

# ЗИМНЯЯ ШКОЛА ПТИЯФ - 2009



Репино, 15 марта 2009



# Термоэлектрические преобразователи энергии нового поколения на основе аномальных редкоземельных систем

Е.С. Клементьев

Институт Сверхпроводимости и Физики Твердого Тела  
РНЦ "Курчатовский Институт", Москва, РФ

группа П.А. Алексеева  
ИСФТТ РНЦ "КИ", Москва



А.В. Мирмельштейн  
РФЯЦ ВНИИТФ, Снежинск

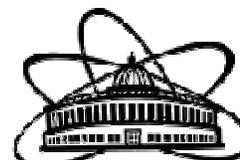


P. Böni

*TUM, Garching, Germany*



И.Л. Сашин  
ЛНФ ОИЯИ, Дубна





## Мотивация

- 1) Создание генераторов постоянного тока и холодильных устройств без движущихся частей с мощностью выше, чем у полупроводниковых приборов
- 2) Поиск аномалий физических свойств в композитных системах на основе редкоземельных интерметаллидов



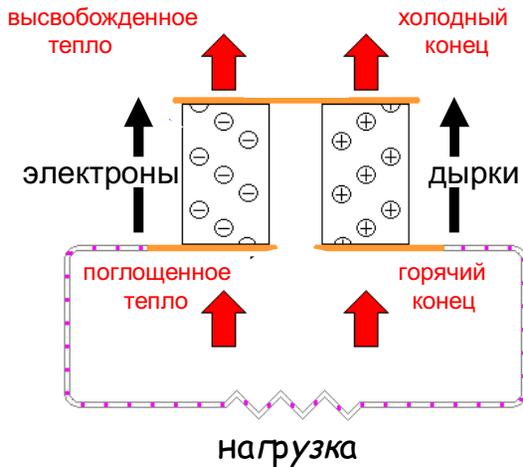
## О каких аномальных материалах идет речь?



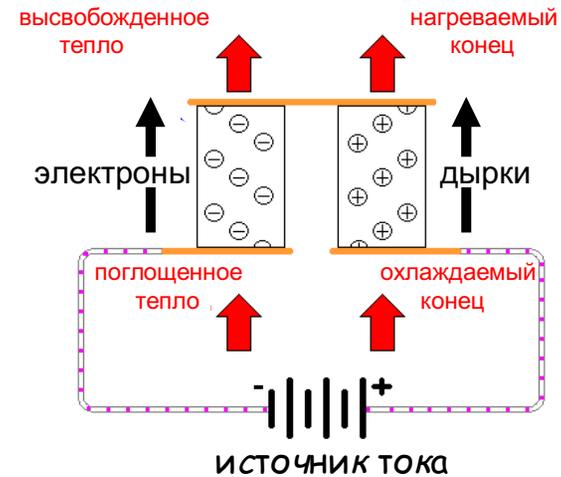


# Прямое преобразование энергии на основе термоэлектрического эффекта

## Генератор постоянного тока



## Холодильник



### Основные факты:

- поток заряда зависит от градиента температуры, а поток тепла от электрического поля
- к.п.д. (характеризуемый фактором  $ZT$ ) преобразователя энергии растет при увеличении коэфф. Зеебека, понижении электросопротивления и теплопроводности материала

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}$$

$ZT \rightarrow \infty$  означает приближение к идеальному циклу Карно с максимальным к.п.д.  
 электросопротивление  $\rho$       теплопроводность  $\kappa$

- мощность преобразователя энергии растет при увеличении коэфф. Зеебека и понижении электросопротивления      фактор мощности       $PF = S^2/\rho$

закон Ома

Поток заряда	$J = \frac{1}{\rho} (E - S \nabla T)$
Поток тепла	$J_Q = \frac{1}{\rho} S T E - \kappa \nabla T$

теплопроводность из-за градиента температуры

Термоэлектрические вклады



## Преимущества и недостатки термоэлектрических преобразователей. Рыночная ниша термоэлектриков.

- прямое преобразование энергии внутри материала
- нет движущихся частей, работает без звука
- допустимы как малый, так и большой перепады температур между нагревателем и холодильником, широкий темпер. диапазон
- не загрязняет окружающую среду
- неограниченный ресурс
- возможны миниатюрные системы, точечное быстрое охлаждение
- производство электроэнергии из бросового тепла

### Современная ситуация, Добротность $ZT < 1$ :

- портативные холодильники для автомобилей
- холодильные модули Пелтье для компьютеров и электроники
- маломощные (~20 Ватт) генераторы постоянного тока
- генераторы для космических аппаратов

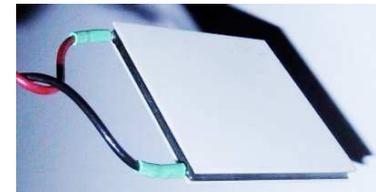
### Приложения при значении $ZT > 3$ и условии дешевизны компонент:

- полное вытеснение (фреоновых) холодильников с механическим компрессором из быта и промышленности

### Приложения при значении $ZT \leq 1$ и высоком факторе мощности:

- генераторы энергии мощностью до 1 МВатт для энергетики
- портативные генераторы постоянного тока
- мощные холодильные устройства для быстрого охлаждения

Прогресс связан не с совершенствованием конструкции, а с улучшением свойств материалов, то есть с физикой твердого тела





# Термоэлектричество в атомной энергетике

## Радиоизотопные реакторы

PuO<sub>2</sub> топливо

типичный изотопный

состав:

Изотоп вес%

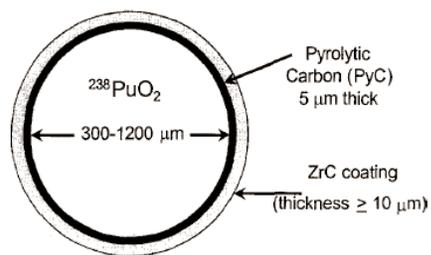
238 83.5

239 14.0

240 1.98

241 0.37

242 0.14



реактор для космических аппаратов  
к.п.д. преобразования тепла  
в постоянный ток 5-7%

## Статические реакторы

(проект, Institute of Space and Nuclear Power, NM, США)

электрическая мощность 1 Мегаватт

постоянный ток, напряжение 400 Вольт

объем ~ 7.5 м<sup>3</sup>

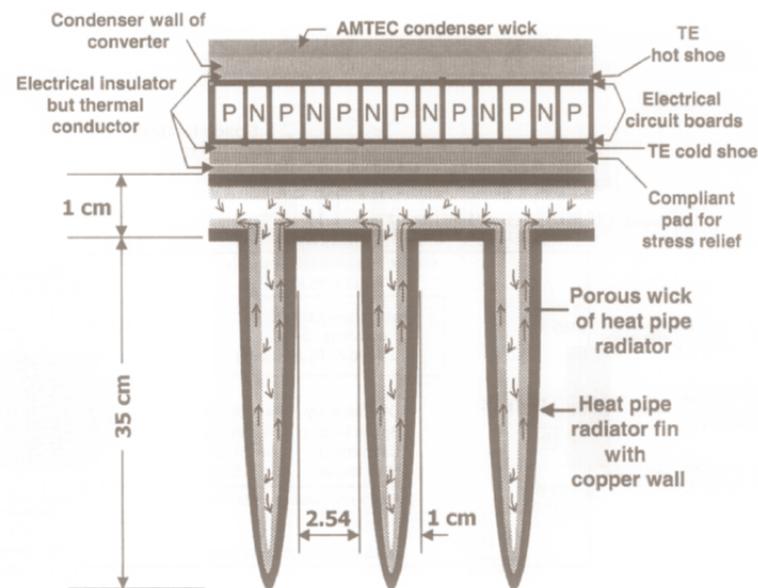
ресурс - десятки лет без обслуживания

«верхний цикл» - жидкометаллический (AMTEC)

«нижний цикл» - термоэлектрический генератор

к.п.д. ~ 33% (только генерация электроэнергии)

+ отопление ~ 2 Мегаватта + опреснение воды





# Физический смысл $ZT$ (добротности) и $PF$ (фактора мощности)

$$\gamma = \sqrt{1 + ZT'}, \quad T' = 0.5(T_h + T_c)$$

температуры горячего и холодного концов

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa}$$

$$\eta = \frac{\Delta T(\gamma - 1)}{\gamma T_h + T_c} \rightarrow \text{к.п.д. генератора постоянного тока}$$

$$PF = \frac{S^2}{\rho}$$

$$COP = \frac{T_c \gamma - T_h}{\Delta T(\gamma + 1)} \rightarrow \text{эффективность холодильника}$$

$ZT$  - безразмерная величина, характеризующая эффективность преобразования энергии, с мощностью прямо не связана

$ZT \rightarrow \infty$  приближение к идеальному циклу Карно  $\eta_{max} = \Delta T / T_{hot}$  - генераторы  
 $COP = T_{cold} / \Delta T$  - холодильники

$ZT \approx 3$  соответствует к.п.д. бытовых холодильников

$ZT \approx 1$  лучшие современные объемные материалы (Bi-Te/Sb)

$PF$  характеризует темп отбора энергии от горячего конца, не являясь мерой к.п.д. преобразования

$$J_{Qh} = -\frac{1}{L} \left( \kappa \Delta T + \frac{1}{2\rho} S^2 T_h^2 \right)$$

пассивный теплоперенос

поток энергии из-за термо э.д.с.  $-\frac{S^2}{2L\rho} T_h^2$

$$J = \frac{1}{\rho} (E - S \nabla T)$$

$$J_Q = \frac{1}{\rho} S T E - \kappa \nabla T$$



## Состязание за высокий к.п.д.: полупроводники против металлов. Почему металлы проигрывают?

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho \kappa} = \frac{S^2 T}{(\kappa / \sigma)}$$

отношение  
теплопроводности к  
электропроводности

типичные параметры (T=300K)	лучшие полупроводники	простые металлы
коэфф. Зеебека,  S , $\mu V/K$	240	~ 3
сопротивление, $\rho$ , $\mu\Omega \text{ cm}$	1700	~ 10
теплопроводность, $\kappa$ , $W/(K m)$	3	~ 200
добротность, ZT	0.9	~ 0.005
фактор мощности, PF, $\mu W/(K^2 \text{ cm})$	35	~ 1

Вот что нам подсказывает физика твердого тела:

- для повышения термо э.д.с. нужна особенность в плотности состояний,  $S \uparrow$
- параметры связаны, попытка изменения одного сказывается на других, а именно:

$$1) S \uparrow \Leftrightarrow \rho \uparrow \quad 2) \rho \downarrow \Leftrightarrow \kappa \uparrow, S \downarrow$$

С т. зрения термоэлектричества врожденный порок металлов - связь электропро- и теплопроводности, согласно закону Видемана-Франца.

К.п.д. определяется квадратом коэфф. Зеебека.

$$\rho \kappa_e = \frac{\pi^2}{3} T \left( \frac{k_B}{e} \right)^2$$

$$ZT = \frac{S^2 T}{\rho (\kappa_e + \kappa_L)} < \frac{S^2 T}{\rho \kappa_e} \quad ZT < \left( \frac{S}{S_0} \right)^2, S_0 = 156 \mu V / K$$

Не существует металлов с коэфф. Зеебека более  $130 \mu V/K$  - в этом главная проблема металлов



## Основные взаимодействия в металлах с магнитными ионами





## Промежуточная валентность – упрощенный взгляд

$\varepsilon_f$  – параметр, характеризующий долю электрона, ушедшего с  $f$ -оболочки в зону проводимости (положительные  $\varepsilon_f$ ) или долю дырки, ушедшей из зоны проводимости на  $f$ -оболочку (отрицательные  $\varepsilon_f$ ). Волновая функция промежуточно-валентной системы демонстрирует квантово-механическую суперпозицию состояний с целочисленной валентностью ( $k$  – электрон в зоне проводимости):

$$|\psi\rangle = (1 - |\varepsilon_f|) |4f^n k\rangle + |\varepsilon_f| |4f^{n+1}\rangle \quad \text{для Yb и Sm}$$

$$|\psi\rangle = (1 - |\varepsilon_f|) |4f^n\rangle + |\varepsilon_f| |4f^{n-1} k\rangle \quad \text{для Ce}$$

ион	Yb	Ce	Sm
основная конфигурация $f^n$	Yb <sup>3+</sup> : $4f^{13}$ ( $\varepsilon_f=0$ )	Ce <sup>3+</sup> : $4f^1$ ( $\varepsilon_f=0$ )	Sm <sup>3+</sup> : $4f^5$ ( $\varepsilon_f=0$ )
конкурирующая конф. $f^{n\pm 1}$	Yb <sup>2+</sup> : $4f^{14}$ ( $\varepsilon_f=-1$ )	Ce <sup>4+</sup> : $4f^0$ ( $\varepsilon_f=1$ )	Sm <sup>2+</sup> : $4f^6$ ( $\varepsilon_f=-1$ )
число $f$ -электронов ( $n-\varepsilon_f$ )	$13-\varepsilon_f$	$1-\varepsilon_f$	$5-\varepsilon_f$
валентность	$3+\varepsilon_f$	$3+\varepsilon_f$	$3+\varepsilon_f$
относительная заселенность $f$ -оболочки	$n_f=1- \varepsilon_f $	$n_f=1- \varepsilon_f $	$n_f=1- \varepsilon_f $



Электроны каких элементов балансируют между делокализацией и локализацией в металлах и сплавах, демонстрируют Кондо-физику?

### 4f элементы

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4f <sup>0</sup>	4f <sup>0</sup> /4f <sup>1</sup>	4f <sup>2</sup>	4f <sup>3</sup>	4f <sup>4</sup>	4f <sup>5</sup> /4f <sup>6</sup>	4f <sup>6</sup> /4f <sup>7</sup>	4f <sup>7</sup>	4f <sup>8</sup>	4f <sup>9</sup>	4f <sup>10</sup>	4f <sup>11</sup>	4f <sup>12</sup> /4f <sup>13</sup>	4f <sup>13</sup> /4f <sup>14</sup>	4f <sup>14</sup>
3+	3+/4+	3+	3+	3+	2+/3+	2+/3+	3+	3+	3+	3+	3+	2+/3+	2+/3+	3+

### 5f элементы

Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw
5f <sup>0</sup>	5f <sup>0</sup>	5f <sup>1</sup> или 5d <sup>1</sup>	5f <sup>2</sup> /5f <sup>3</sup>	5f <sup>3</sup>	5f <sup>5</sup> /5f <sup>6</sup>	5f <sup>6</sup>	5f <sup>7</sup>	5f <sup>8</sup>	5f <sup>9</sup>	5f <sup>10</sup>	5f <sup>11</sup>	5f <sup>12</sup> ?	5f <sup>13</sup> ?	5f <sup>14</sup>
3+	4+	3+	3+/4+	3+	2+/3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+	3+

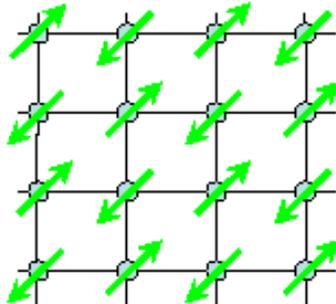
4f элементы, расположенные вблизи начала, конца, а также середины ряда, демонстрируют нестабильность f-электронных состояний из-за близости к энергетически выгодным конфигурациям с пустой, заполненной, наполовину заполненной 4f оболочкой.

В случае актинидов наблюдается более сложная картина.

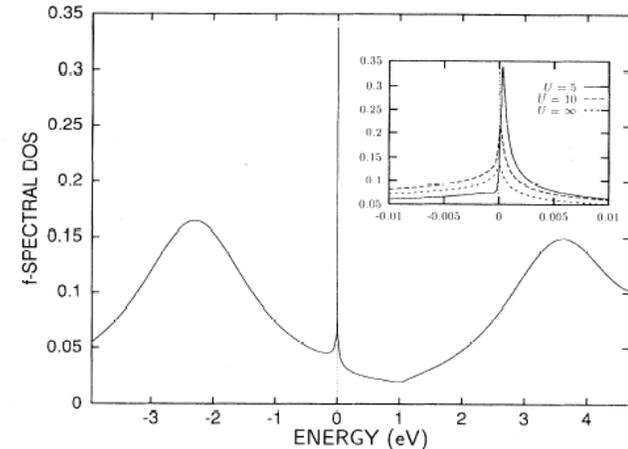
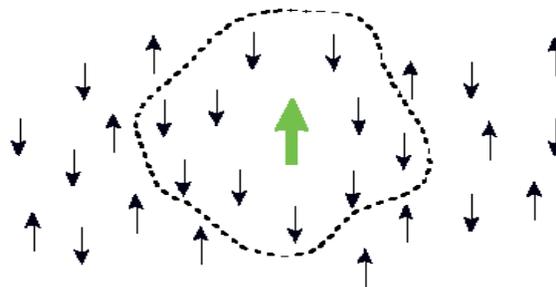


# Кондо-системы в фундаментальной физике

обычный магнетик



Кондо-система



## Проблемы и концепции физики конденсированных сред, связанные с Кондо-системами:

- описание электронов, балансирующих между делокализацией и локализацией
- учет сильных корреляций, тяжелые квазичастицы
- квантовые критические точки
- необычная (нефононная) сверхпроводимость (текущий рекорд  $T_c \sim 20\text{K}$  в  $\text{PuCoGa}_5$ )
- "Emergence" - концепция
- реализация асимптотической свободы при высоких энергиях, физика конфайнмента

From Wikipedia, the free encyclopedia (also PRL/Nature/...)

"The Kondo effect is the first known example of [asymptotic freedom](#) in physics, in which the coupling becomes non-perturbatively strong at low temperatures/low energies. In the Kondo problem, this refers to the interaction between the localized magnetic impurities and the itinerant electrons ..."



## Аномальные свойства Кондо-систем. Количественный аспект

По каким физическим свойствам и их количественным параметрам Кондо-системы значительно отличаются от простых металлов и обычных магнетиков?

Электросопротивление

$\rho$

$\rho$  на порядок выше из-за дополнительного канала рассеяния электронов проводимости при низких температурах

Намагниченность

$M$

$M$  на много порядков ниже из-за экранирования локального магнитного момента спинами электронов проводимости

Термическое расширение

$\alpha$

$\alpha$  на порядок выше из-за сильной зависимости степени делокализации f-электронов от температуры

Объем элементарной ячейки

$V$

испытывает коллапс, например, в церии скачок до 15%, в плутонии до 26%

Теплоемкость

$\gamma T$

$\gamma T$  на 2-3 порядка выше при низких температурах из-за многочастичного Кондо-резонанса

Термо э.д.с.

$S$

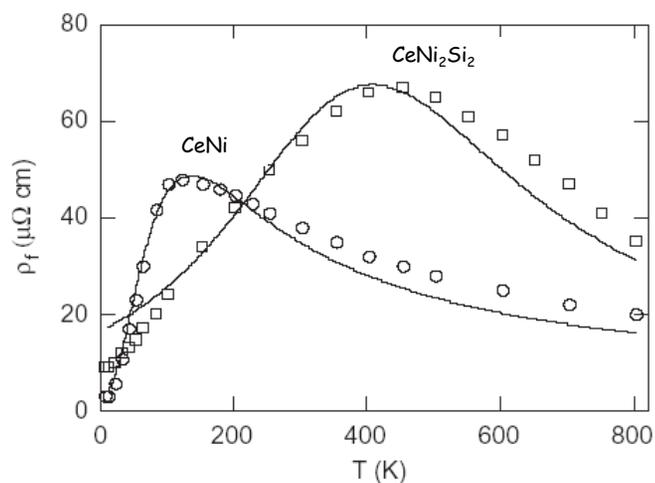
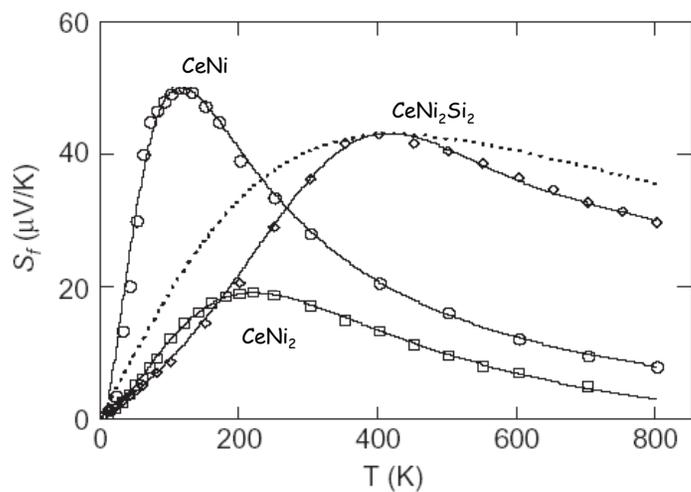
$|S|$  на 1-2 порядка выше из-за Кондо-резонанса

$S^2$  больше на 3 порядка

перспектива термоэлектрических приложений



## Транспортные свойства аномальных $f$ -электронных систем



В температурной зависимости термо э.д.с. промежуточно-валентных систем наблюдается экстремум, положение которого зависит от энергетического масштаба взаимодействия Кондо

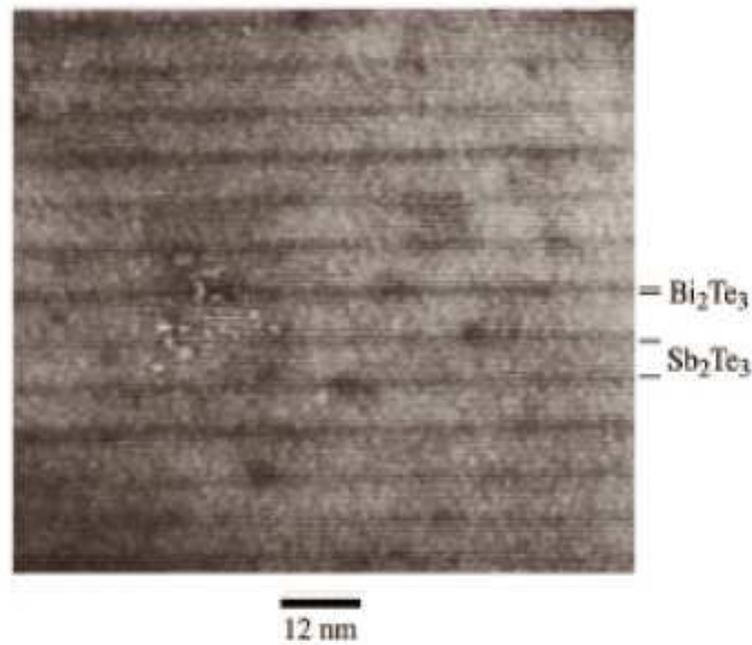


## Как повысить эффективность термоэлектрических материалов? Рецепт первый: переход к нано-сверхструктурам

M.S. Dresselhaus (MIT):

Nanostructures will influence future trends in heat transfer because:

- Fundamental new laws of nature can be explored widening our understanding of important physical phenomena and opening up new research directions.
- New physical phenomena are introduced that can be exploited for practical applications.
- Interfaces play a more important role in nanostructures. Many more types of interesting interfaces are possible.
- Parameters that cannot be controlled independently in bulk systems, can however be controlled at the nanoscale.



**Рецепт для полупроводников:**

Низкие размерности сверхструктур дают контроль над параметрами, которые являются зависимыми в случае однородного материала

- можно увеличить коэфф. Зеебека без ухудшения электропроводности
- можно подавить теплопроводность без ухудшения электропроводности

Первые эксперименты на сверхструктурах продемонстрировали добротность  $ZT$  до 3-4 [Nature 2003]  
В настоящее время достигнута  $ZT \sim 7$

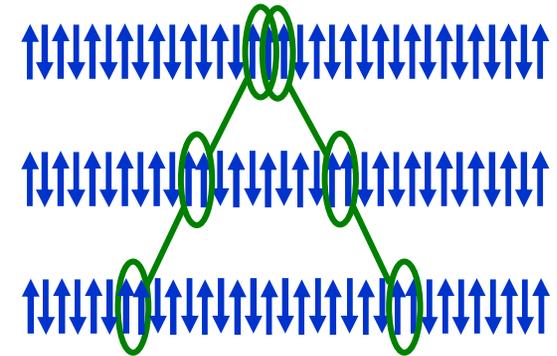


# Нано-сверхструктуры – дело в размерности, а не только в размере!

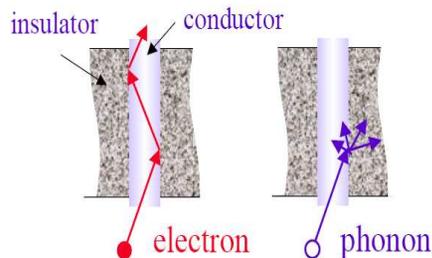
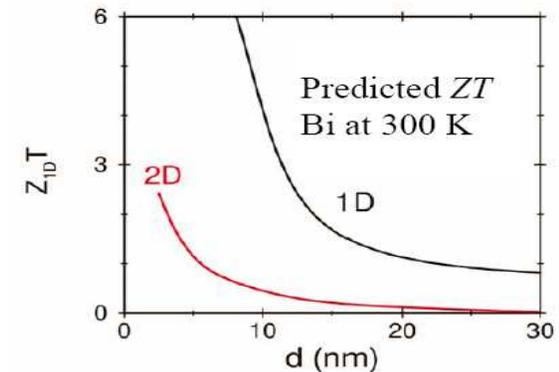
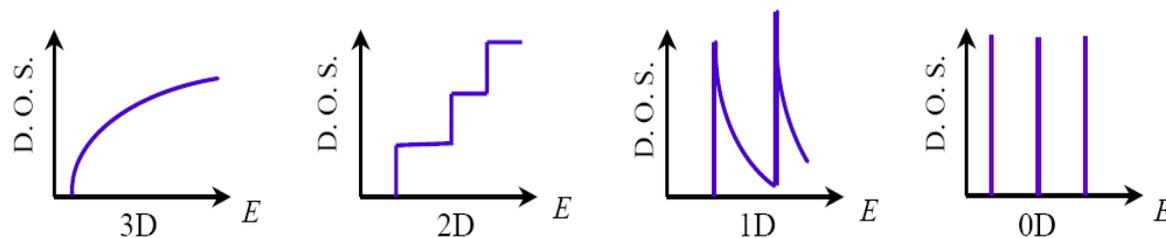
**Законы физики меняются при изменении размерности**

**пример #1** - квантовые спины 1/2 с антиферромагнитным взаимодействием с ближайшими соседями

размерность	основное состояние системы
2D, 3D	<i>AF</i> = дальний антиферромагнитный порядок
1D	континуум возбуждений со спином 1 - спионов



**пример #2** - термоэлектрические материалы разной размерности (M.Dresselhaus et al.)



- 1) в низкоразмерных системах появляются особенности в плотности состояний,  $|S|$  повышается без уменьшения проводимости
- 2) фононная теплопроводность уменьшается значительно сильнее, чем электропроводность, на границах раздела материалов



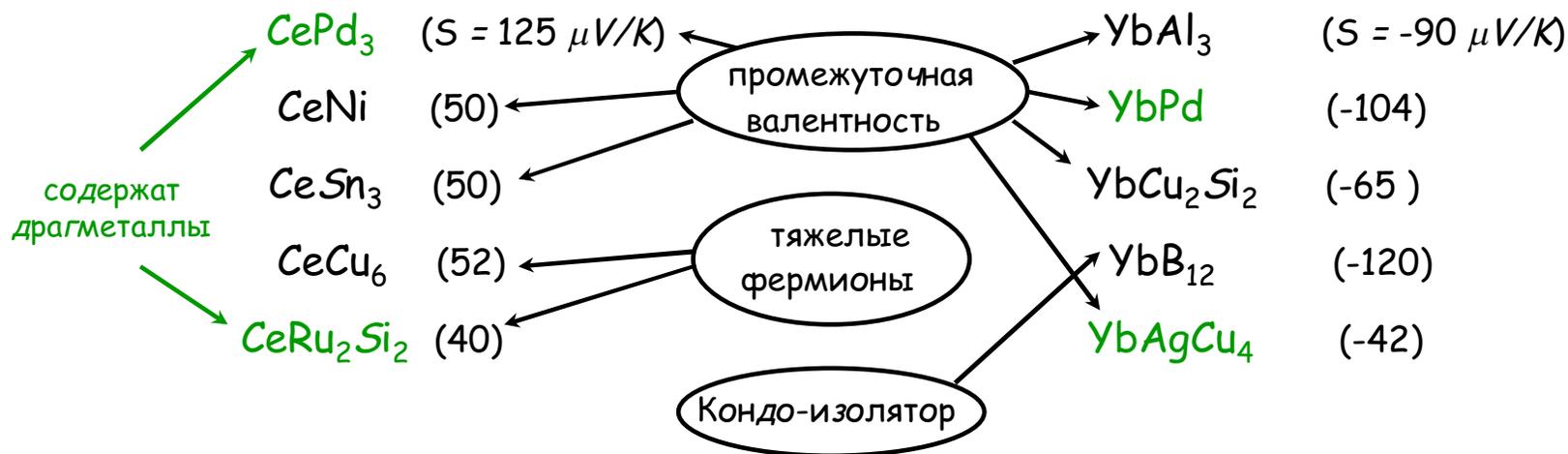
## Расширим таблицу термоэлектрических материалов – добавим нано-сверхструктуры и Кондо-металлы

Типичные параметры при $T=300K$	Полупроводники	Нано-сверхструктуры	Простые металлы	Кондо-металлы
коэфф. Зеебека , $\mu V/K$	240	250	~ 3	~ 90
сопротивление, $\mu\Omega cm$	1700	500	~ 10	~ 50
добротность, $ZT$	0.9	3 - 7	~ 0.005	~ 0.3
фактор мощности, $\mu W/(K^2 cm)$	35	32	~ 1	~ 180

### Кондо-системы с высокими термоэлектрическими свойствами:

положительный коэфф. Зеебека (p-тип)

отрицательный коэфф. Зеебека (n-тип)





## Первые выводы

- металлы, в том числе и Кондо-системы, не способны конкурировать с лучшими полупроводниками по к.п.д. термоэлектрического преобразования энергии

мы отказываемся от борьбы за рекордный к.п.д.

- перспективной рыночной нишей Кондо-металлов являются термоэлектрические устройства с высокой удельной мощностью, а также утилизация бросового тепла

будем бороться за высокую мощность

- полупроводниковые сверхрешетки значительно выигрывают у объемных материалов, необходимо проанализировать возможности использовать Кондо-металлы в качестве элементов гетерогенных систем (сверхрешеток, композитных материалов, ...)

будем выяснять роль границы раздела Кондо-металл - простой металл,  
исследовать транспортные свойства композитных систем



# Эффективный инструмент для измерения транспортных свойств – PPMs (Physical Properties Measurements System, Quantum Design)

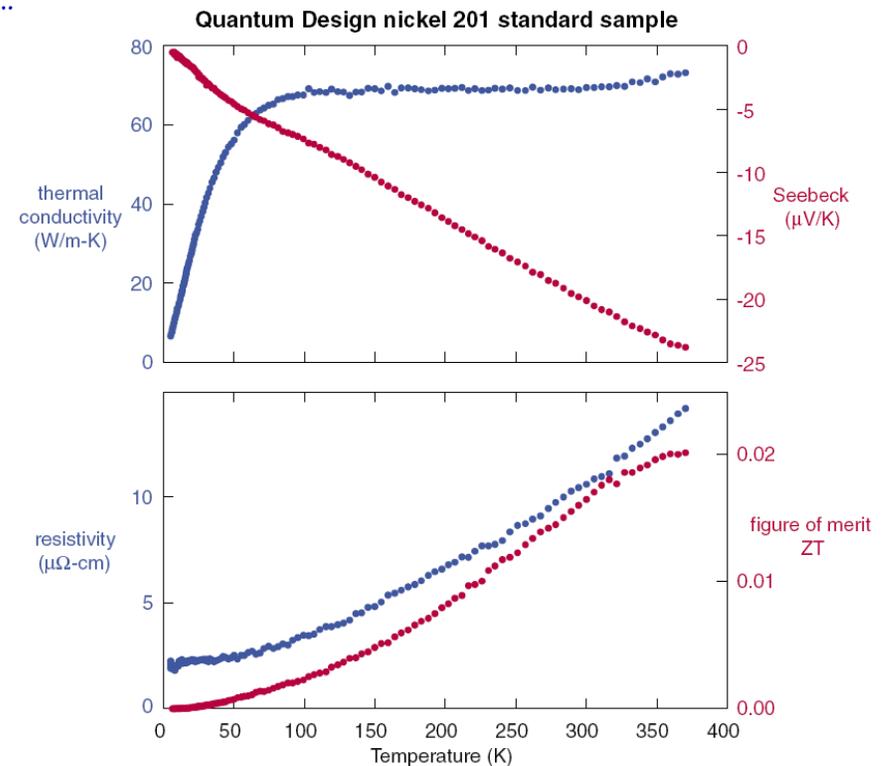
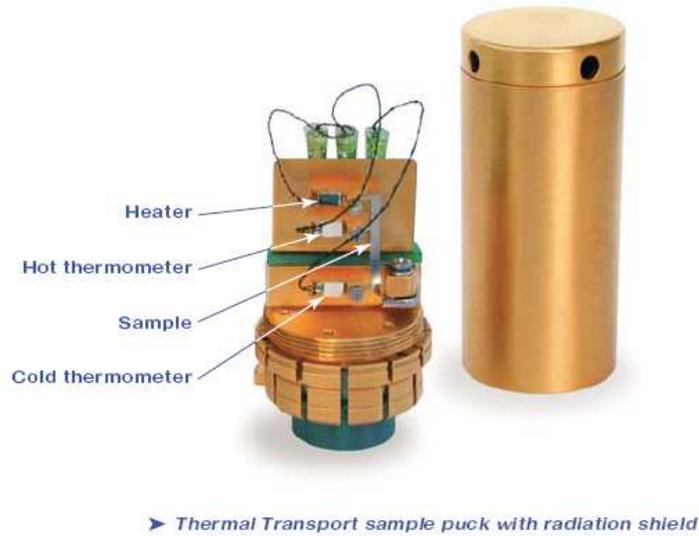


отдел спецматериаловедения,  
Отделение Экспериментальной  
Физики, РФЯЦ-ВНИИТФ

Данная установка PPMs с рефрижератором замкнутого цикла ( $T$  до 1.7K) проработала в отделе спецматериаловедения РФЯЦ-ВНИИТФ два года без заливки жидкого гелия.

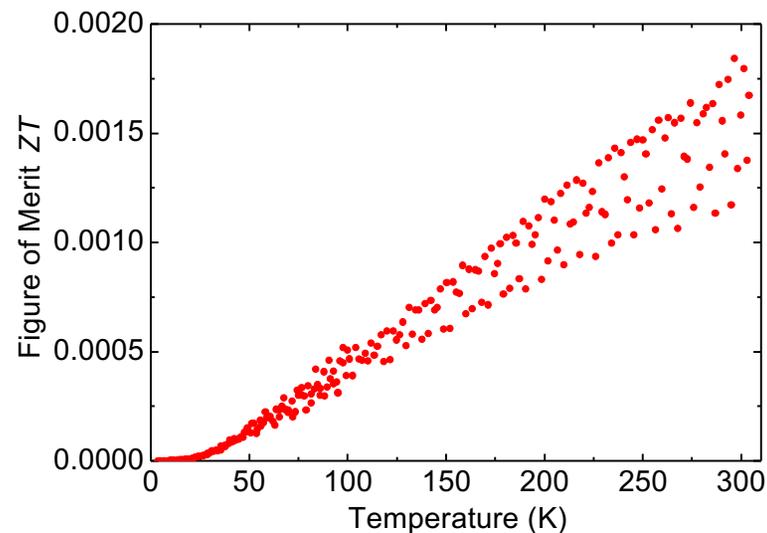
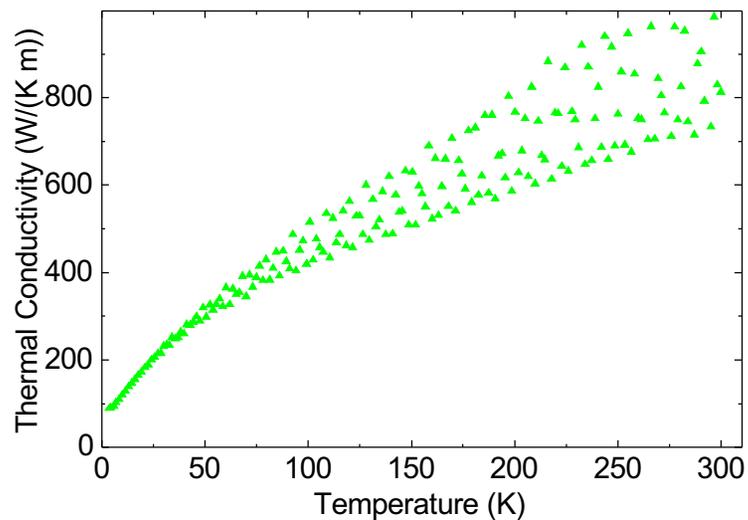
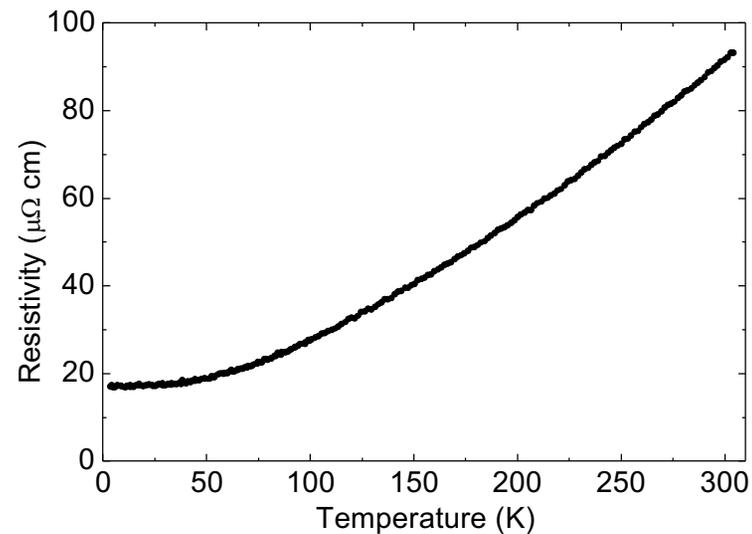
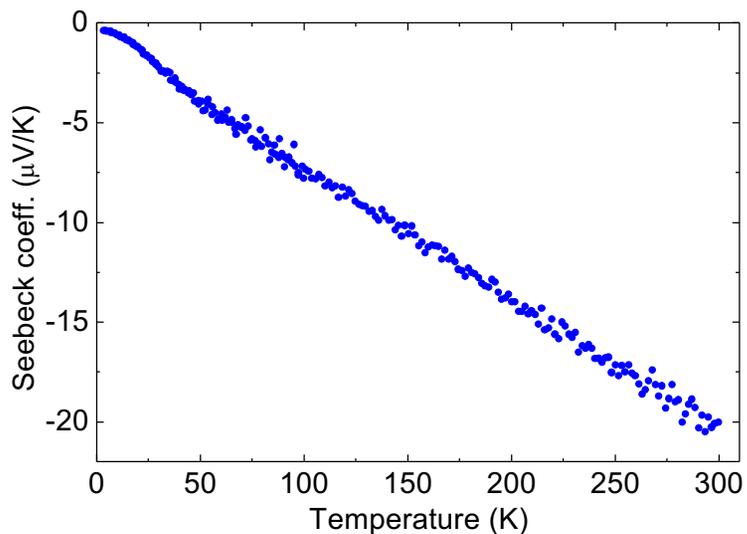
“Транспортная” опция PPMs позволяет в ходе одного измерения при определенной температуре получать три параметра: коэфф. Зеебека, теплопроводность и электросопротивление.

Прочие опции позволяют измерять: теплоемкость, магнитные свойства, ...



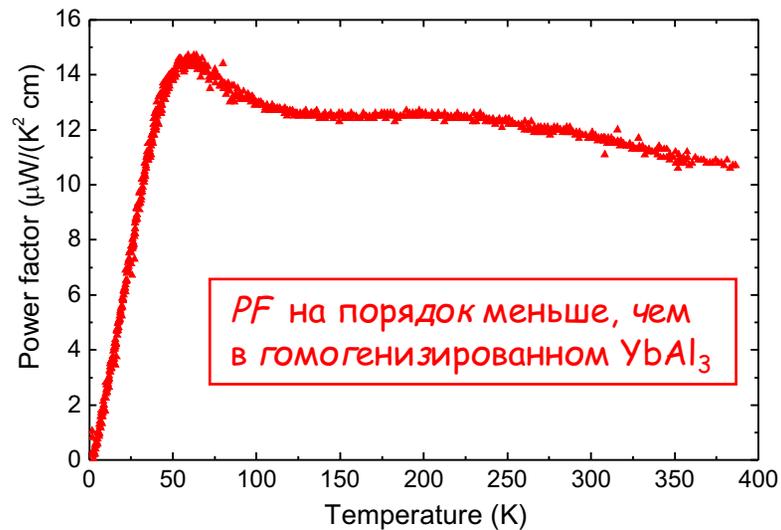
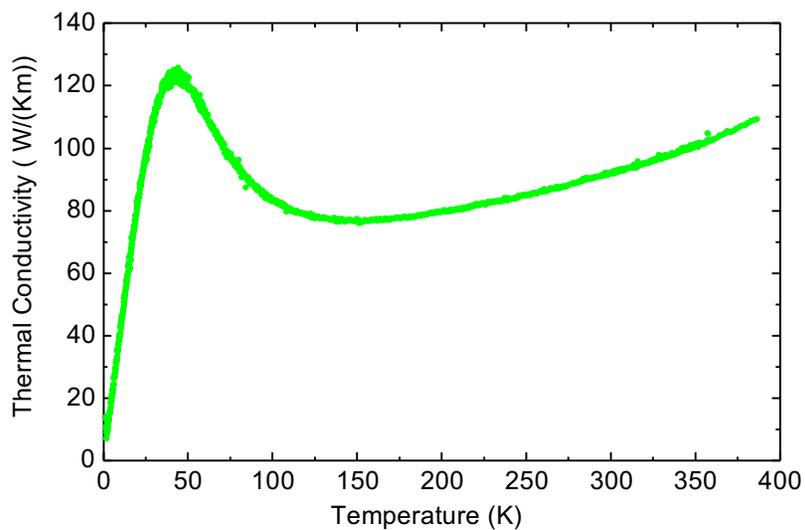
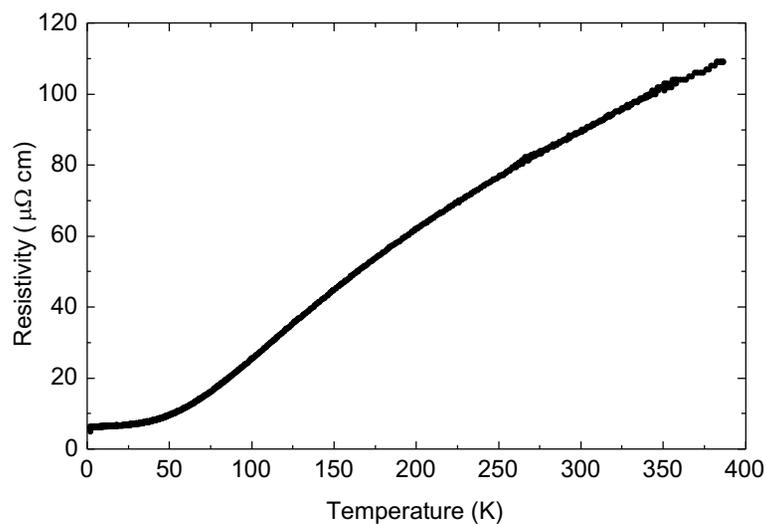
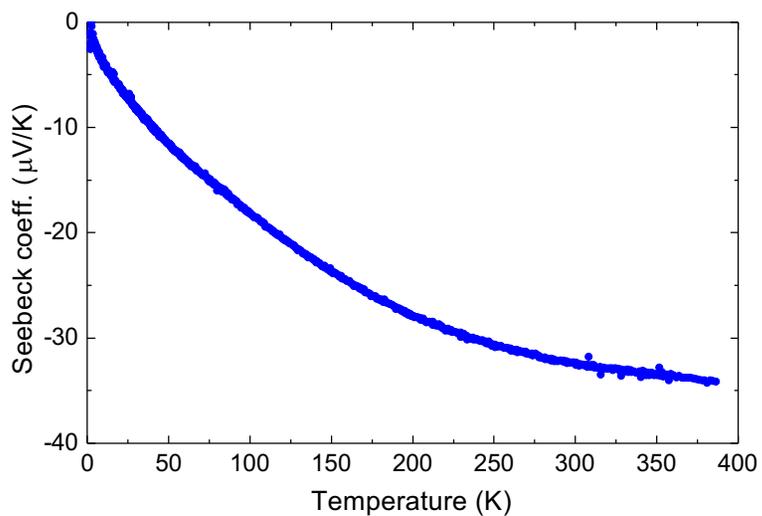


# Первый эксперимент – транспортные свойства никеля





# Транспортные свойства "дешевого" $\text{YbAl}_3$





## Рецепты улучшения термоэлектрических свойств Кондо-металлов: I Использование границ раздела Ферми-жидкость — Ферми-газ

### Идея Gao Min & D.M. Rowe:

Переход электронов через границу раздела Ферми-жидкость ( $FL$  = Кондо-металл, например  $YbAl_3$ ) — Ферми-газ (например,  $FG$  = полупроводник  $Bi_2Te_3$ ) может приводить к повышению термо э.д.с. Перспективны также композиты Кондо-металл — простой металл.



### Практические аспекты:

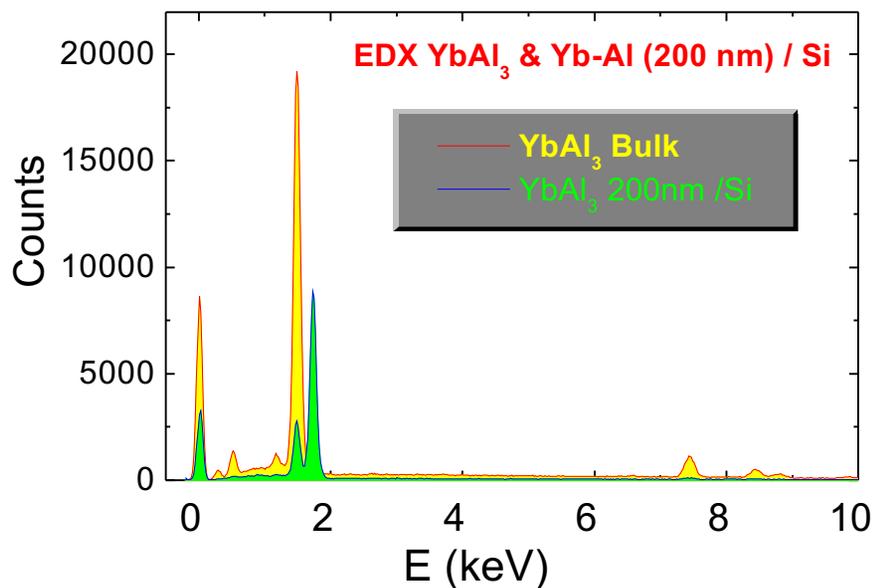
- Границы раздела должны быть перпендикулярны транспорту электронов и тепла - нужна поперечная геометрия композитов
- Джоулевы потери на контакте фаз должны быть минимальны, что накладывает требования к технологии изготовления композитов
- Тип носителей заряда, то есть знаки коэффициентов Зеебека компонент должны совпадать



## YbAl<sub>3</sub> пленки – элементы термоэлектрических композитов

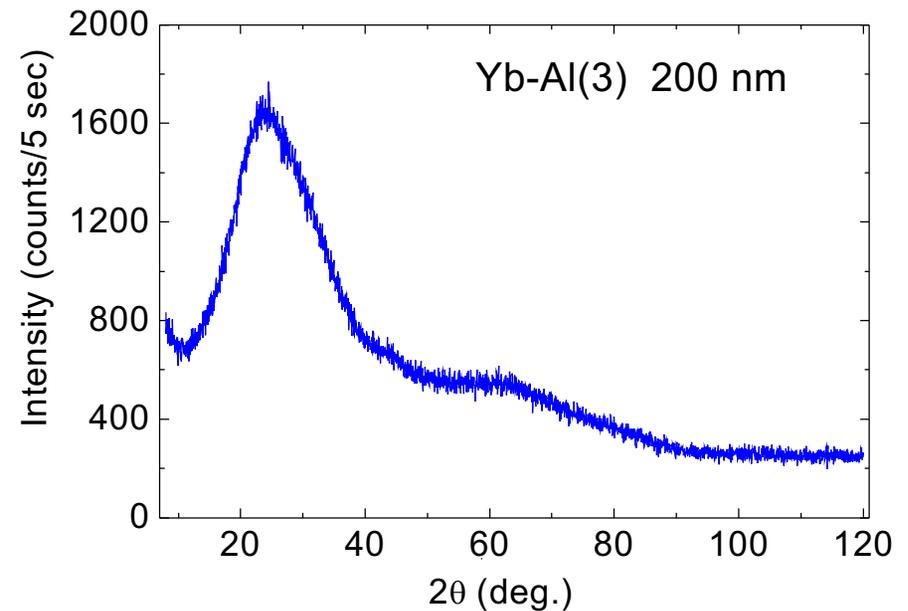
Пленки YbAl<sub>3</sub> толщиной 20 нм и 200 нм получены при распылении алюминиевой мишени с имплантированным в нее иттербием в сотрудничестве с Р. Böni (TUM).

Энерго-дисперсионный анализ



состав пленки (at. %) Yb -17.4% Al - 82.6%  
значительно отличается от YbAl<sub>3</sub>

Рентгеновская дифракция



структура - аморфная

Измерение транспортных свойств нано-сверхструктур на основе Кондо-систем является сложной практической проблемой, особенно если речь идет о транспорте перпендикулярно пленке



## Рецепты улучшения термоэлектрических свойств Кондо-металлов: II Использование композитов Кондо-металл + простой металл

Теорема (D.Bergman & L.Fel, 1991):

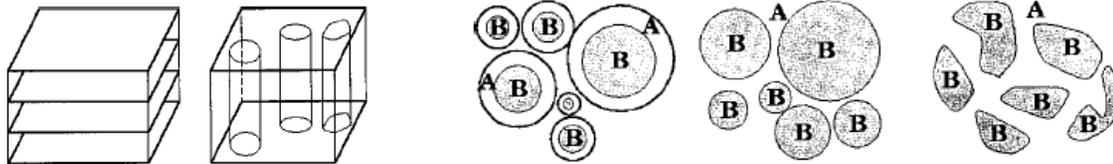
$ZT$  композита всегда меньше  $ZT$  компонента с лучшими термоэлектрическими свойствами

$$ZT_{composite} < \max(ZT_i)$$

(если нет специфических эффектов, связанных с границами разделов и понижением эффективной размерности)

Выигрывает ли гетерогенная среда по к.п.д. преобразования у хорошего термоэлектрика?

- Нет, к.п.д. для композита всегда меньше к.п.д. лучшей компоненты - природу не обмануть!

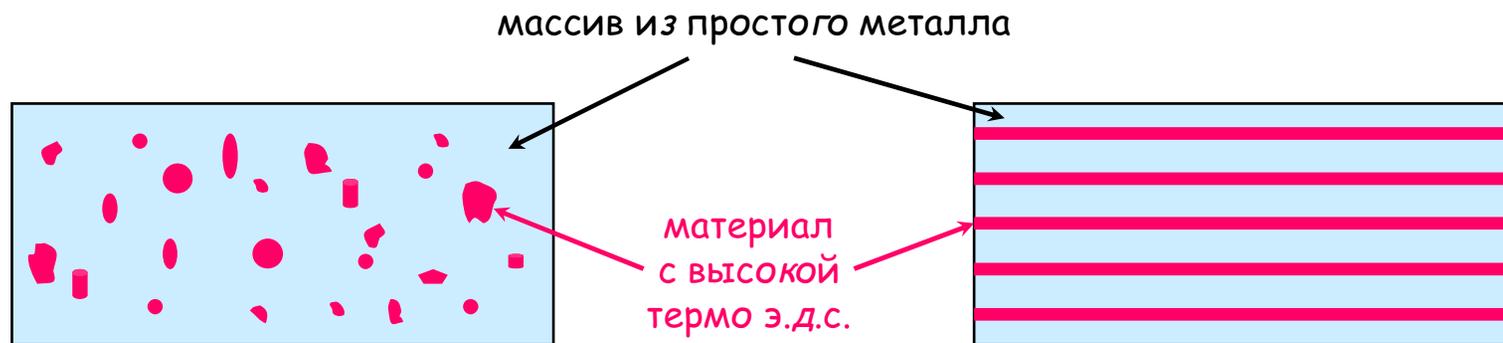




## Рецепты улучшения термоэлектрических свойств Кондо-металлов: II Использование композитов Кондо-металл + простой металл

### Идея D.Bergman & L.Fel:

Если имеется материал с высоким коэфф. Зеебека, но плохими теплопроводностью и электропроводностью, то добавление его к хорошему металлу позволяет повысить мощность.



### Физический смысл:

хороший термоэлектрический материал генерирует ток, а простой металл является средой, поставляющей ему тепло и отводящей произведенную электроэнергию.

### Выигрывает ли гетерогенная среда по фактору мощности у своих компонент?

- Да! При определенном соотношении объемов композит имеет фактор мощности выше, чем любая из его компонент.

Важна геометрия композита



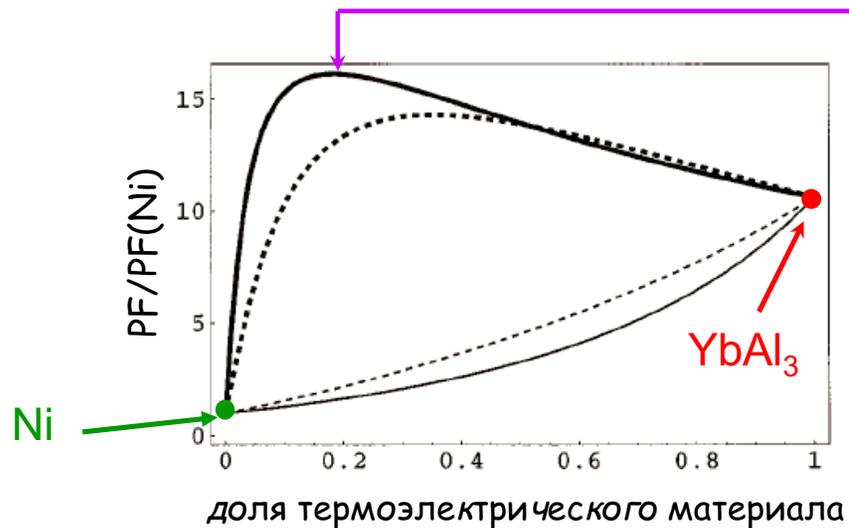
## Композиты на основе Кондо-систем

### выбор компонент

- пары Кондо-металл — простой металл надо выбирать с одинаковым знаком термо э.д.с., например:  $\text{YbAl}_3$  - (Ni или Co),  $\text{CeNi}$  - (Cr или Fe)
- для широких приложений желательны дешевые хим. элементы и дешевая технология, Кондо-металлы с рекордными параметрами могут проиграть «среднякам»

### выбор соотношения объемов

- необходим расчет по модели D.Bergman & L.Fel и разработка математической модели оптимизации теплового транспорта.

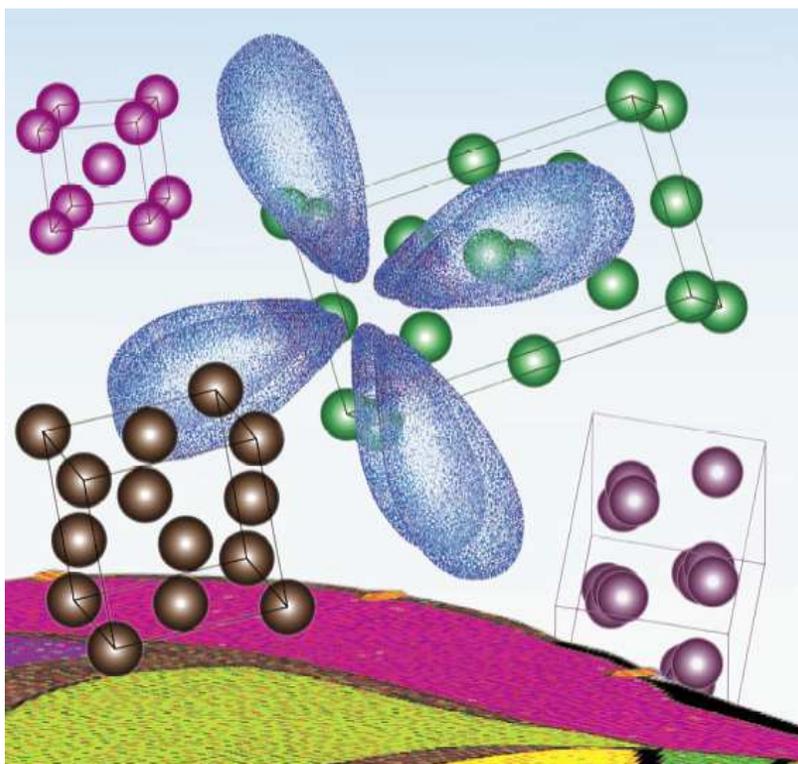


фактор мощности в композите при определенной объемной доле термоэлектрической компоненты **ВЫШЕ**, чем в чистом термоэлектрике

стоимость композита заметно **МЕНЬШЕ**, чем стоимость чистого термоэлектрического материала



## Есть ли место для нейтронного рассеяния?



Вспомним о  $4f$  электронах!

Без понимания особенностей  $4f$  электронов и прогресса в фундаментальной физике Кондо-соединений (или, несколько шире, – физике сильнокоррелированных электронных систем) невозможно улучшение термоэлектрических свойств Кондо-металлов.

**Неупругое рассеяние нейтронов** является очень мощным инструментом для изучения Кондо-систем, основных взаимодействий в них, природы формирования их физических свойств.

**Нейтронная рефлектометрия** – одна из лучших методик исследования тонких пленок и нано-сверхструктур – основы композитных термоэлектриков.



## Заключение

- Материалы с переднего фронта фундаментальной физики конденсированных сред, какими экзотическими свойствами они бы не обладали, всегда найдут свое место в приложениях
- Кондо-системы не способны превзойти лучшие полупроводники в борьбе за высокий к.п.д. термоэлектрического преобразования энергии
- Кондо-металлы как компоненты композитных материалов могут стать основой мощных термоэлектрических генераторов тока и холодильных устройств
- Необходимы новые экспериментальные данные о ключевых взаимодействиях, определяющих основное состояние, транспортные свойства  $f$ -электронных материалов и гетерогенных  $f$ - $d/p$  электронных систем, изучение роли границы раздела между Ферми-жидкостью и Ферми-газом

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!



Зимняя школа ПИЯФ, 15 марта 2009