

Термоэлектрический преобразователь с рекордными параметрами на основе углеродных наноструктур: разработка научных основ

© Е.Д. Эйдельман

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
197022 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: Eidelman@mail.ioffe.ru

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 29 декабря 2016 г.)

Новая идея состоит в использовании для повышения коэффициента термоэдс эффекта увлечения электронов потоком тепла, а для уменьшения коэффициента теплопроводности — рассеяния тепла на границах, разделяющих графитоподобные и алмазоподобные области в композите, созданном из углеродных наноструктур. Предлагаемая структура термоэлектрического преобразователя содержит в качестве основного элемента тонкий (20–50 нм) слой графитоподобной области, находящейся на рекордно малом расстоянии от алмазоподобной области. Оценки показывают, что термоэдс может быть в 10^3 раз больше, чем при диффузионных процессах. В идеальных условиях это позволяет достичь величины термоэлектрической эффективности 150 при комнатной температуре. Представлены обоснования работ по гранту № 16-19-00075 Российского научного фонда.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44649.35

1. Введение

В лучших из существующих термоэлектрических генераторов (ТЭГ), термоэлектрическая эффективность составляет $ZT = 1.5$ при комнатной температуре ($T \approx 300$ К).

Новая идея состоит в использовании для повышения коэффициента термоэдс S эффекта увлечения электронов потоком тепла — фононами, а для уменьшения коэффициента теплопроводности χ — рассеяния тепла (фононов) на границе металл–диэлектрик в композите, когда прямая пропорциональная связь коэффициента теплопроводности χ с коэффициентом электропроводности σ нарушена.

Уникальным материалом, в котором реализуется предложенная идея, является углеродная наноструктура, состоящая из областей с sp^2 -гибридизацией атомов углерода, т.е. графитоподобных областей с металлическими свойствами, и из областей с sp^3 -гибридизацией атомов углерода, т.е. алмазоподобных областей с диэлектрическими свойствами. В такой наноструктуре, как показано ранее, реализуются как эффект увлечения электронов баллистическими, не сталкивающимися друг с другом фононами, так и эффект уменьшения теплопроводности за счет теплоотдачи на границах областей с различным типом гибридизации электронных оболочек. В идеальных условиях это позволяет достичь величины $ZT = 150$. Указанная углеродная наноструктура защищена патентом РФ [1]. Идеи, лежащие в основе этой конструкции, приведены частично в статьях автора, опубликованных в международных журналах [2–4].

Конструкция лабораторного макета термоэлемента, который предполагается разработать, представляет собой чередующиеся слои с sp^2 - и sp^3 -типом гибридизации

электронных оболочек атомов углерода. Основной вклад в термоэдс в такой конструкции дает не обычный диффузионный механизм, а на порядки более эффективный процесс увлечения электронов потоком тепла — баллистическими фононами. В то же время рассеяние тепла на границах областей sp^2/sp^3 существенно понижает теплопроводность. Совместное действие этих двух эффектов и должно приводить к увеличению в идеальных условиях эффективности ZT в ~ 1000 раз. Создание подобной структуры еще несколько лет тому назад представлялось невозможным. Прогресс в области технологии выращивания углеродных наноструктур методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-технологии), развитие методов контроля параметров слоев на атомном уровне, приобретенный опыт в развитии технологии, а также изучение алмазных наночастиц и графена позволяют приступить к практической реализации новой идеи.

Основной риск состоит в трудности реализации достаточно резкого переходного слоя — интерфейса между слоями углерода с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией электронных оболочек — на уровне ~ 10 нм.

Предполагается изготовить и исследовать по крайней мере три типа многослойных структур sp^2/sp^3 .

1) Трехслойная структура $sp^3-sp^2-sp^3$, в которой слой sp^2 толщиной не более 50–20 нм находится между sp^3 -слоями, каждый толщиной на порядок больше. При этом структура должна быть изготовлена в едином технологическом цикле.

2) Трехслойная структура sp^3 -композит- sp^3 , в которой композит представляет собой матрицу sp^2 с наноразмерными частицами sp^3 . Слой композита толщиной 50–20 нм или менее находится между sp^3 -слоями, каждый толщиной на порядок больше.

3) Трехслойная структура sp^3 -графен- sp^3 .

Также предполагается исследовать возможность мультиплицирования указанных структур, которые при наложении на торцы электрических контактов и нагреве одного или охлаждении другого торца могут послужить основой для изготовления ТЭГ с рекордными параметрами.

2. Научный задел

Непосредственно исследования термоэлектрического эффекта в углеродных наноструктурах отражены в статье [2]. Доказана и большая величина коэффициента термоэдс графена [4].

Задел в области конструирования термоэлемента на основе углеродных структур воплощен в патенте [1], относящемся к термоэлектрическому приборостроению, в частности к конструкциям и материалам, используемым в термоэлектрических элементах. Применяется сочетание материалов, представляющих собой основной углеродный материала с sp^3 -гибридизацией атомных связей и дополнительный углеродный материал с sp^2 -гибридизацией атомных связей. Материал с sp^3 -гибридизацией атомных связей имеет весьма высокую теплопроводность. Именно эта высокая теплопроводность и свойственное только углеродным наноструктурам уникально близкое сопряжение этих материалов создают возможность отвода из sp^2 -областей фононов, испущенных электронами после совместного движения, позволяют ожидать получения коэффициента термоэдс ~ 0.1 мВ/К.

В самые последние годы исследовано влияние теплопередачи через границу металл–диэлектрик на теплопроводность [5,6]. Показано, что тепловое сопротивление границы не мало по сравнению с тепловым сопротивлением в объеме графитоподобной области.

Именно эти работы позволяют надеяться, что требования, предъявляемые к конструкции термоэлемента в патенте авторов [1], могут быть существенно смягчены при использовании графитизированных углеродных композитов или графена. Коллектив лаборатории, в которой создается ТЭГ, единственный в России обладает методиками получения монодисперсных зольей алмазных наночастиц детонационного синтеза с минимально возможным в природе характерным размером ~ 4 нм [7] и имеет приоритетный в России опыт получения графена [8].

Развитие методов контроля параметров слоев на атомном уровне и приобретенный опыт [9] в развитии технологии и изучении алмазных наночастиц и графена опережают мировой уровень.

3. Оценка коэффициента термоэдс для эффекта увлечения электронов баллистическими фононами

На рис. 1 представлена структура, состоящая из областей двух типов, в одной из которых атомы углерода

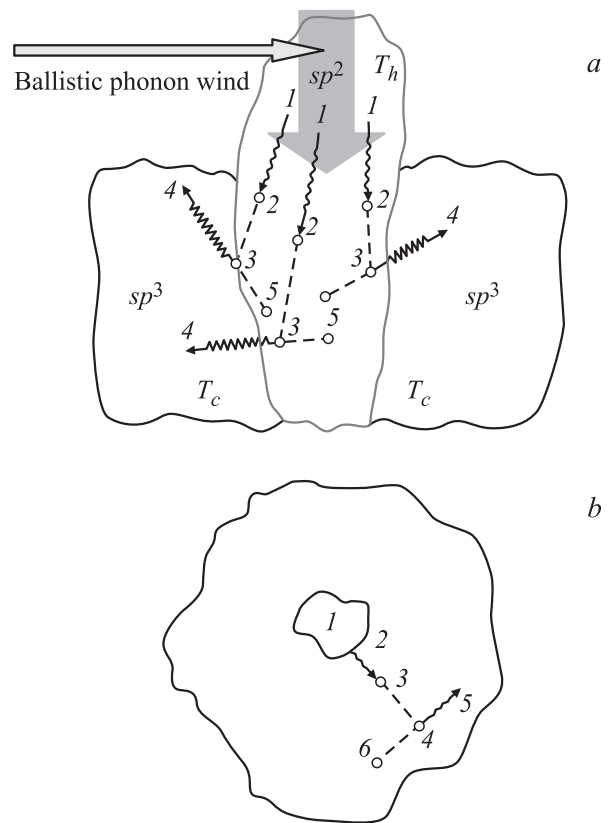


Рис. 1. Увлечение электронов баллистическими фононами. *a* — вид сбоку: расстояния 1–2 соответствуют направленному пробегу фононов до столкновения с электроном; смещения 2–3 — пути электронов, поглотивших фонон, в направлении дрейфа фонона; затем происходит распад, электрон излучает фонон; излученные фононы имеют случайные направления движения; смещение 3–4 отображает переход излученных фононов в холодные sp^3 -области; электроны после излучения фонона проходят путь 3–5; очевидно, что расстояние 2–5 соответствует увлечению электрона баллистическим фононом. *b* — вид сверху, выделен единственный процесс, указаны места, где происходят отдельные акты этого процесса: 1 — соответствует самой горячей части sp^2 -области; баллистический фонон в области 2 поглощается электроном; 3 — область, в которой движется электрон, поглотивший фонон; 4 — область, в которой происходит распад, электрон излучает фонон; 5 — местонахождение электрона после излучения фонона; 6 — местонахождение фонона после распада.

имеют sp^2 -, а в двух других частях sp^3 -гибридизованные состояния, т.е. представлена структура, состоящая из графитоподобной и двух алмазоподобных областей. Предположим, что реализуется ситуация, когда часть sp^2 -области нагревается до высокой температуры T_h , а алмазоподобные sp^3 -области сохраняют относительно низкую температуру T_c . Алмазоподобные области являются своеобразным „холодильником“, отводят тепло от графитоподобной области. Между областью sp^2 - и областями sp^3 устанавливается разность температур, протекает поток фононов. Этот поток фононов увлекает

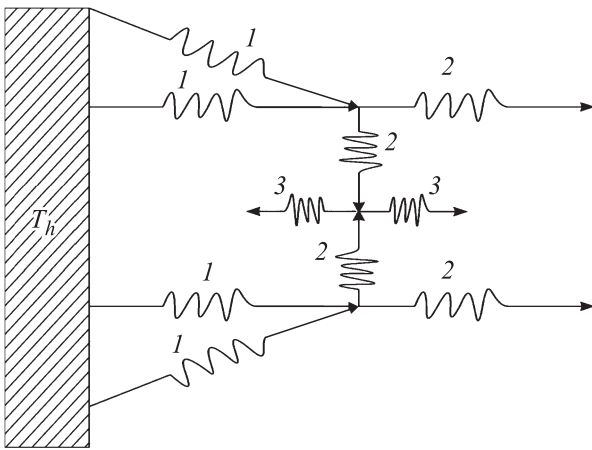


Рис. 2. Схема процесса хаотизации фононов, объясняющая генерацию фононов, движущихся к горячей области. 1 — изначальные фононы из горячей области; 2 — фононы после взаимодействия изначальных фононов; 3 — фононы после взаимодействия вторичных фононов. Показана возможная ситуация, когда один из фононов 3 движется в сторону горячей области.

электронный газ в графитоподобной области и создает термоэлектрическое поле.

Расчет эффективности процесса увлечения и вычисление коэффициента термоэдс, определяемого эффектом увлечения [2], показал, что коэффициент термоэдс графитоподобного нанокластера на порядки превышает известные значения коэффициента термоэдс для графита, равные $\sim (10-20)$ мкВ/К в области температур выше комнатной.

Коэффициент термоэдс S может быть записан как:

$$S = \alpha \frac{k_B}{e},$$

k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона. Величина α — безразмерный коэффициент термоэдс.

Очевидно, что смещения при увлечении баллистическими фононами гораздо больше, чем при увлечении хаотическими. С другой стороны, рис. 2 показывает, что баллистическое увлечение возможно только на расстояниях, сравнимых с длиной пробега фонона d .

Приведем оценку величины безразмерного коэффициента термоэдс α_{bal} , соответствующего процессу баллистического увлечения (см. [2]). Имеем

$$\alpha_{\text{bal}} \approx \left(\frac{k_B T d}{\hbar c} \right)^3.$$

Числовой множитель принят равным единице ($c \approx 1.5 \cdot 10^3$ м/с — скорость звука в sp^2 -области, \hbar — постоянная Планка). Оценки показывают, что коэффициент термоэдс при увлечении электронов баллистическими фононами $\alpha \approx \alpha_{\text{bal}} = 5000$ при температуре $T \approx 3 \cdot 10^2$ К.

4. Заключение

Таким образом, из-за процесса увлечения электронов баллистическими фононами коэффициент термоэдс оказывается в 10^2 раз больше, чем из-за увлечения электронов хаотическими фононами, и в 10^3 раз больше, чем из-за диффузионных процессов [10]. Рассеяние фононов на границах областей sp^2/sp^3 существенно понижает теплопроводность в предлагаемых конструкциях ТЭГ. Совместное действие этих двух эффектов должно приводить к увеличению даже в неидеальных условиях термоэлектрической эффективности приблизительно в 100 раз и позволяет рассчитывать на достижение рекордных значений.

Автор благодарен А.Я. Вулю, совместно с которым выполнялись первые этапы этой работы, а также благодарит А.П. Мейлахса, С.В. Коняхина, В.Г. Голубева, Ф.М. Шахова, С.В. Кидалова, А.Т. Дидейкина, А.Ю. Бабенко, И.С. Мухина, А.С. Гудовских, М.К. Рабчинского за помощь и обсуждение.

Работа выполнена при поддержке РНФ, грант № 16-19-00075.

Список литературы

- [1] А.Я. Вуль, Е.Д. Эйдельман. Патент РФ №2376681. Приоритеты: подача заявки 10.06.2008, публикация патента 20.12.2009.
- [2] E.D. Eidelman, A.Ya. Vul'. J. Phys.: Condens. Matter, **19**, 266210 (2007).
- [3] E.D. Eidelman, A.P. Meilakhs. Nanosystems: Phys. Chem. Math., **7** (6), 919 (2016).
- [4] S.V. Koniakhin, E.D. Eidelman. Europhys. Lett., **103** (3), 37006 (2013).
- [5] А.П. Мейлахс, Е.Д. Эйдельман. Письма ЖЭТФ, **100** (2), 89 (2014).
- [6] А.П. Мейлахс, Е.Д. Эйдельман. Письма ЖЭТФ, **97** (1), 42 (2013).
- [7] А.Е. Aleksenskiy, E.D. Eydelman, A.Ya. Vul'. Nanosci. Nanotechnol. Lett., **3**, 68 (2011).
- [8] А.Т. Дидейкин, В.В. Соколов, Д.А. Саксеев, М.В. Байдакова, А.Я. Вуль. ЖТФ, **80** (9), 146 (2010).
- [9] А.Ю. Бабенко, А.Т. Дидейкин, Е.Д. Эйдельман. ФГТ, **51**, 410 (2009).
- [10] Л.С. Стильбанс. Физика полупроводников (М., Сов. радио, 1967) с. 152.

Редактор Л.В. Шаронова

Thermoelectric generator with record parameters based on carbon nanostructures: development of scientific bases

E.D. Eidelman

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia
St. Petersburg State
Chemical-Pharmaceutical Academy,
197022 St. Petersburg, Russia

Abstract The new idea is to increase the Seebeck coefficient of electron drag by the heat flow effect and to decrease the thermal conductivity coefficient by heat dissipation on the surfaces separating graphite-like and diamond-like regions in a composite created from carbon nanostructures. The proposed structure of the thermoelectric converter contains as a basic element a thin (20–50 nm) layer of graphite-like area that is at a record short distance from the diamond-like one. Estimates show that the thermoelectric power can be 10^3 times greater than for diffusion processes.