

06;07

## Углеродная наноструктура для термоэлектрического генератора

© М.К. Рабчинский<sup>1</sup>, Е.Д. Эйдельман<sup>1,2,¶</sup>, А.Я. Виноградов<sup>1</sup>, С.А. Грудинкин<sup>1</sup>, А.Т. Дидейкин<sup>1</sup><sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,  
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: Eidelman@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 декабря 2018 г.

В окончательной редакции 21 декабря 2018 г.

Принято к публикации 11 января 2019 г.

Показано, что технологически возможно получение пленок из графитоподобного материала, пригодных для создания термоэлектрического генератора. Могут быть обеспечены однородность и довольно малая толщина такой пленки, а также ее размещение на алмазоподобной пленке с нанесенными контактами при приемлемом интерфейсе. Измерения показывают, что эффект увлечения обеспечивает значения термоэдс, примерно в 100 раз больше, чем диффузионный процесс. Размещение графитоподобного материала на алмазоподобной пленке также обеспечивает рост значения термоэдс. В этом проявляется эффект баллистического увлечения электронов фононами. Установлено, что могут быть достигнуты условия, необходимые для создания термоэлектрического генератора на базе углеродных наноструктур.

DOI: 10.21883/PJTF.2019.07.47534.17630

В настоящее время активно ведутся исследования термоэлектрических свойств графитоподобных пленок — пленок углеродных материалов с  $sp^2$ -гибридизацией атомов углерода, а также их возможного применения для создания термоэлектрического генератора (ТЭГ) [1–3]. Изучались и различные аспекты эффекта увлечения электронов фононами — эффекта Гуревича — в углеродных материалах. Однако вклад данного эффекта не превышает типичных значений для вклада диффузии и составляет около  $50 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  [1,2,4,5] в лучших из существующих ТЭГ.

Новая идея состоит в использовании для повышения коэффициента термоэдс  $S$  эффекта увлечения электронов потоком тепла — фононами в тонких пленках.

Уникальным материалом, в котором реализуется указанная идея, является углеродная наноструктура, которая состоит как из области с  $sp^2$ -гибридизацией атомов углерода, графитоподобной области с металлическими свойствами, так и из области с  $sp^3$ -гибридизацией атомов углерода, представляющей собой алмазоподобную область с диэлектрическими свойствами. В такой наноструктуре, как показано ранее [1,2], должен реализоваться эффект увлечения электронов баллистически — не сталкивающимися друг с другом — фононами. В идеальных условиях это позволяет достичь величины  $S \approx 1.50 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$ . Указанная углеродная наноструктура защищена патентом РФ [3].

На этой основе был предложен вариант реализации ТЭГ с рекордными параметрами [6]. Цель настоящей работы показать, что технологически возможно создать такие углеродные наноструктуры, при применении которых предложенный вариант реализации ТЭГ с рекордными параметрами будет экспериментально достижим.

В различных способах получения пленок — слоев графитоподобного ( $sp^2$ ) материала с высоким кристаллическим совершенством — температуры синтеза или последующего отжига обычно составляют  $1000^\circ\text{C}$  и выше. Такие значения температуры превышают типичную температуру CVD-роста (CVD — chemical vapor deposition) алмазных пленок на разных подложках, что может привести к изменениям фазового состава и нарушениям механических свойств  $sp^3$ -слоя из-за термического воздействия в процессе осаждения на него  $sp^2$ -слоя. Для достижения технологической совместности процессов осаждения чередующих слоев с  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизацией атомов углерода были исследованы технологические схемы получения графитоподобных материалов —  $sp^2$ -слоев — при температурах, не превышающих используемые в процессе CVD-роста  $sp^3$ -слоев.

В качестве метода осаждения графитоподобных пленок применен метод магнетронного распыления графитовой мишени в режиме постоянного тока.

Измерения толщины пленок  $sp^2$ -материала (20–140 nm) проведены методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), зондовой профилометрии и сканирующей зондовой микроскопии. Результаты совпадают. Метод СЭМ не позволил надежно определять толщины менее 20 nm.

Было проведено исследование технологических схем нанесения чередующихся слоев  $sp^3$  (основного материала термоэлемента, ОМ) и  $sp^2$  (дополнительного материала термоэлемента, ДМ).

Было проведено последовательное осаждение слоя  $sp^3$  методом микроволнового плазмохимического газофазного осаждения (MWPCVD) при низких концентрациях метана в рабочей смеси (< 1%). Далее осаждался слой  $sp^2$  материала тем же методом MWPCVD при высоких

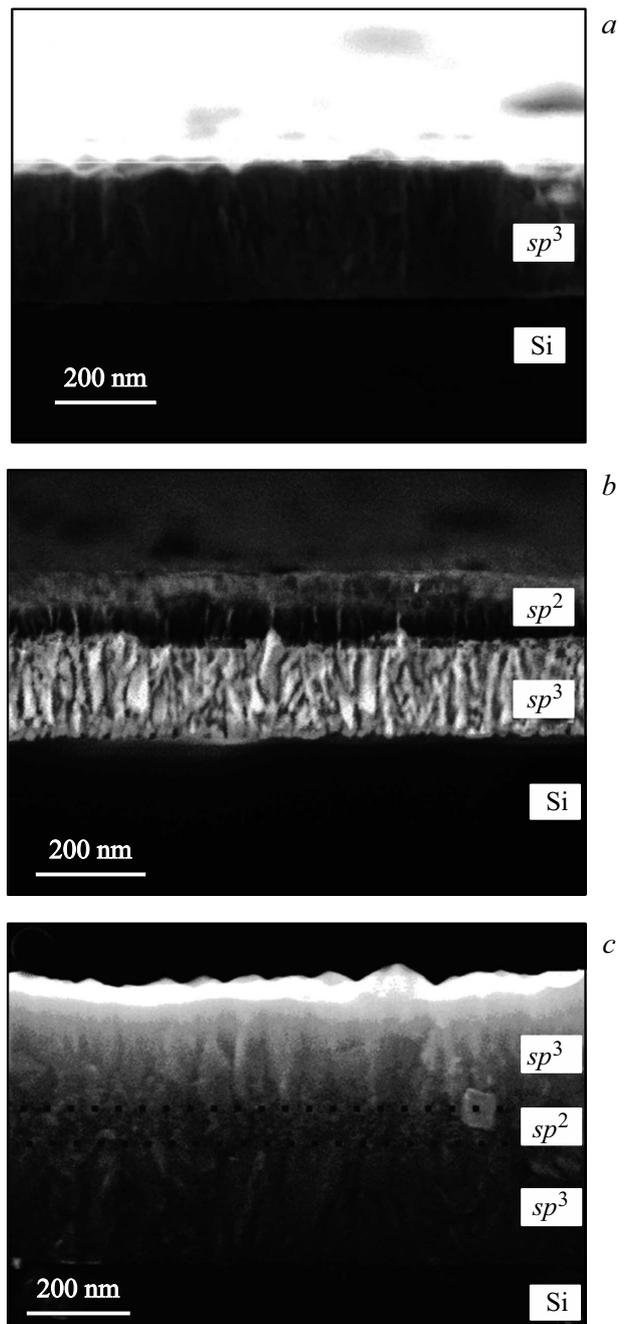
концентрациях метана ( $> 10\%$ ). Затем осаждался слой  $sp^3$  методом MWPCVD при низких концентрациях метана в рабочей смеси ( $< 1\%$ ).

Для проведения структурных исследований трехслойных материалов из чередующихся пленок ОМ и ДМ применялся метод СЭМ, с помощью которого получались изображения поперечного сечения структур на различных этапах их создания. На рис. 1 в качестве примера реализованной схемы выращивания многослойных структур методом MWPCVD приведены изображения поперечного сечения: слоя  $sp^3$  на кремниевой подложке (а), слоя  $sp^2$  на слое  $sp^3$  (b) и трехслойной структуры  $sp^3-sp^2-sp^3$  (c). В многослойных структурах толщины слоев  $sp^3$  составляли 160–310 нм, толщины слоев  $sp^2$  — 40–150 нм.

Таким образом, в данной схеме осуществлен рост  $sp^3$ -слоев на слоях с высоким содержанием  $sp^2$ -углерода. Сообщений в литературе об осуществлении такого процесса авторами не найдено. Проведенные исследования технологических схем получения чередующихся пленок ОМ и ДМ показали возможность практической реализации структур с тремя и более чередующимися слоями при создании термоэлектрического преобразователя.

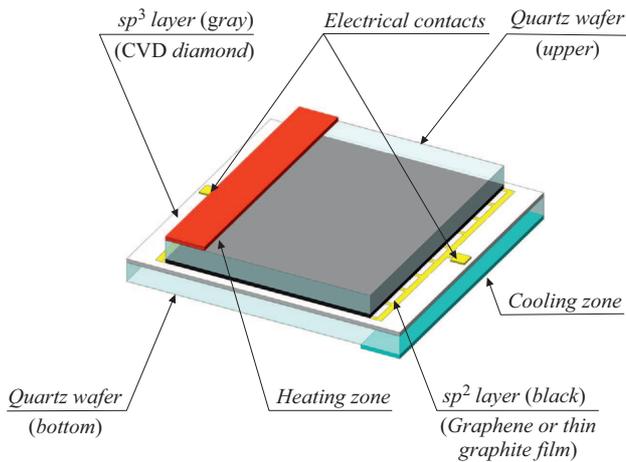
Для измерения термоэлектрических характеристик использовалась простейшая двухслойная система. Для этого проводилось выращивание на кварцевой подложке размером  $16 \times 16$  мм  $sp^3$  (алмазного)-слоя, затем было проведено нанесение системы золотых контактов методом фотолитографии, после этого на золотые контакты был нанесен рабочий слой — графитоподобная пленка с зонами нагрева и охлаждения по краям (рис. 2). Для создания измерительной установки оказалось необходимым провести разварку и корпусирование полученного двухслойного образца. Затем на поверхности корпусированной подложки с  $sp^3/sp^2$ -слоями и стержневыми выводами контактов разваренной подложки закреплялась покрывающая кварцевая пластина. Вся система скреплялась прижимными пластинами.

Нагрев образца на  $250-300^\circ\text{C}$  обеспечивался с одной из сторон пластины с помощью контактного нагревателя (паяльника). Температура нагревателя измеряется термопарой. Охлаждение обеспечивалось прижимаемым медным стержнем, погруженным в воду. Температура охлаждаемой части измеряется пирометром. Типичные результаты измерения термоэдс при толщине  $sp^2$ -слоя  $\sim 100$  нм на поверхности алмаза составили величину, в десятки и сотни раз большую значения  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$ , типичного для макроскопического пироэлектрического графита [7]. Влияние  $sp^3$ -подслоя при такой толщине  $sp^2$  было гораздо слабее и не превышало 150%. Очевидно, что алмазный подслоя обеспечивает увеличение термоэдс элемента. Полученные значения сильно зависят от местоположения контактов, однако эффект наблюдался везде. Трудности реализации достаточно резкого переходного слоя — интерфейса между слоями углерода с  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизацией электронных оболочек (на уровне  $\sim 10$  нм) — очевидны.



**Рис. 1.** Полученные методом СЭМ изображения поперечного сечения слоя  $sp^3$  (а), слоя  $sp^2$  на  $sp^3$  (b), трехслойной структуры  $sp^3-sp^2-sp^3$  (c).

Конструкция ТЭГ на основе слоистых углеродных структур защищена патентом [8], относящимся к термоэлектрическому приборостроению. Свойственное только углеродным наноструктурам уникальное сопряжение этих материалов на чрезвычайно близких расстояниях создает возможность отвода из  $sp^2$ -областей фононов, испущенных электронами после совместного движения, и позволяет ожидать получение коэффициента термоэдс около  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$ .



**Рис. 2.** Двухслойная система, использованная в эксперименте:  $sp^2$ -слой — графитоподобная пленка, получаемая магнетронным напылением;  $sp^3$ -слой — поликристаллический CVD-алмаз.

На рис. 2 представлена структура, состоящая из областей двух типов, в одной из которых атомы углерода имеют  $sp^2$ -гибридизацию, а в другой —  $sp^3$ -гибридизацию, т.е. структура, состоящая из графитоподобной и алмазоподобной областей. Алмазоподобная область является своеобразным „холодильником“, отводит тепло от графитоподобной области. Между  $sp^2$ - и  $sp^3$ -областями устанавливается разность температур, протекает поток фононов. Таким образом, поток фононов увлекает электронный газ в  $sp^2$ -области и создает термоэлектрическое поле.

Расчет эффективности процесса увлечения и коэффициента термоэдс, определяемого эффектом увлечения [1], показал, что коэффициент термоэдс на порядки превышает известные значения коэффициента термоэдс для графита, равные  $\sim 10\text{--}20 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  в области температур выше комнатной.

Коэффициент термоэдс  $S$  может быть записан как  $S = \alpha k_B / e$ , где  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона. Величина  $\alpha$  — безразмерный коэффициент термоэдс. Очевидно, что смещения электрона  $\lambda$  при увлечении баллистическими фононами гораздо больше, чем при увлечении хаотическими. Такие смещения примерно равны или меньше постоянной решетки для графита (0.35 nm). С другой стороны, очевидно (см. [6]), что баллистическое увлечение возможно только на расстояниях, сравнимых с длиной пробега фонона. В настоящее время технологически достижима толщина  $sp^2$ -слоя, бóльшая чем 50 nm. Имеем (см. [1])

$$\alpha_{bal} \cong \left( \frac{2\pi k_B T \lambda}{hc} \right)^3.$$

Числовой множитель принят равным единице ( $c \approx 1.5 \cdot 10^3 \text{ m/s}$  — скорость звука в  $sp^2$ -области,  $h$  — постоянная Планка). Оценки показывают, что коэффициент термоэдс  $\alpha \approx \alpha_{bal} = 600\text{--}700$  при температурах

$T \approx 3 \cdot 10^2 \text{ K}$ . Это означает, что коэффициент термоэдс  $S \approx 50 \text{ mV}\cdot\text{K}^{-1}$ . Примем, что электропроводность  $sp^2$ -пленки совпадает с табличной величиной, приводимой в справочниках для угольных электродов ( $\sigma \approx 2500 \text{ S}$ ), а теплопроводность тонких  $sp^2$ -слоев значительно превышает справочную теплопроводность графита и равна  $\chi \approx 200 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  [7]. Эффективность термоэлектрического генератора  $ZT = TS^2\sigma/\chi$  зависит от теплопроводности материала  $\chi$ , его электропроводности  $\sigma$  и коэффициента термоэдс  $S$ . Тогда термоэлектрическая эффективность рассмотренной системы может достигать  $ZT \approx 20$  при комнатной температуре. В лучших из существующих ТЭГ [1,4] термоэлектрическая эффективность  $ZT \approx 1.5$  при комнатной температуре.

Можно сделать следующий вывод: идею, состоящую в использовании для повышения коэффициента термоэдс  $S$  эффекта увлечения электронов потоком тепла (фононами), возможно реализовать! Размещение графитоподобного материала на алмазоподобной пленке также обеспечивает рост значения термоэдс. В этом, на наш взгляд, проявляется эффект баллистического увлечения электронов фононами.

Можно ожидать, что технологически осуществимо создание таких углеродных наноструктур, при применении которых предложенный вариант реализации ТЭГ с рекордными параметрами будет экспериментально достигим.

Авторы благодарят А.Я. Вуля, В.Г. Голубева, С.В. Коныхина, Ф.М. Шахова, С.В. Кидалова, А.П. Мейлахса за помощь и обсуждение, Н.Д. Ильинскую и ее сотрудников за проведение литографических работ, О.Н. Сараева и его сотрудников за проведение разварки контактов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 16-19-00075).

## Список литературы

- [1] Eidelman E.D., Vul' A.Ya. // J. Phys.: Condens. Matter. 2007. V. 19. N 26. P. 266210. DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/19/26/266210>
- [2] Koniakhin S.V., Eidelman E.D. // Europhys. Lett. 2013. V. 103. N 3. P. 37006. DOI: <http://dx.doi.org/10.1209/0295-5075/103/37006>
- [3] Вуль А.Я., Эйдельман Е.Д. Патент РФ № 2376681. Термоэлектрический элемент. Приоритет от 06.10.2008.
- [4] Kubakaddi S.S., Bhargavi K.S. // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. N 15. P. 155410. DOI: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.155410>
- [5] Koniakhin S.V., Nalitov A.V. // Phys. Rev. B. 2016. V. 94. N 12. P. 125403. DOI: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.125403>
- [6] Эйдельман Е.Д. // ФТП. 2017. Т. 51. В. 7. С. 944–947.
- [7] Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul' A.Y., Ozerin A.N. // Diamond Relat. Mater. 2010. V. 19. N 7-9. P. 976–980. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.diamond.2010.03.004>
- [8] Эйдельман Е.Д., Шахов Ф.М., Вуль А.Я. Патент РФ № 2628676. Термоэлектрический элемент. Приоритет от 25.11.2016.