

Термоэлектрический эффект и термоэлектрический генератор на основе углеродных наноструктур: достижения и перспективы

Е.Д. Эйдельман

В углеродных наноструктурах графитоподобные (металл!) области на уникально малых расстояниях сопрягаются с алмазоподобными (диэлектрик!) областями. На основе представлений об этой уникальности разработана модель термоЭДС, возникающей за счёт увлечения электронов баллистическими фононами, и модель теплопроводности при переходе тепла через границу графитоподобной/алмазоподобной областей. Анализируется эксперимент с термоэлектрическим генератором на плёночных углеродных наноструктурах. Предложены модели термоэлектрического генератора на основе композита из графитоподобной матрицы с включениями алмазных наночастиц и с включением графена. В этих моделях проявляются оба рассмотренных явления и могут быть достигнуты рекордные величины параметра эффективности термоэлектрического преобразования.

Ключевые слова: термоэлектрический генератор, электрон-фононное взаимодействие, углеродные наноструктуры, увлечение электронов баллистическими фононами, графитоподобная область, алмазоподобная область, переход тепла через границу графитоподобной/алмазоподобной областей, композит из графитоподобной матрицы с включениями алмазных наночастиц, графен, параметр эффективности термоэлектрического преобразования

PACS numbers: 07.20.Pc, **44.10. + i**, 65.80.Ck, 72.20.Pa, 73.40.Ns

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.06.038795>

Содержание

1. Введение. Уникальность углеродных наноструктур (561).
2. ТермоЭДС в углеродных наноструктурах. Механизм увлечения электронов баллистическими фононами (564).
 - 2.1. Качественная картина увлечения электронов баллистическими фононами.
 - 2.2. Количественная теория увлечения электронов баллистическими фононами.
3. Термоэлектрический генератор на основе плёночных углеродных наноструктур (568).
4. Теплопроводность в углеродных наноструктурах. Механизм перехода тепла через границу областей с sp^2/sp^3 -гибридизацией атомов углерода (571).
 - 4.1. Качественная картина перехода тепла через границу sp^2/sp^3 -областей.
 - 4.2. Количественная теория перехода тепла через границу sp^2/sp^3 -областей.

5. Термоэлектрический генератор на основе композита из матричной структуры sp^2 с алмазными наночастицами (577).
 6. ТермоЭДС графена (578).
 - 6.1. Увлечение электронов фононами в графене.
 - 6.2. Вычисление коэффициента термоЭДС графена.
 7. Термоэлектрический генератор на основе композита — матрицы sp^2 -области с графеном (581).
 8. Заключение. Путь к термоэлектрическому генератору с рекордными параметрами (582).
- Список литературы (583).

1. Введение. Уникальность углеродных наноструктур

Отличительной особенностью углерода является существование двух основных аллотропных форм (рис. 1). Одна из них — графит (рис. 2а,б), атомы которого имеют sp^2 -гибридизацию электронов (рис. 1а), характеризуется полуметаллическими свойствами, обладает сравнительно низкой теплопроводностью и теплоёмкостью, но содержит свободные носители заряда. Другая аллотропная форма — алмаз (рис. 2в,г), атомы которого имеют sp^3 -гибридизацию (рис. 1б), обладает высокой теплопроводностью и теплоёмкостью, является широкозонным полупроводником, по существу — диэлектриком и не содержит свободных носителей заряда.

В углеродных наноструктурах области с такими контрастными физическими свойствами оказываются на рекордно близком, менее 1 нм, расстоянии друг от друга. Это порождает уникальные характеристики происходя-

Е.Д. Эйдельман

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
ул. Политехническая 26, 194021 Санкт-Петербург,
Российская Федерация;
Санкт-Петербургский государственный
химико-фармацевтический университет,
ул. проф. Попова 14, 197376 Санкт-Петербург,
Российская Федерация;
Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого, ул. Политехническая 29, 195251 Санкт-Петербург,
Российская Федерация
E-mail: Eidelman@mail.ioffe.ru

Статья поступила 19 апреля 2020 г.,
после доработки 26 мая 2020 г.

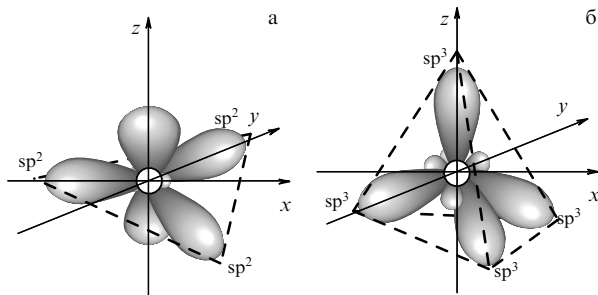


Рис. 1. Углеродные структуры. Два вида гибридизации атома углерода. (а) sp^2 — три орбитали в одной плоскости; (б) sp^3 — четыре орбитали от центра тетраэдра в его вершины.

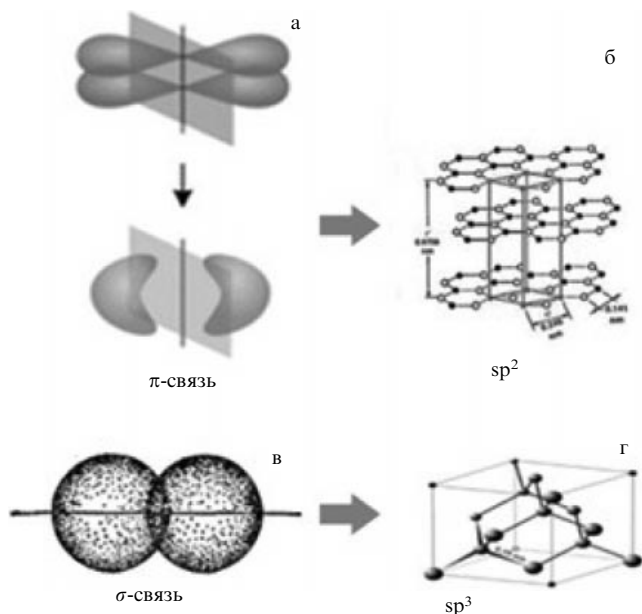


Рис. 2. Углеродные структуры. Ковалентные связи. (а) π -связь. Ей соответствует (б) sp^2 -гибридизация, графитоподобные структуры; (в) σ -связь. Ей соответствует (г) sp^3 -гибридизация, алмазоподобные структуры.

щего в углеродных наноструктурах электрон-фононного взаимодействия. В подобных структурах области с металлическими и диэлектрическими физическими свойствами оказываются на рекордно близком расстоянии. Важность последнего обстоятельства для создания термоэлектрических элементов можно сравнить с важностью и значимостью для создания ядерных реакторов уникального свойства изотопа урана 235 при делении давать более одного нейтрона.

В областях, близких к границам областей с различным аллотропным состоянием атомов углерода, перенос фононов происходит в основном в одном направлении и имеет баллистический характер. Поток фононов в полуметалле — графитоподобной области — порождает особый механизм термоэлектрического эффекта, так называемое "фононное увлечение", или "фононный ветер" [1]. Этот эффект был открыт в 1944 г. моим учителем Л.Э. Гуревичем [2]. По сравнению с обычным диффузным механизмом такой механизм имеет в sp^2 – sp^3 -структурах в 10–100 раз большую эффективность.

После работы Гуревича представления об увлечении стали широко применяться (см., например, монографии [3, 4]). Используются и более общие уравнения [5, 6], в которых часть, характеризующаяся переносом из-за увлечения, сравнивается с диффузионным переносом. В работе [5] проведён анализ уравнения, задающего оба этих эффекта, и проводится сравнение такого уравнения с уравнением Фурье для случая теплопереноса в тонкой плёнке перпендикулярно слою. Показано, что уравнение, задающее как эффект увлечения, так и диффузию, значительно лучше аппроксимирует решения кинетического уравнения, чем уравнение Фурье. Однако для получения качественных результатов, раскрываемых в данном обзоре, использования таких более сложных уравнений не требуется (см. разделы 2, 4).

Ещё одна характеристика, присущая углеродным наноструктурам, возникающая из-за их уникального свойства иметь области с металлическими и диэлектрическими физическими свойствами на рекордно близком расстоянии, — это большое граничное тепловое сопротивление — сопротивление Капицы. Общая проблема теплопередачи через границу является актуальной как в теоретической, так и в экспериментальной физике, поскольку такое явление часто встречается в технических приложениях: граница между sp^2 - и sp^3 -областями соответствует границе металл/диэлектрик. Электроны не могут переходить из области sp^2 (полуметалл) в область sp^3 (диэлектрик), не могут преодолеть границу sp^2/sp^3 , и тепло переносится через такую границу лишь в виде потока фононов. Поэтому перепады температуры приходятся в основном на sp^2/sp^3 -границы [7].

Теплосоппротивление в наноструктурах хорошо изучено [8–20]. Исследовались пары металл/металл и/или диэлектрик/диэлектрик. Работы, посвящённые теплосоппротивлению на границе металл/диэлектрик в углеродных наноструктурах, будут рассмотрены в начале раздела 4. Что касается влияния на теплосоппротивление формы соприкасающихся границ [21–32], то на современном этапе изучения углеродных наноструктур такое влияние не может изменить качественные результаты и поэтому далее не обсуждается.

Все углеродные наноструктуры можно рассматривать как композиты — смесь sp^2 - и sp^3 -областей.

Нанокompозиты как таковые активно используются в различных приложениях: как термические интерфейсы, материалы для тепловой изоляции, материалы для нового поколения солнечных элементов или топливных ячеек и других термоэлектрических устройств [33–46].

В настоящее время исследовано большое число нанокompозитов, среди которых нанокompозиты на основе сферических или квазисферических наночастиц в матричной среде (например, системы Si–Ge, в которых и тот, и другой материалы могут быть как матрицей, так и наполнителем); нанокompозиты многофазного состава (например, новые термоэлектрические наноматериалы: сплавы Bi_2Te_3 , $PbTe$, нанокompозиты SiGe); нанокompозиты на основе матричной среды (полимеры, твёрдые тела и др.) и нанотрубок (одностенных, многостенных, прямых и изогнутых), а также нановолокна различного состава. Изучаются и сложные нанокompозиты, представляющие собой разветвлённую сеть нановключений (связанных в пучки и пеллеты нанотрубок и нановолокон, агрегаты или сети наночастиц различного состава) внутри матричной среды полимеров, неметаллических или

металлических материалов; нанокмпозиты на базе нанопроволок, включая полые [21–41].

Непростая структура многих нанокмпозитов, возможность одновременного сосуществования различных по размерам и по физическим свойствам фаз, в том числе полупроводниковых, металлических и диэлектрических, сложность межфазных границ делают необходимым рассмотрение тепловых свойств нанокмпозитов для понимания протекающих в них процессов переноса тепла.

В данном обзоре внимание сосредоточено почти исключительно на плёночных структурах. Одномерные структуры (см., например, [47]) и структуры со сверхрешётками [48–51] не рассматриваются, поскольку в углеродных наноструктурах такие объекты отсутствуют. С другой стороны, плёночные материалы с высокой термоЭДС, но не из углеродных наноструктур, а из стандартных полупроводников и полуметаллов, изучались весьма интенсивно [52–63]. Подробно обсуждались тепловые (см. обзор [64]) и термоэлектрические свойства [65–75] тонких плёнок различных неуглеродных материалов.

Особой углеродной наноструктурой является графен. Распространение тепла в графене хорошо исследовано (см., например, [76–80]). Что касается термоэлектрических свойств графена, то немногочисленные работы на эту тему представлены в разделе 6.

В данном обзоре не рассматриваются свойства углеродных нанотрубок и фуллеренов. Трудно признать их наноструктурами, скорее их можно считать полимерами.

Одно из важнейших приложений нанотеплофизики — исследование и использование имеющегося в некоторых наноструктурах явления термоэлектричества. Благодаря этому в ближайшее время, несомненно, будет наблюдаться интенсивное развитие новых направлений энергетики и систем охлаждения. Много внимания уже уделено исследованию конструкций термоэлектрических генераторов (TEG) на основе плёнок полупроводников и полуметаллов [81–92]. Общие представления о TEG имеются в многочисленных книгах и обзорах [93–107], поэтому далее они не излагаются. Наибольшее внимание уделяется изучению термоэлектрических явлений в наноструктурных и низкоразмерных системах и материалах. Именно к таким структурам относятся углеродные плёночные наноструктуры, композиты углеродных наноструктур и графен. Все полученные при исследовании TEG на основе традиционных материалов результаты, конечно, используются при разработке TEG на основе углеродных наноструктур. В дальнейшем изложении внимание будет сосредоточено на том новом, что вносит в термоэлектрический эффект углеродная наноструктура.

Цель данного обзора — показать, как указанные выше явления увлечения и теплосопротивления, имеющие место в углеродных наноструктурах, можно использовать для достижения рекордных термоэлектрических параметров и разработки научных основ и конструкций работающих на этих механизмах TEG.

В обзоре обсуждается принципиально новый подход к структуре и материалам TEG, позволяющий, как показывают теоретические оценки, получить рекордно высокую величину термоэлектрического преобразования. Предлагаемые конструкции TEG и составляющие его материалы защищены российскими патентами [108–110]. Излагаемые далее теоретические оценки подтверждают правильность выбранного подхода. Обсуждается экспериментальная проверка предложенных подходов и

решение ключевой проблемы — существенного повышения эффективности TEG.

Впервые внимание на уникальность свойств углеродной наноструктуры было обращено нами в 2004 г. в работе [111]. Выполненные в последние годы исследования позволили перейти к практической реализации новых идей. Этому способствовал выполненный в 2016–2018 гг. под руководством автора проект РНФ.

В настоящее время существуют методики получения моносферных золь алмазных наночастиц с характерным размером около 5 нм [112, 113], имеется опыт получения и исследования слоёв графена одноатомной толщины из терморасширенного графита [114, 115].

Задачей данного обзора является привлечение внимания к проверке принципиально новых научных идей, позволяющих, по нашему мнению, существенно повысить эффективность термоэлектрического генератора.

Как известно (см., например, [116]), эффективность TEG определяется величиной параметра качества $Z = \gamma^2 \sigma / \chi$, где γ — коэффициент термоЭДС (коэффициент Зеебека), а σ и χ — коэффициенты электропроводности и теплопроводности соответственно. Основными проблемами выбора термоэлектрического функционального материала являются, во-первых, повышение γ , а, во-вторых, понижение χ без одновременного повышения σ . К сожалению, обычно тепло- и электропроводности пропорциональны друг другу, проявляется известный закон Видемана–Франца (см., например, [117]). В лучших из существующих на сегодня TEG величина $ZT = 1,5$ при комнатной температуре [118, 119].

В работе [120] показано, что электронная эффективность термоэлектрической генерации может приближаться, с точки зрения термодинамики, к пределу Карно, если электронный перенос между горячим и холодным резервуарами происходит на одном энергетическом уровне при конечном температурном градиенте и конечной внешней разности потенциалов. Это имеет место при отсутствии фононной теплопроводности и тепловых потерь.

Такой результат показывает, что в принципе в термоэлектрических устройствах можно стремиться к пределу Карно, к ситуации, когда значение ZT велико. Можно получить максимальный электрический ток и поток энергии, но в то же время снизить теплопроводность [121–124]. Это означает нарушение закона Видемана–Франца, связывающего электропроводность и теплопроводность.

В настоящем обзоре рассматривается только эффект Зеебека. Перенос результатов на другие термоэлектрические и (шире) тепловые эффекты в углеродных наноструктурах очевиден.

Первая излагаемая далее новая идея состоит в использовании для повышения коэффициента термоЭДС γ эффекта увлечения электронов потоком тепла — не сталкивающимися между собой баллистическими фононами. Вторая новая идея состоит в использовании для уменьшения коэффициента теплопроводности χ рассеяния тепла (фононов) на границе sp^2/sp^3 — границе металл/диэлектрик в композите, когда прямо пропорциональная связь теплопроводности χ с электропроводностью σ отсутствует.

Конструкция лабораторного макета TEG (патент [109]), разработанного для реализации первой идеи, представляет собой чередующиеся слои с sp^2 - и sp^3 -типом

гибридизации электронных оболочек атомов углерода (см. разделы 2, 3). Основной вклад в термоЭДС в такой конструкции даёт не обычный диффузионный механизм, а на порядок более эффективный процесс увлечения электронов потоком тепла — баллистическими фононами. Конструкция лабораторного макета TEG (патент на полезную модель [108]), разработанного для совместной реализации обеих идей, представляет собой композит, в котором в матрицу графитоподобного материала внедрены частицы алмазоподобного материала. В таком композите рассеяние тепла на границах sp^2/sp^3 -областей существенно понижает теплопроводность и действует механизм увлечения электронов баллистическими фононами.

В разделах 4 и 5 представлены некоторые модели для описания теплопереноса в различных ситуациях и проведён анализ работ по теплопроводности композитов, состоящих из матрицы с sp^2 -гибридизованными атомами углерода, в которой размещены алмазные наночастицы детонационного синтеза размером 4–5 нм. Как показано, именно такие композиты наиболее перспективны для создания термоэлектрических генераторов с рекордными параметрами.

Создание подобной структуры ещё несколько лет тому назад представлялось невозможным. Основное препятствие на пути создания TEG на основе углеродных наноструктур состоит в трудности реализации достаточно резкого переходного слоя-интерфейса между искусственно нанесённой плёнкой углерода с sp^2 -гибридизацией электронных оболочек атомов и плёнкой с sp^3 -гибридизацией. Надеждой на возможность решения поставленной задачи является технологическое достижение — метод магнетронного напыления (MWPCVD), обеспечивающий, по-видимому, самое близкое к нужному значению толщины интерфейса [125, 126].

На успешное создание TEG на основе углеродных наноструктур позволяет надеяться и технологический опыт в получении структур с sp^2 - и sp^3 -типом гибридизации методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-технология) [125, 127]. Прогресс в выращивании углеродных наноструктур методом CVD, развитие методов контроля параметров слоёв на атомном уровне, опыт в развитии технологии и изучении алмазных наночастиц и графена позволили приступить к практической реализации указанных новых идей.

В обзоре обсуждаются три типа sp^2-sp^3 -структур.

1. Двухслойная структура sp^2-sp^3 , в которой слой sp^2 толщиной не более 50–20 нм граничит со слоем sp^3 на порядок большей толщины. При этом структура должна быть изготовлена в едином технологическом цикле (см. раздел 3).

2. Двухслойная структура композит– sp^3 , в которой композит представляет собой матрицу sp^2 с наноразмерными алмазными наночастицами с sp^3 -гибридизацией. Слой композита толщиной 50–20 нм и менее, так же как и в структуре (1), граничит со слоем sp^3 с толщиной, на порядок большей, чем толщина слоя композита (см. раздел 5).

3. Двухслойная структура композит– sp^3 , в которой композит представляет собой матрицу sp^2 с введённым в неё графеном. Слой композита толщиной 50–20 нм и менее, так же как и в структурах (1), (2), граничит со слоем sp^3 с толщиной, на порядок большей, чем толщина слоя композита (см. раздел 7).

Обсуждается возможность мультиплицирования указанных структур, которые при наложении электрических контактов и нагреве с одного и/или охлаждении с другого торца могут послужить основой для изготовления TEG с рекордными параметрами. Оценки показывают, что совместное действие этих двух эффектов должно приводить к увеличению в идеальных условиях параметра ZT в 1000 раз. Даже в том случае, если использование для TEG углеродных наноструктур не приведёт к достижению рекордных, на порядок лучших, чем у существующих термоэлементов, параметров, улучшение на десятки процентов уже будет весьма важным и позволит развить новое направление исследований в области термоэлементов на основе наноструктур.

2. ТермоЭДС в углеродных наноструктурах. Механизм увлечения электронов баллистическими фононами

2.1. Качественная картина увлечения электронов баллистическими фононами

В основе интересующих нас явлений лежит взаимодействие электронов с колебаниями кристаллической решётки в наноструктуре. Рассмотрим качественную картину такого взаимодействия (рис. 3, 4).

Пусть имеется область с sp^2 -гибридизацией атомов углерода, которая находится при более высокой температуре T_h , чем окружающее её вещество. Это означает, что в области с высокой температурой происходят более сильные колебания кристаллической решётки (фононы), чем в области, которая находится при более низкой

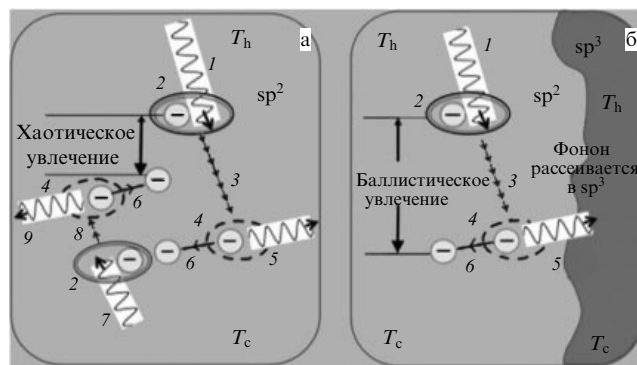


Рис. 3. Увлечение электронов фононами (фононным ветром). Горячие области T_h , холодные области T_c . Волнистыми линиями (1, 5, 7, 9) изображено движение фононов; жирными линиями (2) выделены области, в которых происходит поглощение фонона электроном; линии из коротких стрелок (3, 8) — совместное движение, увлечение электронов фононами; штриховыми линиями выделены области (4), в которых происходит распад — отделение фонона от электрона; линиями из длинных стрелок (6) изображено движение электронов после окончания процесса увлечения. (а) Увлечение хаотическими фононами в области только с sp^2 -гибридизацией. Увлечение (3) электронов фононами (1), движущимися от "горячего" к "холодному", частично компенсируется увлечением (8) фононами, движущимися от "холодного" к "горячему" (7). И фонон (9), и электрон остаются в sp^2 -области. Результат: хаотическое увлечение. (б) Увлечение баллистическими фононами. После процесса увлечения (3) электронов фононами (1), движущимися от "горячего" к "холодному", и распада (4) электрон остаётся в sp^2 -области, а фонон (5) поглощается "холодильником" — sp^3 -областью. Результат: баллистическое увлечение.

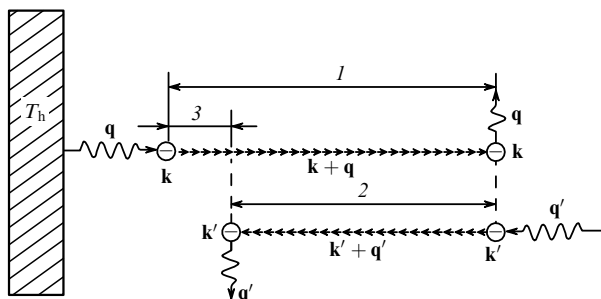


Рис. 5. Схема процесса увлечения, изображённого на рис. 3. Волнистыми линиями показано движение фононов; линии из коротких стрелок — совместное движение, увлечение электронов фононами. Расстояние l соответствует увлечению электронов баллистическими фононами, движущимися против градиента температуры. Расстояние 2 соответствует перемещению электронов фононами, движущимися вдоль градиента температуры. Расстояние 3 — разность перемещений l и 2 — результат увлечения электронов фононами, движущимися хаотически. Смещением электронов после увлечения и распада пренебрегается. Остальные пояснения в тексте.

той ω_{ph} . Нас будет интересовать вероятность столкновения такого фонона с электроном, имеющим волновой вектор $\mathbf{k}$ и энергию, близкую к энергии Ферми ε_F , который, с некоторой вероятностью, поглотит этот фонон. Ведь фонон движется в электронном газе области с sp^2 -гибридизацией атомов углерода. Предположим, что первое же столкновение фонона — это столкновение с электроном. В образце малых размеров такой сценарий чаще всего и реализуется.

При поглощении фонон передаёт электрону не только энергию, но и импульс. Увлечение электрона фононом и состоит в том, что электрон получает дополнительное перемещение в направлении импульса поглощённого им фонона. На рисунке 5 эти перемещения обозначены как отрезки l и 2 . Увлечение электрона фононом — процесс упругий. Например, в конце перемещения l происходит распад и отделяется фонон с тем же по величине волновым вектором $\mathbf{q}$, но движущийся в произвольном направлении. Конечно, при распаде перемещается и электрон, но это перемещение невелико.

Уникальность углеродной наноструктуры проявляется в том, что путь l лежит в области с sp^2 -гибридизацией атомов углерода — графитоподобной области, но возникающий в конце этого отрезка фонон может попасть в область с sp^3 -гибридизацией, т.е. в алмазоподобную область. Из-за высокой теплоёмкости алмазоподобной области фононы в ней остаются. Таким образом, в этом случае фонон выбывает из области sp^2 , в которой происходит увлечение, а электроны остаются в ней и после увлечения. В диэлектрическую алмазоподобную область электроны не проходят. Такова качественная картина рассмотренного в разделе 2.1 и представленного на рис. 3б увлечения электронов баллистическими фононами.

В областях с sp^2 -гибридизацией размером в десятков нанометров есть немалая (см. далее раздел 2.2.2) вероятность того, что первое же столкновение фонона, исходящего из области с температурой T_h , с электроном, во-первых, произойдёт, а во-вторых, что этот электрон поглотит фонон и переместится по направлению движения фонона, т.е. будет увлечён (см. рис. 5). Волновой вектор и

энергия электрона в конечном состоянии выражаются как $\mathbf{k} + \mathbf{q}$, $\varepsilon_k + \hbar\omega_q$ соответственно, а число фононов станет $N_q - 1$. Этот процесс естественно интерпретировать как поглощение электроном фонона. Есть и упругий процесс распада — испускания электроном фонона. Волновые векторы $\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$, а также энергии ε_k и $\hbar\omega_q$ вернутся к прежним значениям, но число фононов в конечном состоянии увеличивается и становится $N_q + 1$. Это испускание фонона, электрон при этом снова становится равновесным.

Когда фононы движутся в основном хаотически (рис. 3а), картина будет иная. При хаотическом движении фононов происходит смещение электронов не только против, но и по направлению градиента температуры. Такой процесс схематически изображён на рис. 5 как 2 ; волновые векторы фонона и электрона, участвующих в таком процессе, помечены штрихом. Ясно, что в этом случае результирующее перемещение электрона против градиента температуры (3) гораздо меньше, чем перемещение при баллистическом увлечении (l).

Рассмотренные процессы имеют более высокий порядок, чем отдельные фонон-фононное или электрон-электронное взаимодействия. Процесс увлечения соответствует учёту ангармонических слагаемых в энергии колебаний.

Фонон-фононные столкновения можно не учитывать из-за малости области, но упругие электрон-фононные столкновения учитывать необходимо. Как следует из качественной картины увлечения электронов баллистическими фононами (см. раздел 2.1 и рис. 3), в результате переноса электронов фононами происходит изменение концентрации электронов. Именно из-за этого имеет место термоэлектрический эффект.

Из соображений размерности ясно, что коэффициент термоЭДС может быть записан в виде $\gamma = \alpha k_B / e$, где k_B — постоянная Больцмана, e — заряд электрона, а безразмерный коэффициент термоЭДС α отражает всё многообразие механизмов, приводящих к термоэлектрическому эффекту. Зачастую α называют так же, как и γ , "коэффициент термоЭДС", добавляя иногда "безразмерный".

В металлах, а графит — это полуметалл, концентрация электронов, а практически, и их энергия не зависят от температуры, поэтому термоЭДС металлов, порождённая диффузией, мала по сравнению с термоЭДС полупроводников (см., например, [130, гл. 11]).

Однако это не совсем так. Эксперимент показывает, что в полуметаллах реально коэффициент термоЭДС не мал. Величина α имеет порядок не 0,01, как следует из теории, а 0,1 или даже порядка единицы. Впервые А.Ф. Иоффе ещё в 1929 г. указал на перспективность использования полуметаллов для создания термогенераторов. ТермоЭДС металлов составляет в лучшем случае десятков мкВ K^{-1} . Для примесных полупроводников и металлов коэффициент термоЭДС порядка сотен мкВ K^{-1} . Ещё до Великой Отечественной войны в Физико-техническом институте (г. Ленинград, в настоящее время Санкт-Петербург) А.Ф. Иоффе и его сотрудникам удалось получить термоэлементы с эффективностью ZT порядка 0,03 [130].

Таким образом, порождённый двумя рассмотренными механизмами — диффузией и увлечением электронов фононами, движущимися хаотически, — коэффициент термоЭДС металлов может быть записан как

(см. [131, § 68])

$$\gamma = \frac{k_B}{e} \left(A \frac{k_B T}{\varepsilon_F} + B \frac{\theta}{T} \right). \quad (1)$$

Коэффициенты A и B — величины порядка единицы. Первое слагаемое в (1) определяется диффузией, а второе — увлечением фононами, движущимися хаотически.

В полуметаллах второе слагаемое гораздо больше первого. Для сравнения слагаемых в (1) заметим, что температура Дебая θ и энергия Ферми ε_F в одном и том же кристалле связаны между собой. Параметры электронного спектра в металле выражаются через постоянную решётки a и эффективную массу электрона m . Так, импульс Ферми $p_F \sim \hbar/d$ ($a \sim d$, d — размер sp^2 -области), скорость Ферми $v_F = p_F/m \sim \hbar/(ma)$, энергия $\varepsilon_F \sim v_F p_F \sim \hbar^2/(ma^2)$. Параметры фононного спектра, кроме того, могут содержать и массу атома M . Плотность вещества ρ пропорциональна массе M , ведь $\rho \sim M/d^3$, а скорость звука (скорость фононов) может быть записана как $c_s \sim (p/\rho)^{1/2}$, где p — давление. Отсюда следует, что скорость фононов пропорциональна $M^{-1/2}$. Из соображений размерности следует, что c_s пропорциональна $(m/M)^{1/2}$, поэтому $c_s \sim v_F(m/M)^{1/2}$. Получаем, что температура Дебая связана с энергией Ферми следующим образом:

$$k_B \theta \sim \hbar \omega \sim \frac{\hbar c_s}{d} \sim p_F c_s \sim p_F v_F \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2} \sim \varepsilon_F \left(\frac{m}{M} \right)^{1/2}.$$

Подставляя полученную оценку ε_F в выражение для термоЭДС, получаем, что во всём диапазоне температур второе слагаемое в (1) преобладает. Ведь и $B \gg A(m/M)^{1/2}$, и $\theta/T \gg T/\theta$. Напомним, что для графита температуры Дебая вдоль графеновых плоскостей и в перпендикулярном направлении соответственно равны 760 и 2280 К.

Таким образом, в полуметаллах, в частности в графите, термоЭДС определяется именно увлечением электронов фононами, а не диффузией.

Можно сделать вывод, что величина термоЭДС, порождённой диффузией, вычисленная для металла, $\gamma \approx (k_B/e)(k_B T/\varepsilon_F)$ аномально мала из-за множителя $\alpha \approx k_B T/\varepsilon_F$. Из всего сказанного видно, что в области с sp^2 -гибридизованными атомами углерода необходимо учитывать упругие фонон-электронные взаимодействия, приводящие к прямо пропорциональной зависимости коэффициента термоЭДС γ от температуры: первое слагаемое в формуле (1) для γ мало и члены второго порядка, порождённые ангармоническими колебаниями, могут его превзойти. Именно таков вклад процессов увлечения электронов баллистическими фононами. Перейдём к анализу этого процесса. Качественного рассмотрения здесь недостаточно, поскольку неясно, велика ли вероятность такого процесса.

2.2.2. Оценки характеристик углеродных наноструктур.

Определим сначала условия распространения фононов в графитоподобной области. Оценим длину пробега фононов в углеродной наноструктуре l [131, 132]. Для грубой оценки можно исходить из классического соотношения для колебаний атома углерода массы $M \approx 12$ а.е.м., с характерным отклонением ξ , а именно из соотношения энергий $M\omega^2 \xi^2 \approx k_B T$. Характерное значение частоты $\omega \approx c_s/a$, где $c_s \approx (2-5) \times 10^3$ м с⁻¹ — скорость звука в

sp^2 – sp^3 -гибридизованном углероде. В оценках под величиной c_s понимается скорость длинноволновых акустических фононов, которые и дают основной вклад в эффект увлечения [2]. Тогда длина пробега составит [131, 132]

$$l = \frac{Mc_s^2 a}{k_B T} \approx 5 \text{ нм}.$$

Эта величина определяет порядок размера $d \approx 2-4$ нм области с sp^2 -гибридизацией, в которой фононы распространяются без столкновений между собой, т.е. баллистически [132]. В областях такого и меньшего размера фононы распространяются без хаотизации ($l > d$). Баллистический режим распространения позволяет рассчитывать интенсивность потока фононов r как потока излучения волн длиной λ от абсолютно чёрного для фононов тела. Имеем

$$r = \frac{4\pi^2 \hbar c_s^2}{\lambda^5} \left[\exp \left(\frac{2\pi \hbar c_s}{\lambda k_B T} \right) - 1 \right]^{-1}. \quad (2)$$

Определим теперь условия, в которых находятся электроны. В sp^2 -области электроны представляют собой вырожденный газ. Температура вырождения

$$\frac{\hbar^2}{k_B m a^2} \approx 10^5 \text{ К} > T$$

гораздо больше, чем температуры, при которых работают TEG. Оказалось [1], что если размеры областей в углеродных наноструктурах более 3 нм, то можно не учитывать квантово-размерные эффекты (см. [133, §§ 22, 23]). Далее рассматриваются только такие образцы, в которых условие отсутствия квантово-размерных эффектов в sp^2 -области выполнено как для фононов, так и для электронов.

Заканчивая замечания по постановке задачи, отметим, что электрон-фононное взаимодействие при температурах более 10 К происходит [134, 135] именно путём поглощения продольных акустических фононов.

2.2.3. Вероятность поглощения электроном баллистического фонона.

Приведём теперь оценку вероятности взаимодействия электрона из вырожденного электронного газа с фононами (см. рис. 3, точки 2). Когда фононы движутся хаотически и температура Дебая $\theta < T$, из величины смещения электрона, поглотившего фонон и движущегося от "горячего к холодному", вычитается величина смещения фактически этого же электрона (см. рис. 5) фононом, движущимся от "холодного к горячему". В результате коэффициент термоЭДС оказывается пропорциональным θ/T .

Для баллистических фононов ситуация совсем иная. Все поглощённые фононы имеют одно направление — против градиента температуры, а испущенные электронами фононы изотропны, и можно считать, что испускание фононов в среднем не влияет на увлечение электронов потоком баллистических фононов.

Таким образом, расчёт характеристик увлечения в этом случае существенно упрощается. Достаточно найти вероятность поглощения фононов на электроны, а вероятность, что электрон сместится по направлению импульса поглощённого фонона, равна 100 %.

Вероятность рассеяния в единицу времени вычисляется по известной формуле квантовой механики. В виде, наиболее подготовленном к поставленной задаче,

эту формулу можно найти в [135, гл. VIII, § 3]. Детали вычислений можно найти в [1]. В результате получим частоту поглощения баллистических фононов электронами. Запишем

$$W = \frac{4\pi a^3}{d^3} \left(\frac{\hbar^2}{2ma^2} \right)^2 \frac{1}{Mc_s^2} \frac{2\pi c_s}{\hbar} \left(\frac{k_B T}{2\pi \hbar c_s} \right)^3 \Gamma(3) \zeta(3) \frac{d}{c_s} d^2. \quad (3)$$

Здесь $\Gamma(3) = 2$ — гамма-функция, $\zeta(3) \approx 1,2$ — дзета-функция Римана. Вычисление показывает, что $W > 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Имеется прямой эксперимент [136], который, на наш взгляд, подтверждает этот результат.

Вероятность взаимодействия электрона с фононом — вероятность поглощения электроном фонона за время d/c_s движения фонона через область размером d , оказывается более 40 %. Эффект есть!

2.2.4. Параметры процесса баллистического увлечения в наноразмерных углеродных плёнках. Прежде всего, необходимо отметить, что физический смысл имеет частота взаимодействия (поглощения) W (см. (3)) и связанное с ней время движения фононов как баллистических, $\tau_b = W^{-1}$. Величина вероятности определяет размер x , на котором фононы движутся баллистически до того, как произойдёт рассеяние на электронах и друг на друге. Величина x определяется условием

$$W \frac{x}{c_s} < 1.$$

Если $x > d$, то во всей sp^2 -области время движения, определяющее увлечение и соответственно коэффициент термоЭДС, будет $\tau = \tau_b$. Если $x < d$, то sp^2 -область должна быть разделена на две части. В одной из них, имеющей размер x , фононы можно считать баллистическими; в другой части, имеющей размер $d - x$, фононы движутся хаотически. В области баллистического распространения фононов через вырожденный электронный газ имеет место только процесс перемещения электронов в направлении, противоположном градиенту температуры.

Сформулируем качественные результаты. Первое: время движения фононов как баллистических $\tau_b = W^{-1}$ обратно пропорционально третьей степени температуры нагретой части графитоподобной области. Второе: вероятность поглощения электроном баллистического фонона и, следовательно, вероятность увлечения пропорциональна размеру области распространения фононов баллистически, пропорциональна величине x .

Очевидно, что рассматриваемый новый процесс поглощения электронами баллистических фононов привёл к новой зависимости коэффициента термоЭДС от температуры. Коэффициент термоЭДС, соответствующий процессу увлечения баллистическими фононами γ_b , можно оценить, заменяя в соответствующей формуле для увлечения фононами, движущимися хаотически (см. (1)),

$$\gamma = \frac{k_B}{e} B \frac{\theta}{T},$$

температуру Дебая θ на некую новую "эффективную" температуру $\hbar W/k_B$ баллистических фононов. Получаем

$$\gamma_b = \frac{k_B}{e} B_b \frac{\hbar W}{k_B T}. \quad (4)$$

Очевидно, что вклад в коэффициент термоЭДС, связанный с увлечением баллистическими фононами, на порядок больше соответствующего значения для хаотических фононов в том же материале и достигает величины $10^3 - 10^4 \text{ мкВ К}^{-1}$.

Как уже указывалось, смещения электрона l при увлечении баллистическими фононами гораздо больше, чем при увлечении хаотическими. Такие смещения примерно равны или меньше постоянной решётки графита $a = 0,35 \text{ нм}$. С другой стороны, увлечение возможно только на расстояниях, сравнимых с длиной пробега фонона. В настоящее время технологически достижима (см. раздел 3) лишь толщина sp^2 -слоя, большая чем $l = 50 \text{ нм}$. После упрощения формулы (4) и перехода от размерного коэффициента термоЭДС $\gamma = \alpha k_B/e$ к безразмерному коэффициенту термоЭДС α (см. также [1]) имеем:

$$\alpha_b \approx \left(\frac{2\pi k_B T l}{\hbar c_s} \right)^2. \quad (5)$$

Числовой множитель принят равным единице ($c_s \approx 1,5 \times 10^3 \text{ м с}^{-1}$ — скорость звука в sp^2 -области). Оценки показывают, что коэффициент термоЭДС ($\alpha \approx \alpha_b$) равен как минимум 600–700 при температурах $T \approx 3 \times 10^2 \text{ К}$. Это означает, что коэффициент термоЭДС $\gamma \approx 50 \text{ мВ К}^{-1}$. Примем, что электропроводность sp^2 -плёнки совпадает с табличной величиной, приводимой в справочниках для угольных электродов, а именно $\sigma \approx 2500 \text{ См м}^{-1}$, а теплопроводность тонких sp^2 -слоёв значительно превышает справочную теплопроводность графита и равна $\chi \approx 2000 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ [137]. Тогда эффективность термоэлектрического генератора $ZT = T\gamma^2\sigma/\chi$ может достигать величины $ZT \approx 20$ при комнатной температуре. Напомним, что в лучших из существующих TEG [1, 138] эффективность $ZT \approx 1,5$ при комнатной температуре.

Очевидно, что эффективную температуру $\hbar W/k_B$ нельзя подставлять в "диффузионное" слагаемое коэффициента термоЭДС (1). Диффузионное слагаемое связано своим происхождением электрон-электронному, а не электрон-фононному взаимодействию. При увлечении электронов фононами, движущимися хаотически, коэффициент термоЭДС, как это было получено Гуревичем [2], обратно пропорционален температуре. Подчеркнём, что коэффициент термоЭДС при увлечении электронов баллистическими фононами пропорционален квадрату температуры.

3. Термоэлектрический генератор на основе плёночных углеродных наноструктур

В работе [126] экспериментально показано, что технологически возможно получение плёнок графитоподобного материала, пригодных для создания термоэлектрического генератора (рис. 6). Может быть обеспечена однородность и достаточно малая толщина такой плёнки, а также её размещение на алмазоподобной плёнке с нанесёнными контактами (рис. 7) при приемлемом интерфейсе (рис. 8).

На рисунках 6–8 представлена структура, состоящая из плёнок двух типов: с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией атомов углерода, т.е. структура, состоящая из графитоподобной и алмазоподобной областей. Алмазоподобная плёнка

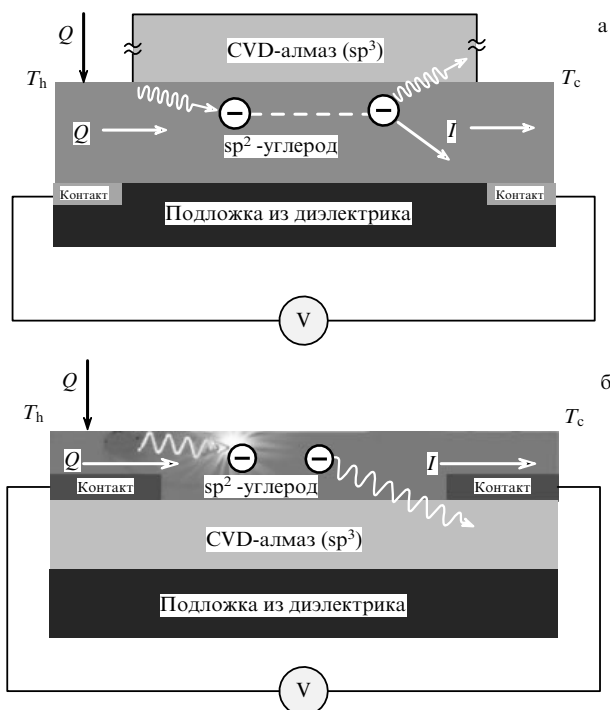


Рис. 6. Модель — прототип TEG с плёночной структурой, созданной методом CVD. Процесс увлечения изображён так же, как на рис. 3б. Теплота Q нагретой области с температурой T_h преобразуется в поток электронов I , протекающий внутри sp^2 -области от контакта в горячей области к контакту в холодной с температурой T_c . (а) На подложке слой sp^2 , слой sp^3 сверху. (б) На подложке слой sp^3 , слой sp^2 сверху. Каждая схема расположения имеет свои технологические достоинства и недостатки [108, 109].

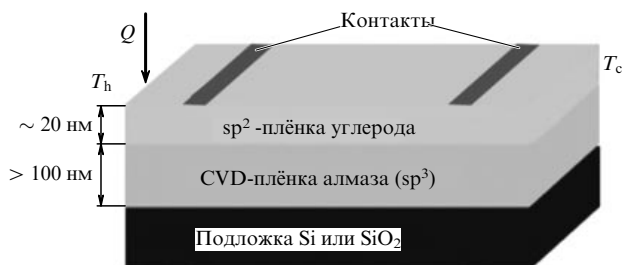


Рис. 7. Оптимальный TEG с плёночной структурой sp^2/sp^3 .

является своеобразным "холодильником", отводит тепло от графитоподобной плёнки. Алмазоподобная плёнка может располагаться как под (рис. 6б, 7), так и над (рис. 6а) графитоподобной плёнкой. При выращивании плёнок между ними возникает промежуточный слой — интерфейс (см. рис. 8). Теоретически толщина интерфейса должна быть менее 1 нм. Именно в этом заключается уникальность углеродных наноструктур (см. раздел 1). В эксперименте при применении различных методов [125, 126] нанесения плёнок друг на друга не удалось получить толщину интерфейса менее 10 нм. Как отмечается и в [125], и в [126], измерения толщины интерфейса крайне затруднительны и поэтому ненадёжны.

Между sp^2 - и sp^3 -плёнками устанавливается разность температур, протекает поток фононов. Поток фононов увлекает электронный газ в sp^2 -плёнке и создаёт термоэлектрическое поле.

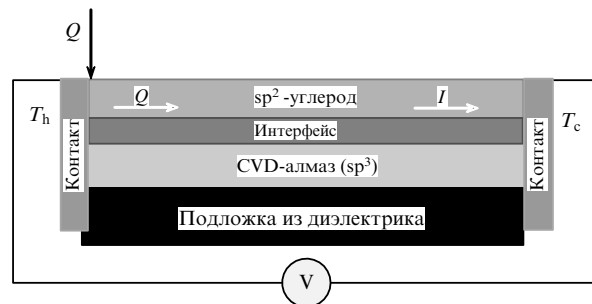


Рис. 8. Прототип TEG, на котором проводились измерения коэффициента термоЭДС в плёночной структуре. На подложке слой sp^3 , слой sp^2 сверху. Важна, но трудно определима толщина переходного слоя — интерфейса.

Расчёт эффективности процесса увлечения и вычисление коэффициента термоЭДС, определяемого эффектом увлечения (см. раздел 2), показал, что коэффициент термоЭДС на порядки превышает известные значения для графита, равные $\approx 10-20$ мкВ K^{-1} в диапазоне температур ненамного выше комнатной.

Измерения показывают, что эффект увлечения обеспечивает значения термоЭДС, примерно в 100 раз большие, чем диффузионный процесс. Именно размещение графитоподобного (sp^2) материала на алмазоподобной (sp^3) плёнке даёт возможность повысить термоЭДС. В этом проявляется эффект баллистического увлечения электронов фононами. Таким образом могут быть достигнуты условия, необходимые для создания TEG на базе углеродных наноструктур.

В настоящее время активно ведутся исследования применений плёнок углеродных материалов с sp^2 -гибридизацией атомов углерода для создания TEG [1, 126]. Используемые конструкции защищены патентом [110]. Экспериментально исследуются различные аспекты эффекта увлечения электронов фононами, как эффекта Гуревича, так и эффекта увлечения баллистическими фононами в плёночных углеродных материалах. В макроскопических образцах вклад от данного эффекта не превышает типичных значений для вклада диффузии и составляет около 50 мкВ K^{-1} в лучших из существующих TEG. Подробные исследования недавно проводились вновь в связи с надеждами создать TEG на основе графена [138, 139] (см. раздел 7).

В теории (см. раздел 2) эффект увлечения электронов баллистическими фононами позволяет достичь величины $\gamma \approx 1,50$ мВ K^{-1} [110]. На основе этих расчётов был предложен вариант реализации TEG с рекордными параметрами [140]. В настоящее время доказано [126], что технологически возможно создать такие плёночные углеродные наноструктуры, с помощью которых предложенный вариант реализации TEG с рекордными параметрами будет достижим экспериментально.

В различных способах получения плёнок — слоевым графитоподобного sp^2 -материала с высоким кристаллическим совершенством — температуры синтеза или последующего отжига обычно составляют 1000 °C и выше. Такие значения температуры превышают типичную температуру выращивания алмазных плёнок на разных подложках методом CVD, что может привести к изменениям фазового состава и нарушениям механических свойств sp^3 -слоя из-за термического воздействия в про-

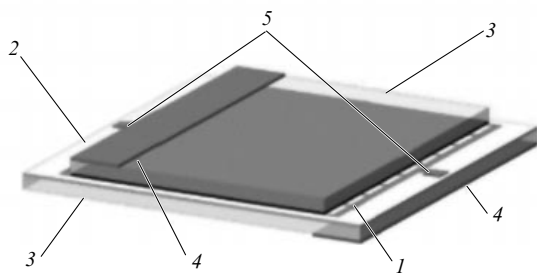


Рис. 9. Схема TEG, на котором проводились измерения коэффициента термоЭДС в плёночной структуре. Двухслойная система, использованная в эксперименте: 1 — тонкая графитоподобная sp^2 -плёнка, полученная магнетронным напылением; 2 — sp^3 -поликристаллический CVD-алмаз; 3 — кварцевая подложка и прижимные пластины снизу и сверху; 4 — сверху слева на sp^2 -слое зона нагревания, справа снизу под sp^2 -слоем зона охлаждения; 5 — между sp^2 - и sp^3 -слоями находятся электрические контакты. Другие подробности в тексте.

цессе осаждения на него sp^2 -слоя. Для достижения технологической совместимости процессов осаждения чередующихся слоёв с sp^3 - и sp^2 -гибридизацией атомов углерода были исследованы технологические схемы получения графитоподобных sp^2 -плёнок при температурах, не превышающих используемые в методе CVD для выращивания sp^3 -слоёв.

В качестве метода осаждения графитоподобных плёнок применялся метод магнетронного распыления (MWPCVD) графитовой мишени в режиме постоянного тока.

Измерения толщины плёнок sp^2 -материала в диапазоне 20–140 нм проведены методами сканирующей электронной микроскопии (SEM), зондовой профилометрии и сканирующей зондовой микроскопии (SPM). Результаты совпадают. Метод SEM не позволил надёжно определять толщины менее 20 нм.

В эксперименте впервые [126] выращены sp^3 -слои на слоях с высоким содержанием sp^2 -углерода. Других сообщений в литературе об осуществлении такого процесса не найдено. Проведённые исследования технологических схем получения чередующихся графитоподобных и алмазоподобных плёнок показали возможность практической реализации структур с тремя и более чередующимися слоями при создании термоэлектрического преобразователя.

Приведём описание эксперимента [126]. Использованная в эксперименте конструкция TEG изображена на рис. 9. Для измерения термоэлектрических характеристик использовалась простейшая двухслойная система. Сначала на кварцевой подложке площадью 16×16 мм выращивался sp^3 -алмазоподобный слой, затем наносилась система золотых контактов методом фотолитографии, после чего на золотые контакты наносился рабочий слой — графитоподобная плёнка с зонами нагрева и охлаждения по краям. 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 их кварцевая пластина. Вся система скреплялась прижимными пластинами.

Нагрев образца до 250–300 °C обеспечивался с одной из сторон пластины с помощью контактного нагрева-

теля. Температура нагревателя измерялась термопарой. Охлаждение обеспечивалось прижимаемым медным стержнем, погружённым в воду. Температура охлаждаемой части измерялась пирометром. Типичные результаты измерения термоЭДС при толщине sp^2 -плёнки ~ 100 нм, нанесённой на поверхность алмазоподобной плёнки, составили величину, в десятки и сотни раз большую, чем 3×10^{-5} мВ К⁻¹ — типичное значение для макроскопического пиролитического графита. Очевидно, что алмазоподобный подслои обеспечивает увеличение термоЭДС элемента. Полученные значения сильно зависят от расположения контактов, однако эффект наблюдался везде. Основные трудности подготовки эксперимента заключались в необходимости реализации достаточно резкого переходного слоя (интерфейса) на уровне около 10 нм между углеродными плёнками с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией электронных оболочек.

Отдельно были экспериментально исследованы [125] технологические схемы нанесения чередующихся слоёв sp^3 — основного материала термоэлемента (ОМ) и sp^2 — дополнительного материала термоэлемента (ДМ). Для этого проводилось последовательное осаждение слоя sp^3 методом 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 снова осаждался sp^3 -слой методом MWPCVD при низких концентрациях метана в рабочей смеси (< 1 %).

Для проведения структурных исследований трёхслойных материалов из чередующихся плёнок ОМ и ДМ применялся метод SEM, с помощью которого получались изображения поперечного сечения структур на различных этапах их создания. В многослойных структурах толщины плёнок sp^3 составляли 160–310 нм, толщины плёнок sp^2 40–150 нм. При таких толщинах плёнок sp^2 предсказания теории вряд ли реализуются в полной мере, однако полученные экспериментальные результаты бесспорно свидетельствуют о вкладе механизма термоЭДС, основанного на увлечении электронов баллистическими фононами.

TEG на основе многослойных углеродных наноструктур из чередующихся sp^2 - и sp^3 -плёнок защищён патентом [109]. Задачей являлась разработка такого термоэлектрического элемента, который имел бы более простую конструкцию и при этом сохранял высокий коэффициент термоЭДС.

Поставленная задача решается таким образом, что термоэлектрический элемент включает ОМ в виде углеродного материала с sp^3 -гибридизацией атомных связей и ДМ в виде углеродного материала с sp^2 -гибридизацией. Новым является выполнение ОМ в виде по меньшей мере двух плёнок, между которыми расположена плёнка ДМ, при этом толщина (d) плёнки ДМ и толщина (b) плёнки ОМ должны удовлетворять соотношениям: $2 \leq d \leq 50$ нм, $1 \leq b/d \leq 100$, а электрические контакты должны быть нанесены на противолежащие периферийные области ДМ.

На рисунке 10 показано вертикальное сечение TEG, состоящего из многих отдельных элементов, подобных рассмотренному на рис. 6–8. Как указано в [109], многослойный TEG изготовлялся также методом CVD.

Для создания батарей TEG сначала формируется один элемент. Затем на слой основного материала, по-

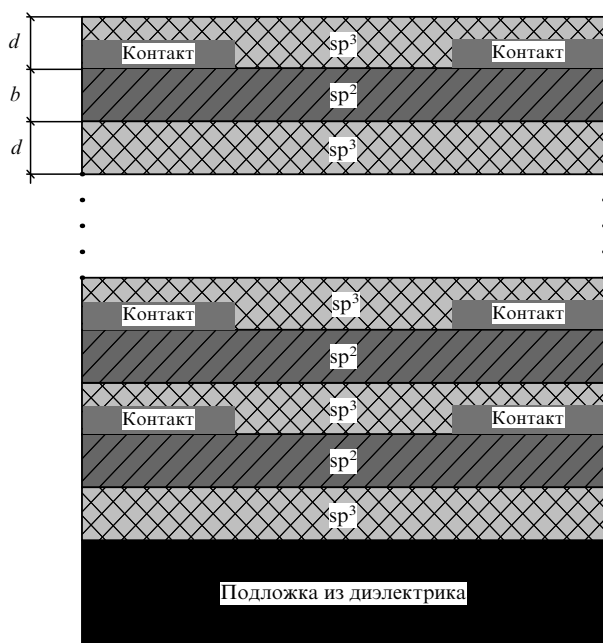


Рис. 10. Предлагаемый ТЕГ включает: подложку — пластину из материалов, выбираемых согласно требованиям технологии изготовления; sp^3 -основной материал; sp^2 -дополнительный материал; контакты, выбираемые согласно требованиям технологии. Вертикальное сечение отдельного элемента показано в верхней части, повторение отдельного элемента изображено тремя точками. Один из контактов является горячим, а другой — холодным. Другие пояснения в тексте.

крывающий дополнительный материал и контакты в уже созданном элементе, наносится следующий слой ДМ. Затем на слой ДМ наносятся контакты, поверх которых выращивается слой ОМ. Этот процесс повторяется столько раз, сколько нужно для создания требуемой термоэлектрической батареи.

ТЕГ начинает работать при приложении разности температур между контактами. Если охлаждается один контакт и/или прилегающая к нему область ДМ, а нагревается другой и/или прилегающая к нему область ДМ, то во внешней цепи между контактами будет протекать электрический ток.

В настоящее время эксперименты с ТЕГ такой конструкции продолжаются.

Можно сделать следующий вывод: идею, состоящую в использовании для повышения коэффициента термоЭДС γ эффекта увлечения электронов потоком тепла — баллистическими фононами, оказывается возможным реализовать! Размещение графитоподобного материала на алмазоподобной плёнке обеспечивает рост значения термоЭДС. В этом проявляется эффект баллистического увлечения электронов фононами.

Можно ожидать, что уровень технологии позволит создать такие углеродные наноструктуры, с помощью которых предложенный вариант реализации ТЕГ с рекордными параметрами будет экспериментально достигим. Свойственное только углеродным наноструктурам уникальное сопряжение этих материалов на чрезвычайно близких расстояниях создаёт возможность отвода из sp^2 -областей фононов, испущенных электронами после совместного движения; это позволяет ожидать получение коэффициента термоЭДС около $0,1 \text{ мВ К}^{-1}$.

4. Теплопроводность в углеродных наноструктурах. Механизм перехода тепла через границу областей с sp^2/sp^3 -гибридизацией атомов углерода

4.1. Качественная картина перехода тепла через границу sp^2/sp^3 -областей

В настоящее время существует несколько моделей, которые должны объяснять явления, наблюдаемые при переходе тепла через границу sp^2/sp^3 -областей.

Первая модель была предложена И.М. Халатниковым более 60 лет назад [141], в ней анализируется перенос тепла через границу фононами. Поток фононов при этом рассматривается в приближении упругой сплошной среды, а влияние фононов на электроны в металле не учитывается. Для явлений на границе диэлектрик/металл эта модель даже при низких температурах даёт значение скачка температуры на два порядка меньше, чем эксперимент [142–145]. Более современная модель была предложена в работе [146]. В ней считается, что передача энергии происходит при взаимодействии фононов, входящих из диэлектрика в металл, с электронами в металле. Фононы рассматриваются в том же приближении, что и в модели Халатникова, а электроны считаются газом. Обе модели применимы только при низких температурах, ведь только низкочастотные (НЧ) колебания хорошо соответствуют процессам в сплошной среде. В случае высоких температур возбуждаются и высокочастотные (ВЧ) колебания кристаллической решётки, которые таким моделям не соответствуют.

В работе [147] предложена модель, в которой считается, что фононы в металле и диэлектрике существуют независимо. Такая модель, на наш взгляд, применима только при очень высоких температурах, когда частоты колебаний кристаллической решётки в диэлектрике велики. Переходами фононов из диэлектрика в металл при высоких температурах можно пренебречь.

Это продемонстрировано в работе [148], где представлена последняя из известных в настоящее время моделей передачи тепла через границу. Однако в работе [148] рассматривается только случай границы двух диэлектриков. В [149, 150] изложено распространение идеи, предложенной в [148], на случай границы диэлектрик/металл при температурах порядка комнатной, что имеет большое практическое значение при оценке эффективности ТЕГ. Конечно, эта теория применима и к распространению тепла при переходе через границу графитоподобная область — металл и алмазоподобная область — диэлектрик — распространению тепла при переходе через границу sp^2/sp^3 -областей в углеродных наноструктурах.

В работе [7] изложено исследование перехода тепла через границу sp^2/sp^3 в конкретном приложении к задаче о создании ТЕГ.

Рассмотрим картину перехода волны через границу в случае, когда частота волны, падающей из диэлектрика в металл, больше, чем максимальная частота собственных колебаний в металле, но, конечно, меньше чем максимально возможная собственная частота в диэлектрике.

Такие колебания отбрасываются во всех известных моделях. Между тем, хорошо известно (см., например, [151, с. 224]), что температура Дебая в диэлектриках гораздо больше, чем в металлах. Особенно велика эта разница для композита, в котором диэлектрик — алмаз.



Рис. 11. Результат распространения колебаний по двум различным связанным полубесконечным одномерным цепочкам при частоте колебаний в диэлектрике (алмазоподобной области D), большей, чем максимально возможная частота колебаний в металле (графитоподобной области Gr). Прямой линией обозначена граница областей. Видно, что ВЧ-колебания проникают в металл, но в нём затухают.

Именно такой композит и будем иметь в виду как объект, к которому применимо излагаемое далее рассмотрение.

Результаты решения задачи о колебании, распространяющемся в системе двух различных связанных полубесконечных одномерных цепочек при частоте колебаний в диэлектрике, большей, чем максимально возможная частота колебаний в металле, приведены на рис. 11.

Получилась следующая качественная картина перехода волн через границу металл/диэлектрик: ВЧ-колебания из диэлектрика проникают в металл, но быстро затухают при отходе от поверхности в глубь образца. С одной стороны, волны не распространяются по всему металлу, как волны, которые рассматриваются в моделях, использующих приближение упругого континуума; с другой стороны, эти волны нельзя считать не проникающими в металл, как колебания, рассмотренные в модели [147]. Такие волны около поверхности отличаются и от хорошо известных волн Рэлея [152]. Последние возникают с той стороны от границы между двумя кристаллами, где больше скорость звука. В случае границы металл/диэлектрик волны Рэлея возникают со стороны диэлектрика. Напротив, рассматриваемые здесь волны возникают с той стороны, где частота Дебая меньше, т.е. в металле. Очевидно, что из-за проникновения волн из диэлектрика в металл возникают ВЧ-колебания кристаллической решётки металла, и энергия этих колебаний передаётся электронному газу. Так происходит передача энергии от диэлектрика в металл. Проведённые расчёты могут быть обобщены на случай трёхмерной кристаллической решётки.

Отсюда следует, что в углеродных наноструктурах должна реализовываться новая модель передачи энергии через границу sp^2/sp^3 . Эта модель находит своё применение для объяснения тепловых свойств композитов алмаз–металл, в частности композита алмаз–графит.

В работе [153] показано, что тепловое равновесие в каждой из основных подсистем металла — газа электронов и решётки — устанавливается быстрее, чем равновесие между подсистемами. До сих пор считалось, что этот эффект важно учитывать только при протекании мощных токов [153–155]. В этом случае оказывается, что температура электронного газа T_e больше температуры решётки — газа фононов T_{ph} . Тогда из-за отсутствия теплового равновесия возникают поправки к законам Ома и Джоуля–Ленца.

Легко представить, что подобный эффект перегрева или переохлаждения электронов по сравнению с фононной составляющей будет иметь место и на границе металла с диэлектриком, а в частности, на границе гра-

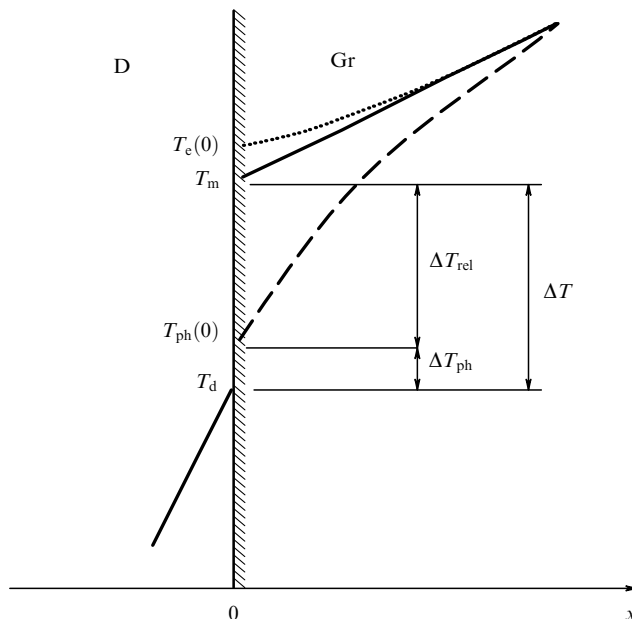


Рис. 12. Профиль температур на границе диэлектрика (алмазоподобной области D) и металла (графитоподобной области Gr). Охлаждается внешняя граница диэлектрика. Температура диэлектрика на границе T_d . В металле точками изображена температура электронов; $T_e(0)$ — температура электронного газа на границе. Штриховая кривая — температура фононов; $T_{ph}(0)$ — температура фононов металла на границе. Сплошная линия — экстраполяция, приводящая к температуре металла на границе T_m . Обозначено: ΔT_{ph} — разница температур фононов на границе; ΔT_{rel} — релаксационный вклад в скачок температур. В эксперименте измеряется скачок температур ΔT . Другие пояснения в тексте.

фитоподобной и алмазоподобной областей в композите углеродных наноструктур.

Рассмотрим, что происходит, когда слой металла нагревается или охлаждается с одной стороны, а с другой стороны граничит с диэлектриком (рис. 12). Фононы из металла переходят в диэлектрик или фононы из диэлектрика переходят в металл, и этот тепловой поток, в силу закона Фурье, понижает или повышает температуру решётки металла. Тепло от электронного газа непосредственно в диэлектрик не проходит. Электроны нагревают или охлаждают решётку в металле, и только затем происходит процесс релаксации — это тепло через фононную составляющую передаётся в диэлектрик. Такой ангармонический процесс и есть проявление разности температур электронной и фононной подсистем, возникающей в металле из-за наличия границы с диэлектриком.

Описанная ситуация имеет место, например, при размещении металлической плёнки на диэлектрической подложке или в углеродных структурах, где граничат алмазоподобные диэлектрические области и графитоподобные области с металлическими свойствами. Такая же ситуация имеет место в материалах, обладающих высокотемпературной сверхпроводимостью, а также во многих других случаях. Температура на границе двух сред всегда испытывает скачок ΔT , который в первом приближении можно считать пропорциональным тепловому потоку q . Такая зависимость похожа на закон Ома, поэтому коэффициент пропорциональности r между скачком температуры и тепловым потоком $\Delta T = r q$ называется тепловым сопротивлением (или сопротивле-

нием Капицы). Очевидно, что тепловое сопротивление является характеристикой границы, знать его чрезвычайно важно при любых тепловых расчётах систем, в которых есть граница сред.

Схожая ситуация изучалась в работе [156] для случая сверхпроводника второго рода. В этой работе рассматривается влияние границ между сверхпроводящей и нормальной фазой на теплопроводность сверхпроводника.

Как показано в [153], равновесие в каждой из подсистем (электронной и фононной) устанавливается быстрее, чем равновесие между подсистемами. Это даёт возможность описывать каждую из подсистем в терминах локальных температур, пока происходит релаксация. Имеется отдельный вклад в граничное тепловое сопротивление, обусловленный процессом установления равновесия — релаксацией между электронной и фононной подсистемами. Такой вклад естественно называть релаксационным вкладом.

Изучению сопротивления Капицы на границе металла и диэлектрика посвящено множество работ. Укажем только последние [147, 148, 157]. В каждой из этих работ строится особая модель прохождения тепла через границу. Однако во всех построенных моделях учёт описанного ангармонического процесса внутри металла вблизи границы с диэлектриком отсутствует. В то же время эксперимент [158] явно указывает на важность такого процесса для анализа теплопроводности.

Перейдём к вычислению сопротивления Капицы с учётом ангармонического процесса.

4.2. Количественная теория перехода тепла через границу sp^2/sp^3 -областей

4.2.1. Постановка и решение задачи перехода тепла через границу sp^2/sp^3 -областей. Рассмотрим плоскую границу металл/диэлектрик, sp^2/sp^3 (см. рис. 12). Каждый из материалов занимает полупространство. Начало координат размещается на границе. Ось x перпендикулярна границе. Считается, что тепловые потоки распространяются только по оси x . Вводя теплопроводности электронной χ_e и фононной χ_{ph} подсистем, нужно использовать уравнение Фурье для каждой подсистемы sp^2 . Напомним, что уравнения Фурье связывают потоки тепла и температуры соответственно электронной ($q_e; T_e$) и фононной ($q_{ph}; T_{ph}$) подсистем.

Для решения задачи важно учесть передачу тепла от одной подсистемы sp^2 к другой. Это означает, что

$$q'_e = \theta(T_e - T_{ph}),$$

$$q'_{ph} = \theta(T_{ph} - T_e).$$

Величина θ характеризует эффективность теплопередачи между подсистемами. Штрих обозначает производную по x .

На большом расстоянии от границы существует тепловое равновесие. Температуры электронов и решётки там совпадают $T_e = T_{ph} = T$ и одинаково изменяются, обуславливая постоянный тепловой поток $q = -\chi T$ в sp^2 с теплопроводностью χ . Потоки q_e и q_{ph} являются составляющими этого общего потока. Поэтому $\chi = \chi_e + \chi_{ph}$ и

$$q_e = q \frac{\chi_e}{\chi}, \quad q_{ph} = q \frac{\chi_{ph}}{\chi} \quad \text{при } x \rightarrow \infty.$$

Теперь необходимо поставить условия на границе sp^2/sp^3 , учитывая, что весь поток тепла в sp^3 обусловлен

только распространением фононов. Следовательно,

$$q_e = 0, \quad q_{ph} = q \quad \text{при } x = 0.$$

Уже из постановки задачи видно, что свойства диэлектрика (в этой конкретной задаче алмазоподобной области с sp^3 -гибридизацией) не влияют на температуры электронов и фононов в металле (в этой конкретной задаче графитоподобной области с sp^2 -гибридизацией), и все дальнейшие результаты должны быть одинаковы для границы любого заданного металла с различными диэлектриками.

Решая поставленную задачу, получаем зависимость температур подсистем в металле:

$$T_e = T_m - \frac{1}{\chi} qx - \frac{Aq}{\chi} \exp\left(-\frac{x}{A}\right),$$

$$T_{ph} = T_m - \frac{1}{\chi} qx + \frac{\chi_e A q}{\chi \chi_{ph}} \exp\left(-\frac{x}{A}\right).$$

В решение вошло характерное расстояние от границы, на котором происходит выравнивание температур электронного газа и решётки:

$$A = \left(\frac{\chi_e \chi_{ph}}{\theta \chi}\right)^{1/2}. \quad (6)$$

В решение вошла постоянная T_m (см. рис. 12). Она выбрана так, чтобы линейная экстраполяция T_e и T_{ph} из удалённой от границы области, где эти температуры совпадают, привела бы к температуре T_m на границе при $x = 0$. Именно скачок температуры от T_m до температуры диэлектрика T_d рассматривают как скачок температуры, измеряемый в эксперименте ΔT (см. рис. 12).

Решение позволяет определить и сопротивление Капицы r , которое нужно разделить на две части. Первая часть — это вклад от фононов r_{ph} , обусловленный скачком на границе температуры $T_{ph}(0)$ решётки (фононов в sp^2) и температуры $T_d(0)$ решётки (фононов в sp^3). Вторая часть — сопротивление из-за релаксации r_{rel} , обусловленное скачком температуры на границе из-за ангармонического, медленного процесса передачи (релаксации в sp^2) тепла от электронов с температурой $T_e(0)$ решётке, имеющей температуру $T_{ph}(0)$. Оказывается (см. [7]), что

$$r_{rel} = (\chi_{ph} \theta)^{-1/2} \left(\frac{\chi_e}{\chi}\right)^{3/2}.$$

Как правило, $T_e(0) \approx T_m$ и считается, что $T_m - T_{ph}(0) = r_{rel} q$ (см. рис. 12).

Обычно в металле выполняется условие $\chi_e \gg \chi_{ph}$. Поэтому сопротивление Капицы, обусловленное релаксацией, можно выразить через два кинетических параметра, характеризующих только металл (sp^2 -область). Имеем

$$r_{rel} = (\chi_{ph} \theta)^{-1/2}. \quad (7)$$

Дополнительный вклад в граничное тепловое сопротивление, заданный формулой (7), возникает из-за того, что электроны, переносищие тепло в веществе, оказываются вовлечены в теплоперенос только около границы (см. рис. 11). Вследствие этого перенос тепла через границу становится менее эффективным.

В эксперименте [145, 159, 160] исходят из линейной зависимости температуры от координаты внутри как диэлектрика sp^3 (см. рис. 12, область слева), что верно, так и внутри полуметалла sp^2 (прямая линия на рис. 12 справа), что из-за наличия в нём электронного газа неверно. Видно (см. рис. 12), что то, с чем сравнивают результаты измерения $\Delta T = T_d - T_m$, может существенно отличаться от реальности. В действительности разница температур фононов на границе $\Delta T_{ph} = T_m - T_{ph}(0)$. Очевидно, эта величина меньше той, которую хотят увидеть при измерении. Если же измерять температуру электронов в металле на границе, то скачок температуры $\Delta T_e = T_d - T_e(0)$. Такая величина больше той, которая, как считается, должна получиться экспериментально.

Интервал значений разности температур, на которую могут различаться измеренные и предсказанные на основе линейной экстраполяции величины, равен

$$\Delta T_{rel} = \Delta T_e - \Delta T_{ph} = \frac{q\Lambda}{\chi} \left(1 + \frac{\chi_e}{\chi_{ph}} \right).$$

Эта величина задаёт релаксационный вклад в скачок температуры на границе металл/диэлектрик, обусловленный медленным ангармоническим процессом передачи тепла от решётки к электронному газу.

4.2.2. Анализ процесса перехода тепла через границу sp^2/sp^3 -областей. Несомненно, что соответствующие скачки температуры и теплопроводности должны иметь место при прохождении теплового потока через любую границу металл/диэлектрик. Однако для проверки существования релаксационного механизма передачи тепла между фононной и электронной подсистемами в металле удобно анализировать тепловой скачок на такой границе, на которой скачок температуры, обусловленный фононами (ΔT_{ph}), мал. Эти результаты подтвердились данными измерений [161–165], правда, не для границ между sp^2 - и sp^3 -областями.

Поэтому в соответствии с формулой, представляющей собой тепловую аналогию известной формулы Ландауэра [166], скачка температуры при прохождении фононов не возникает, $\Delta T_{ph} \approx 0$. В этом случае измеряемая разность температур равна ΔT_{rel} и определяется только релаксационным тепловым сопротивлением r_{rel} .

Для определения величины r_{rel} согласно (7) требуется знать фононную теплопроводность χ_{ph} и эффективность теплопередачи между решёткой и электронным газом θ .

Оценку χ_{ph} можно найти из отклонения общей теплопроводности металла χ от закона Видемана – Франца, связывающего теплопроводность с электропроводностью σ . Отклонения от этого закона связаны с тем, что, во-первых, электроны могут испытывать неупругое рассеяние и, во-вторых, с переносом тепла фононами. В "плохом" металле, каковым является материал с sp^2 -гибридизацией атомов углерода, вторая причина важнее (см. [131, с. 528] и [161]). Тогда получаем, что

$$\chi_{ph} = \chi - \frac{\pi^2}{3e^2} \sigma k_B^2 T.$$

Как уже указывалось, сопротивление Капицы, вычисленное в соответствии с (7), не зависит от характеристик диэлектрика. В приведённых выше расчётах полагается, что электроны рассеиваются только на фононах, а рассеяние на дефектах не учитывается.

Для определения величины эффективности ангармонической теплопередачи между фононной и электронной подсистемами в металле используем соотношение из работы [154], а именно то, что электроны в металлах, у которых теплопроводность определяется в основном теплопроводностью электронного газа, оказываются вовлечены в перенос тепла только на расстоянии порядка

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\chi_e}{\theta}}.$$

Как и следовало ожидать, чем больше эффективность передачи тепла между подсистемами, тем меньше расстояние, на котором происходит выравнивание температур этих подсистем.

Таким образом, около границы sp^2/sp^3 существует эффект релаксационного ангармонического взаимодействия электронного газа и колебаний решётки. Этот эффект обеспечивает дополнительный вклад в скачок температуры на границе, что означает увеличение теплового сопротивления Капицы — уменьшение коэффициента теплопроводности системы в целом. Эффект возникает из-за того, что электроны не переносят тепло через границу, не получают на границе тепло от диэлектрика. В результате электроны оказываются холоднее, чем решётка.

Итак, кроме выводов, касающихся углеродных наноструктур, можно сделать и общий вывод: установлена независимость граничного теплового сопротивления от материала диэлектрика, граничащего с металлом, при условии, что коэффициент прохождения фононов на границе близок к единице. Граничное тепловое сопротивление зависит только от внутренних свойств металла.

Эффект, обсуждающийся выше, несомненно, должен учитываться при анализе явлений в структурах металл/диэлектрик [2, 167].

4.2.3. Оптимальный для термоэлектрического генератора композит углеродных наноструктур. Для увеличения полезного превращения тепла в электрический ток используется эффект увлечения электронов баллистическими фононами (см. раздел 2). Для уменьшения тепловых потерь используется рассматриваемый здесь эффект теплового сопротивления границ между графитоподобной и алмазоподобной фазами композита.

Теперь стоит задача предсказания и получения экспериментального подтверждения существования оптимальной структуры sp^2/sp^3 -композита. Далее будет показано, что оптимальной является структура, изображённая на рис. 13. Экономическая эффективность TEG определяется в основном эффективностью преобразования. Увеличение основного параметра Z эффективности TEG (показывающего, во сколько раз тепло, которое превращается в ток, больше тепла, которое рассеивается из-за теплопроводности) даже на проценты уже считается большим научным и практическим достижением (см., например, [168, 169]).

В статье 2014 г., посвящённой термоэлектрическим преобразователям, с характерным названием "Термоэлектричество. Гадкий утёнок" [170], опубликованной в одном из самых престижных научных журналов, подчёркивается многолетняя мечта исследователей и инженеров о превращении "гадкого утёнка" в "прекрасного лебедя". До настоящего времени не удалось найти пути

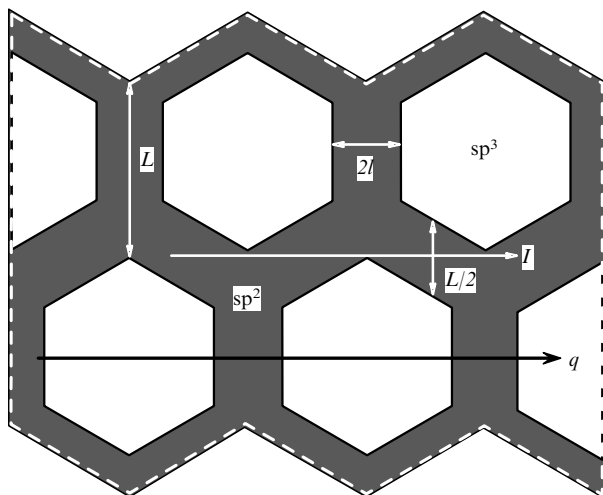


Рис. 13. Модель оптимальной углеродной наноструктуры — композита. Композит образовался из исходных частиц, у которых осталась sp^3 -область (изображена белым), а поверхностный слой стал sp^2 (изображён серым). Размер ребра исходной частицы L , расстояние между границами sp^3 -областей равно удвоенной толщине l sp^2 -слоя, покрывающего каждую наночастицу. Показано, что для оптимальных условий прямолинейного протекания тока расстояние между sp^3 -областями в перпендикулярном направлении должно составлять $L/2$. Электрический ток I (тонкая стрелка) протекает по sp^2 -областям, а поток тепла q (жирная стрелка) — по всему композиту.

осуществления этой мечты и увеличить параметр преобразования хотя бы до трёх при комнатной температуре.

Термоэлектрический генератор на основе матричной структуры sp^2 с алмазными наночастицами позволяет, по нашему мнению, указать возможный путь решения этой задачи.

При высокотемпературном спекании под давлением (НТНР-процесс) в углеродных наноматериалах должна быть создана структура — композит с предельно близким расположением областей с sp^2 - и sp^3 -типом гибридизации электронных оболочек атомов углерода. Существование областей со столь различными электрическими и тепловыми, электронными и фононными свойствами на расстоянии-интерфейсе около 1 нм друг от друга является уникальным свойством. Существование такого интерфейса подтверждено и в прямом эксперименте [171].

Перейдём к рассмотрению влияния соотношения формы и размеров sp^2/sp^3 -областей на эффективность ТEG. На основе полученных результатов предложена оптимальная углеродная наноструктура ТEG, которую можно изготовить спеканием монодисперсных алмазных наночастиц детонационного синтеза. Предполагаемые sp^2/sp^3 -структуры представляют собой матрицу sp^2 с включёнными в неё наноразмерными частицами sp^3 .

Как обычно, примем (см., например, [172]), что алмазные наночастицы имеют форму многогранников, полностью заполняющих пространство. Изобразим такое заполнение как покрытие плоскости шестиугольниками с гранью L (см. рис. 13). При спекании практически каждая алмазная частица покрывается графитоподобной sp^2 -оболочкой толщиной l . Совокупность таких частиц, каждая из которых состоит из алмазоподобного sp^3 -ядра, окружённого sp^2 -слоем, образует углеродную структуру — композит.

Пусть b — максимальное расстояние, на которое может переместиться электрон при увлечении фононом в sp^2 -области по прямой, не столкнувшись с границей sp^3 -области. Критерий возможности баллистического увлечения в композите $b > 5$ нм, ведь длина свободного пробега электрона в графите ≈ 5 нм (см. раздел 2.2.2). При малом размере области графитизации, $l \ll L$, максимальная длина, на которую может переместиться электрон после поглощения увлекающего его фонона, не столкнувшись с границей алмазной частицы, $b \approx L$. Таким образом, для реализации баллистического увлечения электронов в композите необходимо, чтобы композит был изготовлен из алмазов малого размера, т.е. алмазных наночастиц. Реально получены монодисперсные алмазные наночастицы детонационного синтеза с размером около 5 нм [112, 113], поэтому размер стороны шестиугольника L в нашей модели получается чуть больше 2,5 нм.

Так как длина свободного пробега фононов больше L , то электрический ток I в композите возможен только, когда электрон, поглотивший фонон, перемещается по прямой между алмазными наночастицами. Это условие выполняется тогда, когда расстояние между sp^3 -гибридизованными ядрами частиц составляет $L/2$ (см. рис. 13). Толщина графитового слоя при этом находится из условия $2l = (L/2) \cos(\pi/6)$. Откуда $l \geq 0,54$ нм. Как показывают простые расчёты, при этом общий объём областей с sp^2 -гибридизацией атомов углерода примерно равен общему объёму областей с sp^3 -гибридизацией. При вычислениях использовались значения: постоянная решётки алмаза 0,357 нм, расстояние между слоями графита 0,335 нм, постоянная решётки в плоскости слоёв графита 0,246 нм. В графитоподобных и алмазоподобных структурах эти значения могут быть немного другими.

Электропроводность sp^2 -области на много порядков превышает электропроводность области sp^3 , поэтому ток в основном протекает по графитоподобным sp^2 -областям (см. рис. 13). Значение проводимости такой области определяется коэффициентом электропроводности полуметалла и отношением характерной площади сечения области к размеру в направлении протекания тока. Размеру в направлении протекания тока для графитоподобного слоя, покрывающего алмазные наночастицы, приблизительно равен и размер в поперечном направлении — вдоль сечения. Легко понять, что величина отношения площади области к указанному размеру, а следовательно, и проводимость композита прямо пропорциональны толщине sp^2 -областей. Таким образом, оптимальной будет структура, в которой толщина sp^2 -областей соответствует максимальной толщине, ещё допускающей баллистическое увлечение электронов фононами. При большей толщине графитоподобных слоёв движение фононов становится хаотическим и коэффициент термоЭДС резко уменьшается. С другой стороны, при меньшей толщине графитоподобных слоёв уменьшается проводимость рассматриваемого композита.

В оптимальном для ТEG нанокompозите становится важным не только явление уменьшения теплопроводности из-за влияния каждой из границ металл/диэлектрик (sp^2/sp^3), но и влияние границ друг на друга. Сначала рассмотрим систему с двумя границами — плоскостями с координатами x_1 и x_2 , изображённую на рис. 14, когда тонкая графитоподобная область "металла" располо-

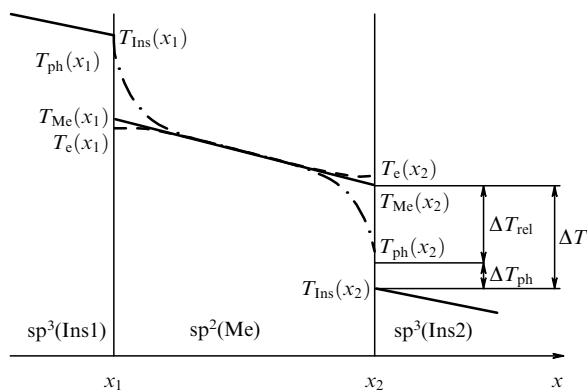


Рис. 14. Геометрия модельной задачи по определению температур T электронной (штриховая линия) и фоновой (штрихпунктирная линия) подсистем в sp^2 -области со свойствами металла (Me), расположенной между sp^3 -областями с диэлектрическими свойствами (Ins). Сплошной прямой линией показана температура T_{Me} , которой обычно аппроксимируется температура в области со свойствами металла. Указаны значения температур на границах. Показаны скачки температур: скачок ΔT , который обычно рассматривается при измерениях теплоотдачи, и его составляющие — скачок температуры фоновой подсистемы ΔT_{ph} , а также ΔT_{rel} , возникающий из-за передачи тепла от электронной подсистемы. Другие пояснения в тексте.

жена между "диэлектриками" — алмазоподобными областями. Примем, что нагревается диэлектрик, находящийся слева (Ins 1).

Для расчёта конечного теплового сопротивления r такой углеродной наноструктуры нужно вычислить скачок температуры ΔT после прохождения тепловым потоком q всей sp^2 -области, т.е. скачок температуры на границе с координатой x_2 . Согласно рис. 14 видим, что $\Delta T \approx \Delta T_{rel} = T_e(x_2) - T_{ph}(x_2)$, причём, как и в задаче о тепловом сопротивлении одной границы, рассмотренной в разделе 4.2.1, экспериментально измеряемый скачок ΔT почти совпадает со скачком температур из-за релаксационного процесса выравнивания температур электронной T_e и фоновой T_{ph} подсистем. В свою очередь T_e на границах почти совпадает с температурами металла T_{Me} , полученными линейной экстраполяцией.

Для решения задачи о влиянии множества границ вначале требуется вычисление релаксационного теплового сопротивления в металлической (sp^2) плёнке между двумя диэлектрическими (sp^3) полупространствами. Геометрия задачи изображена на рис. 14.

Поставленная задача — это сочетание двух задач о переходе тепла через границу металл/диэлектрик, рассмотренных выше (см. рис. 12 и раздел 4.2.1). Так же как и в задаче о переходе тепла через одну границу, будем считать, что в металле тепло передаётся только двумя подсистемами: электронным газом и решёткой (фононами), а влияние других подсистем, например дефектов, несущественно. Поэтому поток тепла в металле может быть представлен как $q_e + q_{ph} = q$. Напомним, что каждая подсистема в металле характеризуется своей теплопроводностью, относящейся к электронной χ_e и фоновой χ_{ph} подсистемам, а $\chi = \chi_e + \chi_{ph}$. При распространении тепла в металле происходит теплообмен между подсистемами, характеризуемый коэффициентом θ .

Подробно решение модельной задачи о вычислении релаксационного теплового сопротивления в металличе-

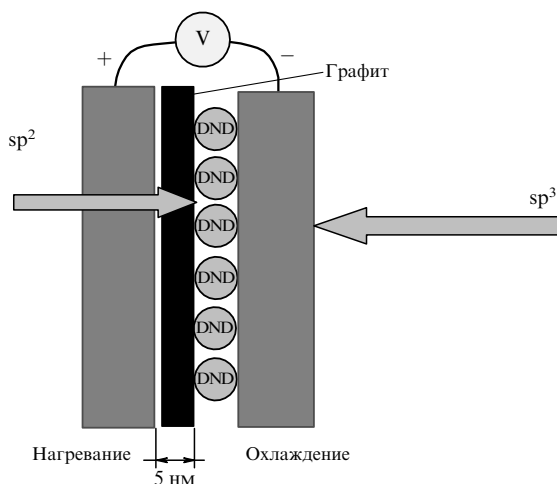


Рис. 15. Оптимальная конструкция TEG в соответствии с патентом [110]. Кроме графитоподобной плёнки толщиной порядка 5 нм и двух алмазоподобных плёнок значительно большей толщины, конструкция предусматривает матрицу со структурой sp^2 с алмазными наночастицами детонационного синтеза (DND) [114, 115].

ской (sp^2) плёнке между двумя диэлектрическими (sp^3) слоями изложено в [173, 174]. В результате получаем, что температура фоновой подсистемы в металлической плёнке распределена следующим образом:

$$T_{ph} = T_{ph}(x_1) - \frac{q}{\chi} A \left\{ \frac{x}{A} - \frac{\chi_e}{\chi} \frac{\sinh [x/A - (x_2 - x_1)/(2A)]}{\cosh [(x_2 - x_1)/(2A)]} \right\},$$

где A — эффективная длина, на которой выравниваются температуры электронов и фононов (как и в задаче с одной границей, задаётся формулой (6)). Граничное тепловое сопротивление меняется и за счёт релаксации температур электронов и фононов не на одной, а на двух границах:

$$r \approx r_{rel} = \frac{\chi_e}{\chi_{ph}\chi} A \tanh \left(\frac{x_2 - x_1}{2A} \right).$$

Видно, что при больших толщинах плёнки релаксационное тепловое сопротивление выходит на насыщение. При малых толщинах оно пропорционально толщине плёнки и не зависит от теплопередачи между подсистемами:

$$r = \frac{\chi_e}{\chi_{ph}\chi} (x_2 - x_1). \quad (8)$$

В рассматриваемом далее прототипе TEG (рис. 15) реализуется система с множеством границ. Для расчёта её теплопроводности используем результаты, полученные выше, считая, что модельная система (см. рис. 14) является элементом повторения в системе с множеством границ. Примем, что все слои — плёнки sp^2 — одинаковы и имеют одну и ту же малую толщину $2l$ (см. рис. 13). При этом, так как толщина плёнок в исследуемых структурах много меньше, чем характерная длина выравнивания температур (7) около одной границы, $A > 30$ нм [173], для оценок теплопроводности далее будем использовать формулу (8), а падением температуры из-за диссипации в объёме будем пренебрегать. Так можно поступать, пока $l \ll A$. Также из одного и того же материала состоят и все чередующиеся с sp^2 -слоями области sp^3 . Примем, что

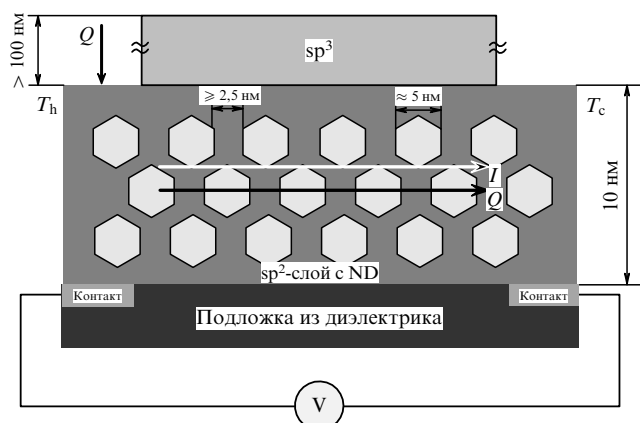


Рис. 16. Модель оптимальной конструкции ТЭГ на основе композита, состоящего из матричной структуры sp^2 с алмазными наночастицами. T_c и T_h — соответственно температуры охлаждаемой и нагреваемой частей. Композит представляет собой структуру из алмазных наночастиц (ND) размером ≈ 5 нм в графитоподобной матрице — плёнке толщиной 10 нм, такой, что расстояния между границами наночастиц $\geq 2,5$ нм. Другие пояснения в тексте.

области sp^3 имеют одинаковый размер $L \approx 4$ нм (см. рис. 13).

Из формулы (8) видно, что теплопроводность рассматриваемой структуры линейно убывает с ростом толщины sp^2 -плёнки $l \sim L$, что приводит к увеличению термоэлектрического параметра $Z = \gamma^2 \sigma / \chi$, где, напомним, γ — коэффициент термоЭДС (коэффициент Зеебека), а σ и χ — коэффициенты электро- и теплопроводности sp^2 -составляющей (матрицы композита). Важно, что теплопроводность композита уменьшается за счёт теплоотдачи на границах, поэтому пропорциональности по закону Видемана — Франца между σ и χ нет!

Таким образом, вследствие уменьшения теплопроводности параметр Z увеличивается при увеличении толщины графитоподобных слоёв. Конечно, важно общее увеличение, оно имеет место до тех пор, пока в структуре ещё может реализоваться баллистическое увлечение электронов фононами. При достижении оптимальной толщины плёнки $2l = (L/2) \cos(\pi/6)$ (см. рис. 13) теплопроводность χ_c рассматриваемой структуры определяется тепловым сопротивлением $r = 1/\chi_c$, равным в конструкции композита с оптимальными параметрами, изображённой на рис. 13, величине

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4\chi} \left(\frac{3\chi}{\chi_d} + \frac{\chi_c}{\chi_{ph}} + 1 \right).$$

Как будет показано в разделе 5, в такой структуре по сравнению с композитами, не имеющими оптимальной структуры, достигается максимальный коэффициент термоЭДС 80 мкВ К⁻¹, что означает его рост в 40 раз, при минимальной теплопроводности 5 Вт м⁻¹ К⁻¹, что означает уменьшение теплопроводности в пять раз. Эти результаты получены при неизменной электропроводности. Совместное действие этих двух эффектов должно приводить к увеличению параметра термоэлектрической эффективности Z на три порядка.

Из ТЭГ на основе композита с алмазными наночастицами, схема которого изображена на рис. 16, можно создавать батареи так же, как батареи из ТЭГ на основе плёночных структур (см. раздел 3).

5. Термоэлектрический генератор на основе композита из матричной структуры sp^2 с алмазными наночастицами

В этом разделе раскрываются свойства ТЭГ на основе композитов, полученных спеканием алмазных наночастиц [7]. В настоящее время именно спекание является методом, дающим надежду на получение структур (см. рис. 13), в которых будут реализованы оптимальные значения термоЭДС, электро- и теплопроводности.

Конструкция ТЭГ, защищённая патентом на полезную модель [110], представлена на рис. 15. Модель ТЭГ, соответствующая развитой в разделах 2, 4 теории, изображена на рис. 16.

В соответствии с результатами, изложенными в разделах 2, 3, для реализации эффекта увлечения электронов баллистическими фононами необходимы алмазоподобные слои (sp^3), которые должны служить для отвода тепла от sp^2 -областей. Толщина слоя sp^2 должна быть порядка длины свободного пробега фононов. Сам слой sp^2 должен представлять собой матрицу, содержащую алмазные наночастицы. При спекании возникает композит, в котором каждая наночастица состоит из алмазоподобного sp^3 -ядра, окружённого sp^2 -слоем матрицы. Такая структура должна быть как можно более похожей на идеальную структуру, расчёты которой приведены в разделе 4 (см. рис. 13).

Оценка длины свободного пробега фононов в sp^2 -области дана в разделе 2.2.2. Там указано, что длина свободного пробега фононов в такой области порядка 5 нм. Если в sp^2 -области — матрице композита — находятся алмазные частицы размером также приблизительно 5 нм, а влиянием дефектов на распространение фононов можно пренебречь, то при размерах sp^2 -области 10 нм или даже немного больше (см. рис. 16) основной вклад в эффект увлечения электронов будут давать баллистические фононы. Как известно, основной вклад в увлечение дают длинноволновые акустические фононы [175], и электрон-фононное взаимодействие при температурах более 10 К происходит именно за счёт поглощения таких продольных акустических фононов [134].

Итак, оптимальными технически достижимыми размерами модели, представленной на рис. 16, следует считать толщину слоя sp^2 примерно 10–20 нм, а толщины слоёв sp^3 — более 100 нм.

Основными требованиями при выборе термоэлектрического функционального материала являются, во-первых, высокий коэффициент термоЭДС, а во-вторых, понижение теплопроводности без одновременного понижения электропроводности. Суммируя приведённые выше результаты, можно, взяв самые неблагоприятные значения, оценить величины, входящие в Z , такие как: $\gamma \geq 0,1$ В К⁻¹, $\sigma \approx 1$ См м⁻¹ и $\chi \approx 1/r \approx 10$ Вт м⁻¹ К⁻¹. Тогда при комнатной температуре предлагаемая конструкция ТЭГ должна характеризоваться термоэлектрической эффективностью $ZT \geq 1$.

К настоящему времени не удалось реализовать конструкцию ТЭГ, представленную на рис. 16. Конкретно, не удалось создать матрицу — плёнку sp^2 с размещёнными в ней ограниченными алмазными наночастицами размером 4–5 нм, имеющую толщину менее 20 нм, необходимую для реализации эффекта баллистического увлечения. Методом НРНТ (высокого давления при высокой температуре) удалось получить спёки алмазных

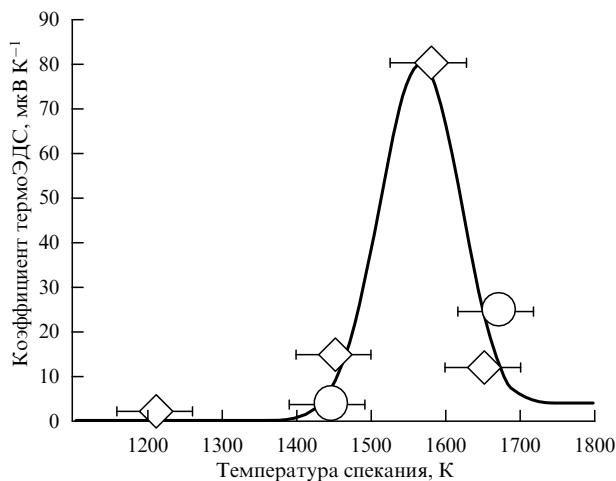


Рис. 17. Зависимость коэффициента термоЭДС от температуры спекания. Для наглядности приведены типичные погрешности измерения температуры. Ромбики — спёки с добавлением 5 % по массе фуллеренов. Эта добавка предотвращает рассыпание образца. Кружочки — спёки без такой добавки.

наночастиц [137, 176], по своей структуре похожие на структуру, представленную на рис. 13, хотя и не удовлетворяющие приведённым выше условиям оптимизации, например, по толщине; отсутствует и "холодильник" — плёнка sp^3 . От sp^3 -областей алмазных наночастиц тепло может отводиться только от немногих частиц, соприкасающихся с опорой — камерой высокого давления, в которой происходит процесс спекания.

Результаты измерения теплопроводности ($\chi \approx 2-7$ Вт m^{-1} К $^{-1}$) и электропроводности ($\sigma \leq 0,6$ См m^{-1}) образцов спёков, полученных при давлении 7 ГПа и температуре свыше 1500 К из агломератов размеров 100–200 нм алмазных наночастиц размером 4–5 нм, показывают, что выбранная конструкция перспективна. Это подтверждают результаты измерения коэффициента термоЭДС спёков, приведённые на рис. 17.

Величина коэффициента термоЭДС на рис. 17 имеет ярко выраженный максимум. Поскольку с повышением температуры спекания количество sp^2 -фазы, несомненно, возрастает, можно предполагать, что такой вид зависимости подтверждает сделанный в разделе 4 вывод о существовании оптимального соотношения sp^2/sp^3 . Значение коэффициента термоЭДС в максимуме превышает минимальные значения 5 мкВ К $^{-1}$ для графита менее чем в 20 раз, а не в 1000 раз, как ожидается при сравнении совместной эффективности механизма баллистического увлечения электронов фононами с диффузионным механизмом. Это связано с тем, что, как уже указано, оптимальная конструкция TEG не создана.

Видимо, можно принять, что при давлениях порядка 7 ГПа исчезает пористая структура, которая, несомненно, имеется у порошка до спекания. Об этом свидетельствуют, в частности, измерения плотности спёков, которая составляет около 2,8 г cm^{-3} . Однако требование, чтобы при температурах свыше 1400 °C происходила графитизация поверхности частиц размером 4 нм на одинаковую глубину, независимо от размера первоначального агрегата и от расположения частицы относительно поверхности агломерата, видимо, не выполнено. Требуется усовершенствования и модель. Ясно, что отдельные частицы размером 4 нм никогда не будут рас-

полагаться столь симметрично, как это изображено на рис. 13. Принципиальным недостатком является и отсутствие эффективного отвода тепла.

Тем не менее результат эксперимента, представленный на рис. 17, можно считать обнадеживающим. Ведь при создании TEG важно получить максимально высокий параметр Z , который определяется не только выросшим измеренным коэффициентом термоЭДС, но и предполагаемым коэффициентом теплопроводности, несомненно, уменьшающимся в рассматриваемом композите.

6. ТермоЭДС графена

6.1. Увлечение электронов фононами в графене

ТермоЭДС двумерных систем рассматривается во многих работах (см., например, [177–187]). Однако вычисление коэффициента термоЭДС графена по механизму увлечения электронов фононами проведено лишь в [138, 188]. В работах [188, 189] на основе идей, изложенных в [1] (см. раздел 2), исследуется вклад увлечения электронов фононами в термоэлектрический ток в графене.

Известно, что графен является материалом с сильным электрон-фононным взаимодействием [190–192]. Поэтому можно ожидать, что эффект фононного увлечения будет давать существенный вклад в термоэлектрические свойства графена. Качественная картина увлечения электронов фононами в графене не отличается от обычной (см. [2] или [131]). Графен можно рассматривать как полуметалл (рис. 18). Количественная теория, расчёт коэффициента термоЭДС, однако, существенно иные.

Оказалось, что при комнатной температуре эффект увлечения электронов фононами незначителен по сравнению с диффузией, но с понижением температуры его относительный вклад возрастает. Зависимость термоэлектрического тока, обусловленного увлечением, от температуры $k_B T$ (далее просто T) и энергии Ферми ε_F принципиально отличается от аналогичных зависимостей для диффузионного тока.

Рассмотрим электрон в состоянии с волновым вектором k . Так же как в разделе 2.2.3, можно вычислить ве-

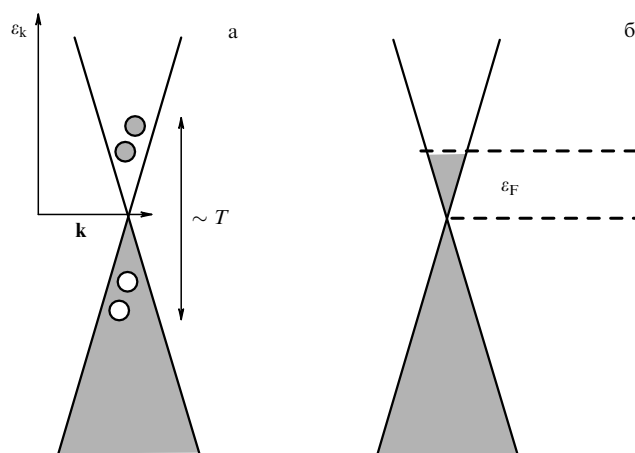


Рис. 18. Зонная структура графена при нагревании. Термоэлектрический эффект возможен. Графен по свойствам проводимости подобен графитоподобному материалу, но имеет линейный закон дисперсии $\varepsilon = \hbar v_F k$. (а) Электроны появляются в зоне проводимости в результате нагрева до температуры T . (б) Уровень Ферми в графене. Показано "море Ферми".

роятность переходов этого электрона в состояния с волновым вектором $\mathbf{k}'$ для процесса поглощения в единицу времени фонона с волновым вектором $\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$. Особенность графена состоит в том, что энергия электрона ε вблизи точки Дирака (рис. 18а) прямо пропорциональна волновому вектору: $\varepsilon = \hbar v_F k$. Распределение фононов, имеющих частоту ω_{ph} , как обычно, задаётся выражением Бозе–Эйнштейна $n_{ph}(q)$.

Матричный элемент в модели сильной связи и в приближении потенциала деформации вычислен в [189]. Выражение для вероятности перехода электрона имеет вид

$$W = w(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') n_{ph}(\mathbf{k} - \mathbf{k}') \delta\left(\mathbf{k}' - \mathbf{k} \pm \frac{\omega_{ph}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})}{v_F}\right),$$

где

$$w(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{v_F m \omega_{ph}(\mathbf{k}' - \mathbf{k})} |D(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}')|^2 \frac{S}{N}.$$

Здесь S — площадь образца графена, m — масса атома углерода, N — число кристаллических ячеек в образце. Величина w используется в кинетическом уравнении. Необходимо обратить внимание на тот факт, что вероятность переходов получилась пропорциональной плотности атомов в кристалле графена.

При малых значениях волновых векторов фононов и электронов вблизи точек Дирака для матричного элемента D можно считать [189, 193], что имеет место прямая пропорциональная зависимость

$$D(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k}') \sim \varepsilon_a q.$$

Из этой формулы видно, что модуль матричного элемента пропорционален модулю волнового вектора фонона. Введённый параметр ε_a должен быть по величине порядка энергии связи в атоме. Тогда отношение энергии связи к постоянной решётки ε_a/a даёт оценку для градиента энергии электрона в графене. В используемом приближении матричный элемент не зависит от направлений волновых векторов.

6.2. Вычисление коэффициента термоЭДС графена

6.2.1. Термоэлектрический ток, обусловленный увлечением электронов фононами в графене. Рассмотрение эффекта увлечения электронов фононами будем вести в порядке, изложенном в [135, гл. IX, § 10].

Будем считать, что электронная подсистема не оказывает влияния на фононную. Используем кинетическое уравнение для оценки влияния градиента температуры на распределение фононов в образце. При этом будем применять приближение времени релаксации τ_{ph} . Тогда функция распределения фононов, как обычно, получит малую добавку:

$$n_{ph}^{(1)}(\mathbf{q}) = \frac{\tau_{ph}(\mathbf{q})}{\hbar q^2} \left(\mathbf{q} \frac{\partial T}{\partial \mathbf{r}} \right).$$

Для решения кинетического уравнения с учётом процессов поглощения электроном фонона и распада такой пары на электрон и фонон нужно знать интеграл столкновений:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} f(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right)_{\text{coll}} = \left(\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \right)_{ph}.$$

В интеграл столкновений входит функция распределения электронов $f(\mathbf{k}, \mathbf{r})$, зависящая от волнового век-

тора $\mathbf{k}$ и от пространственных координат $\mathbf{r}$. Функция распределения электронов состоит из функции Ферми–Дирака $f^{(0)}$ с энергией ε и малой добавки $f^{(1)}$. Используя выражения для вероятности перехода электронов при рассеянии на фононах, полученные в разделе 6.1.1, запишем:

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{k}) \right)_{ph} = \int \frac{d\mathbf{q}}{4\pi^2} \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \hbar \omega_{ph}(q) \times \\ \times n_{ph}^{(1)}(w(\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{q}) + w(\mathbf{k} + \mathbf{q} \rightarrow \mathbf{k})) \delta(|\mathbf{k} + \mathbf{q}| - |\mathbf{k}|).$$

Необходимо помнить о том, что величины вероятности переходов w , входящие в записанное уравнение, соответствуют хаотическим процессам, а значит, зависят только от величины волнового вектора фонона, но не от его направления.

Далее вычисления необходимо проводить (см. [135, гл. VII, § 4]), используя феноменологическую степенную зависимость фононного времени релаксации от волнового вектора. Имеем

$$\tau_{ph}(q) = A q^g,$$

где A — коэффициент пропорциональности.

Получаем выражение

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{k}) \right)_{ph} = \frac{S}{\hbar N} \frac{\varepsilon_a^2 A}{m v_F} \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \right) \times \\ \times \left[(2k)^{2+g} \cos \theta_k \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\Gamma(3/2 + g/2)}{\Gamma(2 + g/2)} \right].$$

Множитель с гамма-функцией для разумных показателей степени g в зависимости времени релаксации фононов от волнового вектора имеет значения порядка единицы. Считается, что ось x направлена вдоль вектора $\mathbf{k}$. Записанное выше выражение можно представить как

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\mathbf{k}) \right)_{ph} = \left(v_F \frac{\mathbf{k}}{k} \nabla T \right) \left(\frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \right) G_{ph}(k),$$

где введена безразмерная функция $G_{ph}(k)$, вид которой легко найти из сравнения с предыдущим выражением.

Теперь можно рассчитать термоэлектрический ток, вызванный увлечением электронов хаотическими фононами.

Запишем стационарное кинетическое уравнение для процессов поглощения электроном фонона и распада такой пары на электрон и фонон в предположении о наличии градиентов температуры и химического потенциала μ , а также электрического поля напряжённостью $\mathbf{E}$. При этом фононный интеграл столкновений составляет часть коэффициента перед градиентом температуры, а справа оставляем интеграл столкновений электронов в приближении времени релаксации $\tau(k)$ для рассматриваемых процессов. Имеем

$$\mathbf{v}_k \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} \left[\frac{\mu - E - G_{ph}(k) T}{T} \nabla T - \nabla \mu + e \mathbf{E} \right] = \frac{f^{(1)}(\mathbf{k})}{\tau(\mathbf{k})}. \quad (9)$$

Отсюда можно найти добавку к функции распределения, вызванную увлечением электронов фононами:

$$f_{ph}^{(1)} = (\mathbf{v}_k \nabla T) \frac{\partial f^{(0)}}{\partial \varepsilon} G_{ph}(k) \tau(k).$$

Остальные слагаемые слева в кинетическом уравнении определяют добавку к функции распределения, вызванную взаимодействием только электронов. Эта добавка будет рассмотрена далее.

Как известно [131], общая формула для плотности тока, созданного электронами, имеющими скорость $\mathbf{v}_k$ вдоль направления $\mathbf{k}$ в двумерном графене, выглядит как

$$\mathbf{j} = e \frac{1}{\pi^2} \int d^2k f^{(1)}(\mathbf{k}) \mathbf{v}_k.$$

Введём феноменологическую степенную зависимость времени релаксации электронов от модуля их волнового вектора или энергии:

$$\tau(k) = Bk^b = \tilde{B}\varepsilon^b,$$

где B и $\tilde{B}$ — коэффициенты.

Теперь необходимо обсудить положение уровня Ферми в системе (рис. 186).

Будем считать, что "море Ферми" затопило место смыкания конусов в точке Дирака и что при этом, при отсчёте от точки смыкания конусов, энергия Ферми ε_F оказывается значительно больше температуры, что соответствует случаю сильного вырождения электронного газа. Тогда в процессы переноса вносят вклад только электроны с энергией вблизи ε_F .

Вид формулы для времени релаксации электронов с энергией Ферми $\tau(k_F)$ подобен формуле (см. [135, гл. IX, § 7, формула 7.8]) для проводимости металлов. Температурная поправка к интегралу тогда, как известно, будет пропорциональна T^2 . Выделим в выражении для тока коэффициент электропроводности:

$$\sigma = \frac{e^2 v_F}{2\pi\hbar} \tau(k_F) k_F.$$

В графене — двумерной системе — коэффициент электропроводности имеет размерность См, а не См м⁻¹, как в трёхмерной системе. Подобные изменения имеются и в размерности других характеризующих графен величин. Итоговое выражение для тока, созданного увлечением электронов фононами в графене, имеет вид

$$j_{ph} = \frac{\sigma}{e} \frac{S}{N} \frac{\varepsilon_a^2 \tau_{ph}(k_F)}{m\hbar v_F^2} \frac{\partial T}{\partial r} k_F^2 \left[2^{1+g} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{\Gamma(3/2 + g/2)}{\Gamma(2 + g/2)} \right]. \quad (10)$$

6.2.2. Термоэлектрический ток, обусловленный диффузией электронов в графене. Выпишем зависимость химического потенциала в графене от температуры:

$$\mu = \varepsilon_F \left(1 - \frac{\pi^2}{6} \left(\frac{T}{\varepsilon_F} \right)^2 \right).$$

Это выражение аналогично соответствующему выражению для химического потенциала газа электронов (см. [151]), за исключением вдвое большего множителя перед квадратом температуры, что вызвано двумерностью графена.

Теперь используем кинетическое уравнение (9) в приближении времени релаксации, но без фононного вклада. Подставляя в него выражение для химического потенциала, можно получить поправку к функции распределения электронов:

$$f^{(1)}(\mathbf{k}) = \tau(\varepsilon_k) \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon} \left(\frac{\varepsilon_k - \mu}{T} - \frac{\pi^2}{3} \frac{T}{\mu} \right) \frac{v_F}{k} (\mathbf{k} \nabla T).$$

Для произвольного параметра b после проведения интегрирования выражение для тока, вызванного диффузией электронов в графене, запишется следующим образом:

$$\mathbf{j} = e \nabla T \frac{\pi}{3\hbar^2} T \tau(k_F) (b - 0,5). \quad (11)$$

6.2.3. Величина коэффициента термоЭДС графена. Очевидно, что выражения для токов (10) и (11) включают много одинаковых величин. Прежде всего, это время релаксации электронов и градиент температуры, а также заряд электрона и квадрат постоянной Планка. Найдём отношение величин токов, порождённых различными механизмами:

$$\frac{j_{ph}}{j} = \frac{1}{T} \frac{S}{N} \frac{\varepsilon_a^2 \tau_{ph}(k_F)}{m v_F} k_F^3 C_j,$$

где C_j — безразмерный коэффициент порядка единицы при разумных значениях феноменологических показателей b и g .

Для проведения дальнейших оценок удобно выразить импульс Ферми $\hbar k_F$ через постоянную решётки a , энергию Ферми ε_F и энергию связи в атоме ε_a . Очевидно, что

$$k_F = \frac{\pi}{a} \frac{\varepsilon_F}{\varepsilon_a}.$$

Через постоянную решётки выражается также отношение S/N . После чего отношение токов записывается как

$$\frac{j_{ph}}{j} = \frac{\varepsilon_F}{k_B T} \frac{\varepsilon_F}{\varepsilon_a} \frac{\varepsilon_F}{\varepsilon_c} \pi^3 C_j. \quad (12)$$

В этом выражении фигурирует ещё одна величина с размерностью энергии,

$$\varepsilon_c = \frac{m v_F a}{\tau_{ph}(k_F)},$$

характеризующая энергию взаимодействия электрона и фонона.

Энергию Ферми ε_F в графене можно оценить в 0,1 эВ, энергию связи в атоме ε_a — в 10 эВ. Для комнатной температуры получается значение произведения первых двух сомножителей в (12) порядка 0,01. Соотношение между классическим диффузионным и порождённым увлечением термоэлектрическим током в графене определяется энергией ε_c . Неизвестной величиной является только время релаксации фононов. Это же время релаксации характеризует и теплопроводность графена, так как эта величина определяет наличие потока фононов при наличии градиента температуры.

Анализ различных механизмов, определяющих время релаксации фононной системы, имеется в работе [194], посвящённой объяснению теплопроводности свободно висящего графена. В этой работе приводится сопоставление теории и эксперимента для температур в диапазоне 10–1000 К. Можно предположить, что экспериментальная установка и образцы графена, использованные в [194], могут быть использованы и для экспериментов по определению термоэлектрического тока, поэтому значения постоянных взяты из этой работы.

Известны три механизма релаксации фононной системы. Первый механизм связан с ангармоническими колебаниями при взаимодействии атомов в решётке и соответственно с трёхфононными процессами. Однако ангармонические поправки становятся важными лишь

для больших амплитуд атомных смещений, что соответствует большой плотности заполнения фоновой подсистемы. Это имеет место только при температуре значительно больше комнатной, превышающей 1000 К. Теория увлечения электронов фононами строится для существенно меньших температур, поэтому трёхфононные процессы здесь не рассматриваются.

Второй механизм — рассеяние фононов на точечных дефектах. Для эффекта увлечения важно значение времени релаксации фононов с волновым вектором, таким же как у электронов с энергией ε_F . Время релаксации τ_{ph}^d задаётся (см. [195, 196]) формулой

$$\frac{1}{\tau_{ph}^d(k_F)} = C_d c \frac{\varepsilon_F}{\varepsilon_a} \omega_{\max},$$

где C_d — коэффициент порядка 10, зависящий от типа дефекта, $c \approx 10^{-6}$ — относительная концентрация дефектов, $\omega_{\max} \approx 3 \times 10^{-14} \text{ с}^{-1}$ — максимальная частота фононов. Для приведённых в [195] данных указано, что время релаксации в графене по такому механизму составляет $10^{-3} - 10^{-4} \text{ с}$.

Наконец, третий механизм — это рассеяние фононов на границах образцов — лепестков графена. Тогда время релаксации τ_{ph}^b соответствует времени прохождения фонона по всему образцу. Размер лепестков графена, использованных в [195], составляет 1–10 мкм. Скорость распространения фононов (скорость звука) равна 10^3 м с^{-1} . Эти величины дают время порядка 1–10 нс. Время релаксации фоновой системы определяется наименьшим временем — временем рассеяния на краях образца — и составляет $\approx 1 \text{ нс}$.

После получения оценки для времени релаксации фоновой подсистемы графена становится возможным оценить порядок величины, характеризующей энергию взаимодействия электрона и фонона, $\varepsilon_c \approx 0,01 \text{ эВ}$. Это значит, что отношение тока, порождённого увлечением электронов фононами, и классического диффузионного тока оказывается порядка единицы при комнатной температуре.

Теперь становится возможным оценить величину термоэлектрического тока в графене, вызванного увлечением фононами. Перепишем формулу (10) в виде

$$j_{ph} = \sigma \gamma_{KB} \frac{dT}{dx},$$

где коэффициент термоЭДС графена, порождённый механизмом увлечения электронов фононами, можно оценить как $\gamma \approx 10 - 80 \text{ мкВ К}^{-1}$. Это и есть основной результат данного раздела. Зависимости коэффициентов термоЭДС, вызванной механизмом увлечения электронов фононами и диффузионным механизмом, от энергии Ферми ε_F при комнатной температуре представлены на рис. 19. Получилось, что коэффициент термоЭДС графена, порождённый механизмом увлечения электронов фононами, намного превышает коэффициент термоЭДС графита, равный 4 мкВ К^{-1} .

Заметим, что энергия фононов примерно на два порядка меньше, чем энергия электронов с таким же по величине волновым вектором. Это результат того, что скорость распространения фононов (скорость звука) намного превышает скорость движения электронов (скорость Ферми). Для наблюдения эффекта увлечения необходимо, чтобы возбуждались фононы с волновым вектором порядка k_F , имеющие, следовательно, энергию

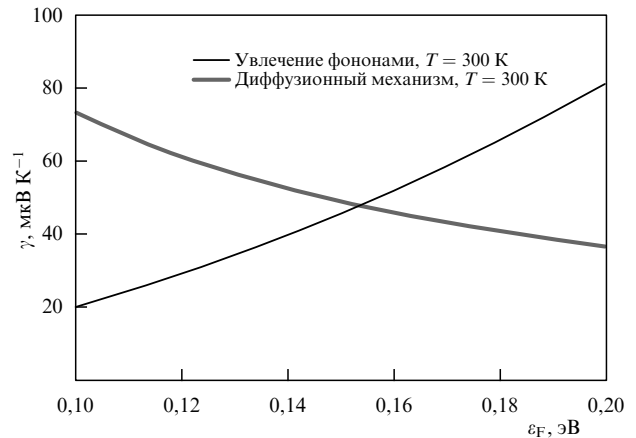


Рис. 19. Зависимости вкладов в коэффициент термоЭДС γ графена от энергии Ферми ε_F при комнатной температуре. Тонкая линия — вклад механизма увлечения электронов фононами, жирная линия — вклад диффузионного механизма.

$\sim 0,001 \text{ эВ}$. Фактически это предел применимости данной теории по температуре снизу, $\sim 10 \text{ К}$. При больших температурах эффект увлечения фононами должен давать главный вклад в термоэлектричество. А благодаря тому что ток, вызванный увлечением, в соответствии с формулой (12) зависит от энергии Ферми в третьей степени, при её повышении, вероятно, можно получить большую долю вклада этого тока в общий ток. Усилит эффект фоновой увлечения и увеличение размеров графеновых лепестков.

7. Термоэлектрический генератор на основе композита — матрицы sp^2 -области с графеном

К сожалению, до сих пор TEG на основе графена не создан. Проводится работа по изучению графена [197–199] и композитов — лепестков графена в матрице полистирола [200–202]. Изучаются и плёнки графена на кремнии [203]. Цель всех этих работ — научиться размещать лепестки графена удобным для создания TEG образом.

На основе соображений, изложенных в разделах 2, 4, 6, можно предполагать, что наибольшими, рекордными параметрами будут обладать TEG на основе композита — матрицы sp^2 -области с лепестками графена (рис. 20).

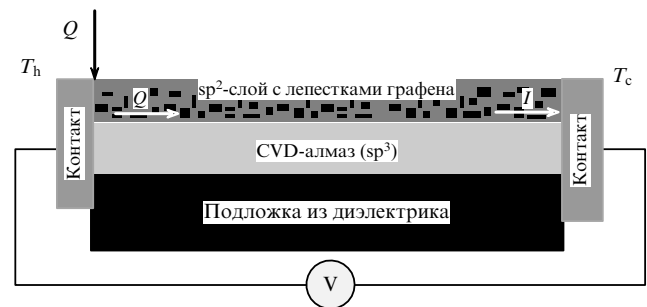


Рис. 20. Оптимальная конструкция TEG на основе матричной структуры sp^2 с лепестками графена. T_c и T_h — соответственно температуры охлаждаемой и нагреваемой частей. Композит должен представлять собой структуру — спёк из лепестков графена размером $\approx 100 \times 100 \text{ нм}$ в графитоподобной матрице, такой, что расстояния между лепестками $\geq 25 \text{ нм}$.

На рисунке 20 приведена модель TEG с использованием графена, подобная модели TEG с использованием алмазных наночастиц, изображённых на рис. 16. На подложке формируется слой sp^3 , поверх него — слой матричной структуры sp^2 с графеновыми лепестками. Конечно, возможна структура, у которой на подложке расположен слой матрицы sp^2 с графеновыми лепестками, а слой sp^3 сверху. Возможно, будет реализовано и создание батареи TEG (см. раздел 4). В композите с графеном должны реализовываться оба обсуждавшихся выше эффекта: как большая по величине термоЭДС, так и малая теплопроводность.

8. Заключение. Путь к термоэлектрическому генератору с рекордными параметрами

Сравним предлагаемые в настоящее время TEG (см. [116, гл. 11]) и TEG на основе углеродных плёночных наноструктур.

Благодаря развитию производства полупроводников появились TEG, состоящие из последовательно соединённых в электрическую цепь полупроводниковых термоэлементов, каждый из которых образован двумя ветвями, изготовленными из полупроводника соответственно p - и n -типа проводимости.

Известно [204], что для однородных материалов наибольшее значение термоэлектрического параметра эффективности ($Z \approx 0,003 \text{ K}^{-1}$) при комнатной температуре имеет сплав Bi_2Te_3 . Такой сплав обладает рекордным для однородного материала параметром Z , вследствие того что в электропроводящих материалах, наряду с обычным диффузионным механизмом перераспределения электронов между горячими и холодными областями, возможен гораздо более эффективный механизм увлечения электронов тепловым потоком — фононами, известный как эффект Гуревича [2]. Поток фононов увлекает электроны в сторону холодного торца образца, что даёт вклад в коэффициент термоЭДС. В легированном висмуте — полуметалле Bi_2Te_3 — этот эффект определяет общий коэффициент термоЭДС и упомянутый выше рекордный термоэлектрический параметр. Отметим, что авторы работы [204] механизма увлечения электронов фононами в объяснении термоэлектрического эффекта не упоминают.

Известен термоэлектрический элемент (см. патент [205]), содержащий в качестве дополнительного материала висмут (или сплав с висмутом, висмут в других металлах и смеси вышеперечисленных материалов, возможно, включающих дополнительные добавки), помещённый в протяжённые, параллельно расположенные поры основного пористого материала с размерами пор 5–15 нм. В качестве основного материала берётся неокисленный пористый алюминий, пористое стекло или пористый силикагель в объёмном виде. Электрические контакты присоединены к торцевым поверхностям дополнительного материала в порах основного.

Достигнутого в таком термоэлектрическом элементе рекордного значения параметра $Z = 0,08 \text{ K}^{-1}$ (при температуре 77 K) в настоящее время уже недостаточно для многих применений; к тому же термоэлектрический элемент имеет относительно невысокий коэффициент полезного действия и не может соответствовать требованиям экологии. Отметим, что в такой конструкции несомненно имеет место увлечение электронов баллистическими фо-

нонами, но в своих публикациях (см., например, [170]) авторы патента [205] этот механизм термоэлектрического эффекта не упоминают.

Разработанный на основе углеродных наноструктур (см. раздел 5) термоэлектрический материал имеет более высокий коэффициент Зеебека, чем в традиционных полупроводниках, и, соответственно, больший коэффициент преобразования мощности, а также высокую ударопрочность, сопротивление температурной деформации и способность к изгибу. Углерод — гораздо более экологичный материал, чем висмут. Однако величина термоэлектрической эффективности Z и у TEG на основе углеродных наноструктур пока является недостаточной для многих технических применений.

На основе углеродных наноструктур в настоящее время получены два патента на изобретение (см. [109] и [110]) и патент на полезную модель [108]. Достигнуто значение параметра $Z \approx 0,01 \text{ K}^{-1}$ при комнатной температуре. Такое значение Z достигнуто при действии механизма увлечения электронов баллистическими фононами (см. раздел 3) и, независимо, при действии механизма уменьшения теплопроводности из-за имеющегося в углеродных наноструктурах большого количества границ графитоподобного и алмазоподобного материалов. Несомненно, что при совместном действии обоих указанных механизмов параметр Z достигнет значения $0,1 \text{ K}^{-1}$.

Во всех предлагаемых конструкциях в качестве основного материала термоэлектрического элемента взят углеродный материал с sp^3 -гибридизацией атомных связей атома углерода или графен, а в качестве дополнительного материала во всех случаях используется углеродный материал с sp^2 -гибридизацией. Термоэлектрические элементы на основе углеродных наноструктур, очевидно, удовлетворяют требованиям экологии, а также обеспечивают миниатюризацию устройства, так как имеют нанометровые размеры дополнительного материала и менее чем микрометровые размеры основного. Это позволяет создавать из таких термоэлементов мини-батареи, удовлетворяющие требованиям пользователей.

В данной работе проведено обзорное исследование термоэлектрической эффективности углеродных наноматериалов, а именно структур, состоящих из графитоподобных и алмазоподобных областей, имеющих соответственно, sp^3 - и sp^2 -гибридизацию атомов углерода. Сосуществование областей с совершенно различными электрическими и тепловыми свойствами, таких как алмаз и графит, на столь малых расстояниях друг от друга является уникальным свойством, присущим только таким структурам. На этой основе дано применение развитой в последнее время теории теплопередачи через границу алмазоподобной и графитоподобной областей и теории увлечения электронов баллистическими фононами к расчёту параметра эффективности термоэлектрического элемента.

Измерение теплопроводности и электропроводности углеродных наноматериалов, которые предполагается использовать в термоэлектрическом элементе в виде плёнок, показало перспективность предложенных конструкций TEG.

Анализ результатов измерений характеристик спёков углеродных наноматериалов, предназначенных для термоэлектрического элемента, свидетельствует о том, что при достижении указанных в работе оптимальных раз-

меров как собственно слоёв sp^3 - и sp^2 -материалов, так и композитов на основе матрицы sp^2 с алмазными наночастицами размером 4 нм, получение ТEG с термоэлектрической эффективностью порядка нескольких единиц вполне возможно.

Таким образом, особенности электрон-фононного взаимодействия в углеродных наноструктурах в силу уникальных свойств этих структур проявляются не только в полевой эмиссии [206], но и в термоэлектрическом эффекте.

Благодарности

Благодарю А.Я. Вуля за внимание к работе. Особенно важным было его участие на первых этапах исследования. Признателен Дитеру Груену (Dieter Gruen), указавшему на важность эффекта увлечения для термоэлектрических явлений. Благодарю А.П. Мейлахса и С.В. Коняхина за сотрудничество при разработке теории, а Ф.М. Шахова, М. К. Рабчинского и группу В.Г. Голубева — за сотрудничество при проведении эксперимента. А.В. Архипову выражаю благодарность за участие в подборе источников. Н.И. Александрова благодарю за помощь в подготовке рисунков. Г.И. Дмитриевой, Н.Ф. Нечаевой автор признателен за техническую помощь.

Список литературы

- Eidelman E D, Vul' A Ya *J. Phys. Condens. Matter* **19** 266210 (2007)
- Гуревич Л Э *ЖЭТФ* **16** 193 (1946); Gurevich L E *J. Phys. USSR* **9** 4 (1946)
- Chen G *Nanoscale Energy Transport and Conversion: a Parallel Treatment of Electrons, Molecules, Phonons, and Photons* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2005)
- Zhang Z M *Nano/Microscale Heat Transfer* (New York: McGraw-Hill, 2007)
- Chen G *Phys. Rev. Lett.* **86** 2297 (2001)
- Chen G *J. Heat Transfer* **124** 320 (2002)
- Eidelman E D et al. *J. Phys. D* **50** 464007 (2017)
- Nikolić B, Allen P B *Phys. Rev. B* **60** 3963 (1999)
- Chen G *Phys. Rev. B* **57** 14958 (1998)
- Шарвин Ю В *ЖЭТФ* **48** 984 (1965); Sharvin Yu V *Sov. Phys. JETP* **21** 655 (1965)
- Wexler G *Proc. Phys. Soc. Lond.* **89** 927 (1966)
- Cola B, Xu J, Fisher T S *Int. J. Heat Mass Transfer* **52** 3490 (2009)
- Prasher R, Tong T, Majumdar A *Appl. Phys. Lett.* **91** 143119 (2007)
- Prasher R *Phys. Rev. B* **74** 165413 (2006)
- Saha S K, Shi L J *Appl. Phys.* **101** 074304 (2007)
- Prasher R *Nano Lett.* **5** 2155 (2005)
- Kim W, Majumdar A *J. Appl. Phys.* **99** 084306 (2006)
- Kim W et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 045901 (2006)
- Prasher R S, Phelan P E *J. Appl. Phys.* **100** 063538 (2006)
- Prasher R *J. Appl. Phys.* **100** 064302 (2006)
- Bahadur V et al. *J. Heat Transfer* **127** 664 (2005)
- Li D et al. *Appl. Phys. Lett.* **83** 2934 (2003)
- Lu W, Komvopoulos K *Appl. Phys. Lett.* **82** 2437 (2003)
- Yu C et al., in *Proc. of the ASME Summer Heat Transfer Conf., San Francisco, CA, 2005* (Little Falls, NJ: ASME) paper No. HT2005-72320, <https://doi.org/10.1115/HT2005-72320>
- Wilson O M et al. *Phys. Rev. B* **66** 224301 (2002)
- Huxtable S T et al. *Nat. Mater.* **2** 731 (2003)
- Majumdar A, Reddy P *Appl. Phys. Lett.* **84** 4768 (2004)
- Schwab K et al. *Nature* **404** 974 (2000)
- Mingo N, Broido D A *Phys. Rev. Lett.* **95** 096105 (2005)
- Santamore D H, Cross M C *Phys. Rev. B* **63** 184306 (2001)
- Chang C-M, Geller M R *Phys. Rev. B* **71** 125304 (2005)
- Prasher R, Tong T, Majumdar A *Nano Lett.* **8** 99 (2008)
- Milton G W *Theory of Composites* (Cambridge: Cambridge Univ. Press, 2002)
- Batchelor G K *Annu. Rev. Fluid Mech.* **6** 227 (1974)
- Prasher R S et al. *J. Heat Transfer* **125** 1170 (2003)
- Torquato S *Appl. Mech. Rev.* **44** (2) 37 (1991)
- Rogach A L et al. *Adv. Funct. Mater.* **12** 653 (2002)
- Chen G, Yang B, Liu W "Engineering nanostructures for energy conversion", in *Heat Transfer and Fluid Flow in Microscale and Nanoscale Structures* (Eds M Faghri, B Sundén) (Southampton: WIT, 2004)
- Суздаев И П *Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов* 2-е изд., испр. (М.: Либроком, 2009)
- Moniruzzaman M, Winey K I *Macromolecules* **39** 5194 (2006)
- Weber E "Development and modeling of thermally conductive polymer/carbon composites", Ph.D. Thesis (Houghton, MI: Michigan Technological Univ., 2001)
- Karayacoubian P "Effective thermal conductivity of composite fluidic thermal interface materials", Thesis of Master of Applied Science (Waterloo, ON: Univ. of Waterloo, 2006)
- Bhushah B (Ed.) *Springer Handbook of Nanotechnology* 2nd ed. (Berlin: Springer Science + Business Media, 2007)
- Rowe D M (Ed.) *CRC Handbook of Thermoelectrics: Macro to Nano* (Boca Raton, FL: CRC Press, 2005)
- Dresselhaus M et al. *Adv. Mater.* **19** 1043 (2007)
- Koumoto K, Terasaki I, Funahashi R *MRS Bull.* **31** 206 (2006)
- Hicks L D, Dresselhaus M S *Phys. Rev. B* **47** 16631(R) (1993)
- Hicks L D, Dresselhaus M S *Phys. Rev. B* **47** 12727 (1993)
- Friedman L J *J. Phys. C* **17** 3999 (1984)
- Tao Z, Friedman L J *J. Phys. C* **18** L455 (1985)
- Vashaee D, Shakouri A *Phys. Rev. Lett.* **92** 106103 (2004)
- Mahan G D, Woods L M *Phys. Rev. Lett.* **80** 4061 (1998)
- Shakouri A, Bowers J E *Appl. Phys. Lett.* **71** 1234 (1997)
- Zide J M O et al. *Phys. Rev. B* **74** 205335 (2006)
- Scherrer H, Scherrer S, in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Ed. D M Rowe) (Boca Raton, FL: CRC Press, 2006) Ch. 27
- Kutasov V, Lukyanova L, Vedernikov M, in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Ed. D M Rowe) (Boca Raton, FL: CRC. Taylor and Francis, 2006) Ch. 37
- Kuznetsov V L et al. *J. Mater. Sci.* **37** 2893 (2002)
- Yao T *Appl. Phys. Lett.* **51** 1798 (1987)
- Touzelbaev M N et al. *J. Appl. Phys.* **90** 763 (2001)
- Caylor J C et al. *Appl. Phys. Lett.* **87** 023105 (2005)
- Beyer H et al. *Physica E* **13** 965 (2002)
- Kim W et al. *Appl. Phys. Lett.* **88** 242107 (2006)
- Kim W et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 045901 (2006)
- Chen G *Semicond. Semimet.* **71** 203 (2001)
- Yang R, Chen G *Phys. Rev. B* **69** 195316 (2004)
- Poudel B et al. *Science* **320** 634 (2008)
- Hsu K F et al. *Science* **303** 818 (2004)
- Flueriau J, Caillat T, Borshchovsky A, in *Proc. of the 13th Intern. Conf. on Thermoelectrics, Kansas City, MO, 30 August – 1 September, 1994* (New York: AIP, 1995) p. 40
- Lan Y et al. *Nano Lett.* **9** 1419 (2009)
- Bux S K et al. *Adv. Funct. Mater.* **19** 2445 (2009)
- Mingo N et al. *Nano Lett.* **9** 711 (2009)
- Minnich A J et al. *Phys. Rev. B* **80** 155327 (2009)
- Wang X et al. *Appl. Phys. Lett.* **93** 193121 (2008)
- Joshi G et al. *Nano Lett.* **8** 4670 (2008)
- Ma Y et al. *Nano Lett.* **8** 2580 (2008)
- Ghosh S et al. *New J. Phys.* **11** 095012 (2009)
- Balandin A A et al. *Nano Lett.* **8** 902 (2008)
- Nika D L et al. *Phys. Rev. B* **79** 155413 (2009)
- Lan J et al. *Phys. Rev. B* **79** 115401 (2009)
- González J, Peretto E *New J. Phys.* **11** 095015 (2009)
- Zeng G et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 263510 (2007)
- Mahajan R, Chiu C, Chrysler G *Proc. IEEE* **94** 1476 (2006)
- Prasher R et al. *Intel Tech. J.* **9** 285 (2005)
- Semenyuk V, in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Ed. D M Rowe) (Boca Raton, FL: CRC Press, 2006) Ch. 58–1–58–20
- Sanders G H W, Manz A *Trends Anal. Chem.* **19** 364 (2000)
- Chowdhury I et al. *Nat. Nanotechnol.* **4** 235 (2009)
- Meysenc L, Jylhakallio M, Barbosa P *IEEE Trans. Power Electron* **20** 687 (2005)
- Majumdar A *Nat. Nanotechnol.* **4** 214 (2009)

89. Satyala N, Norouzzadeh P, Vashae D, in *Nanoscale Thermoelectrics* (Eds X Wang, Z M Wang) (Cham: Springer Intern. Publ., 2014) p. 93
90. Crabtree G, Lewis N *Phys. Today* **60** (3) 37 (2007)
91. Lim J et al. *Adv. Mater.* **17** 1488 (2005)
92. Fukutani K, Singh R, Shakouri A *Thermal Transient Characterization of Packaged Thin Film Microcoolers*, Nice, Cote d'Azur, France, 27–29 September, 2006
93. Ziman J M *Principles of the Theory of Solids* (Cambridge: Univ. Press, 1964); Пер. на русск. яз.: Займан Дж *Принципы теории твердого тела* (М.: Мир, 1975)
94. Ziman J M *Electrons and Phonons; the Theory of Transport Phenomena in Solid* (Oxford: Clarendon Press, 1960); Пер. на русск. яз.: Займан Дж *Электроны и фононы* (М.: ИЛ, 1962)
95. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* (М.: Наука, 1982); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Electrodynamics of Continuous Media* (Oxford: Pergamon Press, 1984)
96. Nolas G et al. *Principles of Thermoelectrics: Basics and New Materials Development* (Berlin: Springer-Verlag, 2001)
97. Goldsmid H *Thermoelectric Refrigeration* (New York: Plenum Press, 1964)
98. Mahan G, Sales B, Sharp J *Phys. Today* **50** (3) 42 (1997)
99. Abelson R, in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Ed. D M Rowe) (Boca Raton, FL: CRC Press, 2006) Ch. 56, p. 1
100. Vining et al., in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (Ed. D M Rowe) (Boca Raton, FL: CRC Press, 2005) A1
101. Sharp J et al. *Principles of Thermoelectrics: Basics and New Materials Development* (Berlin: Springer-Verlag, 2001)
102. Vining C, in *Proc. of the European Conf. on Thermoelectrics ECT, Odessa, Ukraine, September 10–12, 2007* (2007) p. 1
103. Bell L E *Science* **321** 1457 (2008)
104. Bahk J, Shakouri A "Electron transport engineering by nanostructures for efficient thermoelectrics", in *Nanoscale Thermoelectrics* (Eds X Wang, Z Wang) (Chur: Springer Intern. Publ., 2014) p. 41
105. Yang R, Chen G *Mater. Integration* **18** 31 (2012)
106. Ioffe A F *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (London: Infosearch Ltd., 1957)
107. Tritt T, Böttner H, Chen L *MRS Bull.* **33** 366 (2008)
108. Эйдельман Е Д, Мейлахс А П, Вуль А Я "Термоэлектрический элемент", Патент на полезную модель № 180604, заявка № 2017143948. Приоритет модели 14 декабря 2017 г. Дата государственной регистрации в Государственном реестре полезных моделей Российской Федерации 19 июня 2018 г. Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН (RU) Опубликовано 19.06.2018. Бюлл. № 17
109. Эйдельман Е Д, Шахов Ф М, Вуль А Я "Термоэлектрический элемент", Патент на изобретение № 2628676, заявка № 2016146445. Приоритет изобретения 25 ноября 2016 г. Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 21 августа 2017 г. Патентообладатель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН (RU)
110. Вуль А Я, Эйдельман Е Д "Термоэлектрический элемент", Патент на изобретение № 2376681; заявка № 2008140273. Приоритет изобретения 6 октября 2008 г. Решение о выдаче патента на изобретение от 21 августа 2009 г. Зарегистрирован в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 20 декабря 2009 г. Патентообладатель: Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН (RU)
111. Vul' A Ya, Eidelman E D, Dideikin A T, in *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond* (NATO Scientific Ser., Ser. II Mathematics, Physics and Chemistry, Vol. 192, Eds D Gruen et al.) (Berlin: Springer, 2003) p. 383
112. Aleksenskiy A E, Eydelman E D, Vul' A Ya *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* **3** 68 (2011)
113. Williams O A et al. *ACS Nano* **4** 4824 (2010)
114. Дидейкин А Т и др. *ЖТФ* **80** (9) 146 (2010); Dideikin A T et al. *Tech. Phys.* **55** 1378 (2010)
115. Dideikin A et al. *Diamond Relat. Mater.* **20** 105 (2011)
116. Дмитриев А С *Введение в нанотеплофизику* (Сер. Нанотехнологии) (М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2015)
117. Ashcroft N W, Mermin N D *Solid State Physics* (New York: Holt, Rinehart and Winston, 1976); Пер. на русск. яз.: Ашкрофт Н, Мермин Н *Физика твердого тела* (М.: Мир, 1979)
118. *15th European Conf. on Thermoelectrics (ECT), Padua, Italy, 25–27 September, 2017; Mater. Today Proc.* **8** 2214 (2019)
119. *The XVI Interstate Conf. "Thermoelectrics and their Applications-2018" (ISCTA 2018), St. Petersburg, Russia, 8–12 October, 2018*
120. Humphrey T E, Linke H *Phys. Rev. Lett.* **94** 0966011 (2005)
121. Humphrey T E, O'Dwyer M F, Linke H J. *Phys. D* **38** 2051 (2005)
122. O'Dwyer M F et al. *Phys. Rev. B* **72** 205330 (2005)
123. O'Dwyer M F, Humphrey T E, Linke H *Nanotechnology* **17** S338 (2006)
124. O'Dwyer M F et al. *J. Phys. D Appl. Phys.* **39** 4153 (2006)
125. Виноградов А Я и др. *ФТП* **52** 775 (2018); Vinogradov A Ya et al. *Semiconductors* **52** 914 (2018)
126. Рабчинский М К и др. *Письма в ЖТФ* **45** (7) 33 (2019); Rabchinskii M K et al. *Tech. Phys. Lett.* **45** 339 (2019)
127. Grudinkin S A et al. *Nanotechnology* **27** 395606 (2016)
128. Гуревич Л Э *Основы физической кинетики* (Л. – М.: Гостехтеоретиздат, 1940)
129. Sommerfeld A, Bethe H A *Handbuch der Physik* Vol. 24 (Berlin: Springer-Verlag, 1933) p. 333; Пер. на русск. яз.: Бете Г, Зоммерфельд А *Электронная теория металлов* (Л. – М., 1938)
130. Стильбанс Л С *Физика полупроводников* (М.: Сов. радио, 1967)
131. Лифшиц Е М, Питаевский Л П *Физическая кинетика* (М.: Наука, 1989); Пер. на англ. яз.: Lifshitz E M, Pitaevskii L P *Physical Kinetics* (Oxford: Pergamon Press, 1981)
132. Dideikin A T, Eidelman E D, Vul' A Ya *Solid State Commun.* **126** 495 (2003)
133. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Квантовая механика. Нерелятивистская теория* (М.: Наука, 1989); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Quantum Mechanics. Non-Relativistics Theory* (Oxford: Pergamon Press, 1977)
134. Zylbersztejn A *J. Phys.* **33** (Suppl. C4) 85 (1972); Пер. на русск. яз.: Зильберштейн А, в сб. *Физика фононов больших энергий* (Новости физики твердого тела, Вып. 5) (М.: Мир, 1976) с. 101
135. Ансельм А И *Введение в теорию полупроводников* (М.: Наука, 1978); Пер. на англ. яз.: Anselm A *Introduction to Semiconductor Theory* (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1981)
136. Narayanamurti V et al. *Phys. Rev. Lett.* **43** 2012 (1979)
137. Kidalov S V et al. *Diamond Relat. Mater.* **19** 976 (2010)
138. Kubakaddi S S, Bhargavi K S *Phys. Rev. B* **82** 155410 (2010)
139. Koniakhin S V, Nalitov A V *Phys. Rev. B* **94** 125403 (2016)
140. Эйдельман Е Д *ФТП* **51** 944 (2017); Eidelman E D *Semiconductors* **51** 906 (2017)
141. Халатников И М *ЖЭТФ* **22** 687 (1952)
142. Pollack G L *Rev. Mod. Phys.* **41** 48 (1969)
143. Challis L J J. *Phys. C* **7** 481 (1974)
144. Swartz E T, Pohl R O *Appl. Phys. Lett.* **51** 2200 (1987)
145. Stoner R J, Maris H J *Phys. Rev. B* **48** 16373 (1993)
146. Huberman M L, Overhauser A W *Phys. Rev. B* **50** 2865 (1994)
147. Mahan G D *Phys. Rev. B* **79** 075408 (2009)
148. Zhang L et al. *Phys. Rev. B* **83** 064303 (2011)
149. Мейлахс А П, Эйдельман Е Д *Письма в ЖЭТФ* **97** 42 (2013); Meilakhs A P, Eidelman E D *JETP Lett.* **97** 38 (2013)
150. Мейлахс А П, Эйдельман Е Д *Письма в ЖЭТФ* **100** 89 (2014); Meilakhs A P, Eidelman E D *JETP Lett.* **100** 81 (2014)
151. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика* Ч. 1 6-е изд., стер. (М.: Наука, 2018); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Statistical Physics* Pt. 1 (Oxford: Pergamon Press, 1980)
152. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теория упругости* 6-е изд. (М.: Наука, 2007); Пер. на англ. яз.: Landau L D, Lifshitz E M *Theory of Elasticity* (Oxford: Pergamon Press, 1986)
153. Гинзбург В Л, Шабанский В П *ДАН СССР* **100** 445 (1955)
154. Каганов М И, Лифшиц И М, Танатаров Л В *ЖЭТФ* **31** 232 (1956); Kaganov M I, Lifshits I M, Tanatarov L V *Sov. Phys. JETP* **4** 173 (1956)
155. Коган Ш М *ФТТ* **4** 2474 (1962); Kogan Sh M *Sov. Phys. Solid State* **4** (10) 172 (1962)

156. Аронов А Г, Иоселевич А С *ЖЭТФ* **81** 1839 (1981); Aronov A G, Ioselevich A S *Sov. Phys. JETP* **54** 974 (1981)
157. Tian Z, Esfarjani K, Chen G *Phys. Rev. B* **86** 235304 (2012)
158. Абызов А М, Кидалов С В, Шахов Ф М *ФТТ* **54** 196 (2012); Abyzov A M, Kidalov S V, Shakhov F M *Phys. Solid State* **54** 210 (2012)
159. Lyeo H-K, Cahill D G *Phys. Rev. B* **73** 144301 (2006)
160. Costescu R M, Wall M A, Cahill D G *Phys. Rev. B* **67** 054302 (2003)
161. Karr B W et al. *Phys. Rev. B* **61** 16137 (2000)
162. Taylor R E, Morreale J J. *Am. Ceram. Soc.* **47** (2) 69 (1964)
163. Meng W J, Eesley G L *Thin Solid Films* **271** 108 (1995)
164. Patsalas P, Logothetidis S J. *Appl. Phys.* **90** 4725 (2001)
165. Андриевский Р А, Дашевский З М, Калинин Г В *Письма в ЖТФ* **30** 22 (2004); Andrievsky R A, Dashevsky Z M, Kalinnikov G V *Tech. Phys. Lett.* **30** 11 (2004)
166. van den Brink A M, Dekker H *Phys. Rev. B* **51** 17842 (1995)
167. Бабенко А Ю, Дидейкин А Т, Эйдельман Е Д *ФТТ* **51** 410 (2009); Babenko A Yu, Dideykin A T, Eidelman E D *Phys. Solid State* **51** 435 (2009)
168. Zhao L-D et al. *Nature* **508** 373 (2014)
169. Novikov S V, Burkov A T, Schumann J J. *Electron. Mater.* **43** 2420 (2014)
170. Heremans J P *Nature* **508** 327 (2014)
171. Bhattacharyya S et al. *Nat. Mater.* **5** 19 (2006)
172. Barnard A S, Sternberg M J. *Mater. Chem.* **17** 4811 (2007)
173. Eidelman E D, Meilakhs A P *Nanosyst. Phys. Chem. Math.* **7** 919 (2016)
174. Eidelman E D et al. *J. Phys. D* **50** 464007 (2017)
175. Заварицкий Н В *ЖЭТФ* **75** 1873 (1978); Zavaritskii N *Sov. Phys. JETP* **48** 942 (1978)
176. Kidalov S V, Shakhov F M, Vul A Ya *Diamond Relat. Mater.* **17** 844 (2008)
177. Shakouri A, Zebarjadi M, in *Thermal Nanosystems and Nanomaterials* (Topics in Applied Physics, Vol. 118, Ed. S Volz) (Heidelberg: Springer, 2009) p. 225
178. Snyder G J, Toberer E S *Nat. Mater.* **7** 105 (2008)
179. Majumdar A *Science* **303** 777 (2004)
180. Minnich A J et al. *Energy Environ. Sci.* **2** 466 (2009)
181. Harman T et al. *J. Electron. Mater.* **34** L19 (2005)
182. Heremans J P et al. *Thermoelectricity: Thermoelectric and Thermomagnetic Properties in Low Dimensional and Nanoscale Materials* (Berlin: Springer-Verlag, 2007)
183. Kajikawa T, in *Proc. of the 25th Intern. Conf. Thermoelectrics ICT2006* (Ed. P Rogl) (Vienna: IEEE, 2006) p. 93
184. Bottner H et al. *J. Microelectromech. Syst.* **13** 414 (2004)
185. Shakouri A *Proc. IEEE* **94** 1613 (2006)
186. Heremans J, in *Springer Handbook of Nanotechnology* (Ed. B Bhushan) (Berlin: Springer-Verlag, 2007) p. 345
187. Chen G *IEEE Trans. Compon. Packaging Technol.* **29** 238 (2006)
188. Koniakhin S V, Eidelman E D *Europhys. Lett.* **103** 37006 (2013)
189. Koniakhin S V, Eidelman E D *Nanosystems Phys. Chem. Math.* **5** 142 (2014)
190. Novoselov K S et al. *Nature* **490** 192 (2012)
191. Варламов А А и др. *УФН* **182** 1229 (2012); Varlamov A A et al. *Phys. Usp.* **55** 1146 (2012)
192. Jiang J et al. *Phys. Rev. B* **72** 235408 (2005)
193. Mañes J L *Phys. Rev. B* **76** 045430 (2007)
194. Alofi A, Srivastava G P J. *Appl. Phys.* **112** 013517 (2012)
195. Klemens P G, Pedraza D F *Carbon* **32** 735 (1994)
196. Klemens P G *Theory of the α -Plane Thermal Conductivity of Graphite* (Ecklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes) (New York: Academic Press, 1995)
197. Tomchuk O V et al. *Diamond Relat. Mater.* **103** 107670 (2020)
198. Dideikin A T, Vul' A Y *Front. Phys.* **6** 149 (2019)
199. Dideykin A et al. *Diamond Relat. Mater.* **20** 105 (2011)
200. Nikolaeva M N et al. *Nanosystems Phys. Chem. Math.* **8** 665 (2017)
201. Kirilenko D A et al. *Micron* **68** 23 (2015)
202. Николаева М Н и др. *Журн. прикладной химии* **87** 1172 (2014); Nikolaeva M N et al. *Russ. J. Appl. Chem.* **87** 1151 (2014)
203. Алексенский А Е и др. *ЖТФ* **83** (11) 67 (2013); Aleksenskii A E et al. *Tech. Phys.* **58** 1614 (2013)
204. Koga T, Rabin O, Dresselhaus M S *Phys. Rev. B* **62** 16703 (2000)
205. Heremans J P et al. "Thermoelectric devices comprising a junction of dissimilar materials, i.e. exhibiting seebeck or peltier effect with or without other thermoelectric effects or thermomagnetic effects; Processes or apparatus specially adapted for the manufacture or treatment thereof or of parts thereof; Details thereof", Patent US6670539, МПК H01L35/18, H01L35/34, H01L35/12, н 30.12.2000 Patents for H01L 35
206. Эйдельман Е Д, Архипов А В *УФН* **190** 693 (2020); Eidelman E D, Arkhipov A V *Phys. Usp.* **63** 648 (2020)

Thermoelectric effect and a thermoelectric generator based on carbon nanostructures: achievements and prospects

E.D. Eidelman

*Ioffe Institute, ul. Politekhnikeskaya 26, 194021 St. Petersburg, Russian Federation;
St. Petersburg State Chemical-Pharmaceutical University, ul. Prof. Popova 14, 197376 St. Petersburg, Russian Federation;
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, ul. Politekhnikeskaya 29, 195251 St. Petersburg, Russian Federation
E-mail: Eidelman@mail.ioffe.ru*

Graphite-like (metal!) regions and diamond-like (dielectric!) regions in carbon nanostructures are very closely spaced. Based on this unique feature, a model of thermal emf produced due to the drag of electrons by ballistic phonons is developed and a model of thermal conduction during heat transfer through the graphite-like/diamond-like region interface is proposed. Experiments with a thermoelectric generator based on film carbon nanostructures are analyzed. Models of a thermoelectric generator based on a composite of a graphite-like matrix containing diamond nanoparticles and graphene impurities are proposed. These models both demonstrate the above-mentioned phenomena and predict the achievement of the maximum thermoelectric conversion efficiency.

Keywords: thermoelectric generator, electron–phonon interaction, carbon nanostructures, ballistic phonon drag of electrons, graphite-like region, diamond-like region, heat transfer through the graphite-like/diamond-like region interface, composite of a graphite-like matrix with inclusions of diamond nanoparticles, graphene, thermoelectric generator efficiency

PACS numbers: 07.20.Pe, **44.10.+i**, 65.80.Ck, 72.20.Pa, 73.40.Ns

Bibliography — 206 references

Received 19 April 2020, revised 26 May 2020

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **191** (6) 561 – 585 (2021)

Physics – Uspekhi **64** (6) (2021)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2020.06.038795>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2020.06.038795>