

NOWOCZESNE MATERIAŁY TERMoeLEKTRYCZNE - PRZEGLĄD LITERATUROWY

Aleksandra Królicka, Andrzej Hruban, Aleksandra Mirowska

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa; e-mail: aleksandra.krolicka@itme.edu.pl

Streszczenie: Odkrycie na początku XXI wieku nowych zjawisk oraz innowacyjnych metod wytwarzania pozwoliło na znaczny rozwój dziedziny materiałów termoelektrycznych oraz ich zastosowań. Rozwój ten idzie w parze z coraz większymi wymaganiami dotyczącymi pozyskiwania energii w wyniku eksploatacji paliw kopalnych i globalnego dążenia do zniwelowania tego zjawiska na rzecz rozwoju i wdrożenia odnawialnych źródeł energii. Artykuł stanowi przegląd aktualnej wiedzy na temat materiałów termoelektrycznych i zawiera: rys historyczny, podział materiałów, zjawiska występujące w termoelektrykach, metody ich wytwarzania, opis ich przydatności do budowy elementów termoelektrycznych oraz możliwości zastosowań. Podano również zalety technologii materiałów termoelektrycznych w porównaniu z innymi metodami odnawialnymi.

Słowa kluczowe: materiały termoelektryczne, efekt Seebecka, efekt Peltiera, efekt Thomsona, generator termoelektryczny, moduł Peltiera, własności termoelektryczne

ADVANCED THERMOELECTRIC MATERIALS – LITERATURE REVIEW

Abstract: The discovery of new phenomena and innovative methods of production at the beginning of the 21st century has led to significant growth in the field of thermoelectric materials and their applications. The said progress is inextricably linked with new requirements for energy production as a result of fossil fuel depletion and global efforts to overcome this problem by developing and implementing renewable energy sources. This article provides an overview of current knowledge about thermoelectric materials including: the historical background, division of materials and phenomena in thermoelectrics, methods for their preparation, description of their suitability for the construction of thermoelectric elements and possible applications. The advantages of the thermoelectric technology are compared with those of other renewable methods.

Key words: thermoelectric materials, Seebeck effect, Peltier effect, Thomson effect, thermoelectric generator, Peltier module, thermoelectric properties

1. PARĘ SŁÓW WSTĘPU

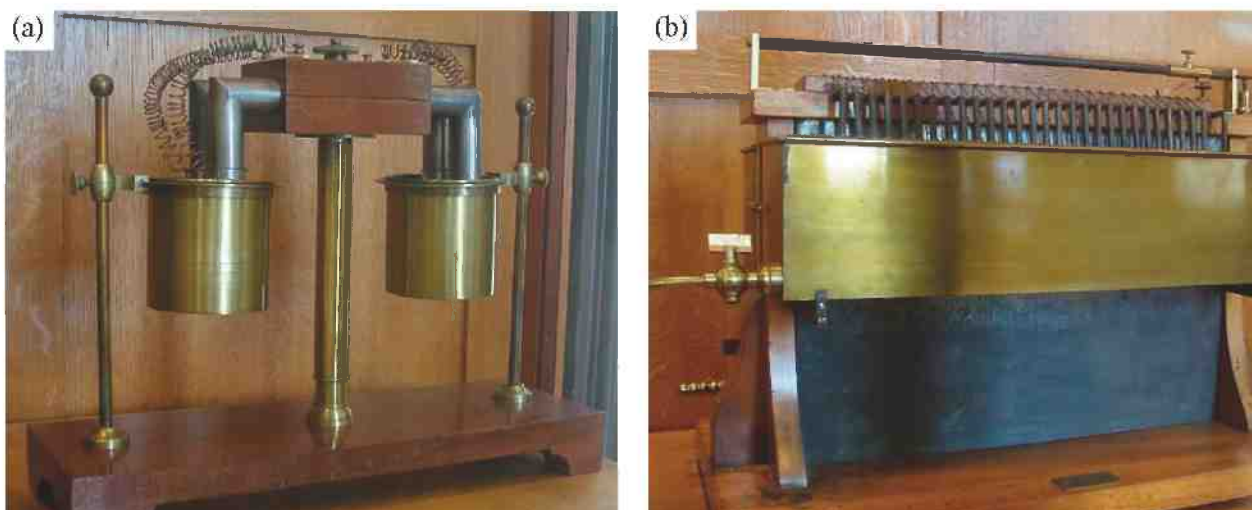
Zasady leżące u podstaw termoelektryki zostały odkryte i rozumiane już w pierwszej połowie XIX wieku.

W 1822 r. niemiecki naukowiec Thomas Johann Seebeck odkrył, że igła kompasu porusza się gdy znajduje się w pobliżu złącza dwóch różnych metali znajdujących się w różnych temperaturach. Seebeck mylnie zinterpretował ten efekt, jako magnetyczny. Prawidłowego wyjaśnienia zjawiska dokonali Hans Christian Oersted (twórca elektromagnetyzmu) oraz James Cumming (chemik z Cambridge), przypisując je własnościom elektrycznym.

W 1834 r. paryski wytwórca zegarków, Jean Charles Athanese Peltier dokonał kolejnego ważnego odkrycia w tej dziedzinie. Stało się to podczas eksperymentu mającego na celu zmierzenie przewodności bizmutu i antymonu. Jak przewidział Peltier temperatura na złączu dwóch przewodników zmieniła się po podłączeniu źródła prądu elektrycznego. Peltier odkrył również, że temperatura metali różniła się na ich końcach i że przepływ prądu powodował absorpcję ciepła na jednym końcu i wydzielanie na drugim. Tak samo, jak Seebeck, Peltier błędnie odczytał swoje wyniki. Efekt Peltiera został poprawnie zinterpretowany przez Emila Lenza w 1838 r. w ramach prostego eksperymentu, polegającego na umieszczeniu kropli wody na złączu dwóch przewodników. Następnie obserwowano zamarzanie i topnienie wody w zależności od kierunku podłączonego prądu.

W 1854 r. William Thomson (znany później, jako Lord Kelvin) określił związek między efektem Peltiera i Seebecka ujednolicając oba zjawiska do jednego wyrażenia, co pozwoliło na jeszcze dokładniejsze zrozumienie tego zjawiska.

W tym okresie powstały pierwsze urządzenia termoelektryczne. Zdjęcia (Rys. 1a - b) przedstawiają jedno z pierwszych stosów termoelektrycznych.



Rys. 1. a) Stos termoelektryczny Pouilleta, ~ 1840 r., b) stos termoelektryczny Ruhmkorffa, ~ 1860 r. Stosy te znajdują się obecnie w CNAM-Conservatoire National des Arts et Metiers, w Paryżu [1].

Fig. 1. a) Pouillet's thermoelectric pile, around the year 1840, b) Ruhmkorff's thermoelectric pile, around the year 1860. Both piles are currently available in CNAM-Conservatoire National des Arts et Metiers in Paris [1].

Na zdjęciu po lewej (Rys. 1a) znajduje się stos termoelektryczny, wynaleziony około 1840 r. przez Claude'a Pouilleta, pioniera detekcji promieniowania podczerwonego. Zasada jego działania jest jak dotąd nieznana, np. niewiadomo gdzie i w jaki sposób była dostarczana temperatura. Przypuszczalnie urządzenie służyło raczej jako przyrząd pomiarowy niż źródło prądu. Zdjęcie po prawej stronie (Rys. 1b) przedstawia stos termoelektryczny wynaleziony około 1860 r. przez Heinricha Daniela Ruhmkorffa, niemieckiego twórcę przyrządów elektrycznych. Wewnątrz czarnego korpusu urządzenia znajdują się palniki gazowe. Po lewej stronie znajduje się rura doprowadzająca gaz. Mosiężne zbiorniki trzymają schłodzoną wodę dla zimnych węzłów. Interesującą cechą stosu jest styk ślizgowy, znajdujący się na górze, który pozwala zmieniać napięcie wyjściowe przez połączenie z różną liczbą węzłów do obwodu.

Od połowy XIX wieku aż do lat pięćdziesiątych XX wieku nie odnotowano wielkiego postępu w dziedzinie termoelektryczności. Stosowane materiały pozwalały na osiągnięcie wydajności nieprzekraczającej 1%, co stanowiło wartość o wiele za małą, by uzasadnić przeznaczanie nakładów finansowych na jej rozwój. Najistotniejszy wkład w rozwój termoelektryczności na początku XX wieku wniósł E. Altenkirch, niemiecki naukowiec, który odkrył, że postęp w termoelektryczności zależy od użycia materiałów, które posiadają trzy charakterystyczne cechy: wysoką przewodność elektryczną, wysoki współczynnik Seebecka i niską przewodność termiczną [2 - 3]. Altenkirch jednak zaniechał swoich

badania, ponieważ ówczesny stan wiedzy był zbyt ubogi i nie pozwalał na znalezienie takich materiałów.

Większe zrozumienie możliwości półprzewodników nastąpiło w latach trzydziestych XX wieku, kiedy to Maria Talkes przeprowadziła gruntowne badania pary materiałów półprzewodnikowych PbS-ZnSb [4] (wcześniej stosowano jedynie metale). Natomiast w 1942 r. wynaleziono złącze p-n, bardzo istotny komponent wszystkich urządzeń termoelektrycznych. Lata pięćdziesiąte były świadkiem wzmożonego zainteresowania badaniami termoelektrycznymi, zwłaszcza w celu chłodzenia. W przeciągu czterech lat (1956-1960) na świecie opublikowano dwa razy więcej artykułów na temat termoelektryczności niż w przeciągu poprzednich 130 lat. Większe przedsięwzięcia zajmujące się zastosowaniami elektrycznymi (General Electric, RCA, Westinghouse i Whirlpool) pokładały wielkie nadzieje w szybko rozwijającym się rynku urządzeń chłodzących do zastosowań domowych. Lodówki termoelektryczne nie mogły jednak konkurować wydajnością z istniejącymi mechanicznymi chłodziarkami. Co więcej, producenci nie byli skłonni zmienić swoich oczekiwań i przebranżowić się na o wiele bardziej konkurencyjny rynek niszowych urządzeń specjalistycznych. Z tego względu do połowy lat sześćdziesiątych XX wieku prawie wszystkie główne zakłady (poza kilkoma najbardziej wyspecjalizowanymi) zaniechały badań nad materiałami termoelektrycznymi i rozwojem tej dziedziny. Badania ich w celach militarnych były kontynuowane i okazały się efektywne w długim przedziale czasowym. Urządzenia termoelektryczne

wykorzystywano by zasilać sprzęt elektroniczny w statkach kosmicznych, do chłodzenia lodzi podwodnych i w innych zastosowaniach, w których koszty i wydajność odgrywały drugorzędą rolę.

Zainteresowanie komercyjnymi zastosowaniami materiałów termoelektrycznych odżyło ponownie w latach dziewięćdziesiątych XX wieku, głównie w dziedzinie urządzeń chłodzących. Firmy wytwarzające towary niszowe uruchomiły produkcję przenośnych chłodziarek, a co najmniej jeden koncern samochodowy zastosował chłodzenie termoelektryczne w siedzeniach w swoich samochodach. Producenci w USA, Europie, Japonii zaczęli badania nad użyciem termoelektrycznych chipów do chłodzenia komputerów i sprzętu medycznego (np. analizatory krwi). Większość z tych urządzeń działała w oparciu o stopy na bazie tellurku bizmutu. Ówczesna technologia złącza p-n była jednak zbyt mało wydajna by sprawdzić się w zastosowaniu w większych urządzeniach, jak np. domowe lodówki. Techniczny przełom, na który czekali czterdzieści lat nastąpił w 2002 r. za sprawą badań prowadzonych przez rząd amerykański w RTI (*Research Triangle Institute*) w Północnej Karolinie. Pracownicy RTI używali procesu osadzania się cienkich folii składających się z naprzemiennie ułożonych warstw materiału. Otrzymana w wyniku struktura mikroskopowa (supersieć) zwiększa przepływ nośników elektrycznych i jednocześnie zmniejsza przepływ ciepła, pozwalając na osiągnięcie dwa i pół razy lepszej wydajności niż osiągnięte w zwykłym złączu p-n [5 - 6].

Jak dotąd jedynie w wyniku trzech prac udało się otrzymać wartości dobroci termoelektrycznej ZT powyżej 2 (parametr ten jest dokładnie objaśniony w dalszej części artykułu). Są to:

- supersieci na kropkach kwantowych Harmana ($ZT \sim 3,5$ w $T = 575$ K) [7],
- supersieci Venkatasubramaniana ($ZT \sim 2,4$ w $T = 300$ K i $ZT = 2,9$ w $T = 400$ K) [8],
- objętościowy PbSbAgTe z nanowtrąceniami (LAST) ($ZT \sim 2,2$ w $T = 800$ K) [9].

Dość niedawno udało się otrzymać $ZT \sim 1,4$ na drobnoziarnistym materiale objętościowym BiTe wykonanym poprzez zmielenie na proszek o nanometrycznych rozmiarach i następne sprasowanie go z powrotem do materiału objętościowego. Obecnie jest to materiał o najwyższym ZT dostępny komercyjnie, a jedna z inaugurujących niedawno na rynku firm - GMZ Energy ogłosiła zamiar produkowania

tego materiału na skalę przemysłową. Ostatnie doniesienia głoszą, że materiał o $ZT = 3$ będzie dostępny w ciągu najbliższych kilku lat [10].

2. ZJAWISKA WYKORZYSTYWANE W MATERIAŁACH TERMOELEKTRYCZNYCH

Zjawiska termoelektryczne służą do opisu wzajemnych relacji między efektami elektrycznymi i cieplnymi występującymi w materiałach.

Efekt Joule'a

Efekt ten pozwala wyznaczyć ilość ciepła, jakie wydzielili się podczas przepływu prądu przez przewodnik elektryczny. Opisuje to poniższa zależność:

$$Q = RI^2t,$$

gdzie:

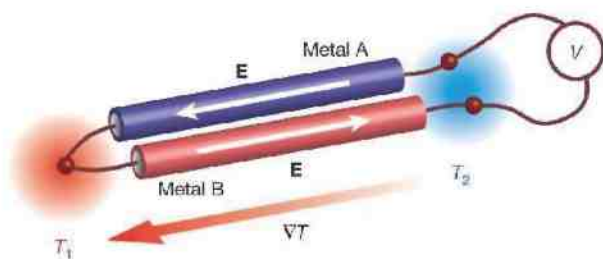
- Q – ilość wydzielonego ciepła,
- I – natężenie prądu elektrycznego,
- R – opór elektryczny przewodnika,
- t – czas przepływu prądu.

Zależność ta wyraża zasadę zachowania energii dla przepływu prądu elektrycznego i oznacza, że energia prądu zamieniła się w energię wewnętrzną układu. Jest to zjawisko nieodwracalne, tzn. przemiana energii zachodzi tylko w jednym kierunku, z elektrycznej na cieplną. Znanie są również trzy zjawiska termoelektryczne odwracalne - efekt Seebecka, Peltiera i Thomsona.

Zjawisko Seebecka

Polega na generowaniu napięcia na styku dwóch metali, których końce są ze sobą spojone i znajdują się w różnych temperaturach. Następuje zatem zamiana energii cieplnej na elektryczną, a podstawowym urządzeniem realizującym taką konwersję jest termopara złożona z materiałów A i B (Rys. 2).

Włączenie w obwód termopary przyrządu do pomiaru siły termoelektrycznej nie ma wpływu na jej wartość wypadkową. Dzieje się tak, ponieważ jak wynika z praw termodynamiki, wypadkowa siła termoelektryczna obwodu wykonanego z dowolnej liczby ogniów jest równa zero pod warunkiem, że jego złącza są utrzymywane w jednakowej temperaturze. Pojawienie się siły elektromotorycznej w takim obwodzie byłoby zaprzeczeniem drugiej zasady termodynamiki [11].



Rys. 2. Termopara, urządzenie powszechnie stosowane do pomiaru temperatury, działa w oparciu o efekt Seebecka [1].
Fig. 2. A thermocouple, the device used especially for temperature measurements. It operates based on the Seebeck effect [1].

Pomiar prądu elektrycznego w obwodzie wykazuje, że iloczyn natężenia prądu przez całkowity opór obwodu posiada zawsze jednakową wartość, bez względu na długość, kształt, przekrój itd. obwodu pod warunkiem, że nie zmieniają się użyte w eksperymencie materiały oraz temperatury spójień. Iloczyn ten, dany wzorem:

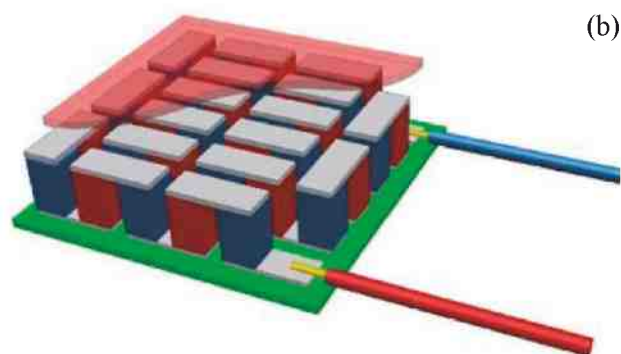
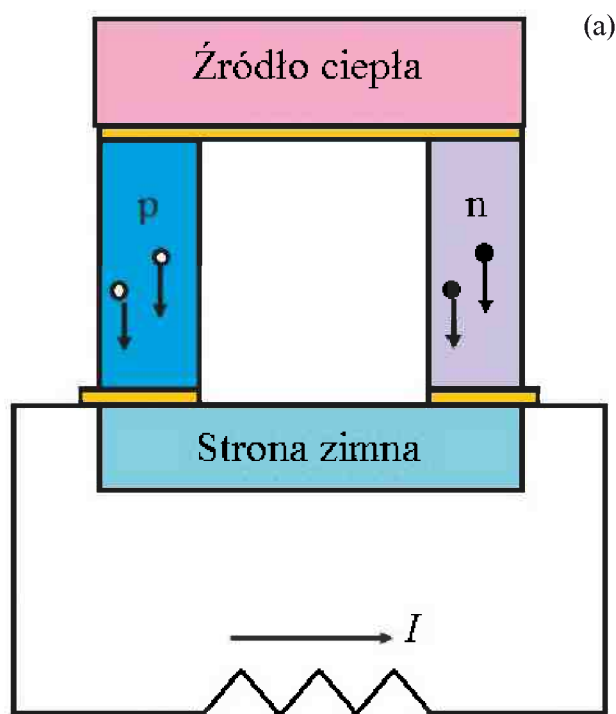
$$RI = E_m,$$

jest miarą siły elektromotorycznej, którą nazywamy w tym wypadku siłą termoelektryczną. Przy obwodzie otwartym siła ta napędza ładunki, wskutek czego na biegunach wytworzy się napięcie przeciwdziałające przepływowi ładunków. Napięcie to będzie równe sile termoelektrycznej [12].

Efekt Seebecka powstaje w wyniku nakładania się na siebie dwóch zjawisk.

Pierwsze z nich polega na dyfuzji elektronów w materiale typu *n* i dziur w materiale typu *p* wzdłuż materiału wywołanej różnymi koncentracjami wysoko energetycznych nośników prądu na obu końcach materiałów. Nośniki „cieplejsze” dyfundują w kierunku „zimnego” złącza. W tym samym czasie nośniki „zimniejsze” dyfundują w kierunku przeciwnym. Ponieważ nośniki z obu stron są rozpraszane na zanieczyszczeniach, niedoskonałościach struktury lub drganiach sieci, nośniki o wyższych wartościach energii dyfundują znacznie szybciej. Ze względu na powstawanie pola elektrycznego przeciwdziałającego temu ruchowi w obwodzie pojawia się składowa napięcia termoelektrycznego związana z dyfuzją nośników.

Drugą przyczyną powstawania siły termoelektrycznej jest dryft fononów spowodowany gradientem temperatury wzdłuż przewodnika. Fonony podczas przemieszczania się przez materiał ulegają zderzeniom z nośnikami ładunku i podczas tych zderzeń przekazują im część swojej energii kinetycz-



Rys. 3. a) Schemat działania generatora termoelektrycznego, b) stos termoelektryczny składający się z wielu termopar połączonych szeregowo-elektrycznie i równoległo-termicznie.

Fig. 3. a) Thermoelectric generator operation chart, b) a thermoelectric pile consisting of many thermocouples connected electrically-in series and thermally-in parallel.

nej. W wyniku pobudzenia elektronów (lub dziur) następuje ich przepływ w kierunku niższej temperatury. Ładunki gromadząc się na „zimnym” końcu powodują pojawienie się „fononowego” składnika siły termoelektrycznej.

Zależność na siłę termoelektryczną, przy założeniu, że współczynniki Seebecka są niezależne od temperatury, można również przedstawić w sposób następujący:

$$E_m = S_{AB} (T_1 - T_2),$$

gdzie:

S_{AB} – współczynnik będący różnicą współczynników Seebecka użytych materiałów ($S_{AB} = S_A - S_B$), zwany również współczynnikiem Seebecka złącza,

T_1 – temperatura „gorącego” złącza,

T_2 – temperatura „zimnego” złącza.

Występujące w powyższym wzorze współczynniki Seebecka S_A i S_B są podstawowym parametrem charakteryzującym materiały termoelektryczne. Może on przyjmować wartości od pojedynczych $\mu\text{V/K}$ dla metali do kilkuset $\mu\text{V/K}$ dla półprzewodników. Zazwyczaj jego wartość podaje się w odniesieniu do platyny, która jest materiałem referencyjnym (dla platyny $S = 0 \mu\text{V/K}$). Na zjawisku Seebecka opiera się zasada działania termoelektrycznych generatorów energii elektrycznej (Rys. 3a).

Ponieważ siła termoelektryczna pojedynczej termopary zazwyczaj nie jest duża, w zastosowaniach praktycznych często wykorzystywane są stopy termoelektryczne (Rys. 3b). Są to zespoły termopar, które elektrycznie są połączone szeregowo, zaś termicznie równolegle. Oznacza to, że każda pojedyncza termopara posiada złącze „gorące” oraz „zimne”. Powoduje to zwielokrotnienie generowanej siły termoelektrycznej tyle razy ile złącz użyjemy.

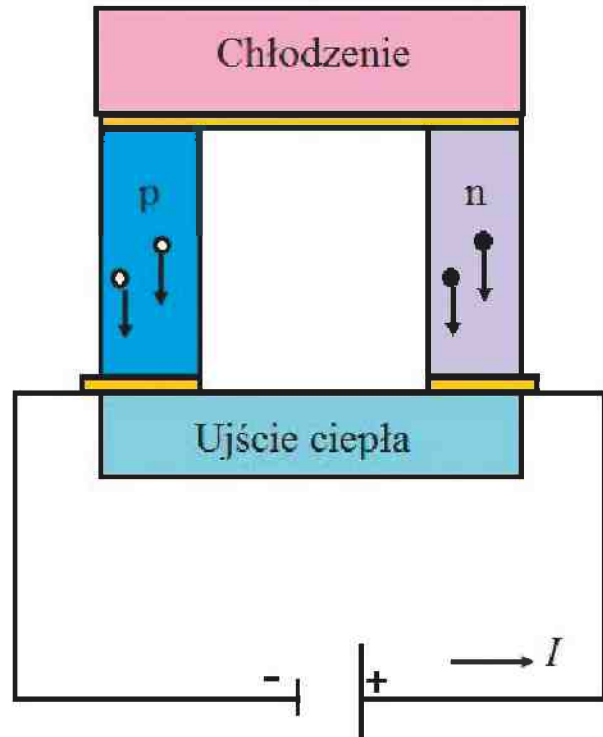
Zjawisko Peltiera

Jest ono odwrotne do zjawiska Seebecka z termoelektrycznego punktu widzenia, jednak podobnie, jak efekt Seebecka jest niezależne od rozmiarów i kształtu złącza, co wyraźnie odróżnia je od efektu Joule'a. Zasadę jego działania można przedstawić następująco: jeżeli przez obwód złożony z dwóch metali (lub półprzewodników) przepuści się prąd elektryczny, to na jednym złączu nastąpi wydzielanie ciepła, a na drugim ciepło zostanie pochłonięte (Rys. 4).

Ilość wydzielonego/pochłoniętego ciepła Q jest proporcjonalna do wartości prądu o natężeniu I przepływającego przez układ i do wartości współczynnika Peltiera złącza (Π_{AB}), zależnego od temperatury.

$$\begin{aligned}\Pi_{AB} &= \Pi_A + \Pi_B, \\ Q &= \Pi_{AB} \cdot I.\end{aligned}$$

To, czy ciepło jest pochłaniane, czy wydalone zależy od kierunku przepływu prądu przez złącze oraz wartości współczynników Peltiera materiałów A i B (Π_A i Π_B). Efekt Peltiera jest wynikiem zmiany entropii nośników ładunków elektrycznych przepływających przez złącze.



Rys. 4. Schemat działania elementu Peltiera (chłodziarki).
Fig. 4. Peltier module operation chart (refrigerator).

Zjawisko Thomsona

Polega ono na wydzielaniu lub pochłanianiu ciepła przy przepływie prądu przez jednorodny przewodnik, wzdłuż którego występuje gradient temperatury ΔT :

$$Q = \tau \cdot I \cdot \Delta T,$$

gdzie:

τ - współczynnik Thomsona.

Gdy prąd przepływa w kierunku przeciwnym do gradientu temperatury następuje pochłanianie ciepła, natomiast gdy prąd przepływa w tym samym kierunku ciepło jest wydzielane.

Jedną z zasług Thomsona jest również dokonanie opisu związków między efektami termoelektrycznymi, a dokładniej między współczynnikami Seebecka (S), Peltiera (Π) i Thomsona (τ) określającymi wielkość poszczególnych efektów w danym materiale i danej temperaturze (T):

$$\Pi = S \cdot T,$$

$$\tau = T \cdot \frac{dS}{dT}.$$

3. OMÓWIENIE PRZYDATNOŚCI MATERIAŁÓW TERMOELEKTRYCZNYCH DO BUDOWY ELEMENTÓW TERMOELEKTRYCZNYCH

Zjawiska termoelektryczne zachodzą właściwie w każdym materiale oprócz nadprzewodników. Jednak nie oznacza to, że wszystkie materiały nadają się w równym stopniu do wykorzystania. Jak stwierdził Altenkirch dobry materiał termoelektryczny powinien charakteryzować się wysoką przewodnością elektryczną (niską rezystancją elektryczną właściwą) w celu zminimalizowania ciepła Joule'a, wysokim współczynnikiem Seebecka, by już niewielka różnica temperatur generowała duże napięcie i niską przewodnością termiczną, pozwalającą zatrzymać ciepło na złączach i utrzymać duży gradient temperatury.

Warunki te można ująć w jeden parametr określający termoelektryczną wydajność materiału tzw. współczynnik dobroci termoelektrycznej materiału Z , dany wzorem:

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa},$$

gdzie:

S – termomoc (napięcie wytworzone przy danej różnicy temperatur: $S = (\Delta V / \Delta T) = dV/dT$),

σ – przewodność elektryczna,

κ – przewodność termiczna.

Wartości współczynnika Seebecka oraz przewodności elektrycznej i termicznej zależą od temperatury, w związku z tym to samo dzieje się ze współczynnikiem Z . Aby móc porównywać różne materiały termoelektryczne podaje się charakteryzujący je współczynnik dobroci termoelektrycznej w jednokowej temperaturze. Powyższe równanie można też tak zmodyfikować, aby uwzględnić temperaturę. Z tego powodu w literaturze bardzo często stosuje się bezwymiarowy współczynnik dobroci termoelektrycznej ZT :

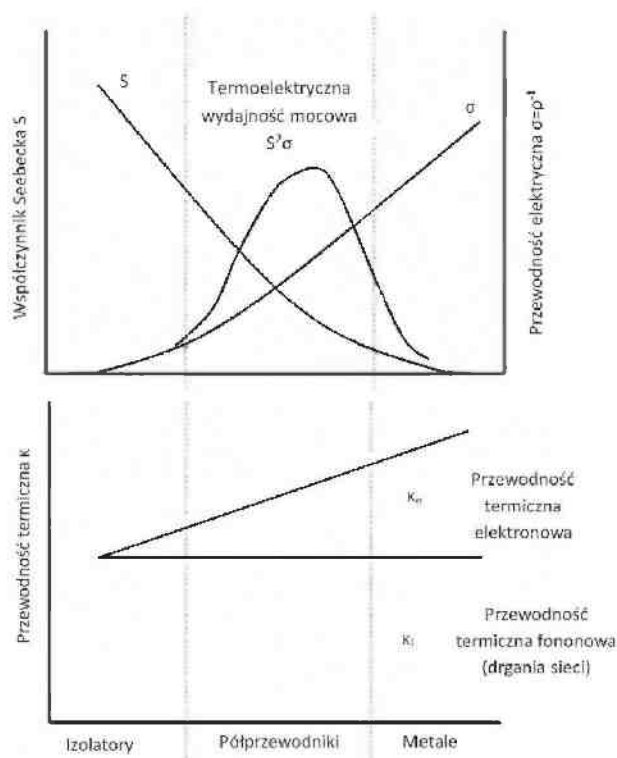
$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T,$$

gdzie:

T – temperatura absolutna, w której był prowadzony pomiar.

Pozornie dobranie odpowiednich parametrów

wydaje się być proste: np. dwukrotne zmniejszenie κ powinno podwoić wartość ZT . W rzeczywistości jednak bardzo ciężko jest uzyskać kompromis między tymi wartościami. Wartości S , σ i κ są ze sobą ściśle powiązane, ponieważ kierują nimi te same zjawiska fizyczne i polepszenie jednego z nich zazwyczaj powoduje pogorszenie dwóch pozostałych (Rys. 5), np. wzrost σ prowadzi jednocześnie do wzrostu wartości κ . Przewodność cieplna materiału jest sumą składowej elektronowej (κ_e) i fononowej (κ_l). Aby zmniejszyć składową fononową do materiału wprowadza się domieszki powodujące zdefektowanie sieci krystalicznej. Składowa elektronowa pozostaje zaś niezmienną (jej zmniejszenie spowodowałoby również spadek σ). Jednak defektowanie struktury powoduje zmniejszenie S . Ponadto wzrost S prowadzi do zmniejszenia wartości σ ze względu na rosnącą koncentrację nośników.



Rys. 5. Przewodność elektryczna, współczynnik Seebecka, termoelektryczna wydajność mocowa oraz przewodność cieplna w funkcji koncentracji nośników ładunków elektrycznych [10].

Fig. 5. Electrical conductivity, Seebeck coefficient, thermoelectric power efficiency and thermal conductivity versus charge carrier concentration [10].

Mimo tych trudności notuje się systematyczne zwiększanie współczynników dobroci termoelektrycznej materiałów [13 - 14].

Jak podaje literatura [15 - 16], aby urządzenie termoelektryczne pracowało wydajnie materiał, z którego jest zbudowane powinien spełniać następujące warunki:

- optymalna koncentracja nośników n , jaka jest konieczna, by osiągnąć równowagę między współczynnikiem Seebecka a przewodnością elektryczną powinna wynosić $\sim 10^{19} - 10^{21}$ nośników/cm³, jest to koncentracja charakteryzująca silnie domieszkowane półprzewodniki,
- współczynnik PFC (tzw. termoelektryczna wydajność mocowa, dana wzorem: $PFC = S^2/\rho$, gdzie: ρ - rezystywność elektryczna) powinien być rzędu $10^{-3} \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-2}$,
- wartość współczynnika Seebecka powinna się mieścić w zakresie $300 \mu\text{V/K} > S > 100 \mu\text{V/K}$.

Do materiałów najlepiej spełniających te wymagania należą półprzewodniki, a najczęściej obecnie wykorzystywane w tym celu to: Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 , Sb_2Te_3 (zastosowania niskotemperaturowe) oraz stopy oparte na PbTe , CoSb_3 , SiGe , skutterudyty (zastosowania wysokotemperaturowe).

Współczynnik ZT można wyznaczyć metodą pośrednią przez pomiar każdego z parametrów składowych z osobna, albo jedną z metod bezpośrednich np. Harmana lub Mina (pomiar napięć i prądów wyjściowych próbki). Opisy tych metod można znaleźć w literaturze [10,17].

Wydajność termoelementu jest związana ze współczynnikiem ZT następującym równaniem:

$$\eta = \frac{T_{Hot} - T_{Cold}}{T_{Hot}} \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \frac{T_{Cold}}{T_{Hot}}}$$

gdzie:

T_{Hot} – temperatura gorącego złącza,

T_{Cold} – temperatura zimnego złącza.

Z powyższego równania wynika, że gdy ZT zbliża się do nieskończoności wydajność zmierza w kierunku limitu Carnota. Brak jest teoretycznego limitu dla wartości ZT .

Do niedawna materiały termoelektryczne posiadały wartości ZT rzędu 0,5 - 0,8 co dawało niskie wydajności konwersji i ograniczało zastosowania tych materiałów do zastosowań niszowych. Nadal niezrealizowanym wyzwaniem termoelektryczności pozostaje znalezienie materiałów, które mogłyby zapewnić wytwarzanie mocy oraz chłodzenie osiągając

jednocześnie wysokie wydajności termoelektryczne. Obecnie materiałem osiągającym najwyższe wydajności ($\sim 10\%$) są stopy oparte na Bi_2Te_3 . W porównaniu ze sprawnością uzyskiwaną w elektrowniach spalania paliw kopalnych oraz z lodówek opartych na kompresorze termoelektryki są średnio o 20 - 30% mniej wydajne. Jednak dzięki innowacyjnym ideom i metodom wytwarzania, osiągnięcie wysokich wydajności staje się coraz bardziej realne.

4. PODZIAŁ MATERIAŁÓW

Standardowe materiały termoelektryczne stosowane do niedawna wytwarzane były przez krystalizację z fazy ciekłej i posiadały litą budowę gruboziarnistą i wysokie przewodnictwo cieplne. Współczynnik ZT w takich materiałach był na poziomie $10^{-2} - 10^{-3}$. W nowoczesnych materiałach termoelektrycznych dzięki zastosowaniu specjalnych technik i technologii [18 - 20] możliwe jest obniżenie κ o 2 - 3 rzędy, co powoduje wzrost ZT do wartości 1, a nawet 2 lub 3.

Do technik tych zaliczyć można m.in.:

- wytworzenie materiału z wbudowanymi nanoinkluzjami,
- wytworzenie struktury niskowymiarowej powodujące zwiększone tłumienie fononów na granicach ziaren i interfejsach,
- umieszczenie nośników ładunku w studni kwantowej, powodujące zwiększenie gęstości stanów w pobliżu poziomu Fermiego, a co za tym idzie, wzrost S ,
- redukcję grubości próbki do rozmiarów nanometrycznych równoważne zmniejszeniu długości średniej drogi swobodnej fononu, a tym samym ich tłumieniu (obniżenie κ),
- wytworzenie wydzieleni faz wtórnych skutkujące tłumieniem fononów.

Panuje opinia, że osiągnięcie $ZT \geq 3$ umożliwi budowę urządzeń termoelektrycznych o wysokiej opłacalnej ekonomicznie sprawności. Dlatego też systematycznie poszukuje się materiałów o podwyższonych własnościach elektrycznych oraz materiałów o niskiej wartości współczynnika przewodności termicznej. Szczegółowo metody pozwalające na uzyskanie takich struktur zostaną omówione w następnym rozdziale.

Ogólnie rzecz biorąc, w celu sklasyfikowania materiałów termoelektrycznych odznaczających

się najlepszymi wartościami parametrów termoelektrycznych można dokonać następującego ich podziału [10]:

- metale,
- materiały na bazie pierwiastków grupy IV,
- materiały na bazie pierwiastków grup V i VI,
- PGEC (Phonon-Glass, Electron-Crystal, szkło-fononowe, kryształ-elektronowy),
- TAGS (Te-Ag-Ge-Sb).

Metale

W porównaniu z materiałami półprzewodnikowymi charakteryzują się one dużo mniejszą wartością współczynnika Seebecka, a co za tym idzie, mniejszymi wartościami dobroci termoelektrycznej. Niewątpliwą ich zaletą jest natomiast stosunkowo mały koszt i łatwość wykonania.

Pierwiastki grupy IV

Do tej grupy zalicza się głównie materiały na bazie germanu i krzemu, a najważniejszym ich przedstawicielem jest właśnie SiGe.

SiGe jest materiałem uważanym obecnie za najlepszy materiał termoelektryczny na zakres wysokich temperatur (870 - 1300 K). W jednej z nowszych prac poświęconych SiGe udało się uzyskać $ZT = 1,3$ w temperaturze 300 K [21]. Pozwala to na zastosowanie tego materiału przez NASA do budowy termogeneratorów w sondach kosmicznych, które wytwarzają energię elektryczną przetwarzając ciepło wytwarzane przez jednostki radioizotopowe. W przyszłości SiGe znajdzie zastosowanie w aplikacjach służących do wytwarzania elektryczności poprzez konwersję energii termicznej, słonecznej, zużytego ciepła z eksploatacji silników. Materiały te wytwarza się w formie monokryształów za pomocą metody Czochralskiego lub Bridgmana lub polikryształów poprzez zsyntetyzowanie kawałków Si i Ge za pomocą wysokotemperaturowego mielenia kulowego i następnie spiekanie mechanicznie wytworzonych nanoproszków na gorąco. Wysokie wartości ZT uzyskuje się w wyniku wprowadzenia nanoinkluzji, które powodują tłumienie fononów, nośniki ładunku mające niskie wartości energii są natomiast „filtrowane” przez materiał. Tłumienie fononów zachodzi także na defektach struktury krystalicznej powstałych przez zniekształcenia sieci [22].

Kolejną grupę stanowią materiały Mg_2B^{IV} , gdzie B^{IV} , to Si, Ge lub Sn. Tworzy się je poprzez stapia-

nie obu składników wchodzących w skład związku, krystalizującego w strukturze kubicznej. Wiedza na ich temat nie jest usystematyzowana.

Pierwiastki grup V i VI

Są to materiały oparte na arsenie, antymonie, bizmucie (grupa V) oraz na selenie i tellurze (grupa VI). Do tej grupy zalicza się również PbTe, chociaż ołów znajduje się w IV grupie układu okresowego. Jak wspomniano wcześniej, właśnie w oparciu o materiały z tej grupy odkryto efekt Seebecka i Peltiera oraz posłużyły one do budowy pierwszego generatora termoelektrycznego.

Bi_2Te_3 jest obecnie uważany za najlepszy komercyjny materiał termoelektryczny na zakres średnich temperatur 400 - 800 K, np. w elementach Peltiera, osiągając $ZT = 1,44$ w temperaturze 300 K [23]. Do zastosowań laboratoryjnych materiały te wytwarza się najczęściej metodą Bridgmana, Czochralskiego lub przetapiania strefowego. W przemyśle częściej stosuje się krystalizację z roztopionych proszków lub procesy metalurgiczne: spiekanie niskociśnieniowe, prasowanie na zimno lub na gorąco. Dobre wyniki osiągnięto poprzez zmielenie wcześniej wytworzonego wlewka Bi-Te za pomocą technik krystalizacji z roztopu w młynach kulowych oraz następnego spiekania proszków na gorąco [24]. Jedną z ostatnio stosowanych technik jest wykonywanie materiałów o strukturze krystalicznej złożonej z ziaren nanokrystalicznych, między którymi występują nanopory. Powstają one w wyniku ściskania podczas procesu prasowania na gorąco. Dzięki rozproszeniom na licznych granicach nanoziaren i interfejsach poroziarno następuje spadek κ .

Związki PbTe uważane są obecnie za jedne z najnowocześniejszych materiałów termoelektrycznych dzięki wielu pożądanym cechom, jakie posiadają m.in. izotropowa morfologia, wysoka symetria krystaliczna, niska przewodność termiczna, możliwość kontrolowania koncentracji nośników [25 - 26]. Dzięki wprowadzaniu rozmaitych domieszek do tych materiałów, jak np. Cr lub La można wywołać lokalne powiększenie gęstości stanów w paśmie przewodnictwa PbTe, co w połączeniu z wyższą pozycją poziomu Fermiego (wskutek np. dodania jodu) prowadzi do wzrostu wartości siły termoelektrycznej (współczynnika Seebecka). Osiągane obecnie wartości współczynnika ZT wynoszą nawet 2,2 (550 K [27]) oraz 1,8 (850 K [28]), zaś wartości siły termoelektrycznej powyżej 200 $\mu V/K$, czyli mieszczą się w wymaganych standardach. Ogólnie rzecz biorąc, za pomocą odpowiedniego

kontrolowania struktury pasmowej można osiągnąć wysokie wartości parametrów termoelektrycznych w tych półprzewodnikach.

Szklą fononowe

W kryształach o otwartej strukturze i regularnej sieci krystalicznej występują tzw. klatki, w których uwiecznione są cząsteczki innego materiału (gościa). Cząsteczki te mogą drgać w obrębie klatki, co wywołuje efektywniejsze rozpraszanie fononów i wpływa na obniżenie κ . Efekt ten został zaproponowany przez Slacka w 1995 r. i stanowi nowe kryterium poszukiwania materiałów termoelektrycznych. Materiały PGEC charakteryzują się bardzo dużą przewodnością elektryczną uzyskiwaną w idealnych kryształach, temu właśnie zawdzięczają swoją nazwę. Do grupy tej należą m.in. skutterudyty i stopy Heuslera [29].

Skutterudyty są to minerały z grupy arsenków [30]. Istnienie ich po raz pierwszy stwierdzono w miejscowości Skutterud w Norwegii, od której pochodzi ich nazwa. Interesujące własności tych materiałów wynikają m.in. z tworzenia się obszarów pustek po stosunkowo dużych atomach Sb, które mogą być zapełniane mniejszymi atomami i dzięki ich drganiom powodować zmniejszenie κ [31]. W materiałach tych stwierdzono również tworzenie się faz wtórnych przy przekroczeniu limitu zapełnienia cząstkami, co w rezultacie stanowi przyczynę polepszonych własności termoelektrycznych tych materiałów [32]. Wartości ZT osiągane w tych materiałach są bardzo wysokie i dochodzą do 1,7 w 850 K [33].

Stopy Heuslera są to ferromagnetyczne systemy krystaliczne o dużych komórkach elementarnych.

TAGS (Te-Ag-Ge-Sb)

Materiały te oparte są na związku Te-Ag-Ge-Sb i zostały opracowane, jako alternatywa dla PbTe typu p [10], który w pewnym zakresie temperatur zachowuje się niestabilnie. Jest to materiał przeznaczony do pracy w średnim zakresie temperatur (400 - 800 K) o wzorze ogólnym $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe})_{2/100-x}$. Najlepsze parametry osiągają struktury o składzie $x = 75, 80$ i 85, czyli materiały o nazwach: TAGS-75, TAGS-80 i TGS-85. Stopy te wytwarza się krystalizacją meto-

Rodzaj materiału	Temperatura [K]	Współczynnik Seebecka S [$\mu\text{V/K}$]	Przewodność termiczna κ [W/mK]	Współczynnik dobroci ZT
PbTe	775	-200	1,0	> 1,5
AgPbTe	673	260	0,3	> 1,5
BiTe	300	436	-	1,44
SiGe	~ 1000	-280	3	1,3
PbSe	850	-225	~ 0,9	1,3
InGaAsP	~ 800	240	0,4	1,18
BiTeSe	~ 370	-210	1,18	1,0
CeFeSb	780	151	2,9	0,86
LaCeB	0,3 - 0,8	100	0,05	0,1
BiSe	523	-149	0,83	0,096
AlPdMn	300	85	1,6	0,08

Tab. 1. Wybrane wartości parametrów materiałów termoelektrycznych wytwarzanych obecnie na świecie.

Tab. 1. Chosen parameter values of thermoelectric materials currently produced around the world.

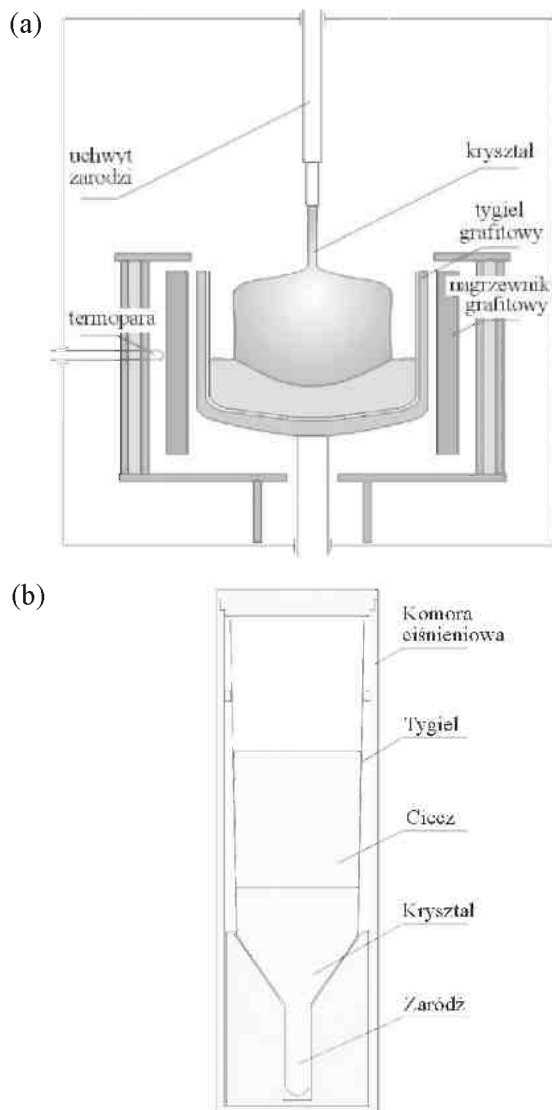
dą Bridgmana w połączeniu z syntezą mechaniczną i metodą plazmowego spiekania iskrowego (*SPS - Spark Plasma Sintering*) [34 - 35]. Osiągane są wysokie wartości współczynnika dobroci, nawet $ZT = 2,2$ w temperaturze 800 K dla materiału typu n [36].

Tab. 1 zawiera zestawienie wybranych danych literaturowych dotyczących najważniejszych własności przeanalizowanych materiałów termoelektrycznych wytwarzanych obecnie na świecie. Oczywiście wyniki uzyskane w różnych pracach różnią się między sobą, jednak istotne jest ukazanie przybliżonego rzędu wielkości.

5. OMÓWIENIE TECHNIK WYTWARZANIA

Wstępne materiały składowe służące do otrzymywania nowoczesnych stopów termoelektrycznych wytwarza się głównie za pomocą tradycyjnych technik polegających na wzroście kryształów objętościowych z fazy ciekłej. Do technik tych należą klasyczna metoda Czochralskiego polegająca na powolnym wyciąganiu zarodka z tygla ze stopionym wsadem, znajdującego się w komorze w odpowiednim ciśnieniu przy gradiencie osiowym i promieniowym temperatur (Rys. 6a) oraz jej odmiany jak np. metoda Czochralskiego z hermetyzacją cieczową (*Liquid Encapsulated Czochralski*). Tygiel ogrzewany jest

piecem indukcyjnym. Do stopu dodaje się domieszki w celu uzyskania półprzewodnika odpowiedniego typu. Stosuje się też metody pionowej krystalizacji postępującej, jak np. Vertical Gradient Freeze (Rys. 6b) lub Vertical Bridgman oraz tradycyjną poziomą



Rys. 6. Schematy krystalizacji: a) metodą Czochralskiego, b) metodą VGF (Vertical Gradient Freeze).

Fig. 6. Crystalization schemes using: a) Czochralski's method, b) Vertical Gradient Freeze method.

metodę Bridgmana. Metody te polegają na przemieszczaniu frontu krystalizacji z jednego końca rury kwarcowej na drugi za pomocą zmiany położenia ampuley z wsadem między kolejnymi strefami pieca, bądź na zmianie położenia grzejnika względem nieruchomej ampuley.

Otrzymane powyższymi metodami wlewki, o ile posiadają zadowalające parametry mogą już być stosowane jako materiał termoelektryczny. Najczęściej jednak, w celu poprawy parametrów materiał

poddawany jest kolejnym procesom jak np. synteza mechaniczna, w wyniku której otrzymane nanoproszki mogą być następnie poddane takim procesom, jak choćby prasowanie i spiekanie. Te, oraz inne metody, których głównym celem jest poprawa własności termoelektrycznych materiałów zostaną omówione w dalszej części rozdziału.

Początek XXI wieku to okres nowych możliwości inżynierii materiałowej. Postęp techniczny jaki dokonał się w budowie nowoczesnych maszyn i urządzeń pomiarowych nie byłby jednak możliwy, gdyby konstruktorzy nie otrzymali do dyspozycji nowych materiałów o bardziej zróżnicowanych i lepszych właściwościach.

Od kilku lat obserwuje się szybki rozwój nanotechnologii. W wielu laboratoriach naukowych wytwarzane są nanostruktury i badane są ich właściwości. W tym celu stosuje się techniki polegające m. in. na budowaniu struktury z pojedynczych atomów, wykorzystaniu dużych odkształceń plastycznych lub rozdrabnianiu mikrostruktur do rozmiarów nanometrycznych.

Synteza mechaniczna (*Mechanical Alloying*)

Jest to jedna z technik wytwarzania nanostruktury, której podstawą są dwa procesy: mechaniczne rozdrabnianie nanoproszków i spiekanie na zimno rozdrobnionych fragmentów. To właśnie obecność zarówno kruszenia, jak i stapiania jest tym co odróżnia mechaniczną syntezę od innych procesów mielenia kulowego. Wstępnie rozdrabnia się proszki czystych metali w wysokoenergetycznych młynach. Materiał w wyniku zderzeń o kule i ścianki tygla ulega silnemu odkształceniu nakładając się na siebie i tworząc silnie rozwiniętą strukturę płytkową. Siła deformująca cząstki proszku prowadzi do ich utwardzenia i następnie do pęknięcia materiału. Ze względu na obecność gazów ochronnych powierzchnie nie ulegają utlenianiu, a podczas dalszych zderzeń może nastąpić stapianie cząstek. Następnie proces się powtarza i przebiega na nowopowstałych powierzchniach cząstek a ich skład chemiczny ulega ciągłym zmianom podczas trwania procesu. Po długim czasie nawet małe cząstki są umocnione do tego stopnia, że również ulegają pęknięciom, co w końcu może doprowadzić do rozdrobnienia proszku na krystality (lub cząstki amorficzne) o wielkości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. W końcu tendencja cząstek do stapiania i do kruszenia wyrównuje się, a ich rozmiar pozostaje stały w wąskim zakresie. W miarę upływu czasu mielenia proces prowadzi do znacznego rozdrobnienia i równocześnie do ujedno-

rodnienia ziaren proszków.

Zaletą procesu syntezy mechanicznej jest możliwość otrzymywania dużych ilości materiałów o unikalnych właściwościach, których nie można otrzymać z zastosowaniem technologii tradycyjnych, oraz możliwość kontroli składu chemicznego stopów i ich mikrostruktury.

Wadą procesu jest zanieczyszczenie wsadu materiałem mielników i reaktora oraz ubytek rozdrabnianych i stapianych proszków wskutek pozostawiania resztek materiału na ścianach reaktora i mielników przy uderzeniach [37 - 38].

Prasowanie izostatyczne na gorąco (*Isostatic Hot Pressing*)

Jest to proces zagęszczania materiałów oraz redukcji porowatości dający poprawę ich własności mechanicznych. Proces ten polega na poddawaniu składników działaniu podwyższonej temperatury i izostatycznego ciśnienia gazu w naczyniu izolującym. Najczęściej używany jest gaz obojętny, np. argon, tak aby w materiale nie zachodziły reakcje chemiczne. Komora jest podgrzewana, co powoduje wzrost ciśnienia wewnątrz naczynia, to eliminuje tworzenie się wewnętrznych luk i mikroporowatości. Ciśnienie jest dostarczane z wszystkich kierunków, stąd w nazwie wyraz „izostatyczne”. Proces ten poprawia wytrzymałość zmęczeniową materiału.

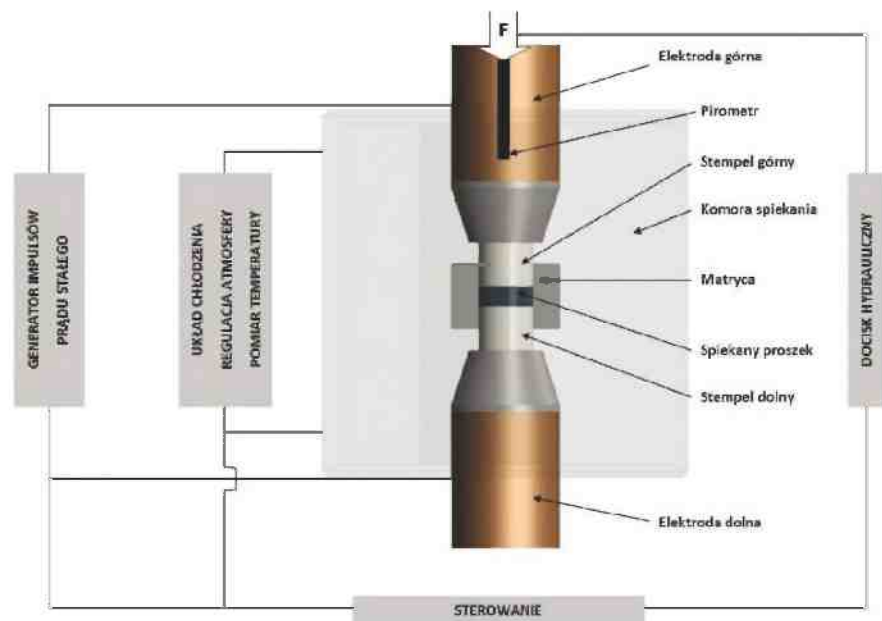
Plazmowe spiekanie iskrowe (*Spark Plasma Sintering*)

Metoda ta została wynaleziona w latach sześćdziesiątych XX wieku przez Inoue'a, jednak początkowo nie poświęcano jej zbyt wiele uwagi. Dziś metoda ta rozwinęła się i jest powszechnie stosowana do produkcji wzmocnionych nanoproszków wszystkich dostępnych materiałów proszkowych: metali, materiałów nanofazowych, ceramiki, kompozytów, kompozytów metalowo-polimerowych a nawet materiałów o wysokiej porowatości.

W metodzie tej mamy do czynienia z jednoczesnym prasowaniem oraz spiekaniem proszku (Rys. 7). Następuje impulsowe prze-

puszczanie prądu stałego przez grafitowe stemple na które działa ciśnienie prasowania, matrycę oraz konsolidowany w niej proszek. Wydzielające się ciepło Joule'a powoduje samonagrzewanie się proszku od środka. Wywołuje to bardzo duże prędkości grzania lub chłodzenia (do 1000 K/min), co powoduje, że proces SPS zajmuje najczęściej do kilku minut. Inaczej dzieje się w procesie prasowania na gorąco (*HP - Hot Pressing*) w którym ciepło musi być dostarczane przez zewnętrzne grzejniki co znacznie wydłuża proces. Prąd impulsowy może płynąć przez prasowany proszek na skutek dwóch procesów. Pierwszym z nich są wyładowania łukowe w porach między zagęszczanymi cząstkami proszku, a drugim tunelowanie przez warstwę tlenków pokrywających powierzchnie proszku w miejscu ich kontaktu lub jej przebicia elektrycznego.

W wyniku łukowych wyładowań, w porach następuje powierzchniowe parowanie materiału i przejście pary w stan plazmy. Podczas parowania z powierzchni proszku usuwane są tlenki i zaadsorbowane gazy. Transport masy przebiega podobnie jak w konwencjonalnych procesach spiekania na drodze parowania i kondensacji, dyfuzji objętościowej, powierzchniowej i po granicach ziaren, jednak intensywność tych zjawisk jest znacznie większa niż w przypadku spiekania innymi metodami. Proces ten ma znaczną przewagę w porównaniu z tradycyjnymi metodami spiekania ciśnieniowego: impulsowy charakter dostarczania energii prowadzi do obniżenia



Rys. 7. Schemat urządzenia do spiekania metodą SPS [41].

Fig. 7. Spark Plasma Sintering device scheme [41].

energii aktywacji procesów dyfuzyjnych, a co za tym idzie temperatur i czasu spiekania. Dodatkową zaletą jest brak nadmiernego rozrostu ziaren oraz poprawa własności mechanicznych materiałów - następuje wzmocnienie, większa odporność na korozję/utlenianie oraz poprawa własności elektrycznych i magnetycznych [39 - 40].

Szybkie chłodzenie ze stanu ciekłego (*Melt Spinning*)

Metodą, która również zasługuje na uwagę jest technika *melt spinning*. Polega ona na wylewaniu strugi płynnego stopu na szybko wirujący bęben metalowy z kontrolą grubości warstwy wylewanej (zazwyczaj do 3 mm). Pod wpływem wirowania następuje zasysanie ciekłego stopu do formy chłodzonej wodą, co prowadzi do jego zastygnięcia.

Na początku procesu należy przygotować czyste pierwiastki, z których powstanie stop. Przygotowany stop (np. Bi_2Te_3) należy wyważyć z dokładnością do 1 mg oraz rozkruszyć. Rozkruszony stop umieszcza się w tyglach kwarcowych, które są wytrzymałe na temperaturę do ~ 1700 K. Zanim rozpocznie się proces należy sprawdzić odległość tygla od bębna - powinna ona wynosić 0,2 mm. Następnie rozpędza się bęben do prędkości liniowej 40 m/sek. Rozpoczyna się topienie indukcyjne za pomocą generatora indukcyjnego o częstotliwości 150 kHz. Hel pod ciśnieniem wypycha ciekły stop na szybko obracający się bęben i powstaje taśma materiału, która może być następnie sproszkowana i spieczona.

6. ZASTOSOWANIE MATERIAŁÓW TERMOELEKTRYCZNYCH W OPARCIU O ZJAWISKA W NICH WYSTĘPUJĄCE

Urządzenia działające w oparciu o zjawiska termoelektryczne można podzielić na 2 rodzaje: urządzenia wykorzystujące zjawisko Seebecka, zwane generatorami termoelektrycznymi oraz urządzenia opierające się na efekcie Peltiera, czyli moduły Peltiera, stosowane najczęściej jako chłodziarki.

Aby materiały termoelektryczne mogły pełnić swoją rolę potrzebne jest jedynie źródło ciepła, które można następnie przetworzyć na energię elektryczną. Dlatego też liczba zastosowań termoelektryków jest praktycznie nieograniczona i są one stosowane

nieomalże w każdej dziedzinie naszego życia, od przemysłu i handlu począwszy, a na medycynie i badaniach kosmosu kończąc.

Jednym z głównych sposobów wykorzystania zjawiska Seebecka jest bardzo dokładny pomiar temperatury za pomocą termopary lub pomiaru natężenia światła za pomocą termosłów próżniowych. Poza podstawowymi zastosowaniami pełen wachlarz możliwości otwierają przed nami generatory termoelektryczne. Są one wykorzystywane m.in. do zasilania satelitów i statków kosmicznych, szczególnie jeśli zasilanie inną metodą, np. za pomocą baterii słonecznych jest niemożliwe (eksploracja kosmosu w dużej odległości od Słońca). Termogeneratory znajdują zastosowanie również w medycynie np. jako miniaturowe wersje termogeneratorów w rozrusznikach serca itp. Istotną rolę odgrywają też w wojskowości: zasilanie radiostacji, radioodbiorników oraz innych urządzeń pracujących zdalnie (boje, niedostępne latarnie morskie). Ponadto dzięki nim żołnierz dysponujący obecnie coraz liczniejszym oprzyrządowaniem elektrycznym (noktowizory, latarki, systemy nawigacji, monitory, kamery) nie musiałby nosić ze sobą ciężkich baterii i korzystać z elektrycznych punktów ładowania. Urządzenia te bowiem mogą być ładowane na bieżąco. Innym wynalazkiem są zegarki ręczne napędzane ciepłem ludzkiego ciała. Produkcją takich zegarków mogą pochwalić się znane firmy o światowej renomie, takie, jak: Seiko lub Citizen.

Z ciekawostek aplikacyjnych można wymienić choćby takie gadżety, jak: bransoletka na rękę mająca na celu dostarczanie prądu do zasilania urządzeń np. telefony komórkowe, odtwarzacze mp3 oraz odzież termoelektryczna.

Obecnie coraz częściej obieranym kierunkiem badań i aplikacji są termogeneratory służące do pozyskania energii z ciepła odpadowego: w pojazdach samochodowych, na statkach, do odzyskania eksploatowanego ciepła w hutach, rafineriach, cementowniach oraz konwersja ciepła pochodzącego z naturalnych źródeł np. jako generatory wykorzystujące energię słoneczną, energię geotermalną, spalarnie śmieci itp.

Aktualnie wszystkie wiodące firmy samochodowe prowadzą programy dotyczące konwersji odzyskanego ciepła w elektryczność. Zostało to podyktowane dyrektywami wydanymi w 2009 r. przez Parlament Europejski dotyczącymi zaostrożenia wymagań odnośnie emisji CO_2 w samochodach osobowych przyszłości.

W oparciu o zjawisko Peltiera działają ma-

le przenośne lodówki, stosowane w samochodach, lodziach itp., termostaty do akwarium, klimatyzatory, pojemniki o kontrolowanej temperaturze np. do przechowywania napojów, stroje o regulowanej temperaturze, torby chłodzące, chłodzenie kasków motocyklowych lub siedzeń w samochodach.

Moduły Peltiera są również szeroko stosowane w biologii i medycynie m.in. w aparatach do zamrażania tkanek, przyrządach w kriochirurgii (operacje gałki ocznej), do transportu i przechowywania preparatów biologicznych, do chłodzenia i ogrzewania komór klimatycznych oraz laserów, do tworzenia warunków reakcji łańcuchowej polimerazy (PCR) związanej z badaniami genetycznymi np. analizą DNA, w modelach urządzeń badawczych działających w oparciu o różne cykle termalne ujawniające wewnętrzne wady testowanych urządzeń, do ochrony sprzętu terapeutycznego i kosmetycznego.

Spośród zastosowań technicznych należy wymienić: wyznaczanie wilgotności (higrometry), wymrażarki próżniowe, procesy topienia strefowego i postępującej krystalizacji, urządzenia termostatuujące (np. „sztuczne zero”), chłodzenie laserów półprzewodnikowych, chłodzenie detektorów IR (noktowizory) i kamer CCD, chłodzenie nagrzewających się elementów elektronicznych np. procesorów i kart graficznych komputerów, chłodzenie kwarcowych stabilizatorów częstotliwości, elementy półprzewodnikowe w radiodbiornikach wysokiej czułości i we wzmacniaczach, nadajnikach do przekazywania informacji, chłodzenie generatorów wysokiej mocy [42].

Mnogość tych aplikacji i ich różnorodność jest dowodem bogactwa i różnorodności potencjalnych możliwości jakie niosą ze sobą materiały termoelektryczne.

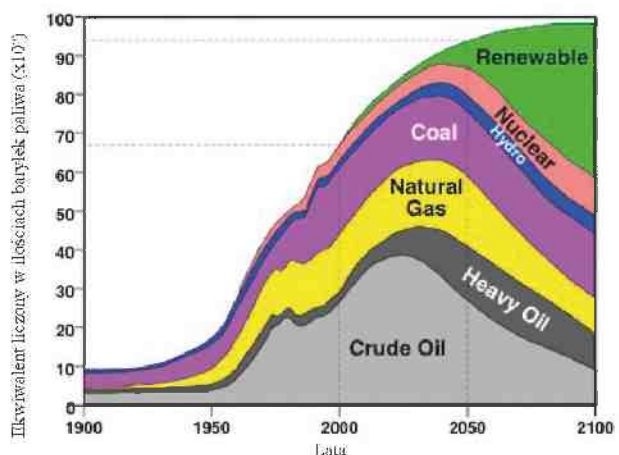
7. PODSUMOWANIE

Obecnie 90 % energii jest czerpane z paliw kopalnych (oleju, gazu ziemnego i węgla). Niezaprzczalnym faktem jest, że paliwa kopalne są nieodnawialne a ich światowe złoża powoli się wyczerpują. Poza nielicznymi optymistami większość specjalistów w tej dziedzinie uważa, że produkcja gazu ziemnego i oleju osiągnie szczyt przed połową XXI wieku (Rys. 8). Po tym czasie będą one nadal dostępne, jednak ich wydobycie będzie tak drogie, że zaczną być wykorzystywane inne źródła energii.

Ostatnio na rynek paliw kopalnych dołączył gaz łupkowy - gaz ziemny uzyskiwany z łupków osadowych. Eksploatacja złóż tego typu staje się coraz poważniejszym źródłem gazu ziemnego na świecie. Globalny rynek gazu łupkowego w 2011 r. był wart 27 miliardów USD. Spore zasoby tego gazu czekają na eksploatację w USA, Kanadzie, Europie, Azji i Australii. Wśród krajów europejskich Polska jest prekursorem w dziedzinie projektów poszukiwawczych tego surowca. Niektórzy specjaliści są zdania, że gaz łupkowy w rzeczywistości jest znacznie droższy niż w kalkulacjach przedstawionych przez przedsiębiorstwa wydobywcze. Czas pokaże czy surowiec ten będzie miał większe znaczenie w światowym rynku paliw.

Jednym z rozwiązań jest energia jądrowa. Jej niebywałą zaletą jest to, iż nie produkuje gazów cieplarnianych prowadzących do globalnego ocieplenia, jak to ma miejsce w wypadku paliw kopalnych. Jest to jednak metoda o wiele za mało wydajna by pokryć zapotrzebowanie ludzkości na energię [44]. Elektrownie jądrowe produkują również odpady radioaktywne, które mogą mieć bardzo negatywny wpływ na środowisko naturalne.

Obecnie wyróżnia się kilka alternatywnych technik wykorzystujących energię odnawialną: energię wiatrową, wibracje mechaniczne (MV), odzyskiwanie energii przy użyciu urządzeń piezoelektrycznych, przetwarzanie energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną za pomocą fotowoltaiki (PV), wytwarzanie energii poprzez wykorzystanie naturalnych procesów biologicznych (CE) oraz zamianę energii termicznej na elektryczną za pomocą materiałów termoelektrycznych. Każda z wymienionych



Rys. 8. Światowe zasoby złóż energetycznych wg ASPO 2007 [43].

Fig. 8. World's energy resources according to ASPO 2007 [43].

technologii konwersji ciepła na energię ma zarówno słabe, jak i mocne strony.

Energia wiatru zaliczana do odnawialnych źródeł energii, jest to energia kinetyczna przemieszczających się mas powietrza przekształcana w energię elektryczną poprzez pracę turbin wiatrowych. Może być ona również wykorzystywana jako energia mechaniczna w wiatrakach i pompach wiatrowych. Źródłem jej jest energia światła słonecznego. Na ziemi cały czas powstają różnice temperatur. Dzieje się tak ponieważ jest ona ogrzewana nierównomiernie, a lądy nagrzewają się (i stygną) szybciej niż morza. Wywołuje to prądy konwekcyjne w atmosferze, różnice ciśnień, a w rezultacie cyrkulację powietrza. Szacuje się, że ~ 1% energii słonecznej docierającej do powierzchni Ziemi przekształca się w energię wiatrów. Zatem sumaryczna moc jaką można w ten sposób otrzymać wynosi po przeliczeniu 900 TW. Ilość mocy jaka może być praktycznie wykorzystana jest szacowana w zależności od metodologii, od 18 do 170 TW. Dla porównania, całkowite zapotrzebowanie mocowe ludzkości to 15 – 18 TW. W 2010 roku energia wiatru dostarczyła ludzkości 430 TWh, czyli 2,5% światowego zapotrzebowania na energię elektryczną [45].

Innym rozwiązaniem są urządzenia fotowoltaiczne produkujące prąd stały. Mogą one być stosowane w typowych bateriach poprzez szeregowe podłączenie ogniw fotowoltaicznych. Rozwiązanie to eliminuje problemy związane z konwersją z prądu przemiennego na prąd stały. Z drugiej strony materiały fotowoltaiczne są trudne do zastosowań choćby w elektronice bioimplantów ze względu na brak przezroczystości na światło. Doświadczenia Stacji Badawczej IMiGW w Borowej Górze wskazują, że w warunkach polskich wykorzystanie samych tylko kolektorów słonecznych do ogrzewania pomieszczeń nie jest szczególnie efektywne z powodu trudności zsynchronizowania energetycznej podaży ciepła z popytem. Dostęp do energii słonecznej ma miejsce głównie latem, zaś zapotrzebowanie na ciepło występuje przede wszystkim zimą. Obecnie na świecie koszt energii uzyskanej z baterii słonecznych wynosi 0,6 euro/kWh [46].

Dla kontrastu metoda MV jest wydajna w wielu sytuacjach, np. poprzez zbieranie wibracji z urządzeń HVAC (*heating, ventilation, and air conditioning*) i wentylatorów w systemach elektronicznych. Systemy te ze specjalnymi ustawieniami mogą osiągać bardzo duże wydajności np. podczas pracy w szybach naftowych. Jednak częstotliwość wibracji jest złożona i zależy od natury urządzenia i środowiska,

w którym zachodzą wibracje. Połączenie wibracji oraz „odbiorców” działających na bazie materiałów aktywnych elektrycznie pozostaje wyzwaniem.

Mocną stroną termoelektryków jest to, iż obecnie wytwarzane urządzenia o rozmiarach rzędu 1 mm³, oparte na cienkich foliach, konwertujące ciepło na energię są w stanie wyprodukować przy różnicy temperatur $\Delta T = 9$ K moce o wartości sporo przewyższającej 775 $\mu\text{W}/\text{mm}^3$. Najnowocześniejsze moduły termoelektryczne wykorzystujące technologię cienkowarstwową są już dostępne w rozmiarach < 1 mm³. W niedalekiej przyszłości przewiduje się, że cienkie folie termoelektryków o rozmiarach 1 mm³ i różnicy temperatur $\Delta T = 1$ K będą w stanie produkować moce o wartości ponad 100 $\mu\text{W}/\text{mm}^3$ i dzięki temu znajdą szerokie zastosowanie np. w medycynie w urządzeniach do implantacji [47].

Obecnie jednym z głównych celów aplikacyjnych jest odzyskiwanie ciepła traconego przez silniki samochodowe. Samochody posiadają mocno ograniczone sprawności sięgające zaledwie ~ 20%, więc ~ 1/3 wytwarzanej mocy jest marnowana przez układ wydechowy, a kolejna 1/3 przez radiator. Spośród tych dwóch głównych źródeł ciepła w samochodach układ wydechowy ma wyższą temperaturę i dzięki temu jest bardziej odpowiedni do zastosowań termoelektrycznych. Ostatnio naukowcy z Akademii Górniczo Hutniczej z prof. Wojciechowskim na czele stworzyli prototyp generatora termoelektrycznego, który wykorzystując ciepło spalin samochodowych może generować prąd o mocy rzędu 200 W, a nawet więcej. Zastosowanie nowych materiałów termoelektrycznych opracowywanych przez AGH mogłoby pozwolić na zwiększenie wydajności nawet pięciokrotnie [48].

Ciepło do konwersji może być również pobierane z gruntu za pomocą odwiertów. Z 1 mb odwiertu pionowego można uzyskać ~ 55 W mocy cieplnej tj. 0,055 kW. Dla przykładu, aby uzyskać moc 10 kW należy wykonać odwiert na głębokość ~ 180 m. Obecnie odwiert wykonuje się nawet na głębokości 5000 m, co powiększa uzyskane moce do wartości ~ 0,3 MW [49].

W porównaniu z innymi urządzeniami spełniającymi te same funkcje materiały termoelektryczne odznaczają się następującymi zaletami:

- stosunkowo niską ceną w odniesieniu do możliwej uzyskiwanej mocy,
- brakiem cieczy roboczych oraz części ruchomych (możliwość pracy w każdej pozycji oraz przy braku grawitacji urządzenia nie ulegają zużyciu, nie

- wymagają części zamiennych ani konserwacji),
- małymi rozmiarami i niską masą (tworzenie niewielkich i poręcznych urządzeń przenośnych),
- wysoką żywotnością (20 - 30 lat),
- łatwością i elastycznością kontroli (poprzez zmiany kierunku prądu można grzać lub chłodzić),
- szerokim zakresem temperatur pracy,
- brakiem zagrożeń płynących z awarii systemów lub wypadków losowych.

Wszystkie wymienione zalety powodują, że jest to obiecujący materiał, a ITME ma możliwość uaktywnienia prac nad tym materiałem w Polsce, a więc tym samym może przyczynić się do poprawy sytuacji naszego kraju w światowym rynku energii odnawialnej.

BIBLIOGRAFIA

- [1] <http://www.aztekium.pl/sites.py?tekst=1&kod=&lang=en>
- [2] Altenkirch E.: Über den Nutzeffekt der Thermosäule, *Physikalische Zeitschrift*, 1909, 10, 560 – 580
- [3] Altenkirch, E.: Elektrothermische Kälteerzeugung und reversible elektrische Heizung, *Physikalische Zeitschrift*, 1911, 12, 920 – 924
- [4] Telkes M.: The efficiency of thermoelectric generators., *I. J. Appl. Phys.*, 1947, 18, 1116 – 1127
- [5] Hempstead C.H., *Encyclopedia of 20th-century technology*, London, New York, Routledge, 2005, 674 - 676
- [6] Boukai A.I.: Thermoelectric properties of bismuth and silicon nanowires, rozprawa dokt., USA, Pasadena 2008
- [7] Harman T. C., Walsh M. P., Laforge B. E. & Turner G. W.: Nanostructured thermoelectric materials, *J. Electron. Mater.*, 2005, 34, 19 - 22
- [8] Venkatasubramanian, R., Silvola, E., Colpitts, T., O'Quinn, B.: Thin-film thermoelectric devices with high room - temperature figures of merit, *Nature*, 2001, 413, 597–602
- [9] Hsu, K. F. et al.: Cubic $\text{AgPb}_m\text{SbTe}_{2+m}$: bulk thermoelectric materials with high figure of merit., *Science*, 2004, 303, 818 – 821
- [10] Vining C.B.: An inconvenient truth about thermoelectrics, *Nature Mat.*, 2009, 8, 83 - 85
- [11] Markowski P.: Własności termoelektryczne kompozytów grubowarstwowych, rozprawa dokt., Wrocław 2008, 12
- [12] Jeżewski M., *Fizyka*, PWN, 1970, 411 - 413
- [13] Sales B.C.: Critical overview of recent approaches to improved thermoelectric materials., *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2007, 4, 291 - 296
- [14] Berardan D., 8th European Workshop on Thermoelectrics, 2nd Eur. Conf. on Thermoelectrics, Kraków, 2004
- [15] Snyder G.J.: Small thermoelectric generators. The Electrochemical Society Interface, 2008, 54
- [16] Kosuga A., Uno M., Kurosaki K.: Thermoelectric properties of stoichiometric $\text{Ag}_{1-x}\text{Pb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ ($x = 0, 0.1, 0.2$)., *J. of Alloys and Comp.* 2005, 391, 288 - 291
- [17] Min G., Rowe D.M.: A novel principle allowing rapid and accurate measurement of a dimensionless thermoelectric figure of merit, *Meas. Sci. Techn.*, 2001, 12, 1261 - 1262
- [18] Medlin D. L.: Interfaces in bulk thermoelectric Materials, current opinion in colloid & interface G, *Science*, 2009, 14, 226
- [19] Zebarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G.: Perspectives on thermoelectrics: from fundamentals to device applications, *Energy Environ. Sci.*, 5, 2012 - 5147
- [20] Li J., Yeung T.C.A., Kam C.H.: Influence of electron scatterings on thermoelectric effect., *J. Appl. Phys.*, 2012, 112, 034306
- [21] Wang X.W., Lee H., Lan Y.C, Zhu G.H.: Enhanced Thermoelectric figure of merit in nanostructured n-type silicon germanium bulk alloy., *Appl. Phys. Lett.* 93, 193121, 1 - 3
- [22] Joshi G., Lee H., Lan Y., Wang X: Enhanced thermoelectric figure-of-merit in nanostructured p-type silicon germanium bulk alloys, *Nano Lett.* 2008, 12, 4670 - 4674
- [23] Thonhauser T., Scheidemantel T. J., Sofo J.O.: Improved thermoelectric devices using bismuth alloys, *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 588 - 590
- [24] Ma Y., Hao Q., Poudel B., Lan Y.: Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p-type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks, *Nano Lett.* 2008, 8, 2580 - 2584
- [25] Harman T. C., Spears D. L., Manfra M.J.: High thermoelectric figures of merit in PbTe quantum wells, *J. Electron. Mater.* 1996, 25, 1121
- [26] Pei Y., Lench-Falk J., Toberer E.S., Medlin D.L., Snyder G.J.: High thermoelectric performance in PbTe due to large nanoscale Ag_2Te precipitates and La doping, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, 21, 241
- [27] Paul B., Rawat K., Banerji P.: Dramatic enhancement of thermoelectric power factor in PbTe:Cr co-doped with iodine, *Appl. Phys. Lett.*, 2011, 98, 262101
- [28] Pei Y., Shi X., Lalonde A., Wang H., Chen L.: Co-

- vergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics, *Nature*, 2011, 473
- [29] Zhang Y., Day T., Sneadaker M.L.: A Mesoporous anisotropic n-Type Bi_2Te_3 monolith with low thermal conductivity as an efficient thermoelectric material. *Adv. Mater.*, 2012, 10, 1 - 6
- [30] Nolas G.S., Morelli D.T., Tritt T.M.: SKUTTERUDITES: A phonon-glass-electron crystal approach to advanced thermoelectric energy conversion applications., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 1999, 29, 289
- [31] Qiu P.F., Yang J., Liu R.H., Shi X., Huang X.Y., Snyder G.J.: High-temperature electrical and thermal transport properties of fully filled skutterudites $\text{RFe}_4\text{Sb}_{12}$ (R = Ca, Sr, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Eu, and Yb)., *J. Appl. Phys.*, 2011, 109, 063713
- [32] Puneet P., He J., Zhu S., Tritta T.M.: Thermoelectric properties and Kondo behavior in indium incorporated p-type $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{3.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Sb}_{12}$ skutterudites., *J. Appl. Phys.*, 2012, 112, 033710
- [33] Shi X., Yang J., Salvador J. R., Chi M.: High-performance nanostructured thermoelectric materials, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 7837
- [34] Wang H., Li J.F., Zhou M., Sui T.: Synthesis and transport property of AgSbTe_2 as a promising thermoelectric Compound, *Appl. Phys. Lett.*, 2008, 93, 202106, 1-3
- [35] Wang H., Li J.F., Zhou M., Nan C. W.: High-performance $\text{Ag}_{0.8}\text{Pb}_{1.8+x}\text{SbTe}_{20}$ thermoelectric bulk materials fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering., *Appl. Phys. Lett.*, 2006, 88, 092104, 1 - 3
- [36] Hsu K.F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J.S., Polychroniadis E.K.: $\text{AgPb}_{1.8+x}\text{SbTe}_{20}$, *LAST Science*, 2004, 6, 303, 818 - 821
- [37] http://www.elstudento.org/articles.php?article_id=924
- [38] Suryanarayana C.: Mechanical alloying and milling., *Prog. Mat. Sc.*, 2001, 46, 1 - 184
- [39] Michalski A., Siemiaszko D.: Pulse Plasma Sintering of nanocrystalline WC-12Co cemented carbides, *Inż. Mat.*, 2006, 3, 629
- [40] Michalski A., Rosiński M.: Pulse plasma sintering technique: fundamentals and applications, *Inż. Mat.* 2010, 1, 7
- [41] http://www.konstrukcjeinzynierskie.pl/images/stories/obrazki_sekcje/fragmenty_2012/listopad/schemat-urzadzenia-do-spiekania-metoda-SPS.jpg
- [42] <http://www.matint.pl/materiały-termoelektryczne.php>
- [43] http://www.geo.cornell.edu/eas/energy/_Media/edwards.png
- [44] http://www.geo.cornell.edu/eas/energy/the_challenges/
- [45] http://en.wikipedia.org/wiki/Wind_power
- [46] <http://www.ekoenergia.polska-droga.pl/ogrzewanie/89-konwersja-promieniowania-ssonecznego.html>
- [47] Venkatasubramanian R., Watkins C., Stokes D. Energy harvesting for electronics with thermoelectric devices using nanoscale materials, Conference: Electron Devices Meeting, 2007, 367-370
- [48] http://www.biuletyn.agh.edu.pl/index.php?option=com_content&view=article&id=342:17&catid=45:grudzie-2010-nr-36
- [49] http://forumees.pl/gfx/ees/userfiles/files/43_forum/s_dunin_wasowicz.pdf