

# Novi termoelektrični u funkciji prigušenja toplotnog rasipanja

Siniša M. Vučenović<sup>1</sup>, Jovan P. Šetračić<sup>2,3</sup>, Stevo K. Jaćimovski<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Prirodno-matematički fakultet, Banja Luka, Republika Srpska

<sup>2</sup>Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, Banja Luka, Republika Srpska

<sup>3</sup>Univerzitet „Union – Nikola Tesla“, Fakultet za sport, Novi Beograd, Vojvodina – Srbija

<sup>4</sup>Kriminalističko-policajski univerzitet u Zemunu – Beograd, Srbija

[sinisa.vucenovic@pmf.unibl.org](mailto:sinisa.vucenovic@pmf.unibl.org), [jovan.setracic@gmail.com](mailto:jovan.setracic@gmail.com), [jacimovskis@gmail.com](mailto:jacimovskis@gmail.com)

**Sažetak—** U radu su predstavljeni rezultati istraživanja termoelektričnih svojstava pniktida rijetkih zemalja i monoslojnog grafena. Oba materijala pokazuju izuzetnu sklonost i efikasnost u transformaciji toplote u električnu struju, te su perspektivni za primjenu kao „čistači“ toplotnog otpada.

**Ključne riječi—** termoelektrični; lantanidni monopniktidi; monoslojni grafen; Boltmanova transportna teorija;

## I. UVOD – PROBLEM TOPLITNOG RASIJAVANJA

Toplotno rasijavanje ili toplotni „otpad“ definiše se kao toplotna energija (količina toplote) koja je proizvedena od strane čovjeka, a praktično nije iskorištena za vršenje bilo kakvog rada.

Toplotni otpad je gotovo svuda prisutan [1]. Na primjer, kada se grie voda na električnoj ploči čija je površina grijачa veća od donje površine suda u kojem je voda – jedan dio toplote se gubi na zagrijavanje okoline. Pored toga, sam sud izrači dio toplote okolnom vazduhu, pa dio toplote ode putem isparavanja tople vodene pare. Na taj način se nepotrebno rasjava toplota, tj. proizvodi se toplotni otpad. Kod zagrijavanja kuće, čak i kod one koja je dobro toplotno izolovana i ima dobro izolovana vrata i prozore, opet jedan dobar dio toplote odlazi neiskorišten kao topotni gubitak. Svi motori sa unutrašnjim sagorjevanjem su energetski veoma neefikasni – njihov stepen iskorištenja je najveći kod dizel motora i iznosi maksimalno do 40 %. Razlog ovome leži u činjenici da se u motorima za dobijanje mehaničke energije ne može iskoristiti sva proizvedena toplota – veliki dio toplote se bespovratno gubi (motor mora da se hlađi), a izdunvi sistem (auspuh) kod ovih motora se grije do visokih temperatura i izbacuje vrele gasove, time nekorisno predajući okolini (pored zagađenja) i veliku količinu neiskorišćene toplote.

Toplotni otpad se ne može eliminisati – on uvijek mora postojati (toplota se – na kraju, i mora predati hladnjaju rezervoaru). U suprotnom, ukoliko hladniji rezervoar ne bi postojao i kada bi se sva toplota pretvorila u rad – to bi praktično bio perpetuum mobile druge vrste, a ovo bi značilo kršenje drugog principa termodinamike. Ipak, mnogo energije bi moglo da se uštedi ako bi se smanjila količina „izgubljene“ toplote, tj. one koja se nepovratno, beskorisno i štetno predaje okolini, ne vršeći pri tome nikakav rad. Jedna od ideja je da se ovaj toplotni rastur pretvori u električnu energiju i to direktnim

putem! Ovu osobinu imaju termoelektrični – materijali koji imaju mogućnost da direktno vrše pretvaranje toplote u električnu energiju. Termoelektrični mogu da vrše i obrnut proces – da pretvaraju električnu energiju u toplotnu. Oblaganjem automobilskih, avionskih i ostalih toplotnih motora i izduvnih sistema, zatim toplotnih blokova termoelektrana i svih ostalih termičkih postrojenja ili njihovih dijelova koji emituju toplotni otpad efikasnim termoelektričnim materijalima, otvara se mogućnost dobijanja dodatne energije, kao i doprinos u smanjenju globalnog zagrijavanja naše planete.

Termoelektrični efekat ispoljavaju mnogi materijali od kojih su najzastupljeniji poluprovodnici dopirani različitim primjesama (Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe, SiGe, ...) kako bi se termoelektrični efekat pojačao. Efikasnost pretvaranja toplotne u električnu energiju kod termoelektrika se izražava bezdimenzionim *zT*-faktorom [2]:

$$zT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}, \quad (1)$$

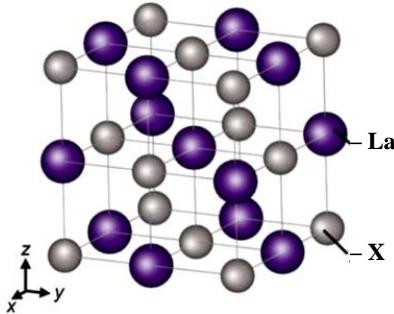
gdje su: *S* – Sebekov koeficijent,  $\rho$  – specifična električna otpornost,  $\kappa$  – koeficijent toplotne provodljivosti (koja se sastoje od elektronskog i fononskog dijela – tj. u provođenju toplote učestvuju i elektroni iz kristalne rešetke i fononi – vibracije te rešetke [3]) i *T* – temperatura. Sebekov koeficijent karakteriše jačinu izraženog Sebekovog efekta – generisanja električnog napona iz temperaturnog gradijenta. Iz gornjeg izraza se vidi da će efikasnost termoelektrika biti bolja kod materijala koji slabije provode toplotu ili struju, što je donekle u kontradikciji sa poželjnim karakteristikama termoelektrika – jer je potrebno da materijal i provodi (tj. odvodi) nanelektrisanja koja se generišu pomoću toplote.

Ono što i dalje predstavlja veliki problem kod današnjih materijala je još uvijek mala vrijednost *zT* faktora i naučnici u svijetu traže materijale koji će imati bolje termoelektrične osobine i veću efikasnost. Savremeni istraživački rezultati izdvajili su dve vrste nano-materijala: lantanidni monopniktidi i grafeni, čiji je potencijal termoelektrične primjene veoma običavajući. U ovom radu ćemo predstaviti te najnovije rezultate.

## II. NOVI – EFIKASNIJI TERMOELEKTRICI

### A. Lantanidni monopniktidi

Među sasvim novim termoelektričnim kandidatima od nedavno su se našla i lantanidna jedinjenja – kamene soli. Ona su privukla značajnu pažnju svojim različitim specifičnim svojstvima: visoka tačka topljenja, izrazita mehanička čvrstoća i ekstremna tvrdoća, zbog čega su obećavajući za tvrde prevlake i uređaje za magnetno skladištenje [4]. Strukturalna, elektronska i optička svojstva faze kamene soli  $\text{LaX}$  ( $X = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$  i  $\text{Bi}$ , slika 1) široko su istražena [5]. Iako je softverskim simulacijama utvrđeno da bi  $\text{LaP}$  i  $\text{LaAs}$  trebali biti metalni materijali, na osnovu eksperimentalnih mjerena [6] otkriveno je da oni teže ka poluprovodnicima, ali je nedavno pokazano [7] da sve navedene kamene soli teže topološkim izolatorima sa velikom magnetnom otpornošću.



Sl. 1. Oblik kristalne rešetke materijala  $\text{LaX}$ , iz [5]

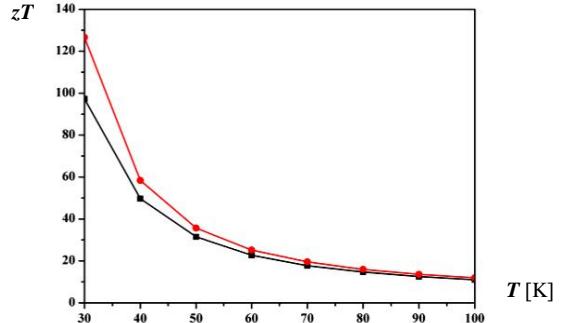
Kamene soli tipa  $\text{LaX}$  su nedavno pobudile naučnu javnost gdje je pokazano je da upravo  $\text{LaP}$  (lantan-fosfid) može biti najoptimalniji termoelektrični (TE) materijal iz porodice pomenute lantanid-monopniktida [8]. Kako je toplotna provodljivost rešetke važan faktor koji određuje performanse TE materijala, istražena su njihova fononska svojstva korišćenjem iterativne samo-konzistentne metode za rešavanje fononske Boltzmanove transportne jednačine [9], pri čemu su dobijena i ostala srodnna svojstva, uključujući efektivno nanelektrisanje, permitivnost, faznu i grupnu brzinu i Gruneisen-ov parametar [10]. Na taj način je pokazano da se toplotna provodljivost rešetke može se izraziti u obliku:

$$\kappa_{\lambda}^{\alpha\beta} = \left( k_B T^2 \Omega N \right)^{-1} \sum f_0 (1 + f_0) \hbar^2 \omega_{\lambda}^2 v_{\lambda}^{\alpha} F_{\lambda}^{\beta}, \quad (2)$$

gdje je  $\Omega$  zapremina jedinične ćelije,  $N$  je broj tačaka ravnomjerno raspoređenih u Brillouinovoj zoni,  $\omega_{\lambda}$  i  $v_{\lambda}$  su ugaona frekvencija i grupna brzina fononskog moda  $\lambda$ ,  $f_0$  je funkcija Boze-Ajnštajnove raspodjele, dok je  $F_{\lambda}$  projekcija srednjeg slobodnog pomaka fonona [8]. Brzine rasipanja optičkih fonona su za jedan red veće od onih akustičnih fonona. Unutrašnje fononsko-fononsko rasipanje je obraćinato kroz Gruneisen-ov parametar, koji pruža informacije o anharmonijskim interakcijama. Grafički prikaz temperaturske zavisnosti toplotne provodljivosti dat je na slici 2.

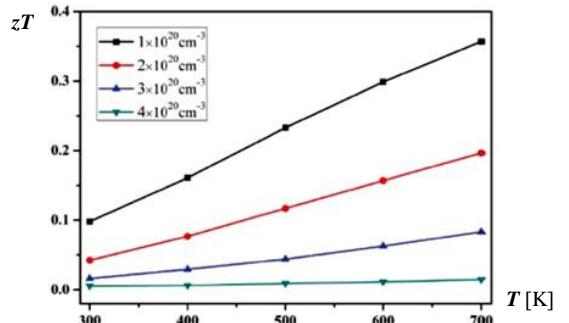
Transportni koeficijenti za elektronski deo, uključujući Seebeckov koeficijent  $S$ , električnu provodljivost  $\sigma/\tau$  i elektronsku toplotnu provodljivost  $\kappa_e/\tau$  (gde je  $\tau$  vreme relak-

sacije), obračunata je u okviru Boltzmanove teorije i dobijena praktično linearna zavisnost od koncentracije nanelektrisanja.



Sl. 2. Temperaturska zavisnost fononske toplotne provodljivosti  $\text{LaX}$ , iz [9]

Mada su istraživanja sa  $\text{LaP}$  pokazala da se ovi materijali još uvijek nalaze daleko ispod karakteristika termoelektrika baziranih na  $\text{PbTe}$  jedinjenima (čiji  $zT$  faktor može postići vrijednosti i do  $\approx 2,2$ ), smatra se da se finim podešavanjem nosilaca nanelektrisanja kao i povećanjem temperature mogu postići i više vrijednosti  $zT$  faktora (slika 3).

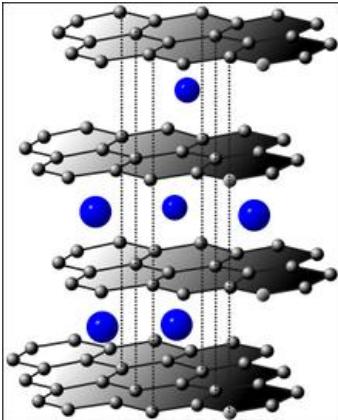


Sl. 3. Temperaturska zavisnost fononske  $zT$  faktora,  $\text{LaX}$  iz [8]

### B. Grafeni

Grafen – jedan savremeni ugljenikov kristal, mnogo je egzotičnija supstancija od pomenutih pniktida. To je dvodimenzionalna ugljenička struktura (slika 4) debljine jednog atoma (grafit debljine 1 mm sadrži tri miliona slojeva grafena naslaganih jedan na drugi, međusobno labavo povezanih). Kao materijal, grafen ima izuzetno specifična svojstva [11]. On je skoro potpuno providan, ali je istovremeno i toliko gust da ni najmanji atomi gasa ne mogu da prođu kroz njega. Pored toga, elektricitet provodi jednakо dobro ili bolje od bakra.

Grafen je istovremeno i najtanji i najjači poznati materijal: to je veliki kristal nanoskopske deljine, veoma je jak – sto puta jači od čelika – a može se rastegnuti i do 20%. Njegovo otkriće [12] odrazilo se odmah na brojne druge oblasti, od kvantne fizike (dvodimenzione materijale s jedinstvenim svojstvima) do praktične elektronike i tehnike (za izradu providnih ekrana osetljivih na dodir, svjetlosnih panela i solarnih ćelija). Grafenski tranzistori bi mogli zamjeniti silicijumske i omogućiti izradu još efikasnijih računara, a pomešan sa plastikom, omogućio bi da se izrade lagani i superjaki kompozitni materijali za sljedeću generaciju satelita, aviona i automobila).



Sl. 4. Kristalno-molekulska struktura grafena

Kontrola topotnog fluksa i minimizacija odgovarajućih gubitaka mogu biti od izuzetnog značaja kod projektovanja savremenih elektronskih nanokomponenti zasnovanih na grafenu. Eksperimenti [13] pokazuju da je termoelektrični efekat odgovoran za promjenu temperature kontakata nanoelemenata, čak preko 30% od njene vrijednosti, i da na taj način može biti odlučujući u njihovom hlađenju. Mjerena termoelektrorna sila grafena dostiže na sobnim temperaturama vrijednost  $k_B/e \approx 100 \mu\text{V/K}$ , gde je  $k_B$  – Boltzmanova konstanta, a  $e$  – elementarno nanelektrisanje. Stoga je proučavanje ovog efekta od izuzetnog značaja.

Termoelektrorna sila definisana je redefinisanim Motovim izrazom [14], koja obračunava i nagli porast termoelektrorne sile na temperaturama bliskim temperaturi Kondo, kod elektronskih topoloških prelaza, oscilacija u jakim magnetnim poljima itd:

$$Q_x = -\frac{k_B}{e} \frac{\int_{-\frac{\mu}{k_BT}}^{\infty} x(\mu + k_B T x) \tau(x, T) \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx}{\int_{-\frac{\mu}{k_BT}}^{\infty} (\mu + k_B T x) \tau(x, T) \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} dx}, \quad (3)$$

gde je  $\mu$  hemijski potencijal,  $\tau(x, T)$  – vreme relaksacije, promjenljiva  $x = (\varepsilon - \mu)/(k_B T)$ , sa zakonom disperzije oblika:  $\varepsilon = \hbar v_F k$  ( $v_F$  – Fermijeva brzina, a  $k$  – talasni vektor).

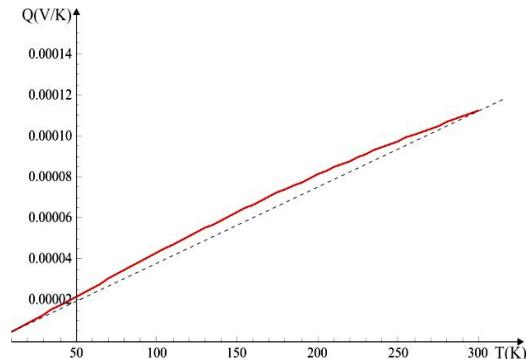
Za računanje ukupnog vremena relaksacije koristimo poznato Matisenovo pravilo [2]:

$$\tau^{-1} = \sum_i \tau_i^{-1}, \quad (4)$$

a uračunavamo dominantne mehanizme relaksacije [15–18], od rasejanja nosilaca nanelektrisanja na neutralnim primjesama sa kratkodometnim potencijalom (1), zatim na nanelektrisanim primjesama sa Kulonovim potencijalom (2), pa na akustičnim fononima (3), na česticama sa ekraniranim potencijalom (4) i konačno na vakansijama (5):

$$\begin{aligned} \tau_1^{-1}(x, T) &= \frac{n_i V_0^2}{4 \hbar^3 v_F^2} (\mu + k_B T x); \\ \tau_2^{-1}(x, T) &= \frac{\pi^2 n_i}{\hbar} \frac{e^4}{(\varepsilon_0 \varepsilon_r)^2} (\mu + k_B T x)^{-1}; \\ \tau_3^{-1}(x, T) &= \frac{D^2 k_B T}{8 \hbar^3 v_F^2 \rho_m} (v_L^{-2} + v_T^{-2}) (\mu + k_B T x); \\ \tau_4^{-1}(x, T) &= \frac{1}{\tau_0} \frac{\mu + k_B T x}{\varepsilon_F} \left[ 1 - a_1 \left( \frac{\mu + k_B T x}{\varepsilon_F} - 1 \right) + a_2 \left( \frac{\mu + k_B T x}{\varepsilon_F} - 1 \right)^2 \right]; \\ \tau_0^{-1} &= \frac{n_i}{2\pi\hbar} \left( \frac{2\pi e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \right)^2 \frac{2I_0}{\varepsilon_F}; \quad a_1 = \frac{2I_1}{I_0}; \quad a_2 = \frac{3I_2}{I_0}; \\ I_n &= \int_0^1 \frac{x^{2+n} \sqrt{1-x^2}}{(x+2r_s)^{2+n}} dx; \quad n=0,1,2; \quad r_s = \frac{e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r \hbar v_F}; \\ \tau_5^{-1}(x, T) &= \frac{\pi^2 n_i \hbar v_F^2}{\mu + k_B T x} \ln^{-2} \left[ \frac{(\mu + k_B T x) R_0}{\hbar v_F} \right]. \end{aligned} \quad (5)$$

Za konkretno numeričko određivanje termoelektromotorne sile, kao i za numeričko izračunavanje provodnosti iz relacije (3), koristili smo literaturne vrijednosti parametara navedenih u [14]. Poslije numeričkog proračuna rezultate smo grafički predstavili na slici 5, kao zavisnost termoelektromotorne sile od temperature (u intervalu od 0 do 300 K).



Sl. 5. Zavisnost termoelektromotorne sile od temperature u slučaju rasejanja nosilaca nanelektrisanja kada deluju svi pomenuti relaksacioni mehanizmi

Iz slike 5 se vidi da termoelektromotorna sila raste sa porastom temperature i ti rezultati u radu su u saglasnosti sa referentnim rezultatima u literaturi [15,19].

### III. ZAKLJUČCI

U radu su predstavljeni rezultati istraživanja termoelektričnih svojstava pniktida rijetkih zemalja i monoslojnog grafena. Oba materijala pokazuju izuzetnu sklonost i efikasnost u transformaciji toplote u električnu struju, te su perspektivni za primjenu kao „čistači“ toplotnog otpada.

Istraživanje lantanidnih monopniktida obuhvatilo je proučavanje dinamike kristalne rešetke uz korišćenje prvih principa i Boltzmanove transportne teorije i transporta nanelektrisanja. Rezultati pokazuju solidnu vrednost  $zT$  faktora, oko 0,36 na 300 K, dok je električna provodnost praktično nezavisna od temperature.

Eksperimenti [18,19] pokazuju da se u spektru kvazičestica u grafenu pojavljuje gep blizu Dirakove tačke, što je po svemu sudeći posljedica uticaja podloge na kojoj se grafen nalazi. Pojava gepa dovodi do pojave novog kanala rasejanja kvazičestica, pri čemu vrijeme relaksacije jako zavisi od energije kvazičestica. Približavanjem hemijskog potencijala ivici gepa mogu se pojavit pikovi termoelektromotorne sile velikih vrijednosti. Kod monoslojnog grafena pojava gepa nije dovoljno istražena [14-17]. Stoga je u ovom radu primjenjen metod izračunavanja termoelektromotorne sile pomoću Boltzmanove jednačine u aproksimaciji vremena relaksacije. Numeričkim rješavanjem za usvojene vrijednosti nalazi se zavisnost termoelektromotorne sile od temperature u intervalu od 10 – 300 K za sve mehanizme rasejanja. Dobijeno je da termoelektromotorna sila raste sa porastom temperature što je u saglasnosti sa referentnim literaturnim podacima [15,19].

#### ZAHVALNICA

Rezultati izneti u ovom radu deo su istraživanja koja su finansijski podržana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (TR-34019 i ON-171039) i Ministarstva za naučni i tehnološki razvoj, visoko obrazovanje i informaciono društvo Vlade Republike Srpske (19/6-020/961-21/18 i 19/6-020/961-35/18).

#### LITERATURA

- [1] S. Vučenović, „Termoelektrični u borbi protiv topotognog „optada““, Zanimljiva fizika, Banja Luka: PMF UBL, 2019; <http://www.fizika.rs.ba/termoelektrični-u-borbi-protiv-topotogn-otpada/>
- [2] D. Raković, Fizičke osnove i karakteristike elektrotehničkih materijala, 2. izdanje, Beograd: ETF UBG, 1997, str.48-137; 243-324.
- [3] Y. Z. Pei, X. Y. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. D. Chen, and G. J. Snyder, „Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics“, Nature, vol. 473, pp. 66-69, 2011.
- [4] P. Jood, R. J. Mehta, Y. L. Zhang, G. Peleckis, X. L. Wang, R. W. Siegel, T. Borca-Tasciuc, S. X. Dou, and G. Ramanath, „Al-doped zinc oxide nanocomposites with enhanced thermoelectric properties“, Nano. Lett. vol. 11, no. 10, pp. 4337-4342, 2011.
- [5] G. Pagare, S. P. Sanyal, and P. K. Jha, „High-pressure behaviour of lanthanum mono pnictides“, J. Alloys Compd. vol. 398, no. 1-2, pp. 16-20, 2005.
- [6] M. Shoaib, G. Murtaza, R. Khenata, M. Farooq, and R. Ali, „Structural, elastic, electronic and chemical bonding properties of AB (A = Sc, Y, La; B = N, P, As, Sb, Bi) from first principles“, Comput. Mater. Sci. vol. 79, pp. 239 -246, 2013.
- [7] J. Nayak, S. C. Wu, N. Kumar, C. Shekhar, S. Singh, J. Fink, E. E. D. Rienks, G. H. Fecher, S. S. P. Parkin, B. H. Yan, and C. Felser, „Multiple Dirac cones at the surface of the topological metal LaBi“, Nat. Commun. vol. 8, art. no. 13942, 2017.
- [8] Yu Zhou, W.-Li Tao, Zh.-Yi Zeng, X.-Rong Chen, and Qi-Feng Chen, „Thermoelectric properties of topological insulator lanthanum phosphide via first-principles study“, J. Appl. Phys. vol. 125, art. no. 045107, 2019.
- [9] T. Liang, W. Q. Chen, C. E. Hu, X. R. Chen, and Q. F. Chen, „Lattice dynamics and thermal conductivity of lithium fluoride via first-principles calculations“, Solid State Commun. vol. 272, pp. 28-32, 2018.
- [10] S. D. Guo and B. G. Liu, „Ultrahigh lattice thermal conductivity in topological semimetal TaN caused by a large acoustic-optical gap“, J. Phys. Condens. Matter, vol. 30, art. no. 105701, 2018.
- [11] <https://www.graphenea.com/pages/graphene>
- [12] A. K. Geim, and K. S. Novoselov, „The rise of graphene“ in: Nanoscience and technology – A collection of reviews from nature journals, Ed. P. Rodgers, ch. 1: Nanomaterials and nanostructures, pp. 11-19, World Scientific & NPG 2009.
- [13] K. L. Gross, M.-Ho Bae, F. Lian, E. Pop, and W. P. King, „Nanoscale Joule heating, Peltier cooling and current crowding at graphene–metal contacts“, Nature Nanotechnology, vol. 6, pp. 287–290, 2011.
- [14] S. Jaćimovski, J. Šetrajčić, and D. Raković, „Termoelectrics effects in graphene monolayers“, Proceedings of the 8th International conference on Contemporary Materials, pp. 89-98, 2016.
- [15] S. Das Sarma, Sh. Adam, E.H. Hwang, and F. Rossi, „Electronic transport in two-dimensional graphene“, Rev. Mod. Phys., vol. 83, no. 2, pp. 407-470, 2011.
- [16] D. Wang, and J. Shi, „Effect of charged impurities on the thermoelectric power of graphene near the Dirac point“, Phys. Rev. B, vol. 83, art. no. 113403, 2011.
- [17] S. K. Jaćimovski, V. D. Sajfert, J. P. Šetrajčić, and D. I. Raković, „Electronic contribution to conductivity in graphene“, Quantum Matter, vol. 4, no. 5, pp. 1-4, 2015.
- [18] Khan M. F. Shahil, and A. A. Balandin, „Thermal properties of graphene and multilayer graphene: Applications in thermal interface materials“, Solid State Commun. vol. 152, no. 15, pp. 1331-1340, 2012.
- [19] S. G. Sharapov, and A. A. Varlamov, „Anomalous growth of thermoelectric power in gapped graphene“, Phys. Rev. B, vol. 86, art. no. 035430, 2012.

#### ABSTRACT

We have introduced in this paper results of research of thermoelectric properties of the rear earth pnictides and monolayer graphene. Both of these materials show exceptional tendency and efficiency in transformation from heat to electricity, and have perspective application in heat harvesting.

#### NEW THERMOELECTRICS IN FUNCTION OF ATTENUATION OF HEAT DISSIPATION

Siniša M. Vučenović, Jovan P. Šetrajčić, Stevo K. Jaćimovski