

01;06

Эффективность термоэлектрического преобразования в емкостных структурах на основе сегнетоэлектрических пленок

© В.А. Вольпяс, А.Б. Козырев, О.И. Солдатенков, Е.Р. Тепина

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет (ЛЭТИ),
197376 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: mcl@umwlab.com

(Поступило в Редакцию 12 сентября 2011 г.)

Численными методами исследованы тепловые режимы нагрева и охлаждения структур металл–диэлектрик–металл на основе сегнетоэлектрических пленок титаната бария–стронция с целью их применения в емкостных термоэлектрических преобразователях. Рассмотрена корреляция между тепловыми и емкостными свойствами тонкопленочных сегнетоэлектрических конденсаторов. На основе анализа динамики тепловых процессов определены время температурного отклика и инерционность изменения емкостных характеристик исследованных металл–диэлектрик–металл структур. Проведенные теплофизические расчеты учитывают реальные электрофизические свойства сегнетоэлектрических пленок титаната бария–стронция и позволяют рассчитывать параметры тепловой модуляции и эффективность емкостных термоэлектрических преобразователей на их основе.

В настоящее время наиболее эффективное преобразование энергии оптического излучения в электрическую энергию получено на основе полупроводниковых (фотоэлектрических) элементов — солнечных батарей различных типов. Общим недостатком, присущим фотоэлектрическим устройствам, является их частотная селективность, которая не позволяет преобразовывать тепловые потоки широкого спектра частот. Поэтому поиск новых принципов преобразования энергии и новых высокоэффективных материалов для преобразователей является актуальной научно-технической задачей.

Одним из перспективных методов преобразования тепловой энергии окружающей среды в электроэнергию является метод емкостного преобразования энергии [1,2]. В основе прямого преобразования тепловой энергии в электрическую с помощью электрических конденсаторов лежит следующий принцип: электрическая энергия (W), запасенная в электрическом конденсаторе емкостью C ($W = Q^2/2C$, где Q — электрический заряд в конденсаторе), увеличивается при уменьшении емкости конденсатора за счет тепловой энергии при условии, что заряд в конденсаторе остается постоянным. Для реализации емкостных преобразований тепловой энергии в электрическую используют переменные электрические конденсаторы с механически изменяемой или температурно-зависимой емкостью и механические или оптические модуляторы теплового потока [3,4].

Особенностью исследований настоящей работы является их направленность на создание нового класса сегнетоэлектрических (СЭ) устройств преобразования инфракрасного (ИК) излучения широкого спектра (солнечное излучение, доменные печи, ядерные реакторы, электронные приборы и т.д.) в полезное электричество. В отличие от СЭ-преобразователей, принцип работы которых основан на пирозлектрических свойствах СЭ-материалов в СЭ-фазе (изменение поляризации материала

при изменении его температуры), предлагаемый подход основан на использовании температурно-зависимой нелинейности материала как в СЭ, так и в параэлектрической фазах (изменение диэлектрической проницаемости материала при изменении его температуры).

Уникальные свойства СЭ — аномально высокая диэлектрическая проницаемость и резкая зависимость ее от температуры вблизи температуры фазового перехода [5,6] определяют перспективность их использования в устройствах преобразования энергии тепловых потоков. Возможность изменения диэлектрической проницаемости в емкостных СЭ-структурах типа металл/диэлектрик (сегнетоэлектрик)/металл (МДМ) (рис. 1) при периодическом тепловом воздействии позволяет осуществление замкнутого цикла преобразования тепловой энергии в электрическую и ее накопления после каждого цикла.

Электрическая мощность, генерируемая в результате термоциклирования, определяется возможностью достижения высокой частоты термоциклирования, значени-

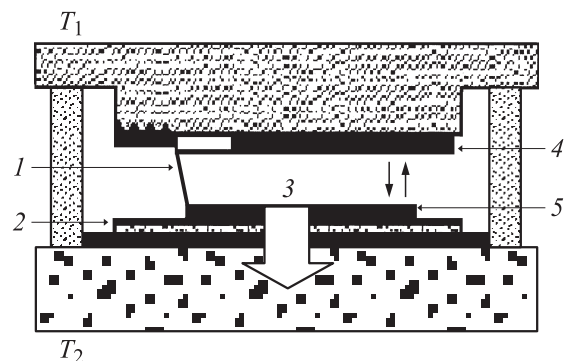


Рис. 1. Конструкция термодинамической системы микромеханического емкостного термоэлектрического преобразователя: 1 — подвижный электрод теплового ключа (Cu); 2 — СЭ-конденсатор; 3 — тепловой поток; 4, 5 — крайние положения теплового ключа.

ем диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрика и крутизной ее температурной зависимости, нелинейностью диэлектрического отклика на воздействие электрического поля и рядом других физических, конструктивных и технологических параметров.

Проблема увеличения частоты термоциклирования связана с решением двух задач: обеспечением высокой частоты модуляции преобразуемого потока тепловой энергии и высоким быстродействием отклика МДМ-элемента преобразователя на изменение температуры.

Задача увеличения частоты модуляции падающего потока излучения может быть решена использованием электрически управляемого жидкокристаллического модулятора, обеспечивающего частоту модуляции до 10^4 Hz [4], или микроэлектромеханического ключа, обеспечивающего частоту модуляции до 10^5 Hz [7].

Решение второй задачи — обеспечение высокого быстродействия отклика МДМ-элемента преобразователя на изменение температуры — основано на использовании тонких сегнетоэлектрических пленок в структурах МДМ, что позволяет получить малые времена нагрева и охлаждения СЭ-конденсаторов [8].

В настоящей работе приведены результаты расчетов динамики тепловых процессов в структурах МДМ на основе тонких СЭ-пленок и соответствующие им времена температурного отклика и инерционность изменения емкостных характеристик. В качестве объектов для теплофизических расчетов были выбраны тонкопленочные СЭ-конденсаторы на основе пленок $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ с реальными электрофизическими свойствами [9–11]. Исследование динамики тепловых процессов в структурах МДМ проводилось путем решения прямой задачи нестационарной теплопроводности. Моделирование иррегулярных тепловых режимов последовательных циклических процессов нагревания и охлаждения тонкой СЭ-пленки проводилось в интерактивной среде FEMLAB [12].

На основе проведенных расчетов динамики тепловых процессов в исследуемых структурах МДМ были проведены оценки частоты модуляции теплового потока и средней мощности электрической энергии, вырабатываемой емкостным термоэлектрическим преобразователем.

Рассмотрим емкостной термоэлектрический преобразователь, состоящий из нагревателя, модулятора теплового потока, имеющего вид теплопроводящей подвижной пластины (элемент МЭМС-ключа) и тонкопленочного СЭ МДМ-конденсатора, находящегося на поверхности охлаждающей подложки (рис. 1).

Подвижная пластина МЭМС-ключа под действием электростатических сил периодически с заданной частотой модуляции теплового потока перемещается от нагревателя к поверхности тонкопленочного СЭ МДМ-конденсатора, находящегося на поверхности охлаждающей подложки, и обратно. Таким образом, тепловой поток от нагревателя переносится через тонкую СЭ-пленку МДМ-конденсатора к охлаждающей подложке. Единичный цикл емкостного преобразования энергии

состоит из нагрева и последующего охлаждения тонкой СЭ-пленки МДМ-конденсатора. В режимах нагрева подвижная пластина теплового ключа, имеющая однородную по всей толщине температуру нагревателя T_1 , обеспечивает тепловой контакт с верхним электродом тонкопленочного СЭ-конденсатора, имеющего однородную по всей толщине тонкой СЭ-пленки температуру, равную температуре охлаждающей подложки T_2 . По истечении оптимального времени нагрева t_{heat} СЭ-конденсатора, соответствующего максимальному изменению его электрической емкости, тепловой контакт между ним и подвижной пластиной теплового ключа разрывается. Тепловой ключ возвращается к нагревателю и начинается процесс охлаждения СЭ-пленки, в течение которого электрическая емкость СЭ-конденсатора возвращается к своему первоначальному значению.

Температурное изменение диэлектрической проницаемости тонкой СЭ-пленки вызывает при неизменном электрическом заряде изменение электрической емкости СЭ МДМ-конденсатора и соответственно приводит к генерации электрической энергии, вырабатываемой емкостным термоэлектрическим преобразователем.

Рассмотрим результаты термодинамических расчетов характерных временных особенностей тепловых процессов в тонкопленочном СЭ-конденсаторе, которые и являются определяющими. В качестве тонкой пленки была выбрана СЭ-пленка $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ с температурой Кюри $T_C = 150\text{--}200$ К и рабочим диапазоном изменения температуры в области перехода с $\partial\varepsilon/\partial T < 0$. При этом величина относительной диэлектрической проницаемости изменялась от $\varepsilon = 1000$ при $T = 300$ К до $\varepsilon = 500$ при $T = 330$ К, что соответствует типичным параметрам рассматриваемых СЭ-пленок состава $x = 0.3\text{--}0.5$ [9–11].

Геометрические размеры отдельных элементов емкостного термоэлектрического преобразователя, определяющие динамику тепловых процессов, имели следующие значения:

- толщина пластины (Cu) подвижного модулятора теплового потока $l = 5\ \mu\text{m}$;
- диапазон толщин исследуемых СЭ-пленок $h = 0.25\text{--}4\ \mu\text{m}$;
- толщина охлаждаемой подложки (Al_2O_3) $d = 250\ \mu\text{m}$.

Электроды СЭ-конденсатора толщиной $0.2\ \mu\text{m}$ изготовлены из Au или Pt, обладают низким тепловым сопротивлением и могут быть исключены из рассмотрения при движении теплового потока.

Моделируя процессы теплопереноса в интерактивной среде FEMLAB для режима нагрева термодинамической системы емкостного термоэлектрического преобразователя (рис. 1), получаем распределение температуры $T(x, t)$ во всех элементах термодинамической системы. Распределение температуры и соответствующее ей распределение величины относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(x)$ по глубине СЭ-пленки h при различных значениях времени ее нагрева приведено на рис. 2.

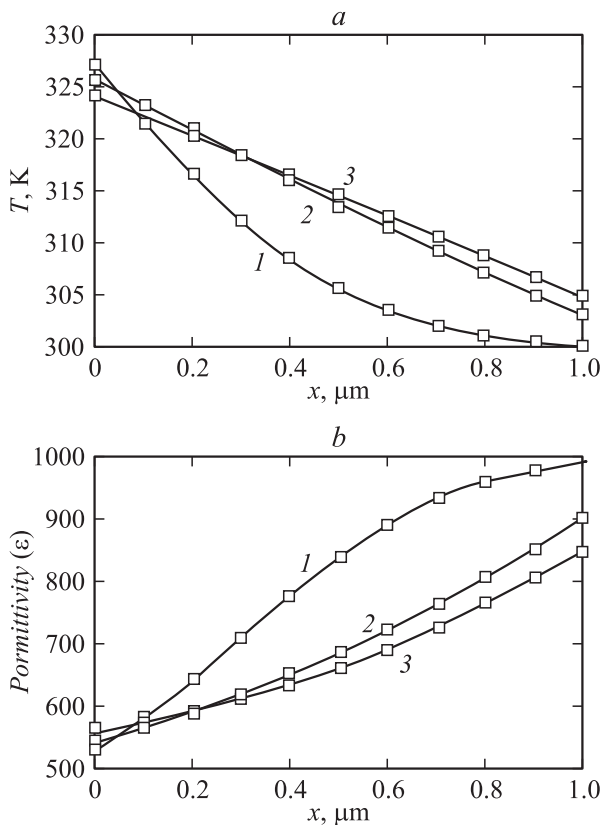


Рис. 2. Распределение температуры (а) и соответствующее ей распределение величины относительной диэлектрической проницаемости (б) по глубине СЭ-пленки $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ толщиной $1\ \mu\text{m}$ при различных значениях времени ее нагрева: 1 — 0,1, 2 — 0,5, 3 — $1\ \mu\text{s}$.

Для конденсатора, в котором распределение диэлектрической проницаемости $\varepsilon(x)$ имеет непрерывный характер, величина его емкости C определяется выражением

$$\frac{1}{C} = A \int_0^h \frac{dx}{\varepsilon(x)},$$

где A — геометрический фактор емкости.

Изменение диэлектрической проницаемости $\varepsilon(x)$ в СЭ-пленке $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ в результате ее нагрева приводит к изменению величины емкости C тонкопленочного СЭ-конденсатора. После нагрева конденсатора тепловой контакт между его верхим электродом и подвижным тепловым ключом МЭМС разрывается и начинается процесс его охлаждения. После интегрирования зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon(x)$ по глубине СЭ-пленки для различных значений времени ее нагрева и охлаждения в единичном термодинамическом цикле получаем зависимость величины относительной емкости $C(t)/C_0$ тонкопленочного СЭ-конденсатора от времени его нагрева и охлаждения при последующем термоциклировании (рис. 3).

Анализ последующих термодинамических циклов n „нагрев—охлаждение“ тонкопленочного СЭ-конденсатора при тех же значениях времени нагрева и охлаждения показывает, что начальное значение величины относительной емкости $C(t)/C_0$ в режиме последующего нагрева уменьшается от ее первоначального значения в предыдущем цикле на величину „остаточной“ относительной емкости $\Delta(C(t)/C_0)$. Изменение величины „остаточной“ относительной емкости $\Delta(C(t)/C_0)$ при последующем термоциклировании определяется изменением значения температуры на границе пленка—подложка T_{f-s} . Если в начале первого термодинамического цикла „нагрев—охлаждение“ тонкопленочного СЭ-конденсатора температура на границе пленка—подложка $T_{f-s} = 300\ \text{K}$, то после $10\ \mu\text{s}$ в конце первого цикла $T_{f-s} \approx 301.5\ \text{K}$. При последующем термоциклировании с периодом термодинамического цикла „нагрев—охлаждение“, равным $10\ \mu\text{s}$, температура на границе пленка—подложка постепенно увеличивается и достигает максимального значения $T_{f-s} = 309\ \text{K}$ после примерно 10 циклов (переходный процесс) (рис. 4). Величина „остаточной“ относительной емкости зависит

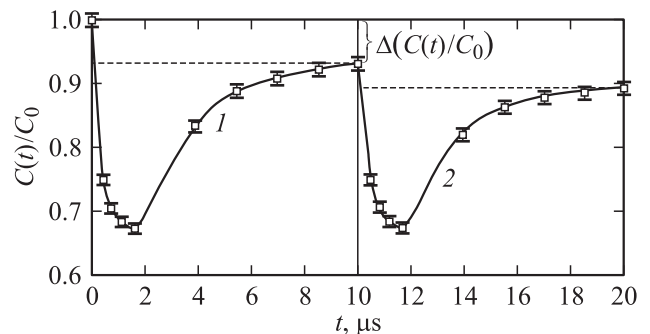


Рис. 3. Зависимость величины относительной емкости $C(t)/C_0$ тонкопленочного СЭ-конденсатора от времени в двух последующих термодинамических циклах „нагрев—охлаждение“: 1 — остаточная $\Delta C(t)/C_0 = 7\%$ при охлаждении за $5\ \mu\text{s}$, 2 — остаточная $\Delta C(t)/C_0 = 4\%$ при охлаждении за $5\ \mu\text{s}$.

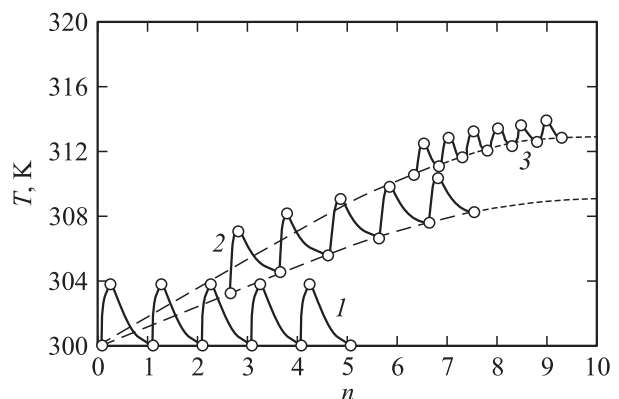


Рис. 4. Изменение температуры на границе пленка—подложка при термоциклировании с частотой: 1 — 80, 2 — 100, 3 — 250 kHz.

от теплофизических и геометрических свойств охлаждающей подложки и для подложки, обладающей меньшим тепловым сопротивлением, величина „остаточной“ относительной емкости имеет меньшее значение.

При термоциклировании с частотой до $f \approx 80$ kHz температура на границе пленка–подложка в конце каждого цикла $T_{f-s} = 300$ K и диапазон изменения температуры T по глубине СЭ-пленки остается неизменным и составляет 300–330 K (330 K — температура теплового ключа, 300 K — температура подложки). При увеличении частоты термодинамической модуляции выше 80 kHz температура на границе пленка–подложка растет и соответственно уменьшается диапазон изменения температуры по глубине СЭ-пленки, что приводит к снижению коэффициента температурной перестройки емкости $k = C_0/C(t)$. При термоциклировании с частотой 100 kHz рабочий диапазон изменения температуры СЭ-конденсатора после переходного процесса составляет 309–330 K. Если в начальный момент времени градиент температуры по всей толщине СЭ-пленки составлял $\Delta T = 30$ K, то после переходного процесса $\Delta T = 21$ K. При этом коэффициент температурной перестройки емкости уменьшается соответственно от $k = 1.48$ до $k = 1.42$. При увеличении частоты термодинамической модуляции до 250 kHz температура на границе пленка–подложка при последующем термоциклировании достигает максимального значения $T_{f-s} = 313$ K. В этом случае установившийся градиент температуры по всей толщине СЭ-пленки составляет $\Delta T = 17$ K, и коэффициент температурной перестройки емкости уменьшается до значения $k = 1.32$.

Таким образом, инерционность изменения емкостной характеристики термоэлектрического преобразователя определяется тепловыми процессами на границе пленки–подложки в режиме его охлаждения. Если в качестве подложки использовать материал, обладающий меньшим тепловым сопротивлением, то период термодинамического цикла сокращается и соответственно увеличивается частота термодинамической модуляции. Уменьшение времени термодинамического цикла, как цикла преобразования тепла в электрическую энергию, увеличивает среднюю электрическую мощность на выходе емкостного термоэлектрического преобразователя.

Приведенные результаты термодинамических расчетов характерных временных особенностей тепловых процессов в тонкопленочном СЭ-конденсаторе позволяют провести оценочный расчет мощности генерируемой электрической энергии.

Средняя электрическая мощность, генерируемая при емкостном термоэлектрическом преобразовании, определяется выражением

$$P = 0.5(k - 1)C_{\max}U_0^2f,$$

где C_{\max} — максимальная величина изменяемой емкости ($C_{\max} \approx C_0$), $k = C_{\max}/C_{\min}$ — коэффициент температурной перестройки емкости, U_0 — напряжение на конденсаторе с емкостью C_0 , f — частота термодинамической

модуляции ($f = 1/\Delta t$), Δt — период термодинамического цикла „нагрев–охлаждение“.

Для рассмотренного емкостного термоэлектрического преобразователя с тонкопленочным конденсатором на основе СЭ-пленки $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ толщиной $1 \mu m$, площадью $1 mm^2$ и исходными величинами $C_0 = 1.0 nF$ и $U_0 = 7.0 V$ были получены следующие термодинамические параметры:

— период термодинамического цикла „нагрев–охлаждение“ $\Delta t = 10 \mu s$, что соответствует частоте термодинамической модуляции $f = 100 kHz$;

— коэффициент температурной перестройки емкости $k = 1.42$ (при $f = 100 kHz$).

В этом случае средняя электрическая мощность, генерируемая емкостным термоэлектрическим преобразователем, составляет $P \approx 1 mW$. При интегрировании ряда емкостных термоэлектрических преобразователей в единую систему средняя электрическая мощность может составить $P \approx 1 kW/m^2$. При заданных емкостных характеристиках тонкопленочного СЭ-конденсатора повышение средней электрической мощности $P \approx (k - 1)f$ возможно за счет увеличения частоты термодинамической модуляции f . Однако величина коэффициента температурной перестройки емкости k остается неизменной в частотном диапазоне до значения 80 kHz, которому соответствует пропорциональный рост средней электрической мощности P от частоты f . При увеличении частоты выше значения 80 kHz уменьшается диапазон градиента температуры ΔT по толщине СЭ-пленки на каждом цикле n (рис. 4) и соответственно уменьшается величина коэффициента температурной перестройки емкости k . Для рассмотренного тонкопленочного СЭ-конденсатора средняя электрическая мощность $P \approx (k - 1)f$ достигает максимального значения $P \approx 2.3 kW/m^2$ при частоте термодинамической модуляции $f \approx 340 kHz$ и затем уменьшается (рис. 5).

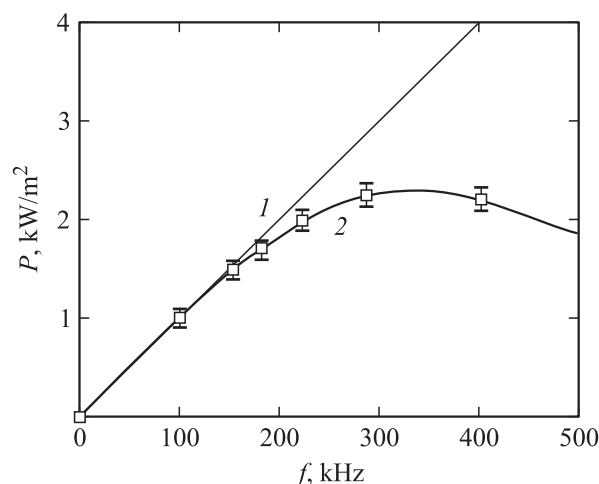


Рис. 5. Зависимость средней электрической мощности, генерируемой при емкостном термоэлектрическом преобразовании, от частоты модуляции внешнего теплового потока: 1 — $P \propto f, k = \text{const}$; 2 — $P \propto (k - 1)f, k = f(t)$.

Максимальное значение $P \approx 2.3 \text{ kW/m}^2$ — это то предельное значение средней электрической мощности, которое может генерировать рассмотренный емкостной термоэлектрический преобразователь при заданных емкостных и теплофизических параметрах. При дальнейшем увеличении частоты термодинамической модуляции, что соответствует увеличению мощности, подаваемой на СЭ-конденсатор, мощность, вырабатываемая емкостным преобразователем, будет уменьшаться и соответственно будет уменьшаться коэффициент полезного действия емкостного термоэлектрического преобразователя.

Таким образом, в результате проведенных термодинамических исследований показано, что при генерации емкостным термоэлектрическим преобразователем электрической энергии в рабочем диапазоне мощности теплового потока существует предельная электрическая мощность, определяемая емкостными и теплофизическими параметрами СЭ-конденсатора.

Основным сдерживающим фактором увеличения предельного значения генерируемой электрической мощности в заданных диапазонах изменения приложенного напряжения и мощности теплового потока является температура на границе пленка–подложка емкостного преобразователя. С одной стороны, она ограничивает рабочий диапазон температуры СЭ-конденсатора и, следовательно, диапазон температурной перестройки его емкости. С другой стороны, она ограничивает период термодинамического цикла „нагрев–охлаждение“ и соответственно частоту термоциклирования емкостного преобразования энергии.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“ на 2009–2013 гг. и аналитической ведомственной целевой программы „Развитие научного потенциала высшей школы (2009–2010 гг.)“.

Список литературы

- [1] *Childress J.D.* // J. Appl. Phys. 1962. Vol. 33. N 5. P. 1793–1798.
- [2] *Zhu H., Pruvost S., Cottinet P.J., Guyomar D.* // Appl. Phys. Lett. 2011. Vol. 98. P. 222 901.
- [3] Пат. США № 4647836. МПК H02N 1/00. Pyroelectric energy converter and method. / Olsen R.B.; заявитель и патентообладатель Olsen R.B. — № 585426; заявл. Mar. 2, 1984; опублик. Mar. 3, 1987, 14 стр., 17 ил.
- [4] Пат. РФ № 2350008. МПК H02N 10/00. Способ преобразования тепловой энергии в электрическую и устройство для его осуществления. / Осадчий В.Н., Косьмин Д.М., Козырев А.Б., Гинлей Д., Кайданова Т., Аверьянов А.Е.; заявитель и патентообладатель Козырев А.Б., Осадчий В.Н. — № 20071178555/06; заявл. 04.05.2007. опублик. 20.03.2009. Бюл. № 8. 9 стр., 9 ил.
- [5] *Tumarkin A.V., Razumov S.V., Gagarin A.G., Kozyrev A.B.* // Proc. 33rd European Microwave Conf. (EuMC 2003). Munich, Germany, 2003. P. 325–326.
- [6] *Jaemo Im., Auciello O., Baumann P.K.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2000. Vol. 76. N 5. P. 625.
- [7] *Варадан В., Виной Л., Джозе К.* ВЧ МЭМС и их применение. М.: Техносфера, 2004. 528 с.
- [8] Пат. США № 6528898. МПК H02P 9/04. Pyroelectric conversion system. / Ikura M., Charbonneau R; заявитель и патентообладатель Her Majesty the Queen in right of Canada, as represented by the Minister of Natural Resources. — № 09/856480; заявл. Dec. 14, 1998; опублик. Mar. 4, 2003, 15 стр., 15 ил.
- [9] *Kozyrev A., Ivanov A., Samoilova T., Soldatenkov O., Astafiev K., Sengupta L.S.* // J. Appl. Phys. 2000. Vol. 88. N 9. P. 5334–5342.
- [10] *Chia-Cheng Ho, Bi-Shiou Chioua, Li-Chun Chang.* // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 132 906.
- [11] *Zhou X.Y., Wang D.Y., Zheng R.K.* et al. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. P. 132–902.
- [12] *Littmarck S.* et al. Math, models, motion and more, PT Desing Magazine, Penton Media (Cleveland, OH). May 2000.