Uzbek Journal of Physics

Vol.21(№5) 2019 PP.303-309

ГРАНУЛИРОВАННЫЙ КРЕМНИЙ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ТЕПЛОВОЙ ЭНЕРГИИ

Б.М. Абдурахманов, М.М. Адилов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов

Институт ионно-плазменных и лазерных технологий АН РУз, Ташкент, Узбекистан
(Получена 13.06.2019)

Грануланган кремнийдан исссиқлик энергияси ўзгартиргичлари тайёрлашда материал сифатида фойдаланишнинг имконияти ва истиқболи муҳокама қилинган. Металлургик кремний ва яримўтказгич ишлаб чиқаришдаги чиқиндилар хом-ашё сифатида хизмат қилиши мумкин бўлган грануланган кремний заррачалари бир-бирига механик равишда туташтирилганда икки компонентли «электронли кристалл–фононли шиша» муҳити вариантини ифодалаши кўрсатилган.

Обсуждается возможность и перспективность использования в качестве материала для изготовления преобразователей тепловой энергии гранулированного кремния, механически приведенные в соприкосновение друг с другом частицы которого представляют собой вариант двухкомпонентной среды «электронный кристалл–фононное стекло», сырьем для создания которых могут служить отходы полупроводникового производства и металлургии кремния.

The possibility and prospects of using of granular silicon as a material for the manufacture of thermal energy converters are discussed. It is shown that granular silicon particles mechanically brought into contact with each other are a variant of a two-component medium “electronic crystal-phonon glass”, the raw materials for which can be waste of semiconductor production and silicon metallurgy.

Одно из перспективных направлений решения задачи повышения термоэлектрической добротности (Z) преобразователей тепловой энергии (ПТЭ) природного или техногенного происхождения базируется на создании системы «электронный кристалл-фононное стекло» (ЭК-ФС). Реализация этой идеи, основанной на применении дорогостоящих нанотехнологий [1-3], несмотря на многочисленные эксперименты, пока не привела к заметному повышению Z, хотя согласно теоретическим расчетам для повышения эффективности преобразования тепла природного или техногенного происхождения на этом пути нет никаких препятствий [4]. Другая актуальная задача, существующая в этой области техники, заключающаяся в нахождении более дешевых и доступных материалов для ПТЭ взамен существующих, основанных на применении различных соединений висмута, теллура, а также редкоземельных элементов, вообще далека от своего решения.

Итак, существующие технические решения в этой области столь дороги и (или) ориентированы на чрезвычайно дефицитные материалы, что пока речи не может быть вообще об их применении в так называемой «большой альтернативной энергетике», фотоэлектрическая часть которой уже оперирует с гигаватными мощностями.

По нашему мнению, подкрепленному результатами экспериментов, прогресс, возможно, может быть достигнут путем вовлечения в сферу термоэлектрических

материалов различных модификаций немонокристаллического кремния. Монокристаллы, в силу малого значения коэффициента Зеебека, ~ 44 мкВ/градус, и, наоборот, высоких значений теплопроводности, γ~150 Вт/м·К, независимо от уровня легирования мелкими примесями, в качестве такового не пригодны [5]. Наш подход изначально базировался на обнаруженном нами факте заметного увеличения коэффициента Зеебека у различного вида поликристаллических кремниевых структур [6], факте роста этого показателя с увеличением дефектности образцов и (или) уменьшения размеров зерен поликристаллического кремния, а также на результатах измерения теплопроводности, оцененной на образцах пористого кремния и составляющей от 2 до 40 Вт/ м·К [7], т.е. рекордно малую величину. Затем в [8] нами было показано, что в случаях легирования кремния глубокими примесями и обязательно до высоких концентраций, $N_{кр}$~ 10^{18} $см^{-3}$, что удается только с помощью ионной имплантации или при использовании поликристаллических образцов с как можно меньшим размером зерен, удается обеспечить проявление тепловольтаического эффекта [9-11], заключающегося в генерации носителей заряда с поглощением субзонных фотонов, идущей с участием глубоких энергетических уровней, связанных с соответствующими примесями и дефектами, которыми изобилуют границы зерен поликристаллического кремния, или образцы, подвергнутые ионной имплантации, что и приводит к аномальному росту α, причем независимо от технологии, использованной для создания указанной выше критической концентрации глубоких уровней ($N_{кр}$) [10].

Нетрудно заметить, что оптимальным условием для проявления тепловольтаического эффекта при одновременном снижении теплопроводности является изготовление рабочего тела ПТЭ из гранулированного кремния [12-13], впервые предложенного нами для этих целей, т.е. из кремниевого порошка с заданными зернистостью и уровнем легирования исходного сырья. Главное отличие изделий из гранулированного кремния от подобных, но выполненных методами порошковой металлургии, заключается в том, что частицы порошка в гранулированном кремнии приведены просто в механическое соприкосновение друг с другом без какого-либо разрушения наноразмерной пленки SiO_2, неизбежно возникающей на поверхности кремниевых частиц при их контакте с кислородом воздуха. Нетрудно видеть, что гранулированный кремний представляет собой двухкомпонентную систему, подобную искомой ЭК-ФС, для которой выражение для термоэлектрической добротности имеет вид:

$$Z = \frac{\alpha_з^2 \sigma_n}{\chi_n}.$$

Здесь $\alpha_з$ – коэффициент Зеебека самого зерна, т.е. частицы кремниевого порошка, который, благодаря проявлению тепловольтаического эффекта, можно регулировать размером частиц, дефектностью их поверхности, а также легированием глубокими примесями, в том числе просто выбором кремниевого сырья, в котором имеются подобные примеси, например, применением технического кремния; σ_n – проводимость наноразмерной пленки окисла – параметр, который для увеличения Z нужно максимально увеличить, а χ_n – теплопроводность упомянутой пленки двуокиси кремния, величина которой, как известно, намного меньше таковой у кремния.

На образцах ПТЭ, выполненных из гранулированного кремния с размером частиц 1–30 мкм, нами показана возможность получения при 500 К величины α на уровне 500 мкВ/град, т.е. на порядок выше, чем у монокристаллического кремния, и даже выше, чем у ряда традиционных термоэлектрических материалов [8]. Результаты измерений теплопроводности гранулированного кремния, проведенные по стандартой методике, наоборот, указывают на снижение этого важнейшего термоэлектрического показателя в 7–9 раз по сравнению с монокристаллическим кремнием [12]. Эти результаты получены именно на гранулированном кремнии, т.е. при измерении нагреваемых порошков кремния, частицы которого просто механически прижаты друг к другу с определенным усилием, но не склеены, не спечены и не сплавлены, что принципиально отличает гранулированный кремний от разнообразных поликристаллических модификаций кремния, только внешне подобных ему, для создания которых используются термические процессы, характерные для порошковой металлургии, неизбежно сопровождающиеся нарушением или разрушением окисного слоя на поверхности кремниевых частиц.

Гранулированный кремний был использован в конструкциях конкретных, разработанных и испытанных нами преобразователях тепловой энергии в электричество [13-16], как-то:

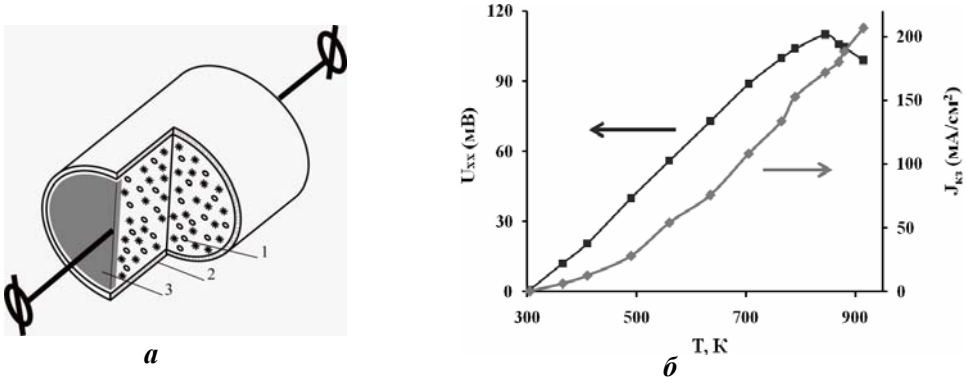
– изотипный ПТЭ с рабочим телом, изготовленным из порошка кремния электронной чистоты *p*- или *n*-типа проводимости;

– изотипный ПТЭ, в рабочем теле которого к порошку кремния электронной чистоты добавлен порошок, полученный размолом отечественного технического кремния (ТК) марки Кр 0 [17];

– ПТЭ, рабочее тело которого имеет области, выполненные из гранулированного кремния с различным типом проводимости;

– преобразователь тепловой составляющей концентрированного солнечного излучения с рабочим телом, изготовленным из гранулированного кремния.

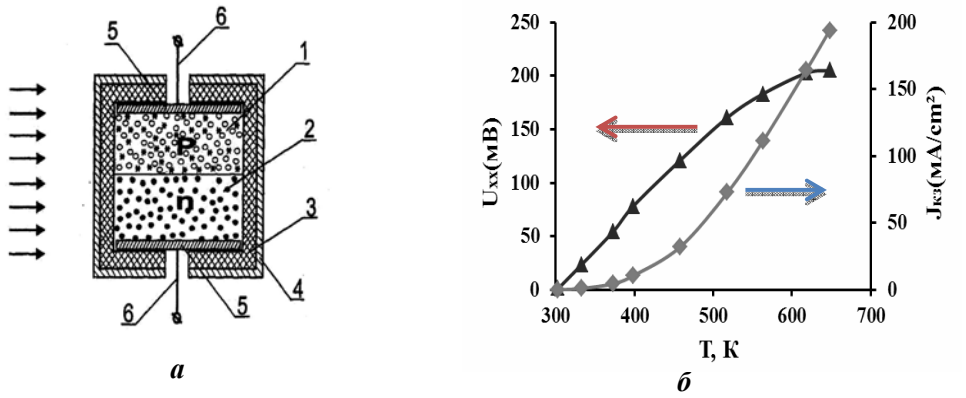
Эти исследования показали, что на данном материале возможно достижение при нагреве, например до 800 К, и обеспечении контролируемого градиента температуры по образцу, напряжения холостого хода ~100 мВ и тока короткого замыкания плотностью ~150 мА /см.^{2}



а *б*

Рис. 1. Разрез изотипного преобразователя тепловой энергия (*а*): 1 – гранулированный кремний, 2 – диэлектрический корпус, 3 –омический контакт. Температурные зависимости U_{xx} и $J_{кз}$ (*б*).

Для иллюстрации изложенного приводим температурные зависимости тока и напряжения, (рис. 1*б*), снятые на нагретом изотипном ПТЭ, схема которого приведена на рис. 1*а*. Данные, полученные на ПТЭ, рабочее тело которого изготовлено из порошков кремния с разным типом проводимости, помещенных в диэлектрический корпус и сдавленных с известным усилием между контактами, выполненными из одинакового металла, приведены на рис. 2*а*,*б*.



а *б*

Рис. 2. Преобразователь тепловой энергии с *p*- и *n*-областями, изготовленными из гранулированного кремния (*а*): *p*-область (1), *n*-область (2), корпус из диэлектрического материала (3), селективное покрытие (4), омический контакт (5), вывод (6). Температурные зависимости напряжения холостого хода и тока короткого замыкания (*б*).

Оба вида описанных выше ПТЭ допускают параллельно-последовательное включение неограниченного количества подобных устройств, т.е. практически ничем не отличаются от известных единичных термоэлектрических элементов, используемых в источниках питания, что иллюстрируют данные таблицы.

Таблица. Последовательное и параллельное соединение преобразователей тепловой энергии на основе гранулированного кремния.

Нагрев	Параметры до соединения.						Параметры при соединении			
	Образец №1 (16)		№2 (17)		№3 (39)		последовательно		параллельно	
T (К)	*U* (мВ)	*I* (мкА)	*U* (мВ)	*I* (мкА)	*U* (мВ)	*I* (мкА)	*U* (мВ)	*I* (мкА)	*U* (мВ)	*I* (мкА)
500	13	180	25.5	362	26.4	208	67.5	247	21.5	745
650	24.4	688	54.4	2800	50.6	1036	128	1222	46.2	4570
800	34	1430	69.7	5970	61.6	2210	164	2570	59.1	9450
900	42.3	2360	70.9	7870	65.8	3548	184	4080	63.5	13250

Таким образом, впервые показано [12-16], что кремний, в том числе технической чистоты, в своей гранулированной модификации может рассматриваться как термоэлектрический материал. На этой основе могут быть созданы полупроводниковые приборы, в данном случае преобразователи тепловой энергии с рабочим телом, находящимся в порошкообразном агрегатном состоянии.

Весьма интересным для практики вариантом сырья для получения гранулированного кремния является не только намеренно измельченный до заданного размера частиц бой кремниевых слитков и пластин, но и использование отходов в виде скраба и шлама с операций резки, шлифовки и полировки кремниевых подложек, используемых в производстве изделий микроэлектроники и солнечной энергетики, объем которых, не поддающихся химико-металлургическому возврату в основное производство [17], может составлять многие сотни тонн. Интересными и разнообразными выглядят и области возможного применения такого рода преобразователей, включая и их использование для преобразования в электричество тепловой составляющей концентрированного солнечного излучения [16].

Анализ полученных нами результатов показывает, что основным препятствием для повышения величины Z гранулированного кремния является низкая проводимость материала, зависящая от ряда факторов, в том числе, от усилия сдавливания частиц порошка друг с другом, обусловленная, согласно приведенному выше выражению для Z, чрезвычайно малой электропроводностью двуокиси кремния, осуществляемой туннелированием носителей заряда (рис. 3) между гранулами через нанотолщинный слой двуокиси кремния в местах контакта частиц порошка кремния друг с другом.

Проведенный анализ [17] показал, что повышение проводимости в данной двухкомпонентной среде возможно достичь несколькими путями. Один из них основан на впервые предложенном приеме [18] намеренного создания на поверхности SiO_2 локальных нанотолщинных островков проводящего материала, например, из SnO_2, которые могут служить своеобразным «плацдармом» для туннелирующих носителей заряда. Другой путь, также предлагаемый для данной области техники впервые [19], – это организация не гамовского, а резонансного туннелирования носителей заряда, для чего в слое SiO_2 необходимо создать энергетические уровни у дна зоны проводимости окисла, отвечающие определенным условиям, подробно физически обоснованными в [18, 20]. Там же были предложены варианты технологий по созданию энергетических уровней в запрещенной зоне двуокиси кремния, в том числе путем радиационного воздействия с заданной дозой и введением в SiO_2 примесей типа молибдена, хрома, свинца и других химических элементов, обусловливающих возникновение центров окраски в силикатных стеклах. Реализация этих технологий позволит обеспечить возможность регулировать проводимость наноразмерных пленок на поверхности частиц гранулированного кремния и приведет к существенному повышению Z.

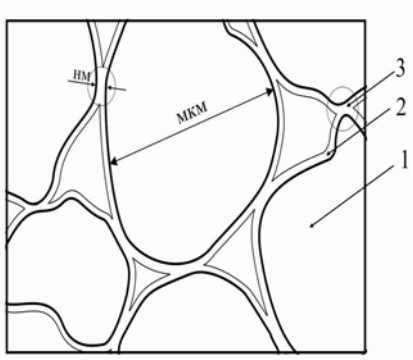


Рис. 3. Гранулы кремния (1), нанотолщинная пленка SiO_2, покрывающая микрочастицы кремниевого порошка (2), места туннельного контакта (3).

Одной из технических задач требующих своего решения для приближения возможности практического применения ПТЭ на основе гранулированного кремния является разработка технологий и конструкций этих изделий как в бескорпусном,

так и в корпусированном вариантах. Последний вариант связан с нахождением приемлемых материалов для создания корпусов преобразователей. Эти материалы должны отвечать ряду требований, а именно: материал должен быть диэлектрическим, поддаваться механической обработке на существующем стандартном оборудовании, а также выдерживать тепловые нагрузки, в том числе с градиентом температуры по поверхности изготавливаемых из него изделий. В рамках выполнения совместного международного научного проекта с коллегами из Национальной академии наук Беларуссии было предложено использовать для этих целей опыт создания магнитных материалов, изготавливаемых из наноразмерных порошков железа при сочетании методов порошковой металлургии с применением прессования и различных специальных клеевых композиций. Получаемый по данной технологии материал близок по своим механическим свойствам к некоторым маркам чугуна, но отличается малыми электро- и теплопроводностью, что позволяет надеяться на его успешное применение при изготовлении корпусов ПТЭ из гранулированного кремния, а опыт прессования порошков различных материалов будет полезен при создании бескорпусных преобразователей на указанной основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. L.P. Bulata, L.V. Bochkova, I.A. Nefedova, R. Ahiskab, Scientific and Technical Journal of Information Technologies, Mechanics and Optics № 4 (92), 48 (2014).
2. Л.П. Булат, ХТ №4, 14 (2016).
3. Г.И. Шмелев, ФТТ **1**, №4 (1959).
4. А.В. Дмитриев, И.П. Звягин, Успехи физических наук **180**, №8, 821 (2010).
5. Я.Б. Магомедов, Г.Г. Гаджиев, З.М. Омаров, Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы, с. 1-3 (2009).
6. Б.М. Абдурахманов, Л.О. Олимов. Поликристал кремний донадорликлараро чегараларидаги физик жараёнлар. Монография (Ташкент, Мехнат, 2014).
7. J. de Boor, D.S. Kim, X. Ao, D. Hagen, A. Cojocaru, H. Foll, and V. Schmidt, EPL **96**, 16001 (2011).
8. Б.М. Абдурахманов, М.М. Адилов, М.Х. Ашуров, Х.Б. Ашуров, Б.Л. Оксенгендлер, «Разработка и исследование кремниевых изотипных, одно и многопереходных тепловольтаических преобразователей энергии» (Препринт ИЯФ АН РУз, Р-8-693, Ташкент, 2010).
9. М.С. Саидов, Б.М. Абдурахманов, Л.О. Олимов, Гелиотехника №4, 8 (2007).
10. М.С. Саидов, Гелиотехника №3, 3 (2003).
11. А.С. Саидов, А.А. Абакумов, М.С. Саидов, Ш.Н. Усмонов, К.Т. Холиков, Гелиотехника №4, 102 (2007).
12. М.Х. Ашуров, Б.М. Абдурахманов, М.М. Адилов, Х.Б. Ашуров, ДАН РУз № 3, 45 (2010).
13. Б.М. Абдурахманов, М.М. Адилов, Х.Б. Ашуров. Преобразователь энергии (Патент РУз, IAP № 04824)
14. Б.М. Абдурахманов, М.М. Адилов, Х.Б. Ашуров, З.Н. Аладьина. Преобразователь энергии (Патент РУз, IAP № 04831).
15. Б.М. Абдурахманов, М.М. Адилов, Х.Б. Ашуров. Преобразователь солнечного излучения (Патент РУз, IAP № 04884).
16. Б.М. Абдурахманов, М.М. Адилов, З.Н. Аладьина, М.Х. Ашуров, Х.Б. Ашуров. Тепловольтаический преобразователь энергии (Патент РУз, IAP № 05121).

17. Б.М. Абдурахманов, Х.Б. Ашуров, М.Ш. Курбанов. Химико-металлургический передел кремнезема в моносилановое сырье для солнечной энергетики и наноэлектроники. Монография (Ташкент, изд-во Navroz, 2018).
18. Б.Л. Оксенгендлер, Б.М. Абдурахманов, М.М. Адилов, Х.Б. Ашуров, Гелиотехника №2, 37 (2017).
19. Б.М. Абдурахманов, Т.Б. Абдурахманов, М.М. Адилов, М.Х. Ашуров, Р.Х. Ашуров, Х.Б. Ашуров, С.Е. Максимов, О.Б. Морозов, Б.Л. Оксенгендлер. Способ изготовления полупроводниковых заготовок для преобразователей энергии (Патент РУз, №1, АР 05288).
20. Б.М. Абдурахманов, М.Х.Ашуров, Х.Б. Ашуров, С.Е. Максимов, Б.Л. Оксенгендлер, З.Н. Аладьина, Ш.К. Кучканов. Термоэлектрический материал и способ его изготовления (Патент РУз, № IAP 05615).