

УДК 620.9:621.362

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУПРОЗРАЧНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА И ГРАФЕНА

^{1,2}Каримов Х.С., ¹Ахмедов Х.М., ¹Илолов М., ²Джамил-Ун Наби,

²Ношин Фатима, ²Мухаммад Риаз

¹Центр инновационного развития науки и новых технологий АН Республики Таджикистан, Душанбе, e-mail: khakim48@mail.ru;

²Институт прикладных наук и технологий имени Гулам Исхак Хана, Топи, Пакистан, e-mail: khasansangink@gmail.com

В данной работе представлены дизайн, изготовление и исследование свойств полых цилиндрических полупрозрачных термоэлектрических элементов на основе n-Bi₂Te₃-графен-адгезива и p-Bi₂Te₃-графен-адгезива. Измерены напряжение и ток, обусловленные термоэлектрическим эффектом, а также рассчитан коэффициент Зеебека на образцах n-Bi₂Te₃-графен-адгезив и p-Bi₂Te₃-графен-адгезив, который составил (-100) $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ и (+86) $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ при 27 $^\circ\text{C}$ и (-137) $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ и (+140) $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ при 65 $^\circ\text{C}$ соответственно. Значение коэффициента Зеебека существенно зависит не только от состава термоэлектрического материала, но и размеров частиц и технологии изготовления образцов. Существенную роль играет структура образцов: на низкоразмерных материалах, нано проволоках и тонких плёнках были обнаружены высокие значения коэффициента Зеебека, но относительно низкая их электропроводность ограничивает их использование на практике для преобразования тепловой энергии в электрическую. В то же время термоэлементы на основе данных материалов могут быть использованы в измерительной технике. Показано, что прозрачность исследованных термоэлектрических элементов составляет (32–35)% на различных образцах, что позволяет на их основе разработать модули, которыми могут быть покрыты окна и использовать электрическую энергию термоэлектрических элементов для бытовых нужд, а также солнечную энергию, которая проходит сквозь элементы для освещения внутри зданий. Причём это значение зависит в основном от расстояния между элементами в генераторе, расстояния между генераторами в модуле, площади поперечного сечения термоэлектрического материала в элементе, стенки полого цилиндра и может варьироваться в определённых пределах.

Ключевые слова: термоэлектрический элемент, теллурид висмута, графен, прозрачность термоэлектрического элемента, солнечная энергия, наноструктура, эффективность элемента

INVESTIGATION OF SEMITRANSSPARENT THERMOELECTRIC CELLS ON THE BASE OF BISMUTH TELLURIDE AND GRAPHENE

^{1,2}Karimov Kh.S., ¹Akhmedov Kh.M., ¹Ilov M., ²Dzhamil-Un Nabi,

²Noshin Fatima, ²Mukhammad Riaz.

¹Center for Innovative Development of Science and New Technologies of Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, e-mail: khakim48@mail.ru;

²Gulam Ishaq Khan Institute of Engineering Sciences and Technology of Pakistan, Topi, e-mail: khasansangink@gmail.com

In this paper, the design, fabrication and study of the properties of hollow cylindrical semitransparent thermoelectric elements based on n-Bi₂Te₃-graphene-adhesive and p-Bi₂Te₃-graphene-adhesive are presented. The voltage and current due to the thermoelectric effect were measured, and the Seebeck coefficient was calculated for n-Bi₂Te₃-graphene-adhesive and p-Bi₂Te₃-graphene-adhesive samples, which was (-100) $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ and (+86) $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ at 27 $^\circ\text{C}$ and (-137) $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ and (+140) $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$ at 65 $^\circ\text{C}$, respectively. The value of the Seebeck coefficient essentially depends not only on the composition of the thermoelectric material, but also on the particle size and the technology for making the samples. An essential role is played by the structure of the samples: on low-dimensional materials, nanowires and thin films, high values of the Seebeck coefficient are found, but their relatively low electrical conductivity limits their use in practice for conversion of thermal energy into electric. At the same time, thermoelements based on these materials can be used in instrumentation technology. It is shown that the transparency of the thermoelectric elements studied is (32-35)% on different samples, which allows them to develop modules that can cover the windows and use the electrical energy of thermoelectric elements for domestic needs, as well as the solar energy that passes through elements – for lighting inside buildings. And this value depends mainly on the distance between the elements in the generator, the distance between the generators in the module, the cross-sectional area of the thermoelectric material in the element, the wall of the hollow cylinder and can vary within certain limits.

Keywords: thermoelectric cell, bismuth telluride, graphene, transparency of thermoelectric cell, solar energy, nanostructure, efficiency of the cell

Известно, что термоэлектрические генераторы широко используются для преобразования энергии сжигаемого газа и ядерных реакций в электрическую. В настоящее время термоэлектрические элементы и генераторы на основе неорганических и органических полупроводников исследуются интенсивно с целью возможного их широкого применения на практике для пре-

образования тепловой энергии, включая солнечную энергию, в электрическую [1]. Эффективность (Z) термоэлектрического элемента определяется по следующему выражению [2]:

$$Z = \alpha^2 \sigma / k, \quad (1)$$

где α , σ и k – коэффициент Зеебека, электропроводность и полная теплопроводность,

которая равна сумме электронной и фоновой теплопроводности. Из выражения (1) видно, что для повышения эффективности термоэлектрических генераторов необходимо выбирать материалы, обладающие высокими проводимостью, коэффициентом Зеебека, но низкой теплопроводностью. В последние годы интенсивно исследуются термоэлектрические свойства теллурида висмута (Bi_2Te_3), который обладает достаточно высокой термоэлектрической добротностью (ZT), особенно при использовании наноструктур данного материала [3–5].

Практически сравнительно легко повысить эффективность термоэлектрического элемента путём увеличения электропроводности материала. Это можно осуществить созданием композита теллурида висмута с графеном, который является полупроводником с нулевой запрещённой зоной и обладает достаточно высокой проводимостью [6]. В настоящее время усилия специалистов направлены на разработку и создание электронных приборов, в частности полупрозрачных солнечных элементов [7], которые предназначены не только для преобразования солнечной энергии в электрическую, но и для непосредственного освещения помещений солнечным светом без его преобразования. В частности, были разработаны полупрозрачные солнечные элементы на основе перовскитов допированных графеном [8]. Было установлено, что при эффективности непрозрачных перовскитовых солнечных элементов в 20% полупрозрачные элементы обладают эффективностью только 9,9%. Кроме того, были изготовлены и исследованы полупрозрачные солнечные элементы на основе аморфного кремния, теллурида кадмия и красителей [9]. Установлено, что чем тоньше

фоточувствительные слои солнечных элементов, тем выше прозрачность, но ниже эффективность. Вследствие этого было очевидно, что для создания полупрозрачных, или даже прозрачных приборов для преобразования солнечной энергии в электрическую нужны, в качестве альтернативных, другие подходы, устройства и материалы. В этом отношении термоэлектрические элементы могут быть весьма перспективными, если соответствующим образом будут изменены их конструкции, позволяющие под действием солнечной энергии создание, с одной стороны, градиента температуры в элементах, и с другой, пропускающие частично солнечные лучи.

В данной работе приведены результаты исследований по разработке и изучению свойств полупрозрачных термоэлектрических элементов на основе композита, состоящего из теллурида висмута, 5 вес.% графена и 30 вес.% силиконового адгезива. Исходный материал $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ в виде кристалликов со средним размером $2:1:0,5 \text{ мм}^3$ размельчался в шаровой мельнице. Средние размеры частиц были определены с помощью анализатора размеров частиц (SA-CP-3). Было установлено, что для $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ и $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ средние размеры частиц равны $1,15 \text{ мкм}$ и $1,26 \text{ мкм}$. Композит получали тщательным смешиванием порошка $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ или $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ с графеном и адгезивом (GMSA).

В качестве подложки использовалась внешняя боковая поверхность полого цилиндра изготовленного из прозрачной пластмассы. Внешний и внутренний диаметры цилиндра и его высота были равны 10, 8 и 10 мм. Композит наносился на внешнюю боковую поверхность цилиндра. Толщина слоя композита была равна 100 мкм .

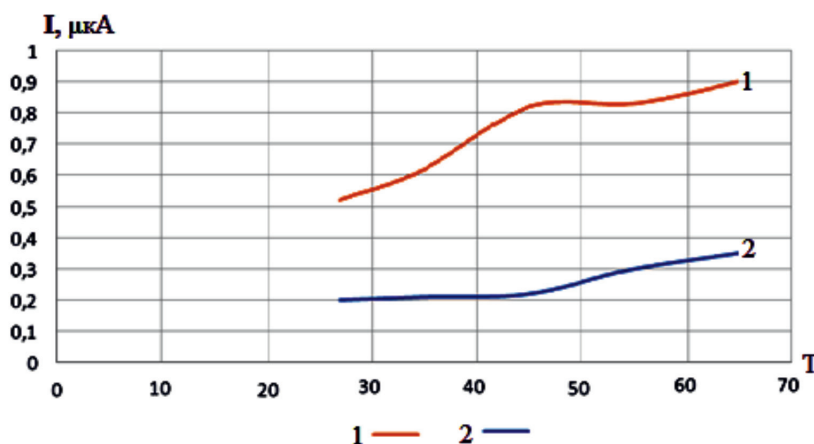


Рис. 1. Зависимость термоэлектрического тока при градиенте 10°C от температуры:
1 – $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$; 2 – $n\text{-Bi}_2\text{Te}_3$

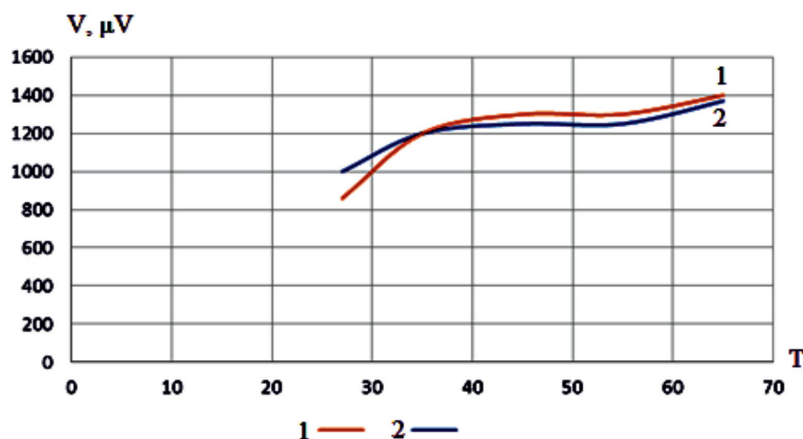


Рис. 2. Зависимость термоэлектрического напряжения при градиенте 10°C от температуры:
1 – n – Bi_2Te_3 ; 2 – p – Bi_2Te_3

С помощью атомного микроскопа было установлено, что «шероховатость» поверхности плёнки композита была в пределах (150–200) нм. С помощью установки по дифракции рентгеновских лучей (Philips PW1830) установлено, что $2\theta = 27,87^{\circ}$ для n- Bi_2Te_3 и $2\theta = 28,11^{\circ}$ для p- Bi_2Te_3 , что подтверждает наличие именно этих материалов в композите. Изменение средней температуры и создание градиента температуры вдоль высоты цилиндра осуществлялось с помощью двух миниатюрных электрических нагревателей, установленных с двух сторон на торцах цилиндрического корпуса термоэлектрического элемента. Градиент температуры выдерживался равным 10°C . Градиент температуры измерялся с помощью прибора Fluke 87 с использованием термопар. Для измерения напряжения и тока использовался прибор HIOKI-DT4253.

Экспериментальные результаты приведены на рис. 1 и 2: на рис. 1 приведены зависимости термоэлектрического тока при градиенте 10°C от температуры для образцов p- Bi_2Te_3 -графен-адгезив и n- Bi_2Te_3 -графен-адгезив. На рис. 2 представлены зависимости термоэлектрического напряжения при градиенте 10°C от температуры. Сравнение этих данных с результатами полученными на n- Bi_2Te_3 и p- Bi_2Te_3 без добавки графена показало, что графен улучшает параметры термоэлектрических элементов. Добавка графена повышает напряжение в 1,8 раз (для n-типа образцов) и 1,2 раза (для p-типа образцов), ток в 2,2 раза (n-типа образцов) и 9 раз (p-типа образцов).

Установлено, что коэффициент Зеебека на образцах n- Bi_2Te_3 -графен-адгезив и p- Bi_2Te_3 -графен-адгезив был равен $(-100) \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ и $(+86) \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ при 27°C и $(-137) \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ и $(+140) \mu\text{V}/^{\circ}\text{C}$ при 65°C соответ-

ственно на образцах n- и p-типов. Как известно [1–5], значение коэффициента Зеебека существенно зависит не только от состава термоэлектрического материала, но и размеров частиц и технологии изготовления образцов. Существенную роль играет структура образцов: на низкоразмерных материалах, нано проволоках и тонких плёнках коэффициент Зеебека на образцах n- Bi_2Te_3 был равен $287 \mu\text{V}/\text{K}$ при 54°C , но электропроводность понизилась, что ограничивает использование этих образцов на практике [10]. Прозрачность исследованных нами термоэлектрических элементов составляла (32–35)% на различных образцах.

Причём это значение зависит в основном от расстояния между элементами в генераторе, расстояния между генераторами в модуле, площади поперечного сечения термоэлектрического материала в элементе, стенки полого цилиндра и может варьироваться в определённых пределах.

Для оценки коэффициента полезного действия термоэлектрических элементов на основе n- Bi_2Te_3 и p- Bi_2Te_3 с добавкой 5 вес. % графена и 30 % адгезива образцы облучались лампой накаливания мощностью 100 Вт со стороны одного из торцов. Свет проходил как по середине корпуса цилиндрического термоэлектрического элемента, так и между элементами установленными в генераторе. Для измерения интенсивности света использовался прибор LM-80. Экспериментально измеренная интенсивность освещения была равна $120 \text{ Вт}/\text{м}^2$. При этом вдоль оси цилиндрического образца создавался градиент температуры в 3°C . Оценка эффективности термоэлектрического элемента, с учётом площади поверхности образца поглощающей свет, дала значение 1,8%, что является близким к значению эф-

фективности 2,5 % полученной по формуле (2) приведённой в работе [11] при градиенте температуры равном 10 °C:

$$\eta_{ce} = \frac{T_h - T_c}{T_h} \frac{\sqrt{1 + (ZT)_M} - 1}{\sqrt{1 + (ZT)_M} + \frac{T_c}{T_h}}, \quad (2)$$

где T_h , T_c и ZT_m – температура горячего конца, температура холодного конца термоэлектрического элемента и максимальная добротность термоэлектрического материала. При градиенте температуры равном 50 °C было получено расчётное значение эффективности 12 % [11]. При разности температуры в 150 °C была получена эффективность равная 3,2 % [12]. Следует отметить, что высокие значения эффективности могут быть реализованы при использовании наноматериалов [13], в частности нано n - Bi_2Te_3 и p - Bi_2Te_3 .

В последние годы были разработаны солнечные термоэлектрические генераторы (СТЭГ) [14], которые по конструкции и назначению были изготовлены и испытаны для преобразования солнечной энергии в электрическую. Лучшие образцы СТЭГ-ов обладали эффективностью в 4,6 % при интенсивности света равной 1 кВт. м⁻² (АМ 1,5). Эффективность этих образцов была в несколько раз выше эффективности СТЭГ-ов исследованных ранее. Это было достигнуто в результате использования обладающих высокой эффективностью термоэлектрических материалов на основе наноструктур и спектрально-селективных абсорбентов. Более того, были использованы концентраторы энергии в вакуумированной камере. Эта работа даёт возможность в принципе осуществить преобразование солнечной энергии в электрическую устройствами с приемлемой стоимостью. В случае осуществления данные устройства могли бы заменить устройства на основе двигателей Стирлинга. Использование теллурида висмута в качестве термоэлектрического материала в СТЭГ-ах с концентраторами энергии позволило бы при концентрации энергии равной 45 обеспечить эффективность преобразования солнечной энергии в электрическую равной 10 %.

Таким образом в данной работе описаны изготовление и исследование полупрозрачных термоэлектрических элементов на основе теллурида висмута, графена и силиконового адгезива. Полная условная эффективность полупрозрачных термоэлектрических элементов при облучении светом, с учетом как произведённой электрической энергии, так и энергии пропускаемого света, равна (34–37) %. Данные термоэлектриче-

ские элементы сравнительно дешёвые, так как изготовлены из материалов промышленного производства и технология изготовления сравнительно простая. Термоэлектрические элементы могут использоваться для демонстрационных целей, а также в качестве прототипов для полупрозрачных термоэлектрических элементов, которые будут разработаны в будущем. Свойства полупрозрачных термоэлектрических элементов могут быть улучшены путём повышения эффективности преобразования энергии света в электрическую, что возможно путём соответствующего подбора материалов, включая синтез новых наноматериалов, улучшением технологии изготовления и оптимизацией конструкции элементов. В соответствии с литературными данными эффективность солнечных термоэлектрических элементов, непрозрачных, в 6 % уже достигнута на основе новых наноматериалов [15], что близко к эффективности кремниевых поликристаллических и аморфных солнечных элементов. В данной работе нами представлены дизайн, изготовление и исследование свойств полых цилиндрических полупрозрачных термоэлектрических элементов на основе n - Bi_2Te_3 -графен-адгезива и p - Bi_2Te_3 -графен-адгезива. Дальнейшие исследования могут быть направлены на повышение эффективности данных элементов, исследование деградации свойств, возможность повышения срока службы и снижения их стоимости. Эти меры, как нам представляется, приведут в конечном счёте к снижению стоимости производимой термоэлектрическими элементами электрической энергии. Кроме того, весьма важной задачей является, при улучшении электрических параметров элементов, одновременное повышение прозрачности термоэлектрических элементов, что повысит их суммарную эффективность. Термоэлементы могут использоваться для создания генераторов, которые в свою очередь будут использоваться для сборки полупрозрачных модулей. Прозрачность модулей не будет равномерной, но практически в этом нет необходимости.

Список литературы

1. Sumino M., Harada K., Ikeda M., Tanaka S., Miyazaki K., Adachi C. Thermoelectric properties of n -type C_{60} thin films and their application in organic thermo voltaic devices // *Applied Physics Letters*. – 2011. – vol. 99, no. 2. – P. 188.
2. Michez A., Giani A., Boyer A., Foucaran A. Anemometer based on Seebeck effect // *Sensors and Actuators A: Physical*. – 2003. – vol. 107, no. 1. – P. 36–41.
3. Susmita P., Das R., Bhar R., Bandyopadhyay R., Pramanik P. A simple fast microwave-assisted synthesis of thermoelectric bismuth telluride nanoparticles from homogeneous reaction-mixture // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2017. – vol. 19, no. 2. – P. 69. DOI: 10.1007/s11051-017-3745-6.

4. Saleemi M., Toprak M.S., Li Sh., Johnsson M., Muhammed M. Synthesis, processing, and thermoelectric properties of bulk nanostructured bismuth telluride (Bi_2Te_3) // *Journal of Materials Chemistry*. – 2012. – vol. 22, no. 2. – P. 725–730.
5. Takashiri M., Miyazaki K., Tanaka S., Kurosaki J., Nagai D., Tsukamoto H. Effect of grain size on thermoelectric properties of n-type nanocrystalline bismuth-telluride based thin films // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – vol. 104, no. 8. – P. 084302.
6. Zhen Z., Zhu H. Structure and Properties of Graphene // *Graphene*. – 2018. – P. 1–12. DOI: 10.1016/B978-0-12-812651-6.00001-X.
7. Sun J., Jasieniak J.J. Semi-transparent solar cells // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2017. – vol. 50, no. 9. – P. 093001. DOI: 10.1088/1361-6463/aa53d7.
8. Minnich A.J., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., G. Chen G., Bulk nanostructured thermoelectric materials: current and future prospects // *Energy Environ. Sci.* – 2009. – № 2. – P. 466.
9. Bulusu A., Walker D.G. Review of electronic transport models for thermoelectric materials // *Superlattices and Microstructures*. – 2008. – vol. 44, no. 1. – P. 1–36.
10. Tan J. Thermoelectric properties of bismuth telluride thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Proceedings of SPIE. Proceedings of the SPIE // Smart Sensors, Actuators, and MEMS II*. – 2005, proceeding vol. 5836. – P.711. DOI: 10.1117/12.609819.
11. Chen G., Kraemer D., Muto A., McEnaney K., Feng H.P., Liu W.S., Zhang Q., Yu B., Ren Z. Thermoelectric energy conversion using nanostructured materials // *Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications III*. – 2011, proceeding vol. 8031. – P. 80311J. DOI: 10.1117/12.885759.
12. Lertsatitthanakorn C. Electrical performance analysis and economic evaluation of combined biomass cook stove thermoelectric (BITE) generator // *Bioresource Technology*. – 2007. – vol. 98, Issue 8. – P. 1670–1674.
13. Zhang X., Zhao L.D. Thermoelectric materials: energy conversion between heat and electricity // *Journal of Materials*. – 2015. – vol. 1, no. 2. – P. 92–105.
14. Olsen M.L., Warren P.A., Parilla P.A. et.al., A high temperature, high efficiency solar thermoelectric generator prototype // *Energy Procedia*. – 2014. – vol.49. – P. 1460–1469.
15. Kraemer D., Jie Q., McEnaney K., Cao F., Liu W., Weinstein L.A., Loomis J., Ren Zh., Chen G. Concentrating solar thermoelectric generators with a peak efficiency of 7.4% // *Nature Energy*. – 2016. – vol.1. – P. 16153. DOI: 10.1038/nenergy.2016.153.