

VẬT LIỆU THẤP CHIỀU - Lời giải cho bài toán phát triển nhiệt điện?

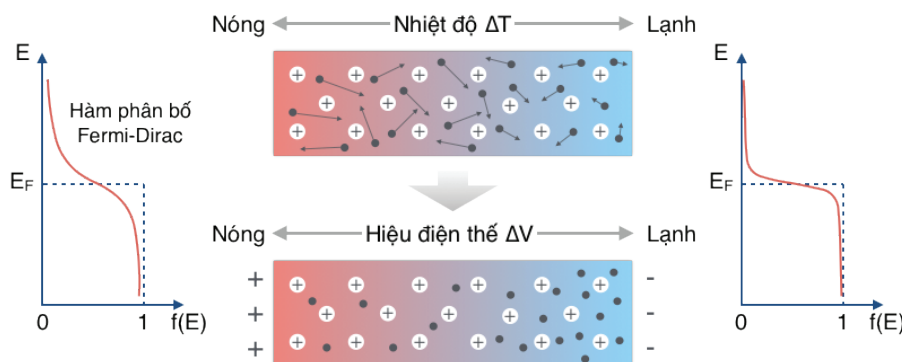
Nguyễn Tuấn Hưng

Khoa Vật lý, Đại học Tohoku, Nhật Bản

Nhiệt năng được coi là một nguồn tài nguyên vô tận trong tự nhiên (ánh sáng mặt trời, nhiệt thải ở các nhà máy...) và được sản xuất trong quá trình nhiệt động học. Một thực tế là hơn 70% năng lượng bị thất thoát dưới dạng nhiệt ở pô xe máy hoặc xe ô tô khi chúng ta sử dụng xăng dầu [1]. Hãy tưởng tượng về lợi ích của việc chuyển hoá nguồn nhiệt thải khổng lồ này thành điện năng. Điều này đã kích thích các nhà khoa học và dẫn đến một lĩnh vực nghiên cứu được gọi là nhiệt điện, trong đó nhiệt năng có thể chuyển hoá trực tiếp thành điện năng. Bài viết cung cấp cho độc giả một góc nhìn cơ bản về xu hướng nghiên cứu cũng như lịch sử ngắn gọn của vật liệu nhiệt điện.

Thách thức trong nghiên cứu, phát triển nhiệt điện

Hiệu ứng nhiệt điện Seebeck được quan sát lần đầu tiên vào năm 1821 bởi nhà vật lý người Đức Thomas Johann Seebeck. Mặc dù được phát hiện rất sớm (vào những năm đầu của thế kỷ XVIII), nhưng nguồn gốc của hiệu ứng Seebeck vẫn gây tranh cãi. Phải sang đầu thế kỷ XIX, hai nhà khoa học lỗi lạc khi đó là Enrico Fermi và Paul Dirac mới đề xuất một hàm phân bố điện tử, còn được gọi là hàm phân bố Fermi-Dirac. Dựa trên đề xuất đó, nguồn gốc của hiệu ứng Seebeck mới được làm rõ và có thể được giải thích đơn giản hơn. Theo hàm phân bố Fermi-Dirac, mật độ điện tử ở đầu nóng sẽ cao hơn mật độ điện tử ở đầu lạnh (hình 1). Nếu ký hiệu sự chênh lệch hiệu điện thế là ΔV và sự chênh lệch nhiệt độ ở hai đầu thanh kim loại là ΔT , chúng ta sẽ thu được hệ số Seebeck như sau: $S = -\Delta V/\Delta T$ với đơn vị (V/K) trong hệ đơn vị SI.

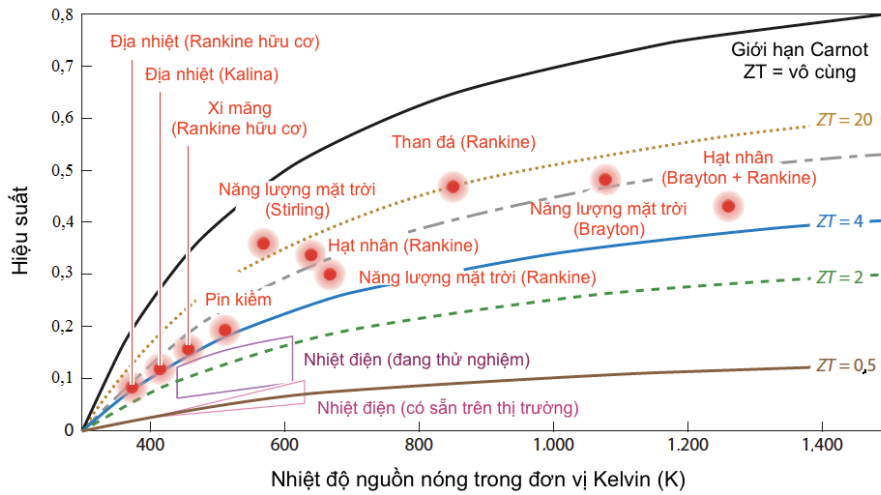


Hình 1. Hiệu ứng Seebeck. Điện tử có xu hướng di chuyển từ vùng có mật độ điện tử cao (nóng) đến vùng có mật độ điện tử thấp (lạnh).

Hệ số Seebeck là đại lượng quan trọng phản ánh hiệu ứng nhiệt điện. Tuy nhiên, hiệu suất của một thiết bị nhiệt lại được đặc trưng bởi một tham số không thứ nguyên được gọi là tham số bằng khen (figure of merit) ZT . Tham số bằng khen và hệ số Seebeck có quan hệ như sau: $ZT = S^2\sigma T/k$, trong đó σ và k lần lượt là độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt của thanh kim loại, T là nhiệt độ trung bình. Dựa trên tham số bằng khen, hiệu suất của một máy phát điện nhiệt điện được biểu diễn như sau:

$$\eta = \left(\frac{T_{\text{nóng}} - T_{\text{lạnh}}}{T_{\text{nóng}}} \right) \left[\frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + \left(\frac{T_{\text{lạnh}}}{T_{\text{nóng}}} \right)} \right]$$

Trong đó, $T_{\text{nóng}}$ và $T_{\text{lạnh}}$ là nhiệt độ ở đầu nóng và đầu lạnh tương ứng. Phương trình trên cho thấy hiệu suất nhiệt điện η tỷ lệ thuận với giá trị của tham số bằng khen ZT , nghĩa là giá trị của ZT càng cao thì hiệu suất của nhiệt điện càng cao. Do đó, trọng tâm của nghiên cứu nhiệt điện 50 năm qua là tìm kiếm vật liệu có tham số ZT



Hình 2. So sánh hiệu suất của các công nghệ chuyển đổi điện năng với nhiệt điện như một hàm của nguồn nhiệt nóng, trong đó nguồn lạnh được đặt tại nhiệt độ phòng. Rankine, Stirling, Brayton là các chu trình nhiệt động học [2].

càng lớn càng tốt. Vậy giá trị ZT lớn bao nhiêu là đủ? Hình 2 so sánh hiệu suất của nhiệt điện với các công nghệ chuyển đổi điện năng khác như năng lượng mặt trời, than đá, hoặc năng lượng hạt nhân. Nó cho thấy hiệu suất nhiệt điện hiện tại là khá thấp, khoảng 10% với giá trị $ZT < 2$. Nếu chúng ta có thể nâng cao giá trị ZT từ 3 đến 4, nhiệt điện có thể so sánh với các công nghệ khác. Tuy nhiên, để tìm kiếm vật liệu có giá trị $ZT > 3$ là một thách thức trong nghiên cứu nhiệt điện suốt hai thế kỷ qua.

Vật liệu thấp chiều - Lời giải cho thiết bị nhiệt điện?

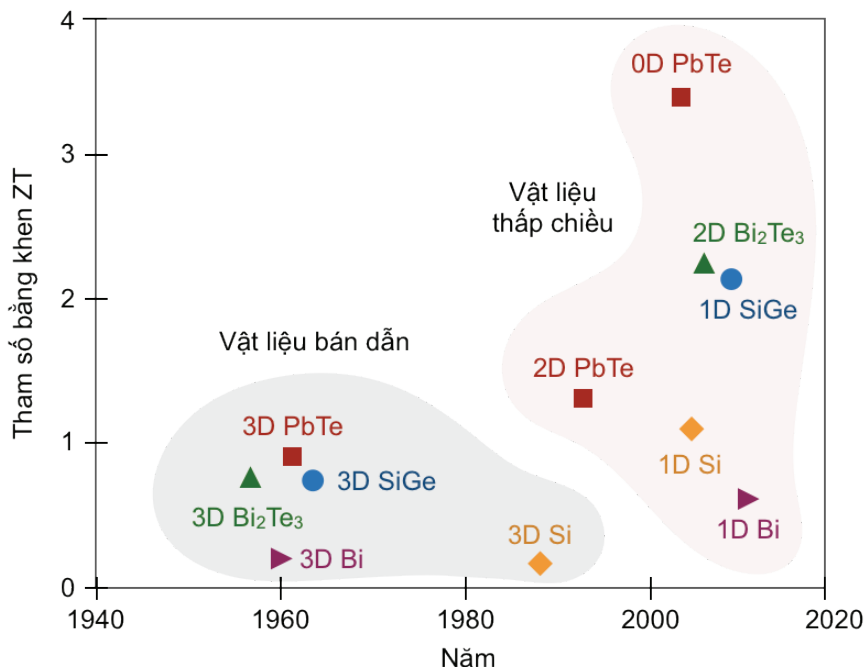
Vào những năm đầu của công cuộc tìm kiếm vật liệu cho thiết bị nhiệt điện (khoảng đầu thế kỷ XIX), rất nhiều vật liệu kim loại khác nhau đã được khảo sát vì người ta nghĩ rằng, vật liệu kim loại như đồng hoặc vàng có tính chất dẫn điện tốt sẽ dẫn đến tính chất nhiệt điện tốt. Bên cạnh đó, vật liệu kim loại cũng dẫn nhiệt rất tốt bởi các điện tử tự do

trong kim loại tuân theo định luật Wiedemann-Franz-Lorenz. Theo định luật này, độ dẫn nhiệt trong kim loại (κ) sẽ tỷ lệ thuận với nhiệt độ (T) và độ dẫn điện (σ), do đó độ dẫn điện càng cao sẽ dẫn tới độ dẫn nhiệt càng cao. Tính chất này sẽ dẫn tới tham số bằng khen $ZT = S^2\sigma T/\kappa$ rất thấp. Thực tế đã cho thấy rằng, hiệu suất của vật liệu kim loại cao nhất chỉ đạt 3% ($ZT \sim 0,2$). Với một hiệu quả thấp như vậy, các vật liệu kim loại gần như không đủ khả năng để tạo ra một máy phát điện dựa trên hiệu ứng nhiệt điện.

Vào thập kỷ 50 của thế kỷ trước, nghiên cứu nhiệt điện đã có một sự chuyển mình lớn. Sự phát triển mạnh mẽ của các vật liệu bán dẫn trong giai đoạn này đã giúp các nhà khoa học phát hiện những vật liệu nhiệt điện mới với hiệu suất cao. Các nghiên cứu đã cho thấy, các vật liệu bán dẫn có hiệu suất nhiệt điện lớn hơn nhiều so với vật liệu kim loại. Sự khác

nhau cơ bản giữa vật liệu kim loại và vật liệu bán dẫn là: Thay vì dẫn nhiệt chủ yếu thông qua các điện tử như vật liệu kim loại, các chất bán dẫn dẫn nhiệt chủ yếu thông qua sự lan truyền dao động mạng tinh thể. Việc chia tách sự phụ thuộc lẫn nhau giữa hai tham số là độ dẫn điện và độ dẫn nhiệt trong tham số bằng khen ZT đã giúp chúng ta có thể cải thiện độ dẫn điện thông qua pha tạp chất bán dẫn (p-type hoặc n-type) trong khi vẫn giữ được giá trị thấp của độ dẫn nhiệt. Ngoài ra, việc tách biệt các hệ số trong công thức của ZT cũng gợi ý nhiều hướng nghiên cứu để cải thiện hiệu năng của nhiệt điện. Những ứng dụng công nghiệp của nhiệt điện đã xuất hiện rất nhanh chóng ngay sau đó (từ ứng dụng trong đồng hồ đeo tay của Seiko tới các tàu vũ trụ Voyager I & II của NASA). Vật liệu bán dẫn đã thay đổi cơ bản về nghiên cứu vật liệu nhiệt điện, tuy nhiên hiệu suất còn thấp, khoảng 10% ($ZT \sim 1$) và giá thành vật liệu còn cao. Do vậy chưa thể ứng dụng nhiệt điện tới từng hộ gia đình, từng chiếc xe ô tô..., nơi mà chúng ta vẫn thất thoát một lượng lớn năng lượng bởi nhiệt thải.

Hình 3 cho thấy xu hướng trong việc tìm kiếm các vật liệu nhiệt điện với hiệu suất cao trong gần 80 năm qua. Có thể thấy, trong khoảng 40 năm sau khi phát hiện nhiệt điện (1950-1990), các nỗ lực của các nhà khoa học đã chỉ ra rằng vật liệu bán dẫn tốt nhất cho thiết bị nhiệt điện là Bi_2Te_3 với $ZT \sim 1$. Tuy nhiên, để ứng dụng nhiệt điện trong công nghiệp thì

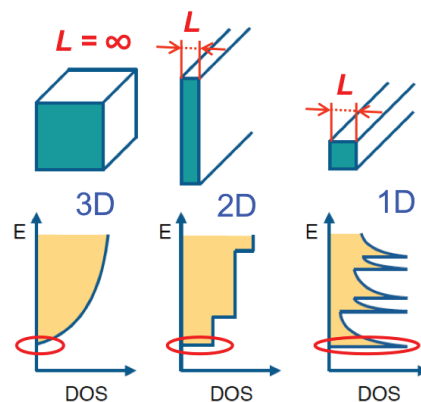


Hình 3. Xu hướng nghiên cứu nhiệt điện từ năm 1940 đến nay. Hai xu hướng chính là vật liệu bán dẫn vào khoảng năm 1950 đến năm 1990 và vật liệu thấp chiều từ năm 2000 đến nay.

chúng ta cần một vật liệu có giá trị $ZT > 3$. Thách thức này đã dẫn tới sự khó khăn trong nghiên cứu nhiệt điện những năm sau đó. Tuy nhiên, một đột phá trong nghiên cứu lý thuyết được thực hiện bởi Hicks và Dresselhaus (mô hình Hicks-Dresselhaus) vào năm 1993 [3] đã cho thấy lợi ích tiềm năng của những vật liệu có cấu trúc thấp chiều trong nhiệt điện.

Vật liệu thấp chiều là những vật liệu có hai chiều (2D) như cấu trúc màng mỏng hoặc một chiều (1D) như cấu trúc dây được mô tả trong hình 4. Các vật liệu thấp chiều được đặc trưng bởi một chiều dài L (đường kính của dây nano, hoặc độ dày của màng mỏng) hay còn được gọi là chiều dài giam hãm lượng tử [3]. Đối với vật liệu 2D, các điện tử chỉ có thể

di chuyển tự do theo phương song song với bề mặt của màng mỏng, trong khi bị giới hạn theo phương vuông góc với bề mặt của màng mỏng. Đối với vật liệu 1D, các điện tử chỉ có thể di chuyển tự do theo phương dọc theo dây nano, trong khi bị giới hạn theo các phương còn lại. Hiệu ứng này được gọi là hiệu ứng giam hãm lượng tử trong vật liệu thấp chiều. Lưu ý rằng, vật liệu ba chiều (3D) không xuất hiện hiệu ứng giam hãm lượng tử bởi các điện tử có thể di chuyển tự do theo phương bất kỳ trong vật liệu. Hiệu ứng giam hãm lượng tử này còn dẫn đến sự thay đổi đáng kể của DOS trong hệ. DOS của vật liệu thấp chiều được biểu diễn như trong hình 4, trong đó các điện tử ở vùng có năng lượng thấp nhất (vùng được đánh dấu bằng vòng tròn màu đỏ) sẽ đóng góp



Hình 4. Cấu trúc và đặc tính của các vật liệu thấp chiều. Hiệu ứng giam hãm lượng tử dẫn đến sự thay đổi của mật độ trạng thái điện tử (DOS) của vật liệu thấp chiều (1D và 2D) so với DOS của vật liệu ba chiều (3D) thông thường.

chính vào tính chất nhiệt điện của hệ. Một giá trị DOS lớn ở vùng này sẽ dẫn đến một giá trị khối lượng hiệu dụng của điện tử lớn. Theo công thức Mott, chúng ta có hệ số Seebeck tỷ lệ thuận với khối lượng hiệu dụng của điện tử [4]. Nói cách khác, một giá trị DOS lớn sẽ dẫn đến một hệ số Seebeck lớn và kéo theo đó là một hiệu suất nhiệt điện lớn. Do đó, vật liệu 1D và 2D có tính chất nhiệt điện tốt hơn vật liệu 3D thông thường. Có thể thấy rằng, hiệu ứng giam hãm lượng tử chính là chìa khoá thành công của vật liệu thấp chiều cho bài toán nhiệt điện.

Ngay sau nghiên cứu về ảnh hưởng của hiệu ứng giam hãm lượng tử đối với vật liệu nhiệt điện của Hick và Dresselhaus [3], một số lượng lớn thực nghiệm trong lĩnh vực nhiệt điện đã được thực hiện trên các vật liệu thấp chiều, các vật liệu này đã cho thấy một hiệu suất cao với $ZT \sim 2$. Tuy nhiên, các kết quả thực nghiệm

cũng cho thấy mô hình Hicks-Dresselhaus thiếu tính phổ quát, một số vật liệu như silicon đã không cho hiệu suất cao với cấu trúc thấp chiều. Nghiên cứu gần đây của chúng tôi đã cho thấy một phiên bản phổ quát hơn phiên bản lý thuyết vào năm 1993 bởi việc xem xét kỹ lưỡng hơn về hiệu ứng lượng tử trong vật liệu thấp chiều. Chúng tôi đã phát hiện ra rằng, hiệu suất của vật liệu thấp chiều chỉ được tăng cường khi chiều dài đặc trưng L (đường kính của dây nano, hoặc độ dày của màng mỏng) nhỏ hơn chiều dài Λ của bước sóng De Broglie [5]. Theo lý thuyết bất định nhiệt động học, Λ chính là ranh giới của một hệ cổ điển hoặc một hệ lượng tử. Nếu $L > \Lambda$, hệ sẽ tuân theo các định luật cổ điển và ngược lại, nếu $L < \Lambda$ hệ sẽ tuân theo các định luật lượng tử. Tùy thuộc vào động lượng của điện tử trong các vật liệu khác nhau, chúng ta sẽ có các giá trị khác nhau tương ứng của Λ . Ví dụ, đối với silicon, $\Lambda \sim 4,5$ nm, với giá trị nhỏ bằng 1/10.000 đường kính của một sợi tóc, như vậy rất khó để các nhà thực nghiệm có thể kiểm chứng được ảnh hưởng của tính chất thấp chiều trong silicon. Tuy nhiên, gần đây các nhà khoa học thuộc Đại học Hokkaido (Nhật Bản) đã thành công trong việc giảm L xuống nhỏ hơn Λ trong vật liệu hai chiều GaN, với $\Lambda \sim 10$ nm [6]. Điều này cho thấy, công suất nhiệt điện hai chiều GaN được tăng cường hơn 10 lần so với vật liệu khối (ba chiều). Kết quả thực nghiệm và lý thuyết này là có cơ sở để tin rằng sử dụng vật liệu thấp chiều trong

thiết bị nhiệt điện có thể là một hướng đi đúng đắn.

*
* *

Các kết quả nghiên cứu gần đây cho thấy, vật liệu thấp chiều là một “ứng viên” đầy tiềm năng cho phát triển nhiệt điện ở quy mô công nghiệp. Tuy nhiên, muốn ứng dụng đại trà, chúng ta cần hạ giá thành sản phẩm xuống thấp nhất có thể, do đó vật liệu tốt là chưa đủ mà còn cần phải có giá thành rẻ. Mặt khác, việc tổng hợp các vật liệu thấp chiều cũng có thể gặp khó khăn trong việc giảm kích thước của vật liệu xuống quy mô nano. Một số nghiên cứu gần đây đã tập trung vào những vật liệu hữu cơ như ống nano carbon [7] hoặc polymer [8] với hy vọng tìm kiếm được vật liệu với giá thành thấp hơn các vật liệu truyền thống như Bi_2Te_3 hoặc PbTe. Đồng thời, vật liệu hai chiều bán dẫn Van Der Waals cũng có thể là ứng cử viên cho vật liệu nhiệt điện nhờ ưu điểm có thể dễ dàng bóc tách đến kích thước của một hoặc vài lớp nguyên tử (1-10 nm) bởi tương tác Van Der Waals yếu giữa các lớp vật liệu [9]. Với hiệu năng cao và giá thành rẻ, tiềm năng ứng dụng công nghiệp của nhiệt điện thực sự đã đến rất gần và chúng ta có thể xem xét lại những gì mà “các định luật nhiệt động lực học” đã làm lãng phí năng lượng của chúng ta bởi nhiệt thải ☺

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Lawrence Livermore National Laboratory DOE (2017), <https://flowcharts.llnl.gov/commodities/energy>.
- [2] A. Shakouri (2011), “Recent developments in semiconductor

thermoelectric physics and materials”, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **41**, pp.399-43, doi.org/10.1146/annurevmatsci-062910-100445.

[3] L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus (1993), “Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit”, *Phys. Rev. B*, **47(19)**, pp.12727-12731, doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727.

[4] J.P. Hereman, et al. (2008), “Enhancement of thermoelectric efficiency in PbTe by distortion of the electronic density of states”, *Science*, **321(5888)**, pp.554-557, doi.org/10.1126/science.1159725.

[5] N.T. Hung, et al. (2016), “Quantum effects in the thermoelectric power factor of low-dimensional semiconductors”, *Phys. Rev. Lett.*, **117(3)**, doi.org/10.1103/PhysRevLett.117.036602.

[6] H. Ohta, et al. (2018), “High thermoelectric power factor of high-mobility 2D electron gas”, *Adv. Sci.*, **5(1)**, doi.org/10.1002/adv.201700696.

[7] N.T. Hung, et al. (2015), “Diameter dependence of thermoelectric power of semiconducting carbon nanotubes”, *Phys. Rev. B*, **92(16)**, doi.org/10.1103/PhysRevB.92.165426.

[8] M. He, et al. (2013), “Towards high-performance polymer-based thermoelectric materials”, *Energy Environ. Sci.*, **6(5)**, pp.1352-1361, doi.org/10.1039/C3EE24193A.

[9] N.T. Hung, et al. (2017), “Two-dimensional InSe as a potential thermoelectric material”, *Appl. Phys. Lett.*, **111(9)**, doi.org/10.1063/1.5001184.