



基于电荷和热运输的石墨烯热电子器件性能优化

廖天军 杨智敏 林比宏

Performance optimization of graphene thermionic devices based on charge and heat transport

Liao Tian-Jun Yang Zhi-Min Lin Bi-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 227901 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211110

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211110>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

新型高效热离子功率器件的性能特性研究

Performance characteristics of a novel high-efficient graphene thermionic power device

物理学报. 2019, 68(18): 187901 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190882>

锯齿形石墨烯反点网络加工与输运性质研究

Fabrication of zigzag-edged graphene antidot lattice and its transport properties

物理学报. 2017, 66(21): 216103 <https://doi.org/10.7498/aps.66.216103>

以石墨烯为电极的有机噻吩分子整流器的设计及电输运特性研究

Design and electronic transport properties of organic thiophene molecular rectifier with the graphene electrodes

物理学报. 2017, 66(9): 098501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.098501>

石墨烯增强半导体态二氧化钒近场热辐射

Enhancement of near-field thermal radiation of semiconductor vanadium dioxide covered by graphene

物理学报. 2021, 70(5): 054207 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201360>

石墨烯与金属的欧姆接触理论研究

Theoretical study on ohmic contact between graphene and metal electrode

物理学报. 2018, 67(21): 217301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181479>

基于石墨烯电极的蒽醌分子器件开关特性

Switching characteristics of anthraquinone molecular devices based on graphene electrodes

物理学报. 2021, 70(3): 038501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201095>

基于电荷和热运输的石墨烯热电子器件性能优化*

廖天军¹⁾ 杨智敏^{2)†} 林比宏^{3)‡}

1) (重庆理工大学物理与能源系, 重庆 400054)

2) (延安大学物理与电子信息学院, 延安 716000)

3) (华侨大学物理系, 厦门 361021)

(2021年6月10日收到; 2021年7月22日收到修改稿)

科研人员近年来提出了石墨烯热电子能量转换器件 (graphene thermionic energy converter, GTEC) 的模型, 对其物理机理与参数优化展开了研究, 为高品位热能开发提供了新途径. 然而, 空间电荷积累和近场热辐射效应对 GTEC 能量转换性能的影响却鲜有报道. 本文结合热电子发射、朗缪尔空间电荷、非平衡态热力学和涨落电动力学等理论, 考虑热电子输运、近场热辐射输运、牛顿换热的相互作用对 GTEC 的影响, 进而构建完善的物理模型. 首先, 分析极板温度恒定时的电流密度、阴极板附加势垒、功率密度、转换效率、热流对电压和真空隙的依赖特性, 结果表明真空隙对功率密度的影响显著, 而对效率的影响较小, 可在不同的电压处获得最大功率密度和效率. 其次, 分析了极板温度受能量平衡约束条件下, 功率密度与效率随电压的变化情况, 研究发现: 相比于恒温模型, 牛顿换热对功率密度的影响显著, 而对效率的影响较小; 在最优功率密度时的阳极板温度高于环境温度, 而最优效率时的阳极板温度趋于环境温度; 折衷考虑功率密度和效率, 确定了电压、真空隙和阳极板温度的优化区间. 本文所获结果可为实际器件的研制提供理论支撑.

关键词: 石墨烯, 热电子输运, 近场热输运, 功函数, 朗缪尔空间电荷理论

PACS: 79.40.+z, 85.80.Fi, 84.30.Jc, 65.80.Ck

DOI: 10.7498/aps.70.20211110

1 引言

热光伏器件^[1-3]和热电子器件^[4-7]是全固态能量装置, 可以被核能^[8,9]、燃料电池^[10,11]、聚焦太阳能^[12,13]等高品位热源驱动而产生电能, 具有较高的能量转换效率, 在新能源开发领域具有广阔应用前景. 为了提供新型高效热电子能量转换方案, Liang 和 Ang^[14]、Mishra 等^[15]借助石墨烯高熔点和奇特二维狄拉克锥结构特性, 提出了单层石墨烯热电子转换器件 (graphene thermionic energy converter, GTEC) 的模型, 应用统计物理和热电

子发射理论, 导出了不同于传统 Richardson-Dushman 方程的阴极板电流密度解析式, 揭示了阴极板功函数和温度对电流密度、功率密度和效率的影响, 产生了一些新机理. Mishra 等^[16]和 Yang 等^[17]分别研究了多层石墨烯 TEC 的物理机理和太阳能驱动多层石墨烯 TEC 的参数优化设计问题, 拓展了石墨烯在 TEC 中的应用. 廖天军等^[18]研究了 GTEC 内远场辐射以及高低温端的牛顿换热对伏安特性和能量转换性能的影响, 通过两极板功函数的优化, 获得了最大功率密度和效率, 提供了参数优化区间, 揭示了热源温度和石墨烯费米能级对优化性能的影响, 相比于文献^[14]的研究, 能量转换

* 国家自然科学基金 (批准号: 12004327), 重庆市科技局自然科学基金面上项目 (批准号: cstc2020jcyj-msxmX0001), 重庆市教委科学技术研究项目 (批准号: KJQN201901144) 和重庆理工大学科研启动项目 (批准号: 2019ZD22) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yzm@yau.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: bhlin@hqu.edu.cn

性能有一定提升. Hu 等^[19]利用石墨烯作为阳极板材料,使其在低温条件下具有较低的逆向电流密度,提高 GTEC 的净电流密度,同时在阳极板表面放置光学反射器,使其抑制阳极板对远场红外辐射光子的吸收,降低阳极板温度,从而提高能量转换性能.通过数值模拟,获得了 GTEC 在 1940 K 时的最大效率 76.6% 和功率密度 $95.1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$,提供了不同热源温度下的参数优化判据.值得注意的是,廖天军等^[18]、Hu 等^[19]研究中 GTEC 忽略了空间电荷积累效应对热电子的传输性能的显著影响,从而获得了极高的理论性能极限.理论上,设计亚微米尺度的真空间距,可降低空间电荷积累效应对 GTEC 的影响,但也将带来极板间近场热辐射损耗和阳极板温度升高,进而影响能量转换性能^[14].因此,有必要全面考虑热电子输运和近场热辐射输运耦合作用对 GTEC 的影响,将真空间隙设计在实验可行区域,为器件的研制提供理论支撑.

本文结合热电子发射、朗缪尔空间电荷、非平衡态热力学和涨落电动力学等理论,协同考虑热电子传输与近场热辐射换热、低温端牛顿换热等因素,研究 GTEC 的耦合物理特性,形成便于 GTEC 性能分析和实验研制的参数优化理论.

2 基于电-热输运特性的功率密度和转换效率

由于传统热电子转换器件 (thermionic energy converter, TEC) 电极材料中的电子能量-动量函数关系为抛物线型,而石墨烯无质量狄拉克费米子具有线性能带结构,其电子能量-动量遵循相对论色散关系,导致石墨烯在高温和低温热源激发下具有较高和较低的电流密度^[14],因此,本文采用石墨

烯作为 TEC 的阴极和阳极材料,可提高净电流密度.另外,石墨烯具有较低的红外热发射率,其作为 TEC 电极材料可以减少器件内部的不可逆辐射热损失,从而提高能量转换效率^[20].图 1(a) 为 GTEC 结构示意图,其中石墨烯覆盖金属钨表面而构成阴、阳极极板,高温阴极板具有较高的热电子正向电流密度 J_1 ,低温阳极板具有较低的逆向电流密度 J_2 .当 GTEC 与高温热源接触时,温度为 T_1 的阴极板单位时间吸收热量 q_H 和温度为 T_2 的阳极板单位时间释放热量 q_L ,同时热电子克服阴极板功函数的束缚而逸出表面,通过宽度为 d 的真空被阳极板吸收,然后流经外部负载回到阴极,构成回路,从而实现热能到电能的转换.在能量转换过程,因热电子传输,导致单位时间离开阴极板的热量和进入阳极板的热量分别为 q_1 和 q_2 .当 d 远小于热辐射特征波长 $\lambda_{th} = ch/(K_B T_1)$ 或与其相当时^[5],两极板近场辐射交换热流为 q_{NF} ,其中 $\hbar = h/2\pi$ 为约化普朗克常数, c 为真空光速, K_B 为玻尔兹曼常数.

图 1(b) 为 GTEC 能带示意图, $E_{F,1}$ 和 $E_{F,2}$ 分别为阴极板和阳极板石墨烯的费米能级, $V_{fb} = (E_{F,2} - E_{F,1})/e$ 为平带电压, e 为基元电荷,功函数 ϕ_1 和 ϕ_2 决定于两极板表面真空能级与相应费米能级的差值,空间电荷积累效应在两极板间产生的静电势与基元电荷的负值 $-e$ 相乘为势函数 $\phi(x)$ ^[21,22],它是位置 x 的函数, $\phi(x)$ 负梯度为电子在传输过程中受到的电场力,势函数在 x_M 的最高值 ϕ_M 与两极板表面真空能级的差值为附加势垒 ϕ_{M1} 和 ϕ_{M2} ^[21,22].

当 ϕ_M 恰好在阴极板表面时,则所有热发射电子处于正向加速电场,均能通过真空间隙到达阳极,从而产生阴极板饱和电流密度 J_{1s} .当 ϕ_M 恰好在阳极板表面,则所有热发射电子需要克服反向电场力而减速到达阳极.当 ϕ_M 位于两极板之间时,

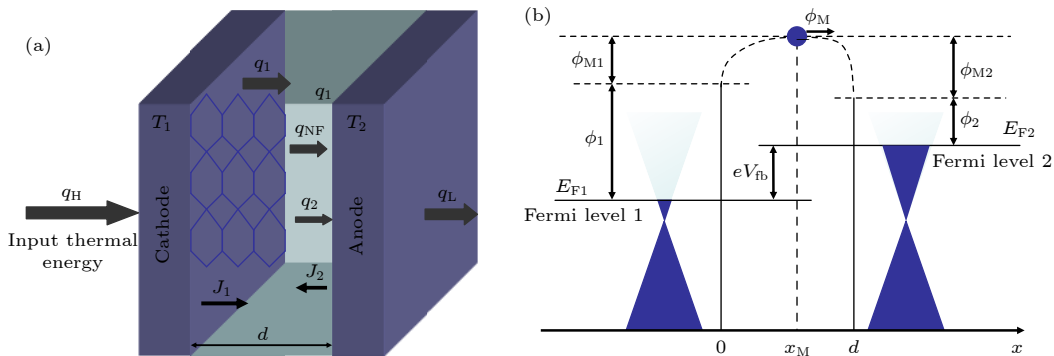


图 1 GTEC 的结构和能带示意图 (a) 结构; (b) 能带

Fig. 1. The structure and band diagrams of the GTEC: (a) Structure; (b) band.

在 $x_M \leq x < d$ 区域, 电子处于加速电场, 速度区间为 $v_0 \leq v_x \leq \infty$, 其中 $v_0 = \sqrt{2[\phi_M - \phi(x)]/m}$, m 为电子质量; 在 $0 < x \leq x_M$ 区域, 一部分电子以动能由 0 到 $\phi_M - \phi(x)$ 返回阴极, 一部分电子向阳极板运动, 动能范围为 0 到 ∞ , 则速度区间为 $-v_0 \leq v_x \leq \infty$.

势函数随位置的分布 $\phi(x)$ 决定于泊松方程^[21,22]:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{e^2 N(x)}{\epsilon_v}, \quad (1)$$

其中 $\epsilon_v = 8.85 \times 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$ 为真空介电常数, 电子密度函数 $N(x)$ 为^[21,22]:

$$N(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_{-\infty}^{\infty} f(x, v) dv_x, \quad (2)$$

当 ψ_M 在 $0 < x < d$ 区域, 速度分布函数 $f(x, v)$ 为^[21,22]:

$$f(x, v) = 2N(x_M) \left(\frac{m}{2\pi K_B T_1}\right)^{3/2} \exp\left(\gamma - \frac{mv^2}{2K_B T_1}\right) \times \begin{cases} g(v_x + v_0), & 0 < x \leq x_M \\ g(v_x - v_0), & x_M \leq x < d, \end{cases} \quad (3)$$

其中, $g(u)$ 为单位阶跃函数, $\gamma = \frac{[\phi_M - \phi(x)]}{(K_B T_1)}$ 为无量纲参数, $N(x_M)$ 是在 x_M 处的电子数密度.

结合 (2) 式和 (3) 式, $N(x)$ 可进一步表示为^[21,22]:

$$N(x) = N(x_M) \exp(\gamma) \begin{cases} 1 + \text{erf}(\sqrt{\gamma}), & 0 < x \leq x_M \\ 1 - \text{erf}(\sqrt{\gamma}), & x_M \leq x < d \end{cases}. \quad (4)$$

利用 (4) 式, 泊松方程可改写为:

$$2 \frac{d^2\gamma}{d\xi^2} = \exp(\gamma) \begin{cases} 1 + \text{erf}(\sqrt{\gamma}), & \xi \geq 0, \\ 1 - \text{erf}(\sqrt{\gamma}), & \xi < 0, \end{cases} \quad (5)$$

其中, $\xi = (x - x_M)/x_0$, $x_0 = \sqrt{\epsilon_v K_B T_1 / [2e^2 N(x_M)]}$ = $\left(\frac{\epsilon_v^2 K_B^3}{2\pi m e^2}\right)^{0.25} \frac{T_1^{0.75}}{J_1^{0.5}}$, J_1 为阴极板工作电流密度. 结合边界条件 $\gamma(\xi = 0) = 0$ 和 $\gamma(\xi = 0) = 0$ 和 $\gamma'(\xi = 0) = 0$, 数值求解 (5) 式, 可获得函数 $\gamma(\xi)$.

当 ϕ_M 处于 $0 < x < d$ 区域, 阴极板工作电流密度 J_1 为:

$$J_1 = e \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_0^{\infty} v_x f(x_M, v) dv_x. \quad (6)$$

当 ϕ_M 处于 $x = 0$, 阴极板饱和电流密度 J_{1S} 满足:

$$J_{1S} = e \int_{-\infty}^{\infty} dv_y \int_{-\infty}^{\infty} dv_z \int_0^{\infty} v_x f(0, v) dv_x, \quad (7)$$

结合 (3) 式, (6) 式和 (7) 式, 可导出阴极板饱和电

流密度 J_{1S} 与工作电流密度 J_1 的关系式:

$$J_{1S} = J_1 \exp\left(\frac{\phi_M - \phi_1}{K_B T_1}\right). \quad (8)$$

基于石墨烯热电子发射理论, 阴极板的饱和电流密度 J_{1S} 为^[14]

$$J_{1S} = AT_1^3 \exp[-(\phi_1 - E_{F,1})/(K_B T_1)], \quad (9)$$

其中 $A = eK_B^3/(\pi \hbar^3 v_f^2) = 0.01158 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-3}$ 是石墨烯的热电子发射常数, $v_f \approx 10^8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 为费米速率.

当 ϕ_M 位于 $x = 0$, 阳极板表面到势垒最高处的距离 d 经无量纲化后为 $\xi_{2S} = \left(\frac{2\pi m e^2}{\epsilon_v^2 K_B^3}\right)^{0.25} \frac{J_{1S}^{0.5} d}{T_1^{0.75}}$, 可得 $\phi_{M2} = \gamma(\xi_{2S}) K_B T_1$, 则阳极板逆向电流密度 J_2 为:

$$J_2 = AT_2^3 \exp[-(\phi_2 + \phi_{M2} - E_{F,2})/(K_B T_2)]. \quad (10)$$

当 ϕ_M 位于 $x = 0$, GTEC 的功率密度 P 为:

$$P = VJ = [(\phi_1 - \phi_2 - \phi_{M2})/e] (J_{1S} - J_2), \quad (11)$$

其中, $V = (\phi_1 - \phi_2 - \phi_{M2})/e$ 为输出电压, $J = J_{1S} - J_2$ 为净电流密度.

根据非平衡态热力学理论, 电子传输而引起的热流 q_1 和 q_2 可分别表示为:

$$q_1 = [(\phi_1 + 3K_B T_1) J_{1S} - (\phi_1 + 3K_B T_2) J_2]/e, \quad (12)$$

和

$$q_2 = [(\phi_2 + \phi_{M2} + 3K_B T_1) J_{1S} - (\phi_2 + \phi_{M2} + 3K_B T_2) J_2]/e. \quad (13)$$

当 ϕ_M 位于 $x = d$, GTEC 的功率密度 P 为:

$$P = VJ = [(\phi_1 + \phi_{M1} - \phi_2)/e] (J_1 - J_{2S}), \quad (14)$$

其中, 阴极板逆向饱和电流密度 J_{2S} 为:

$$J_{2S} = AT_2^3 \exp[-(\phi_1 - E_{F,2})/(K_B T_2)]. \quad (15)$$

两个热流 q_1 和 q_2 可表示为:

$$q_1 = [(\phi_1 + \phi_{M1} + 3K_B T_1) J_1 - (\phi_1 + \phi_{M1} + 3K_B T_2) J_{2S}]/e, \quad (16)$$

和

$$q_2 = [(\phi_2 + 3K_B T_1) J_1 - (\phi_2 + 3K_B T_2) J_{2S}]/e. \quad (17)$$

当 ϕ_M 位于 $0 < x < d$, GTEC 的功率密度 P 为:

$$P = VJ = [(\phi_1 + \phi_{M1} - \phi_2 - \phi_{M2})/e] (J_1 - J_2), \quad (18)$$

其中, 两个极板的电流密度 J_1 和 J_2 可分别表示为^[13]:

$$J_1 = AT_1^3 \exp[-(\phi_1 + \phi_{M1} - E_{F,1})/(K_B T_1)], \quad (19)$$

和

$$J_2 = AT_2^3 \exp[-(\phi_2 + \phi_{M2} - E_{F,2})/(K_B T_2)]. \quad (20)$$

由热电子传输而引起的热流 q_1 和 q_2 可表示为 [23]:

$$q_1 = [(\phi_1 + \phi_{M1} + 3K_B T_1) J_1 - (\phi_1 + \phi_{M1} + 3K_B T_2) J_2]/e, \quad (21)$$

和

$$q_2 = [(\phi_2 + \phi_{M2} + 3K_B T_1) J_1 - (\phi_2 + \phi_{M2} + 3K_B T_2) J_2]/e, \quad (22)$$

其中 $(\phi_1 + \phi_{M1} + 3K_B T_1)$ 和 $(\phi_2 + \phi_{M2} + 3K_B T_2)$ 分别为每个电子从阴极板和阳极板表面逸出所携带的热流, $(\phi_1 + \phi_{M1} + 3K_B T_2)$ 是电子从阳极板表面逸出到达阴极板所携带的热流率, $(\phi_2 + \phi_{M2} + 3K_B T_1)$ 是电子离开阴极板到达阳极所携带的热流率, $3K_B T_1$ 和 $3K_B T_2$ 分别是阴、阳极板电子越过势垒后的平均热动能.

考虑真空间隙之间的电荷输运和热输运特性, 则单位时间离开阴极板的热量 q_H 和流入阳极板的热量 q_L 可表示为 [5]:

$$q_H = q_1 + q_{NF}, \quad (23)$$

和

$$q_L = q_2 + q_{NF}. \quad (24)$$

根据牛顿冷却定律, q_H 和 q_L 可表示为 [18]:

$$q_H = U_H (T_H - T_1), \quad (25)$$

和

$$q_L = U_L (T_2 - T_L), \quad (26)$$

其中 $U_H = U_L = 0.10 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 为换热系数, $T_H = 1500 \text{ K}$ 为热源温度, $T_L = 300 \text{ K}$ 为环境温度.

两极板之间的近场辐射换热 q_{NF} 由传播波和倏逝波引起的热流 q_{Evan} 和 q_{Prop} 两部分组成, 基于涨落电动力学理论, q_{Evan} 和 q_{Prop} 可分别表示为 [24,25]

$$q_{Evan} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty d\omega [\Theta(\omega, T_1) - \Theta(\omega, T_2)] \hbar \omega \times \sum_{j=s,p} \int_{\omega/c}^\infty \frac{\text{Im}[R_1^j] \text{Im}[R_2^j] e^{2ik_{zv}d} \beta}{|1 - R_1^j R_2^j e^{2ik_{zv}d}|^2} d\beta, \quad (27)$$

和

$$q_{Prop} = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty d\omega [\Theta(\omega, T_1) - \Theta(\omega, T_2)] \hbar \omega \times \sum_{j=s,p} \int_0^{\omega/c} \frac{(1 - |R_1^j|^2)(1 - |R_2^j|^2) \beta}{4|1 - R_1^j R_2^j e^{2ik_{zv}d}|^2} d\beta, \quad (28)$$

其中 $\Theta(\omega, T) = \{\exp[\hbar\omega/(K_B T)] - 1\}^{-1}$ 为玻色-爱因斯坦分布函数, 上标 $j = s, p$ 代表电场矢量垂直

和平行于辐射面的 s 和 p 两个偏振方向, β 为平行于极板表面的波矢分量, $k_{zv} = [(\omega/c)^2 - \beta^2]^{0.5}$ 为波矢垂直于真空中能量传递方向的分量, R_1^s 和 R_1^p 为两极板表面的菲涅尔反射系数 [25]:

$$R_i^s = \frac{k_{zv} - k_{zi} - \chi \sigma_{G,i} \omega}{k_{zv} + k_{zi} + \chi \sigma_{G,i} \omega}, \quad (29)$$

和

$$R_i^p = \frac{\varepsilon_{W,i} k_{zv} - k_{zi} + \sigma_{G,i} k_{zv} k_{zi} / (\varepsilon_v \omega)}{\varepsilon_{W,i} k_{zv} + k_{zi} + \sigma_{G,i} k_{zv} k_{zi} / (\varepsilon_v \omega)}, \quad (30)$$

其中 $i = 1, 2$ 代表阴极和阳极, $k_{zi} = [\varepsilon_{W,i} (\omega/c)^2 - \beta^2]^{0.5}$ 介质内波矢在 z 方向的分量, χ 为真空磁导率, σ_G 为石墨烯电导率.

钨的介电系数 $\varepsilon_{W,i}$ 与电导率 $\sigma_{W,i}$ 、电子弛豫时间 $\tau_{W,i}$ 和光子角频率 ω 之间的函数关系为 [5]

$$\varepsilon_{W,i}(\omega) = 1 - \sigma_{W,i} / [\tau_{W,i} \varepsilon_v (\omega^2 + i\omega / \tau_{W,i})], \quad (31)$$

其中 $\tau_{W,i} = (10^7 T_i^2 + 2 \times 10^6 T_i^3)^{-1}$, 电导率 $\sigma_{W,i}$ 决定于极板工作温度 T_i .

石墨烯电导率 $\sigma_{G,i}$ 可由 G. W. Hanson 的近似公式给出 [26]

$$\sigma_{G,i} = \frac{ie^2 K_B T_i}{\pi \hbar^2 (\omega + i/\tau_{G,i})} \times \left\{ \frac{\mu_{G,i}}{K_B T_i} + \ln \left[\exp \left(\frac{-\mu_{G,i}}{K_B T_i} \right) + 1 \right]^2 \right\} + \frac{ie^2}{4\pi \hbar} \ln \left| \frac{2\mu_{G,i} - \hbar(\omega + i/\tau_{G,i})}{2\mu_{G,i} + \hbar(\omega + i/\tau_{G,i})} \right|, \quad (32)$$

其中等式右边第 1 项和第 2 项分别代表带内和带间电导率, $\mu_{G,i}$ 和 $\tau_{G,i}$ 分别为石墨烯的化学势和电声弛豫时间.

3 性能优化

为了揭示空间电荷积累效应对 GTEC 能量转换性能的影响, 将极板温度恒定为 $T_1 = 1500 \text{ K}$ 和 $T_2 = 300 \text{ K}$. 选取参数 $\mu_{G,i} = 0.10 \text{ eV}$, $\tau_{G,i} = 10^{-13} \text{ s}$, $E_{F,1} = 0.40 \text{ eV}$, $E_{F,2} = 0.80 \text{ eV}$, $\phi_1 = 1.70 \text{ eV}$ 和 $\phi_2 = 1.50 \text{ eV}$, 通过数值模拟, 可绘制三个不同真空间隙 d 条件下, GTEC 的净电流密度 J 与阴极板势垒高度 ϕ_{M1} 、功率密度 P 与转换效率 η 、热流 q_1 和 q_2 随电压 V 的变化关系曲线, 如图 2 所示. 从图 2(a) 可看出电压 V 从 0 V 增加至开路电压 $V_{OC} = 2.05 \text{ V}$, 则净电流密度 J 从短路电流密度 $J_{SC} = 303.50 \text{ A/cm}^2$

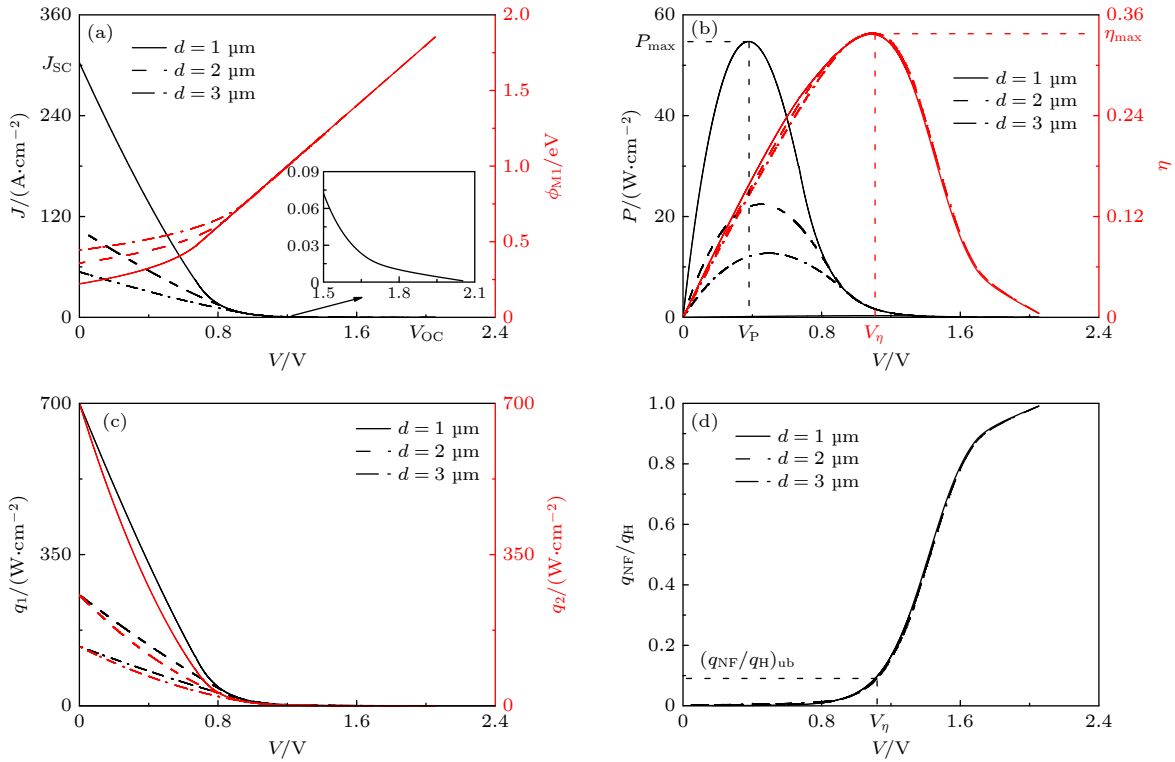


图 2 三个不同真空间隙条件下, GTEC 的净电流密度 J 与阴极板势垒高度 ϕ_{M1} 、功率密度 P 与转换效率 η 、热流 q_1 和 q_2 , 以及近场辐射热流与阴极板热流的比值 q_{NF}/q_H 随电压 V 的变化关系曲线 (a) J 与 ϕ_{M1} ; (b) P 与 η ; (c) q_1 和 q_2 ; (d) q_{NF}/q_H

Fig. 2. The curves net electrical current density J and cathode's additional barrier ϕ_{M1} , power density P and efficiency η , heat flow rates q_1 and q_2 , and the ratio of q_{NF} to q_H varying with the voltage V for given three values of d : (a) J and ϕ_{M1} ; (b) P and η ; (c) q_1 and q_2 ; (d) q_{NF}/q_H .

递减至 $0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, 这是由于阳极板在 $T_2 = 300 \text{ K}$ 低温条件下产生的逆向电流密度 J_2 较小, 其对净电流密度 J 的影响较小, 则 J 主要决定于阴极板的电流密度 J_1 , 而 (2) 式决定了电流密度 J_1 随阴极板附加势垒 ϕ_{M1} 的增加而递减, 又因为空间电荷积累效应引起的阴极板附加势垒 ϕ_{M1} 随电压 V 的升高而递增, 当 $V = V_{OC}$ 时, ϕ_{M1} 达到最高值, 因此, 净电流密度 J 是电压 V 的单调递减函数。

相关研究表明 TEC 在平带电压 V_{fb} 处可获得最高功率密度 [27], 而图 2(b) 显示 GTEC 在 $V_P = 0.377 \text{ V}$ 处可获得最高功率密度 $P_{max} = 54.7 \text{ W/cm}^2$, 电压优化值 V_P 小于平带电压 $V_{fb} = (E_{F,2} - E_{F,1})/e = 0.40 \text{ eV}$, 这是由于热电子的输运特性导致 GTEC 在平带电压 V_{fb} 处的功率密度不是最优; 另一方面, GTEC 在 $V_\eta = 1.09 \text{ V}$ 处可获得最高效率 $\eta_{max} = 0.338$, 而 V_η 高于 V_P . 由于在两极板温差 ($\Delta T = T_1 - T_2$) 恒定的条件下, 热流 q_1 包含的 ($q_{Evan} + q_{Prop}$) 不受电压 V 的影响, 而热电子对热流 q_1 的贡献依赖于电压 V , 如图 2(c) 所示, 从而导致方程 $d(P/q_1)/dV = 0$ 的数值解 $V = V_\eta$ 高于 V_P . 利用 $V_P = 0.377 \text{ V}$, 可

确定电流密度的优化值 $J_P = 145.10 \text{ A/cm}^2$, 从 V_P 和 J_P 的值可看出 GTEC 是电压值较小而电流密度较大的能源装置, 实际应用中需要将多个小尺寸 GTEC 串联在一起, 以提高装置的负载驱动能力. 根据 V_{OC} , J_{SC} , V_P 和 J_P , 可引入一个伏安特性因子 $f = V_P J_P / (V_{OC} J_{SC})$ 来评估 GTEC 的电学性能, f 值越接近于 1, 电学性能就越高. 从图 2(b) 可看出结构参数 d 对功率密度 P 的影响显著, 优化电压 V_P 随 d 的增加而右移, 效率 η 和电压优化值 V_η 随结构参数 d 的增加基本保持不变, 其物理机理是: 附加势垒高度 ϕ_{M1} 随 d 的增加而升高, 如图 2(a) 所示, 则空间电荷积累效应对阴极板热激发电子传输的阻碍作用就越强, 阴极板的电流密度 J_1 就越小, 需要提高输出电压才能获取最高功率密度 P_{max} ; 从图 2(b) 和图 2(c) 可看出功率密度 P 和阴极板热流 q_1 随 d 的增加均呈下降趋势, 其导致结构参数 d 的变化对 η 和 V_η 的影响较小。

从图 2(c) 可看出两个热流 q_1 和 q_2 随 V 的增加而单调下降, 这是由于阴极板附加势垒高度 ϕ_{M1} 随 V 的增加而升高, 最高势垒 ϕ_M 也相应增加, 导致两

极板的热电子可越过 ϕ_M 的数目减少, 因此, 热流 q_1 和 q_2 均减少. 在 $V_P \leq V \leq V_\eta$ 区域, 热流 q_1 的下降幅度高于功率密度 P , 因此效率 η 随电压 V 的升高而增加; 在 $V_\eta \leq V \leq V_{OC}$ 区域, 热流 q_1 的下降幅度低于功率密度 P , 因此效率 η 随电压 V 的增加而下降. 图 2(c) 显示随 d 的增加, 热流 q_1 和 q_2 均减少, 这是由热电子输运和热输运共同所致. 由于在短路和开路状态下 GTEC 不产生电功率, 则 $P = q_1 - q_2 = 0$, 因此, 两个热流 q_1 和 q_2 在短路和开路状态下相等 ($q_1 = q_2$), 这与图 2(c) 中的结果相吻合.

由于功率密度 P 与效率 η 的乘积在 $V_P \leq V \leq V_\eta$ 范围内可达最大值, 因此 $V_P \leq V \leq V_\eta$ 是 GTEC 的优化区间. 从图 2(d) 看出真空间隙 d 对近场辐射热流与阴极板热流比值 q_{NF}/q_H 的影响较小, 而 q_{NF}/q_H 是电压 V 的单调递增函数, 当 $V = V_\eta$, q_{NF}/q_H 达上界 $(q_{NF}/q_H)_{ub} = 0.0831$, 则热电子输运能量损失占总热流 q_H 的比例约为 60%, 由此说明空间电荷积聚效应对 GTEC 转换效率的影响占主导.

从图 2 看出在开路电压 V_{OC} 左侧的一部分区域, 真空间隙 d 对 GTEC 能量转换性能的影响较小, 这是由于该区域的附加势垒 ϕ_{M1} 随真空间隙 d 的增加而不发生变化. 图 2 还表明在恒定温差 ($\Delta T = T_1 - T_2$) 条件下, 减小真空间隙 d 可提高 GTEC 的净电流密度 J 和功率密度 P , 但实际应用中需合理设计 d , 一方面, d 越小, 对真空技术工艺的要求就越高, 同时两极板之间微纳尺度近场热辐射输运产生的能量损失越高, 这将使阳极板的温度 T_2 升高, 从而导致恒定温差物理模型失效; 另一方面, 真空间隙 d 越大, 热电子输运产生的能量损失就越大, 这也将导致两个极板的温差减小, 从而影

响器件的电学特性和转换效率. 因此, 考虑器件高低温端的牛顿换热, 建立非恒温器件模型, 并结合当前真空技术, 将 d 设计在合理区域, 这对于 GTEC 理论设计和实际应用是有益的, 下部分将讨论这一关键问题.

给定 $d = 1.5 \mu\text{m}$, 当 (25) 式和 (26) 式的高温端和低温端的牛顿传热被考虑时, 阴极板温度 T_1 和阳极板温度 T_2 可通过数值求解能量平衡方程获得. T_1 和 T_2 以及功率密度 P 与效率 η 随电压 V 的变化关系曲线, 如图 3 所示, 其中 V_P 和 V_η 分别是在最大功率密度和最大效率时的优化电压, T_{1P} 和 $T_{1\eta}$ 是阴极板优化温度, T_{2P} 和 $T_{2\eta}$ 是阳极板优化温度. 图 3(a) 显示考虑牛顿传热后, V_P 高于平带电压 V_b , T_1 随电压 V 的增加而升高, T_2 随电压 V 的增加而下降. 对比图 2(b) 和图 3(b), 可得出 P_{\max} 下降幅度较大, 而效率下降幅度较小, 这是由 $T_{1P} \ll T_H$ 、 $T_{2P} \gg T_L$ 、 $T_{1\eta} \rightarrow T_H$ 和 $T_{2\eta} \rightarrow T_L$ 所致. 由于功率密度与效率的乘积 $P \times \eta$ 在

$$V_P \leq V \leq V_\eta, \quad (33)$$

区间内可取得最大值, 因此 (33) 式为 V 的优化区间, 调节负载, 可使 V 处于该优化区域. 根据 (33) 式, 可确定阴极板温度和阳极板温度的优化区间:

$$T_{1P} \leq T_1 \leq T_{1\eta}, \quad (34)$$

和

$$T_{2\eta} \leq T_2 \leq T_{2P}, \quad (35)$$

在 (35) 式的温度区间内, 阳极板温度高于环境温度, 通过能源梯级利用系统的构建, 可减少阳极板余热排放, 提高转换效率^[28-30]. 根据 V_P 、 V_η 、 T_{1P} 、 $T_{1\eta}$ 、 T_{2P} 和 $T_{2\eta}$, 可确定电流密度 J 在在最大功率

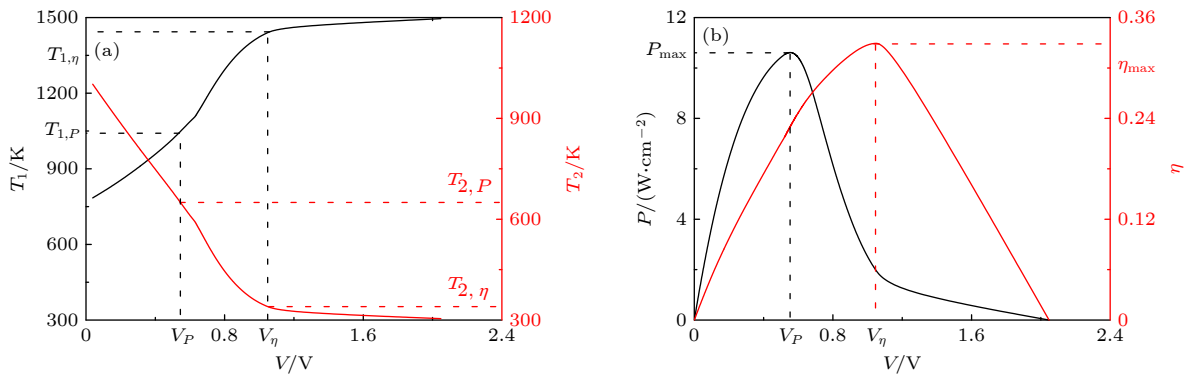


图 3 极板温度 T_1 与 T_2 和功率密度 P 与效率 η 随电压 V 的变化曲线, 其中 $d = 1.5 \mu\text{m}$ (a) T_1 与 T_2 ; (b) P 与 η

Fig. 3. The curves cathode's operating temperature T_1 and anode's operating temperature T_2 and power density P and efficiency η varying with the voltage V , where $d = 1.5 \mu\text{m}$: (a) T_1 and T_2 ; (b) P and η .

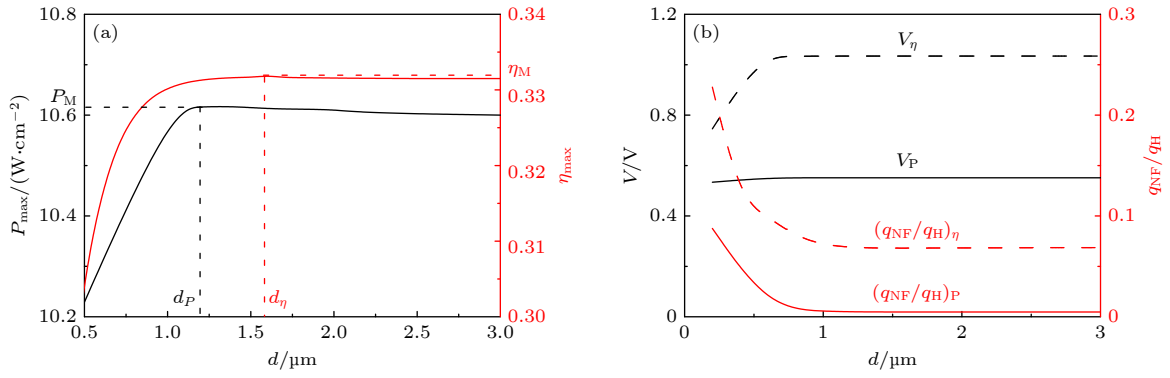


图 4 (a) 最大功率密度 P_{\max} 与效率 η_{\max} 和 (b) 优化电压 V_P 和 V_η 以及优化比值 $(q_{\text{NF}}/q_{\text{H}})_P$ 和 $(q_{\text{NF}}/q_{\text{H}})_\eta$ 随真空间隙 d 的变化曲线
 Fig. 4. The curves (a) the maximum power density P_{\max} and efficiency η_{\max} and (b) the optimum operating voltages V_P and V_η , and the optimum ratios $(q_{\text{NF}}/q_{\text{H}})_P$ and $(q_{\text{NF}}/q_{\text{H}})_\eta$ varying with the vacuum gap d .

密度和最大效率时的的优化值 J_P 和 J_η , 则电流密度 J 的优化区间为:

$$J_\eta \leq J \leq J_P. \quad (36)$$

由于空间电荷效应和近场热辐射效应随 d 的减小分别被削弱和增强, 因此, 通过 d 的优化设计可改善 GTEC 的性能. 图 4(a) 显示存在优化间距 $d = d_P$ 和 $d = d_\eta$ 使 GTEC 分别获得最大功率密度 $P_{\text{M}} = 10.62 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和效率 $\eta_{\text{M}} = 33.2\%$. 折衷考虑功率密度和转换效率, 则 d 应位于以下区间:

$$d_P \leq d \leq d_\eta. \quad (37)$$

图 4(b) 显示在 $d_P \leq d \leq d_\eta$ 区间内, V_P 和 V_η 分别维持在 0.551 V 和 1.03 V. 图 4(b) 还显示 $(q_{\text{NF}}/q_{\text{H}})_\eta$ 高于 $(q_{\text{NF}}/q_{\text{H}})_P$, 这是由于 (34) 式和 (35) 式决定了最大效率 η_{\max} 时的温差 $(T_{1,\eta} - T_{2,\eta})$ 高于最大功率密度 P_{\max} 时的温差 $(T_{1,P} - T_{2,P})$, 从而导致 $(q_{\text{NF}}/q_{\text{H}})_\eta > (q_{\text{NF}}/q_{\text{H}})_P$. 由于在 $d_P \leq d \leq d_\eta$ 区间内的比值 $q_{\text{NF}}/q_{\text{H}}$ 较小, 这说明空间电荷效应对 GTEC 性能的影响占主导.

为了进行性能比较, 给出两极板在 $d > \lambda_{\text{th}}$ 条件下的远场辐射热流 q_{FF} :

$$q_{\text{FF}} = F(T_1^4 - T_2^4), \quad (38)$$

其中, 辐射换热系数 $F = 0.13 \times 10^{-12} \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{K}^{-4}$ 为石墨烯表面热发射率 0.023^[20] 与斯特藩-玻尔兹曼常数的乘积. 给定 $d = 4 \mu\text{m} > \lambda_{\text{th}}$, 在同时考虑远场热辐射效应和空间电荷效应条件下可获得 $P_{\text{M}} = 9.81 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$ 和 $\eta_{\text{M}} = 31.2\%$, 它们低于图 4(a) 的 P_{M} 和 η_{M} . 进一步分析可知功率密度与效率随着 d 的增大而减小. 这表明本文基于空间电荷效应和近场热辐射效应研究 GTEC 的性能, 获得的优化

结果是很有意义的, 根据 (33) 式—(37) 式选择参数, 可确保 GTEC 操作在最优区域.

4 结论与展望

4.1 结论

本文协同考虑热电子输运和近场热辐射输运的耦合作用对 GTEC 能量转换性能的影响, 开展了理论分析与参数优化研究, 所获得的主要结论如下:

1) 对于恒温模型, 真空间隙对功率密度的影响显著, 而对转换效率的影响较小. 空间电荷积累效应导致 GTEC 在最大功率密度处的电压值不同于平带电压, 处于最大功率密度时的电压值小于处于最大效率时的电压值. 对于近场热辐射效应和空间电荷积累效应, 后者对 GTEC 性能的影响占主导.

2) 对于非恒温模型, 在最优功率密度时的极板温差 $(T_1 - T_2)$ 小于 $(T_{\text{H}} - T_{\text{L}})$, 而最优转换效率时的极板温差 $(T_1 - T_2)$ 趋于 $(T_{\text{H}} - T_{\text{L}})$, 从而导致低温端牛顿换热对 GTEC 的功率密度的影响显著, 而对效率的影响较小. 折中考虑功率密度和效率, 确定了电压、真空间隙和极板温度的优化判据. 另外, 研究发现近场热辐射条件下所获得的最优性能优于远场热辐射条件下所获得的最优性能, 这说明基于空间电荷效应和近场热辐射效应的器件性能优化研究是意义的.

4.2 展望

1) 本文未考虑石墨烯掺杂^[31]、本征缺陷(点缺

陷, 单空穴缺陷, 多重空穴缺陷, 线缺陷和面外碳原子引入缺陷) 与外引入缺陷^[32,33] 和工作温度^[34] 对费米能级、费米速率、化学势、导电率、电子弛豫时间等参数的影响, 有必要深入揭示这些因素对 GTEC 热-光-电特性和能量转换性能的影响, 使 GETC 的模型更加完善, 建立既便于理论分析又便于实验研制的参数优化设计准则。

2) 由于金属、半导体材料在高温下的热电子发射密度满足的表达式为:

$$J = \frac{(em_e^* K_B^2)}{(2\pi \hbar^3)} T^2 \exp[-\phi(K_B T)],$$

因此当选用这些材料研制 TEC 时, 应重点考察材料的熔点、电子有效质量 m_e^* 、材料功函数 ϕ 等物理特性, 另外材料的光学特性也是重点考察因素, 因为它影响 TEC 内部的辐射换热性能。随着新型材料的不断涌现, TEC 的物理模型也将更加丰富。

参考文献

- [1] Wu X, Zhang D, Cai H, Zhou Y, Ni J, Zhang J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 096102 (in Chinese) [吴限量, 张德贤, 蔡宏琨, 周严, 倪攀, 张建军 2015 物理学报 **64** 096102]
- [2] Yu H, Liu, Yang Z 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 024209 (in Chinese) [于海童, 刘东, 杨震, 段远源 2018 物理学报 **67** 024209]
- [3] Liao T, Lü Y, 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 057202 (in Chinese) [廖天军, 吕贻祥 2020 物理学报 **69** 057202]
- [4] Elahi A N M T, Devon J, Mohammad G, Keunhan P 2021 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **226** 111067
- [5] Liao T, Chen X, Lin B, Chen J 2016 *Appl. Phys. Lett.* **108** 033901
- [6] Chen L, Ding Z, Zhou J, Wang W, Sun F. 2017 *Eur. Phys. J. Plus* **132** 293
- [7] Liao T 2019 *IEEE Electron Device Lett.* **40** 115
- [8] Datas A, Martí A 2017 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **161** 285
- [9] Deng Y, Qiu B, Lu K, et al. 2020 *Appl. Therm. Eng.* **173** 115237
- [10] Liao T, Dai Y, Cheng C, Dai Y, Cheng C, Ni M 2020 *J. Power Sources* **478** 228797
- [11] Chen S, Zhang H, Wang F, He M, Zhao J, Zhang C, Yuan J 2021 *Int. J. Hydrogen Energy* **46** 22062
- [12] Post A D, King B V, Kisi E H 2017 *Appl. Therm. Eng.* **117** 245
- [13] Zhang X, Ang Y S, Du J Y, Chen J, Ang L K 2020 *J. Clean. Prod.* **242** 118444
- [14] Liang S J, Ang L K 2015 *Phys. Rev. Appl.* **3** 014002
- [15] Misra S, Kahaly M U, Mishra S K 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 065102
- [16] Mishra S K, Kahaly M U, Misra S 2017 *In. J. Thermal Sci.* **121** 358
- [17] Yang Z, Peng W, Li W, Chen X, Chen J 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 154501
- [18] Liao T, Lin B, Wang Y 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 187901 (in Chinese) [廖天军, 林比宏, 王宇璋 2019 物理学报 **68** 187901]
- [19] Hu C, Liang T, Chen X, Chen J 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 083901
- [20] Freitag M, Chiu H Y, Steiner M, Perebeinos V, Avouris P 2010 *Nature Nanotech.* **5** 497
- [21] Jensen D, Elahi A N M T, Ghashami M, Keunhan P 2021 *Phys. Rev. Appl.* **15** 024062
- [22] Smith J R, Bibro G L, Nemanich R J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 245327
- [23] Liang S J, Liu B, Hu W, Zhou K, Ang L K 2017 *Sci. Rep.* **7** 46211
- [24] Du W, Yin G, Ma Y 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 204203 (in Chinese) [杜玮, 尹格, 马云贵 2020 物理学报 **69** 204203]
- [25] Messina R, Ben-Abdallah P 2013 *Sci. Rep.* **3** 1383
- [26] Mikhailov S A, Ziegler K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 016803
- [27] Su S, Zhang H, Chen X, Kang J, Chen J 2013 *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **117** 219
- [28] Liao T, Chen Y, Yang Z 2021 *Sci. Sin. Tech.* **51** 46 (in Chinese) [廖天军, 陈渝, 杨智敏 2021 中国科学: 技术科学 **51** 46]
- [29] Olawole O C, De D K 2018 *J. Photon. Energy* **8** 018001
- [30] Liao T, Lin J, Tao C, Lin B 2020 *Renew. Energy* **162** 1715
- [31] Yu Z, Dang Z, Ke X, Cui Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 248103 (in Chinese) [禹忠, 党忠, 柯熙政, 崔真 2016 物理学报 **65** 248103]
- [32] Jiang Y, Sun Y Y, Chen M, Wang Y, Li Z, Song C, He K, Wang L, Chen X, Xue Q, Ma X, Zhang S B 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 066809
- [33] Banhart F, Kotakoski J, Krasheninnikov A V 2011 *ACS Nano* **5** 26
- [34] Du Y, Kang W, Zheng R 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 014701 (in Chinese) [杜一帅, 康维, 郑瑞伦 2017 物理学报 **66** 014701]

Performance optimization of graphene thermionic devices based on charge and heat transport*

Liao Tian-Jun¹⁾ Yang Zhi-Min^{2)†} Lin Bi-Hong^{3)‡}

1) (*Department of Physics and Energy, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China*)

2) (*College of Physics and Electronic Information, Yan'an University, Yan'an 716000, China*)

3) (*Department of Physics, Huaqiao University, Xiamen 361021, China*)

(Received 10 June 2021; revised manuscript received 22 July 2021)

Abstract

In recent years, researchers have proposed a model of graphene thermionic energy converter (GTEC) for the utilization of high-grade thermal energy, which is used to extensively study the physical mechanism and parametric optimization. However, the influences of space charge accumulation and near-field radiative effects on the GTEC's energy conversion performance are rarely reported. In the present work, the theories of thermionic emission, Langmuir space charge, non-equilibrium thermodynamics, and fluctuating electrodynamics are used to construct an improved model, in which the coupling effects of thermionic transport, near-field radiative heat transfer, and Newton heat transfer are considered. Firstly, the dependence of additional potential barrier, current density, power density, efficiency, and heat flows on the voltage and the vacuum gap are analyzed by neglecting the Newton heat transfer. The results show that the vacuum gap has a significant influence on the power density, while it has a negligible effect on the efficiency, the optimal power density and efficiency can be obtained at two different voltages. Secondly, the variations of power density and efficiency with voltage are analyzed on condition that the electrodes' temperatures are restricted by the energy balance equation. It is found that Newton heat transfer has a significant influence on the power density, while it has a negligible effect on the conversion efficiency; the anode's temperature at the optimal power density is higher than the ambient temperature, and the temperature at the optimal efficiency is close to the ambient temperature; the optimal regions of voltage, vacuum gap, and anode's temperature are determined by considering the trade-off between power density and efficiency. The results obtained in this work can provide a theoretical basis for the development of practical devices.

Keywords: graphene, thermionic transport, near-field heat transport, work function, Langmuir space charge theory

PACS: 79.40.+z, 85.80.Fi, 84.30.Jc, 65.80.Ck

DOI: 10.7498/aps.70.20211110

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12004327), the Chongqing Research Program of Basic Research and Frontier Technology, China (Grant No. cstc2020jcyj-msxmX0001), the Science and Technology Research Program of Chongqing Municipal Education Commission, China (Grant No. KJQN201901144), and the Scientific Research Foundation of Chongqing University of Technology, China (Grant No. 2019ZD22).

† Corresponding author. E-mail: yzm@yau.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: bhlin@hqu.edu.cn