выше 10-15 %

Термоэлектрикам сложно конкурировать с другими видами источников энергии.

Уменьшение решёточной теплопроводности. Модификация кристаллической структуры

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$$

$$\sigma = e * n * \mu_E$$

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{(\lambda_e + \lambda_{ph})} T$$

$$\frac{\sigma T}{\lambda_e} = \frac{1}{L} = \frac{3}{\pi^2} * \left(\frac{e}{k_B}\right)^2$$

$$\lambda_{ph} = \frac{1}{3} c_v \rho v l$$

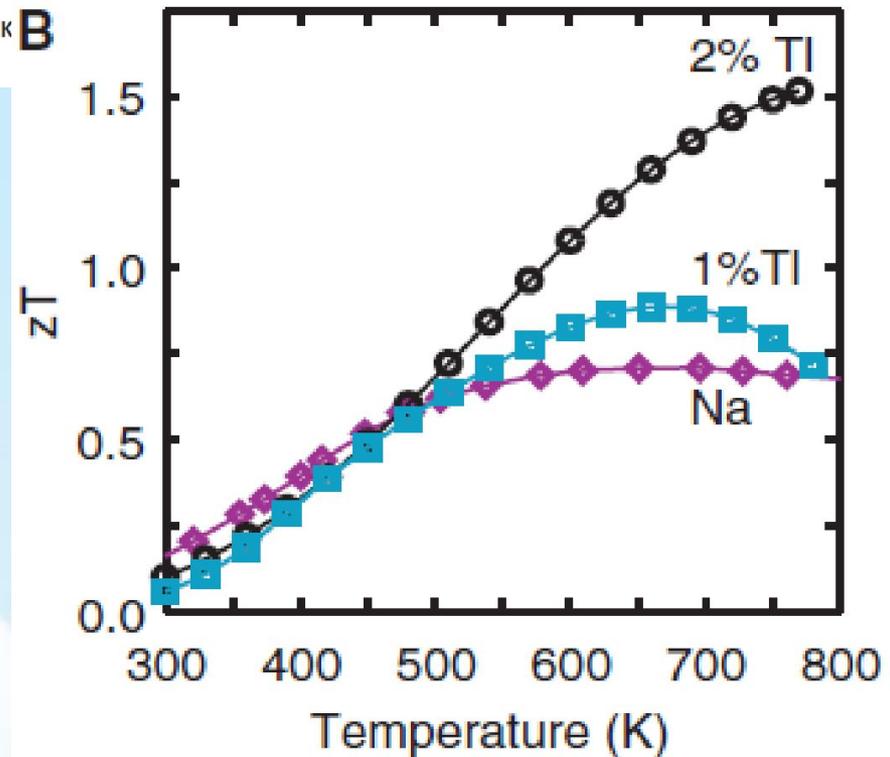
Плотность
Дл. св. проб.
Тепл.

Теплоёмкость
скорость фон.

Нужно специально «испортить» структуру!

Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States

Joseph P. Heremans,^{1,2*} Vladimir Jovovic,¹ Eric S. Toberer,³ Ali Saramat,³ Ken K B Anek Charoenphakdee,⁴ Shinsuke Yamanaka,⁴ G. Jeffrey Snyder^{3*}



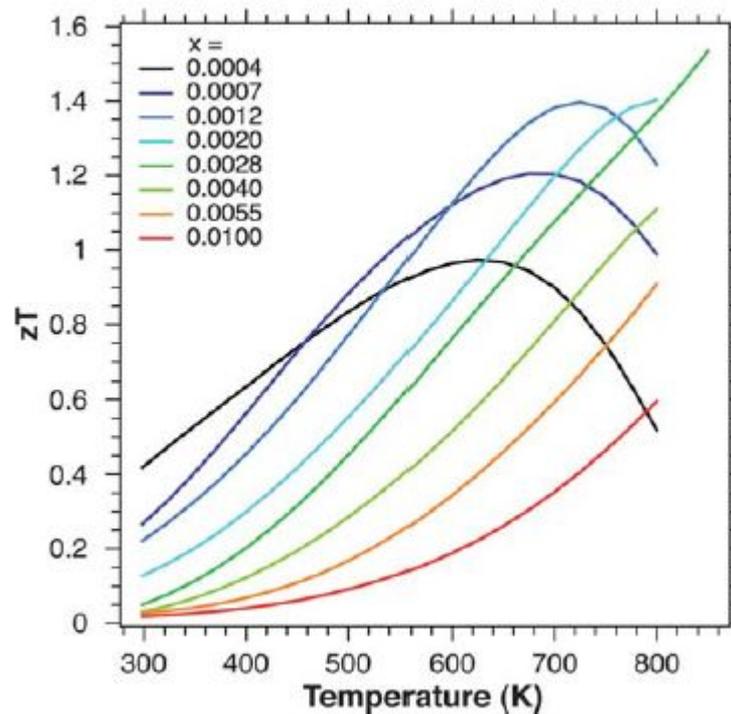
Cite this: *Energy Environ. Sci.*, 2011, **4**, 2090

www.rsc.org/ees

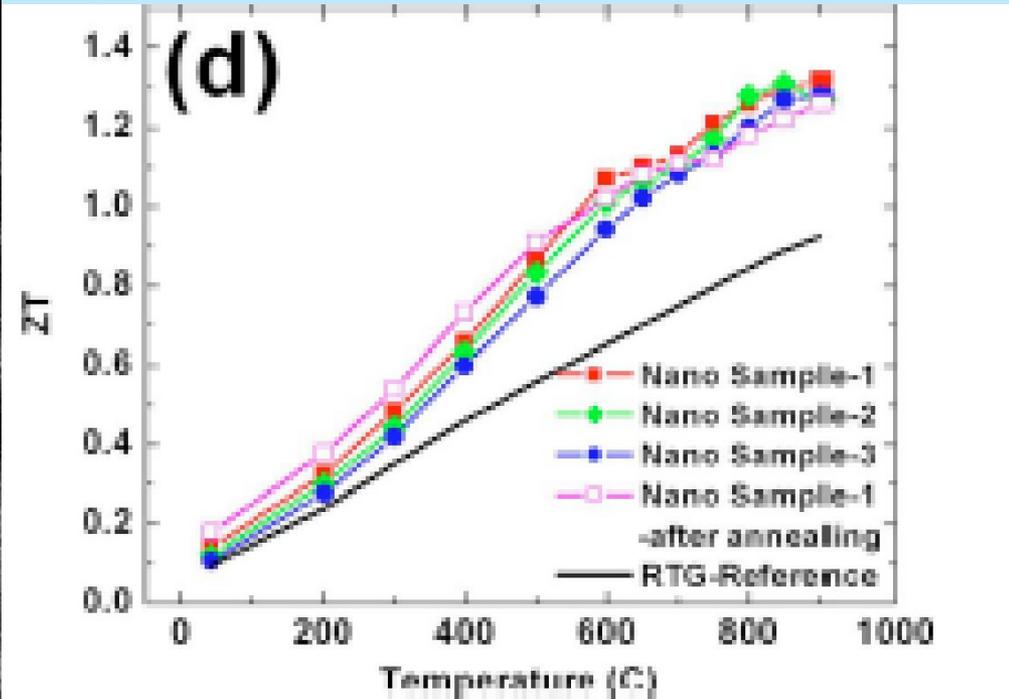
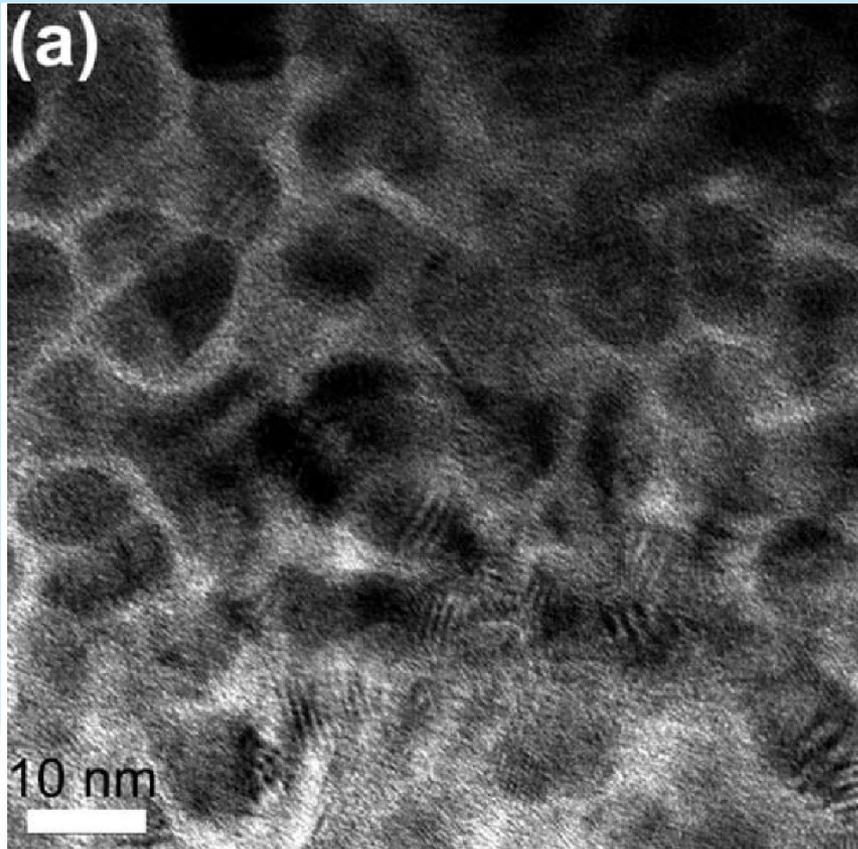
PAPER

Reevaluation of $\text{PbTe}_{1-x}\text{I}_x$ as high performance n-type thermoelectric material

Aaron D. LaLonde,[†] Yanzhong Pei[†] and G. Jeffrey Snyder^{*}



Немного разрушить материал:



GeSi с нарушенной кристаллической решёткой



- Физика термоэлектрических явлений изучена достаточно хорошо, придумать что-то новое маловероятно;
- Направлением исследований является повышение КПД термоэлементов, для этого разрабатываются новые материалы, но в этом направлении нет существенного прогресса;
- Нужно учиться управлять кристаллической структурой материалов на атомном уровне, это шанс повысить КПД!