

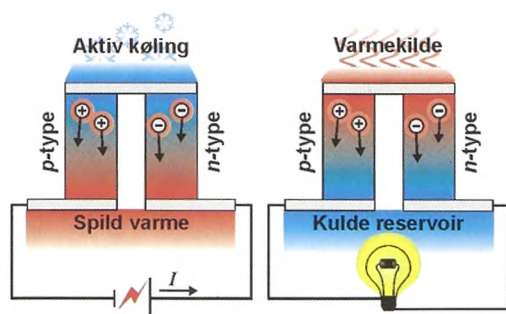
Gæsteatomer forbedrer termoelektriske materialer

Af Mogens Christensen og Bo B. Iversen, Kemisk Institut og iNANO, Århus Universitet

Termoelektriske materialer kan konvertere varme til elektrisk strøm uden at forurene. Modsat bevirker en strøm gennem et termoelektrisk modul en nedkøling af modulets ene ende. Modulerne har ingen bevægelige dele, er miniaturiserbare og ekstremt pålidelige i drift. Et kernepunkt i forbedringen af termoelektriske materialer er at minimere varmestrømmen – her kan gæsteatomer i en åben værtstruktur gøre en kæmpe forskel.

Termoelektriske moduler

Et termoelektrisk modul består af to ben, hvor ladningsbærerne typisk er henholdsvis positive (huller) og negative (elektroner). Når en strøm driver gennem modulet medbringer ladningsbærerne en mængde varme fra omgivelserne således, at varme pumpes fra modulets ene ende til den anden. Dette er princippet i en Peltier køler, til venstre i figur 1. Hvis modulet placeres i en temperaturgradient vil ladningsbærerne fra den varme ende have størst termisk drift og det vil give anledning til et spændingsfald. Princippet i en termoelektrisk strømgenerator vises til højre på figur 1.



Figur 1. Termoelektrisk modul bestående af *n*- og *p*-type halvledere. Peltier køler (venstre), Strømgenerator (højre).

Indtil nu har termoelektriske materialer fundet begrænset anvendelse pga. lav effektivitet. Materialerne bruges primært til strømkilder i rumsonder og til køling af CPU enheder, hvor pålidelighed, holdbarhed og størrelse har stor betydning. Forbedrede termoelektriske materialer vil betyde, at traditionel køling med komprimeret gas kan erstattes af Peltierkøling, og effektive strømgenerators vil kunne bruges til at udnytte spildvarme f.eks. fra bilmotorer og industrien.

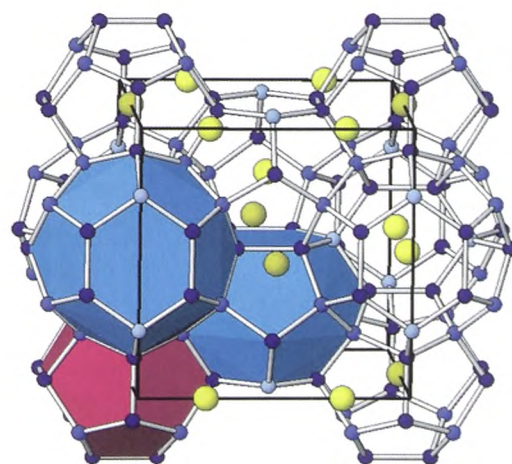
Termoelektriske materialer

I termoelektriske materialer er det vigtigt at styre varmestrømmen. Varmestrømmen har to bidrag: et som skyldes elektronerne og et hidrørende fra atomernes svingninger. Elektronerne lader sig styre gennem elektriske felter og udnyttes specifikt i Peltier elementer. De atomare svingninger kan ikke kontrolleres og ønskes derfor minimeret. Dette kan opnås ved at introducere gæsteatomer i specielle halvledende materialer med meget åben struktur. Gæsteatomerne indbygges i nanohulrum, hvor de i nogen grad bevæger sig uafhængigt af værts-strukturen (rasler som ærter i en dåse). De raslende atomer kan optage vibrationel energi fra værts-strukturen og dermed nedsætte

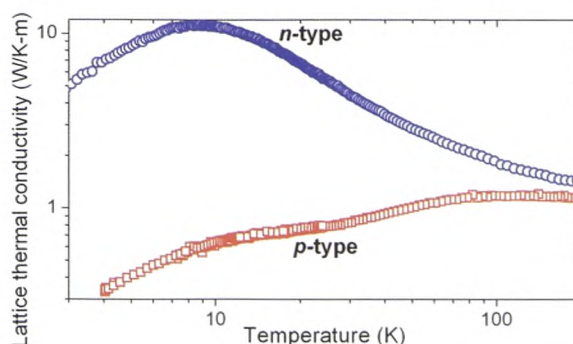
varmestrømmen i materialet. Uorganiske klatrasiler er et godt eksempel på vært-gæst forbindelser med exceptionelt lave varmestrømme. Varmeledningsevnen i $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ er således omkring 1 mW/K-m, hvilket er sammenligneligt med amorf glas eller ca. 400 gange lavere end i kobber.

Krystalstruktur

Krystalstrukturen for uorganiske klatrasiler er vist på figur 2. De blå atomer udgør værtsstrukturen (Ga/Ge for $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$). Bariumatomerne er vist som gule atomer inde i hulrummene. Det blå hulrum er signifikant større end det røde hulrum og det er specielt gæsteatomet i dette hulrum, der er i stand til at rasle. Ved at styre forholdet mellem Ga og Ge er det muligt at producere henholdsvis *n*- og *p*-type elektrisk ledning.



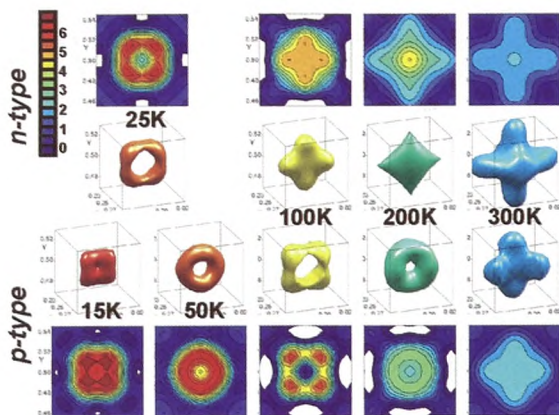
Figur 2. Klatrasil type I strukturen. De blå atomer udgør værtsstrukturen, som har to typer hulrum, hvori gæsteatomerne sidder (gule kugler).



Figur 3. Den termiske ledningsevne af *n*- og *p*-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

Varmeledningsevnerne er signifikant forskellige ved lav temperatur for henholdsvis *n*- og *p*-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, mens de ved højere temperatur er sammenlignelige (figur 3). Forbindelsen med *n*-type ledningsevne har en temperaturprofil svarende til en normal krystallinsk forbindelse, hvorimod *p*-type forbindelsen har en opførsel, der er karakteristisk for glasser. En hypotese kunne være at gæsteatomerne i de to forbindelser opfører sig forskelligt.

Med neutroddiffraktion kan man undersøge, hvor gæsteatomerne befinder sig, samt hvordan de bevæger sig. Én-krystal neutroddiffraktionsdata er blevet målt som funktion af temperatur for *n*- og *p*-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, og de deraf udregnede fordelinger af barium gæsteatomernes positioner er vist i figur 4.



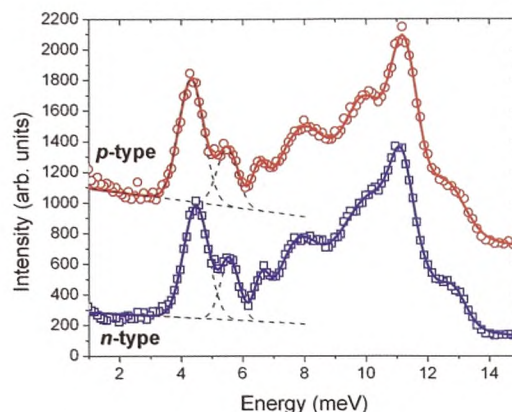
Figur 4. Fordelinger af barium gæsteatomernes positioner i det store hulrum for henholdsvis *n*- og *p*-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$.

Det ses, at fordelingerne af bariumatomerne er forholdsvis ens ved de laveste temperaturer, og specielt at maxima findes i samme position. Figuren viser direkte, at bariumatomet ikke befinder sig i centrum af hulrummet, men er uordnet over mindst fire positioner. For *n*-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ses en ændring ved 100 K, hvor de fire maksima for fordelings-tætheden er drejet 45° . Samtidig er der nu en signifikant tæthed for barium atomet i centrum af hulrummet. For *p*-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ ændres fordelingen først fra 200 til 300 K. Med andre ord afslører én-krystal neutron diffraktionseksperimentet tydelige forskelle mellem *n*- og *p*-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ over 100 K, hvorimod der kun er små forskelle ved lav temperatur. De fundamentale forskelle i den termiske ledningsevne mellem *n*- og *p*-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ blev netop observeret ved lav temperatur, og data viser altså at denne forskel næppe kan henføres til forskellig uorden for bariumatomerne.

Dynamiske egenskaber

Diffraktionsmålinger midler over tid og sted i krystallen. Ved hjælp af uelastisk neutron spredning kan man få direkte indblik i de dynamiske forhold i krystallen. Figur 5 viser tætheden af vibrationstilstande for *n*- og *p*-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ målt med uelastisk neutronspredning. Det er specielt de to første toppe, der er interessante. Toppene stammer fra gæsteatomerne i de

store hulrum. Den første top er bevægelsen i et plan parallelt med de hexagonale ringe i værtsstrukturen, mens den anden top svarer til bevægelsen vinkelret herpå.



Figur 5. Vibrationstæthedstilstande for *n*- og *p*-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ målt med uelastisk neutronspredning.

Energien for den første top er henholdsvis 4,32(1) og 4,47(1) meV for *p*- og *n*-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$. Det vil sige, at der er en lille forskel i de dynamiske forhold for *p*- og *n*-type $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$, men denne forskel kan næppe alene forklare forskellen i varmeledningsevnen. Overordnet set kan den store tæthed af vibrationstilstande ved lav energi forklare den lave varmeledningsevne. Den øgede tæthed skyldes vekselvirkning mellem gæsteatomet og værtsstrukturen. Gæsteatomet spreder vibrationsbølger i værtsstrukturen og derved nedsættes varmestrømmen. Således er gæsteatomerne medvirkende til at forbedre de termoelektriske egenskaber.



Mogens Christensen arbejder med undersøgelse af fysiske egenskaber og strukturkarakterisering ved hjælp af neutron- og røntgenspredning. Målet er atomar forståelse af makroskopiske fysiske egenskaber såsom magnetisme og termoelektrika.



Bo Brummerstedt Iversen er professor i materialekemi. Hans grupper arbejder med at designe, syntetisere og karakterisere nye funktionelle materialer. I de seneste år har fokus været på nanomaterialer med termoelektriske, katalytiske og magnetiske egenskaber, samt på udvikling af superkritiske syntesemetoder til fremstilling af nanopartikler. Gruppen har et omfattende forskningsprogram ved internationale synkrotron- og neutronfaciliteter.