

УДК 621.382:669.782
ББК 22.37

**ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ТЕПЛОВОЙ
ЭНЕРГИИ НА
ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО
КРЕМНИЯ**

Кадыров Абдулахат Лакимович – доктор физико-математических наук, профессор кафедры электроники ГОУ «ХГУ имени академика Ббаджана Гафурова», e-mail: addulakhatkadirov@gmail.com

Абдурахманов Борис Маликович – главный научный сотрудник лаборатории фотоэлектрических преобразователей Института ионно-плазменных и лазерных технологий Академии наук Республики Узбекистан, e-mail: bogarab@mail.ru

Касымов Далер Абдукадырович – соискатель кафедры электроники ГОУ «ХГУ имени академика Ббаджана Гафурова», e-mail: kosimov.ygt@gmail.com

**КОНВЕРТОРИ ЭНЕРГИИ ГАРМИ
ДАР АСОСИ КРЕМНИЙ
ГРАНУЛШУДА**

Қодиров Абдулахат Лакимович – доктори илмҳои физика-математика, профессори кафедраи электроникаи МДТ-и «ДДХ ба номи академик Бобожон Гафуров», e-mail: addulakhatkadirov@gmail.com

Абдурахмонов Борис Маликович – ходими калони илми озмоишгоҳи конвертерҳои фотоэлектрикӣ Институту технологияи ион-плазма ва лазерии Академияи илмҳои Узбекистон. e-mail: bogarab@mail.ru

Қосимов Далер Абдуқодирович – унвонҷӯи кафедраи электроникаи МДТ-и «ДДХ ба номи академик Бобожон Гафуров», e-mail: kosimov.ygt@gmail.com

**THERMAL ENERGY CONVERTER
BASED ON GRANULATED SILICON**

Kadirov Abdulakhat Lakimovich – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department Electronics of the PEI «KSU named after academic Bobojon Gafurov», e-mail: addulakhatkadirov@gmail.com

Abdurakhmanov Boris Malikovich – Chief Researcher of the laboratories of Photoelectric Converters Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan. e-mail: bogarab@mail.ru

Qosimov Daler Abdukadirovich - degree applicant of the Department Electronics of the PEI «KSU named after academic Bobojon Gafurov», e-mail: kosimov.ygt@gmail.com

Ключевые слова: преобразование тепловой энергии, гранулированный кремний, технический кремний, тепловольтаический эффект.

В работе рассматриваются результаты преобразования тепловой энергии на основе гранулированного кремния. Делается вывод о том, что в преобразовании тепловой энергии необходимо найти дешевые методы и материалы вместо традиционных термоэлектрических материалов, а также разработан новый тип преобразователей тепловой энергии, включая модулей, работоспособных в условиях высоких температур, давления и уровня радиации, в конструкции которых использовано, обнаруженное нами, влияние не только температуры и величины её градиента, но и давления на $I_{кз}$ и мощность преобразователя тепловой энергии.

Вожаҳои калидӣ: табдилдиҳиши энергияи гармӣ, кремнийи гранулӣ, кремнийи техникӣ, эффекти термоволтаикӣ.

Дар мақола натиҷаҳои табдилдиҳиши энергияи гармӣ дар асоси кремнийи гранулӣ баррасӣ карда мешавад. Хулоса карда мешавад, ки дар табдили энергияи гармӣ ба ҷои масолеҳи анъанавии термоэлектрикӣ усулҳо ва масолеҳи арзон пайдо кардан лозим аст ва навъи нави табдилдиҳандаи энергияи гармӣ, аз ҷумла модульҳо, ки дар ҳарорати баланд, фишор ва радиатсия кор мекунад, таҳия карда шудаанд. , ки дар тарҳи он моро кашф кардааст, таъсири на танҳо ҳарорат ва бузургии градиенти он, балки фишор ба $I_{кз}$ ва қудрати табдилдиҳандаи энергияи гармӣ низ дорад.

Key words: *thermal energy conversion, granular silicon, technical silicon, thermo voltaic effect.*

The paper considers the results of the conversion of thermal energy based on granular silicon. It is concluded that in the conversion of thermal energy it is necessary to find cheap methods and materials instead of traditional thermoelectric materials, and a new type of thermal energy converters has been developed, including modules that are operable at high temperatures, pressure and radiation levels, in the design of which the discovered us, the influence of not only the temperature and the magnitude of its gradient, but also the pressure on I_{kz} and the power of the thermal energy converter.

Внедрение оборотных технологий в производстве кремния-сырца привело наряду со снижением остроты экологических проблем этого производства к десятикратному снижению стоимости «солнечного электричества» и, соответственно, к росту объемов использования солнечных элементов (СЭ) [1]. Однако, с их помощью можно преобразовать в электричество только $\sim 1/3$ солнечного излучения, достигающего поверхности Земли. Поэтому использование для получения электричества оставшейся, нефотоактивной составляющей солнечного излучения является актуальной задачей и решается, с помощью термоэлементов. Однако широкому их применению для преобразования, как теплового излучения Солнца, так и техногенного тепла препятствуют чрезвычайно высокая стоимость традиционных термоэлектрических материалов, применяемых в рабочем теле преобразователей тепловой энергии (ПТЭ) и не высокая эффективность самих ПТЭ.

Одно из перспективных решений задачи повышения термоэлектрической добротности (Z) ПТЭ базируется на создании системы «электронный кристалл-фононное стекло» (ЭК-ФС). Это решение достигается применением дорогостоящих нанотехнологий. Другая, также имеющая место в этой области техники, проблема, касающаяся поиска более дешевых материалов для ПТЭ взамен дорогостоящих существующих, вообще, далека от своего решения.

Нами предлагается попытаться решить обе эти задачи применением в качестве термоэлектрического материала различных модификаций не монокристаллического кремния, монокристаллы, которого в силу малого значения коэффициента Зеебека (α) и, наоборот, высоких значений теплопроводности (γ), в этом качестве не пригодны. А вот применение немонотристаллических модификаций Si представляется нам перспективным в силу следующих обстоятельств. В [2] был описан экспериментально обнаруженный при нагреве вторичного литого поликристаллического кремния, так называемый, тепловольтаический эффект, теоретически предсказываемый рядом ученых. Его физическая сущность заключается в том, что генерация носителей заряда в немонотристаллических модификациях кремния идёт с участием глубоких энергетических уровней, обусловленных в этих материалах нарушениями кристаллической структуры на границах зёрен или глубокими примесями, если ПТЭ изготавливаются из Si сырья технической чистоты или совместным влиянием вышеуказанных факторов, а также дефектами, созданными, например, радиационным воздействием на монокристаллический кремний. Этот вывод был экспериментально подтверждён результатами измерений электрофизических свойств нагреваемых кремниевых структур изготовленных из, подвергнутого зонной плавке технического кремния и даже на структурах, изготовленных из монокристаллического кремния, но подвергнутых ионной имплантации щелочными металлами или облучению потоком быстрых электронов с $E \sim 1$ Мэв без отжига наведённых дефектов. Генерация носителей заряда при нагреве Si материалов с наличием глубоких уровней в концентрации $\sim 10^{18} \text{см}^{-3}$ не зависимо от их природы сопровождается увеличением коэффициента Зеебека, в $\sim 2 \div 3$ раза по сравнению с монокристаллическим кремнием, причём наблюдается некоторый рост этого параметра с увеличением плотности дефектов. Предельный случай это выполнение рабочего тела ПТЭ из гранулированного кремния (ГК), представляющего собой, полученный размолотом на воздухе Si - порошок заданной зернистости, в котором кремниевые частицы намеренно не спечены и не сплавлены друг с другом, а просто приведены в механическое соприкосновение без разрушения, возникшей на операции размолот сырьём нанотолщинной пленки двуокиси кремния на поверхности каждой частицы при её контакте с атмосферным кислородом.

Не трудно заметить, что ГК, как материал представляет собой двухкомпонентную систему, подобную искомым ЭК-ФС, для которой, как это было показано нами [3] выражение для термоэлектрической добротности Z имеет вид:

$$Z \text{ эф} = \alpha_{\text{Si}} \cdot s_{\text{SiO}_2} / \gamma_{\text{SiO}_2},$$

где α_{Si} – коэффициент Зеебека самой кремниевой частицы, который 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, технического кремния; γSiO_2 – теплопроводность двуокиси кремния, величина которой, как известно, намного меньше таковой у кремния; $s\text{SiO}_2$ – проводимость окисла, то есть параметр, который для увеличения Z нужно максимально увеличить.

В экспериментах поставленных на ПТЭ, выполненных из ГК с размером частиц ~ 30 мкм, при ~ 500 К величина α составила ~ 500 мкВ/град, а теплопроводность оказалась в 7–9 раз ниже по сравнению с монокристаллическим кремнием. Единственным препятствием для получения высоких значений Z является низкая проводимость ГК, идущая за счёт туннелирования носителей заряда через наноразмерную пленку двуокиси кремния, покрывающую каждую кремниевую частицу, причём в месте контакта Si- частиц друг с другом носители заряда должны преодолевать две соприкасающиеся пленки SiO_2 . Модель этого процесса в типичной системе ЭК-ФС с применением стандартных термоэлектрических материалов достаточно известна. Отличие состоит в том, что в нашем случае вместо диэлектрического компаунда, используемого в качестве связующего для частиц известного термоэлектрического материала фигурирует, упомянутая выше, наноразмерная пленка двуокиси кремния.

Для увеличения проводимости нами опробовано несколько путей. Например, показано, что это возможно достичь созданием на внешней поверхности нанотолщинных плёнок SiO_2 локальных нанотолщинных островков из проводящего материала, например, из SnO_2 , которые могут служить своеобразным «плацдармом» для туннелирующих носителей заряда [4].

Другой путь – это создание в запрещенной зоне самой двуокиси кремния энергетических уровней, примыкающих к дну зоны проводимости и отвечающих ряду условий, через которые предлагается организовать не Гамовское, а резонансное туннелирование носителей заряда, при котором резко увеличивается вероятность их туннелирования, что сопровождается увеличением проводимости пленки SiO_2 [5]. Поиск технологического решения этой достаточно сложной инженерной задачи вёлся нами в направлениях предусматривающих:

- создание искомых резонансных уровней радиационным облучением ГК и разработку соответствующих методик;
- разработку технологии легирования наноразмерных пленок SiO_2 примесями, дающими центры окраски в двуокиси кремния, типа кобальта, молибдена и т.д.
- разработку методик легирования пленок двуокиси кремния примесями переходных и щелочных металлов, в том числе, таких технологий, которые предусматривают легирование не самого ГК, то есть конечного продукта, а сырья для его получения.

Отметим, что все указанные выше варианты воздействия на проводимость ГК привели к её повышению, но в разной степени. Так при радиационном облучении Si порошков оказалось, что снижение сопротивления пленки двуокиси кремния почти полностью вуалируется повышением сопротивления материала самой кремниевой частицы за счёт наведения радиационных дефектов. Нагрев в процессе эксплуатации ПТЭ, изготовленного из облученного порошка приводит к отжигу радиационных дефектов, как в пленке двуокиси кремния, так и в самом кремнии и полезный эффект исчезает. Легирование примесями дающими центры окраски в SiO_2 требует создания новых нетривиальных технологий легирования, при которых использование этих примесей минимально влияло бы на проводимость самой кремниевой частицы. Наиболее перспективным оказалось легирование самого сырья для получения ГК щелочными и переходными металлами, включая использование для получения Si порошка кремниевых материалов, содержащих в больших количествах примеси железа, никеля и ряда других металлов. С использованием гранулированного кремния разработан новый тип ПТЭ (рисунок), включая модулей, работоспособных в условиях высоких температур, давления и уровня радиации, в конструкции которых использовано, обнаруженное нами, влияние не только температуры и величины её градиента, но и давления на $I_{\text{кз}}$ и мощность преобразователя тепловой энергии.

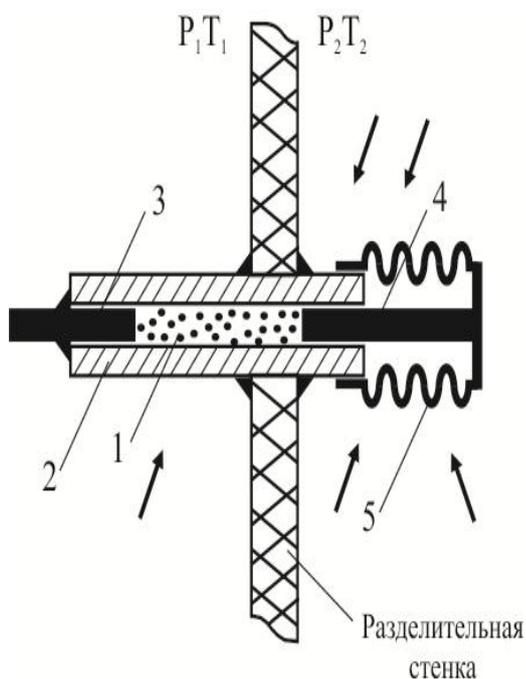


Рисунок. Новый тип ПТЭ с рабочим телом из гранулированного кремния, работающий на границе двух сред с $T_2 > T_1$ и $P_2 > P_1$, разделенных теплоизолирующей стенкой. 1 - рабочее тело из ГК, 2 - корпус, 3 - неподвижный электрод; 4 - подвижный электрод соединенный с сильфоном 5, размещенным в среде с более высоким давлением P_2 и передающий усилие сжатия рабочему телу 1. Стрелками показан не равномерный подвод тепла к ПТЭ.

ПТЭ на рисунке работает на разности температур и давлений на границе двух сред с $T_2 > T_1$ и $P_2 > P_1$. На схеме ПТЭ внизу показан газовый канал, соединяющий полость сильфона со средой с меньшим давлением. Этот вариант ПТЭ целесообразно применять в случаях, когда давления $P_2 > P_1$.

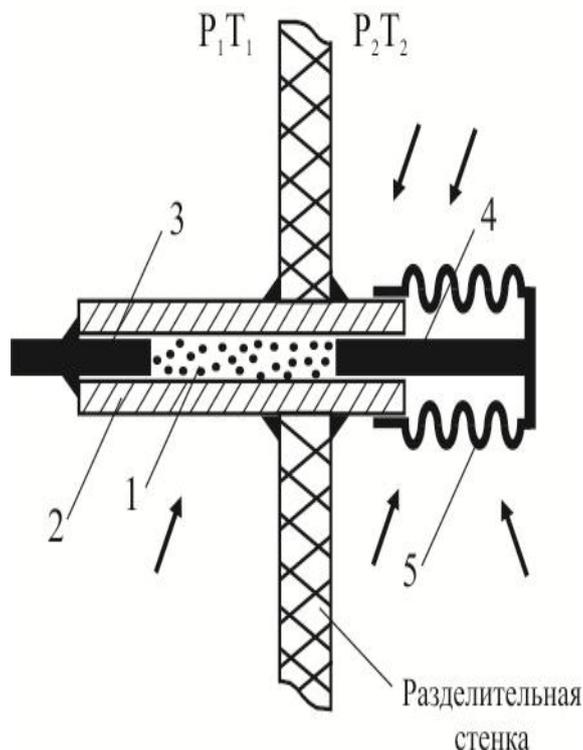


Рисунок. Новый тип ПТЭ с рабочим телом из гранулированного кремния, работающий на границе двух сред с $T_2 > T_1$ и $P_2 > P_1$, разделенных теплоизолирующей стенкой. 1 - рабочее тело из ГК, 2 - корпус, 3 - неподвижный электрод; 4 - подвижный электрод соединенный с сильфоном 5, размещенным в среде с более высоким давлением P_2 и передающий усилие сжатия рабочему телу 1. Стрелками показан не равномерный подвод тепла к ПТЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наумов А. В. Еще раз о развитии солнечной энергетики и рынке кремниевого сырья в 2007—2010 г.г. // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. - 2007. - № 1. - С. 15—20.
2. Саидов М.С, Абдурахманов Б. М, Олимов Л. О. Примесный тепловольтаический эффект границ зерен поликристаллического кремниевого солнечного элемента // Гелиотехника 2007, -№4, -С.8 – 13.
3. Абдурахманов Б. М., Адилов М.М., Ашуров М.Х., Ашуров Х.Б., Максимов С.Е., Оксенгендлер Б.Л. Некоторые особенности термоэлектрического преобразования энергии в гранулированных полупроводниках «Гелиотехника», 2012, № 2, с. 17-23.
4. Абдурахманов Т.Б., Адилов М.М., Ашуров М.Х., Ашуров Р.Х., Ашуров Х.Б., Максимов С.Е., Морозов О.Б., Оксенгендлер Б.Л. Способ изготовления полупроводниковых заготовок для преобразователей энергии. Патент РУз №1АР05288 Приоритет от 13.07.2012.
5. Адилов.М.М., Ашуров М.Х., Ашуров Х.Б. Максимов С.Е., Оксенгендлер Б.Л., Аладьина З.Н., Кучканов Ш.К. Термоэлектрический материал и способ его изготовления. Патент РУз №1АР05615. 04.05.2018

REFERENCES

1. Naumov A. V. Once again about the development of solar energy and the market for silicon raw materials in 2007–2010. // Izv. universities. Electron materials. technology. - 2007. - № 1. - PP. 15-20.
2. Saidov M.S., Abdurakhmanov B.M., Olimov L.O. Impurity thermal-voltage effect of grain boundaries of a polycrystalline silicon solar cell // «Geliotekhnika». - 2007, -№4, - PP. 8 - 13.
3. Abdurakhmanov B. M., Adilov M. M., Ashurov M. Kh., Ashurov Kh. B., Maksimov S. E., Oksengendler B. L. Some features of thermoelectric energy conversion in granular semiconductors // «Geliotekhnika». -2012, - №. 2, - PP. 17-23.
4. T. B. Abdurakhmanov, M. M. Adilov, M. Kh. Ashurov, R. Kh. Ashurov, Kh. B. Ashurov, S. E. Maksimov, O. B. Morozov, and B. L. A method for manufacturing semiconductor blanks for energy converters. Patent of the Republic of Uzbekistan No. 1AR05288 Priority dated 13.07.2012.
5. Adilov.M.M., Ashurov M.Kh., Ashurov Kh.B. Maksimov S.E., Oksengedler B.L., Aladina Z.N., Kuchkanov Sh.K. Thermoelectric material and method for its manufacture. Patent of the Republic of Uzbekistan No. 1AR05615. 04.05.2018