



Горський П.В.

Інститут термоелектрики НАН
і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029,
Україна

**Михальченко В.П.**

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ КОНТАКТУЮЧИХ ЧАСТОК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ

В ізотропному наближенні виконано розрахунки електропровідності для фізичної моделі – двох дотичних по круговому контакту півсфер з урахуванням розсіювання електронів на границі контакту стосовно до Bi_2Te_3 . Показано, що величина ефективної електропровідності цього матеріалу в області температур 300 K й вище може бути збережена, якщо радіус контакту перевищує 10.4 довжини вільного пробігу електрона (дірки). Результати розрахунків коротко обговорені із загальнофізичної й прикладної точок зору термоелектричного матеріалознавства.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, екструзія, добротність, провідність, формоутворюючий елемент, контакти, межі, електрони, фонони, розсіяння.

In the isotropic approximation the electric conductivity was calculated for a physical model – two half-spheres contacting in a circle with regard to electron scattering on the contact boundary as applied to Bi_2Te_3 . It is shown that the value of effective electric conductivity of this material in the temperature range of 300K and higher can be retained if contact radius exceeds 10.4 of mean free path of electron (hole). Calculated data are briefly discussed from the general physics and applied standpoints of thermoelectric material science.

Key words: thermoelectric material, extrusion, figure of merit, conductivity, shape-forming element, contact, boundaries, electrons, phonons, scattering.

Вступ

Одним з найефективніших традиційних термоелектричних матеріалів, використовуваних сьогодні для виготовлення робочих елементів термоелектричних приладів і обладнань є телурид вісмуту Bi_2Te_3 . Його монокристали традиційно отримуються одним із трьох методів: зонною перекристалізацією, методом Чохральського й методом спрямованої кристалізації. Характерною рисою монокристала Bi_2Te_3 є наявність площин спайності, по яких він легко розколюється, у силу чого його з достатнім ступенем точності можна вважати шаруватим. Крім того, монокристал Bi_2Te_3 має досить добре виражену анізотропію теплопровідності й електропровідності. Теплопровідність χ_{11} цього кристала уздовж площин спайності в 2 – 3 рази перевищує його теплопровідність χ_{33} у напрямку, перпендикулярному цим площинам. Цілком аналогічно електропровідність σ_{11} Bi_2Te_3 уздовж площин спайності для матеріалу p -типу в 2.7 раза більше, а для матеріалу n -типу – в 4 – 6 разів більше, ніж електропровідність σ_{33} у напрямку, перпендикулярному площинам спайності. Із цієї причини з метою максимізації термоелектричної добротності термоелектричні модулі з монокристалів виготовляються так, щоб електричний струм і градієнт температури були паралельні площинам спайності.

Поряд з монокристалічними матеріалами для виготовлення термоелектричних модулів використовуються полікристалічні матеріали. Їх можна розділити на два класи: матеріали з орієнтованими площинами спайності окремих кристалітів і матеріали з безладною (випадковою) орієнтацією площин спайності окремих кристалітів. Для останніх матеріалів згідно з формулою Оделевського електропровідність $\sigma = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{33}}$, а теплопровідність $\chi = \sqrt{\chi_{11}\chi_{33}}$.

Матеріали, одержувані методом екструзії, за своєю структурою аналогічні полікристалічним матеріалам з безладною орієнтацією площин спайності окремих кристалітів. Тому, в силу формули Оделевського, з переходом від монокристала до екструдованого матеріалу термоелектрична добротність в основному повинна спадати. Однак на практиці такого падіння не спостерігається. Отже, має бути механізм, у силу якого теплопровідність матеріалу падає, а електропровідність зберігається.

Одним з можливих механізмів збереження електропровідності є механізм квантового тунелювання, що проявляє себе за малих, тобто порівняних з довжиною хвилі де-Бройля електрона (дірки) розмірів часток термоелектричного матеріалу й контактів між ними. Одними з перших на цю обставину звернули увагу автори роботи [1]. У роботі [2] цей механізм був детальніше досліджений стосовно до $Bi_xSb_{2-x}Te_3$. Саме в силу великої ролі тунельного ефекту у формуванні електропровідності увагу дослідників привертають матеріали типу TTF-TCNQ і їм подібні з більшими рухливостями носіїв заряду й гранично низькою ґратковою теплопровідністю [3-5].

У той же час у виготовленні термоелектричних виробів із традиційних матеріалів шляхом гарячого пресування або екструзії є актуальним питання про оптимальні з погляду термоелектричної добротності розміри зерен порошку термоелектричного матеріалу й контактів між ними. Зокрема виникає питання, чи можна вибрати ці розміри так, щоб зберегти електропровідність агрегатів часток термоелектричного матеріалу з одночасним зниженням їх теплопровідності.

Формотворним елементом структури екструдованого матеріалу може бути система двох півсфер макроскопічного радіуса R , що контактують по колу радіуса r [6]. Метою даної роботи є розрахунки електропровідності такої системи з урахуванням розсіювання електронів або дірок на границях контакту.

Феноменологічний розгляд задачі

Визначимо ефективну електропровідність системи двох півсфер радіуса R з термоелектричного матеріалу, що контактують по колу радіуса r як відношення струму через систему до різниці потенціалів між більшими колами півсфер. Фізична модель цієї задачі зображена на рис. 1.

При постановці завдання передбачається, що поверхні півсфер електрично ізольовані, їх основи (площини більших кіл) підтримуються за заданими потенціалами φ_1 і φ_2 , а тунелювання носіїв у розрив між сферичними поверхнями не враховується.

Для аналітичного розрахунку розподілу потенціалів у такій системі скористаємося безпосередньо законом Ома. Направимо вісь Z системи координат по загальній осі півсфер. Тоді в області півсфери з більшим потенціалом із закону Ома впливає рівняння:

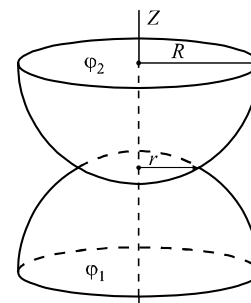


Рис. 1. Фізична модель задачі.

$$-\sigma_0 \pi (R^2 - z^2) d\varphi / dz = I, \quad (1)$$

де σ_0 – відома електропровідність матеріалу півсфер, φ – потенціал, I – струм через систему, що підлягає визначенню із граничних умов. Розв'язок рівняння (1) має вигляд

$$\varphi = \varphi_1 - \frac{I}{2\sigma_0 \pi R} \ln \frac{R+z}{R-z}. \quad (2)$$

Звідси знаходимо потенціал контакту:

$$\varphi_s = \varphi_1 - \frac{I}{2\sigma_0 \pi R} \ln \frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}}. \quad (3)$$

Якщо ж поточна координата змінюється в межах півсфери з меншим потенціалом $\sqrt{R^2 - r^2} \leq z \leq 2\sqrt{R^2 - r^2}$, із закону Ома випливає рівняння

$$-\sigma_0 \pi \left(R^2 - \left(2\sqrt{R^2 - r^2} - z \right)^2 \right) \frac{d\varphi}{dz} = I. \quad (4)$$

Розв'язок рівняння (4) має вигляд:

$$\varphi = \varphi_1 - \frac{I}{\sigma_0 \pi R} \ln \frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}} - \frac{I}{2\sigma_0 \pi R} \ln \frac{R - 2\sqrt{R^2 - r^2} + z}{R + 2\sqrt{R^2 - r^2} - z}. \quad (5)$$

Задовольняючи умові $\varphi|_{z=2\sqrt{R^2-r^2}} = \varphi_2$, одержуємо наступний вираз для струму через систему:

$$I = \frac{\pi R \sigma_0 (\varphi_1 - \varphi_2)}{\ln \left(\frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}} \right)}. \quad (6)$$

Тому ефективна електропровідність системи двох півсфер у См (Ом^{-1}) дорівнює:

$$\sigma_{ef} = \frac{\pi R \sigma_0}{\ln \left(\frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}} \right)}. \quad (7)$$

При $r/R \ll 1$ ця формула переходить у таку:

$$\sigma_{ef} = \frac{\pi R \sigma_0}{\ln(4R^2/r^2)}. \quad (8)$$

Тому остаточний вираз для розподілу потенціалів у півсфері з більшим потенціалом має вигляд

$$\varphi = \varphi_1 - 0.5(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\ln \frac{R+z}{R-z}}{\ln \frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}}}. \quad (9)$$

У півсфері з меншим потенціалом цей вираз має вигляд

$$\varphi = \varphi_2 + 0.5(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\ln \frac{R + 2\sqrt{R^2 - r^2} - z}{R - 2\sqrt{R^2 - r^2} + z}}{\ln \frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}}}. \quad (10)$$

Приклади потенціальних полів у системі двох півсфер зображено на рис. 2 і 3. Вісь Z спрямована як на рис. 1, тобто від основи з меншим потенціалом до основи з більшим потенціалом. При моделюванні були взяті значення $\varphi_1 = 10\text{В}$, $\varphi_2 = 0\text{В}$, $R = 3$ і 4мм , $r = 500$ і 25мкм .

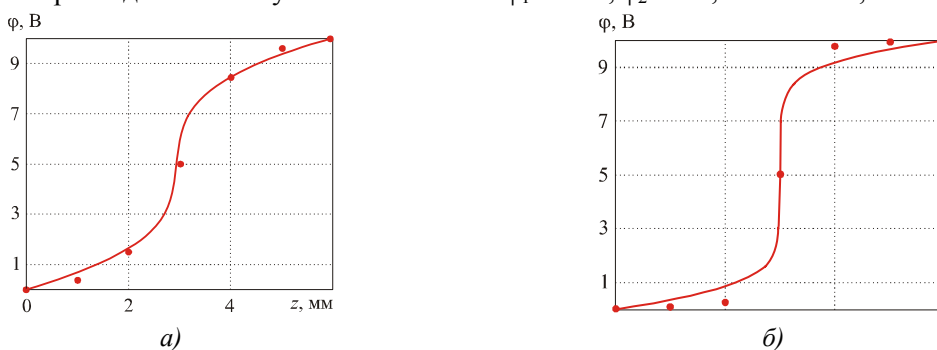


Рис. 2. Результати зіставлення чисельного розв'язку з аналітичним за $R = 3\text{ мм}$ і $r = 500\text{ мкм}$ (а), 25 мкм (б).

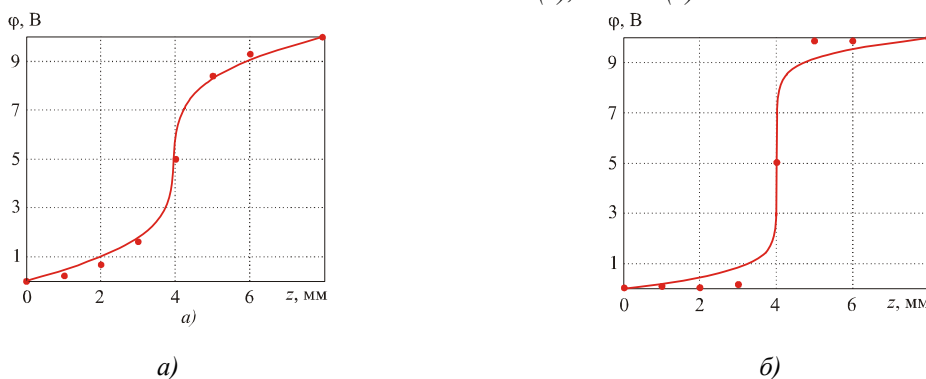


Рис. 3. Результати співставлення чисельного розв'язку з аналітичним за $R = 4\text{ мм}$ і $r = 500\text{ мкм}$ (а) і 25 мкм (б).

Для порівняння на цих же графіках точками показано результати чисельного розв'язку рівняння Лапласа для системи двох півсфер за допомогою програми «Comsol Multiphysics». Відмінності пояснюються головним чином похибкою різницевої апроксимації диференціальних операторів за чисельного розв'язку диференціальних рівнянь другого порядку в частинних похідних методом сіток.

Залежність струму через систему (і ефективної електропровідності її) від відношення $b^* = r/R$ з фіксованим радіусом півсфер зображена на рис. 4.

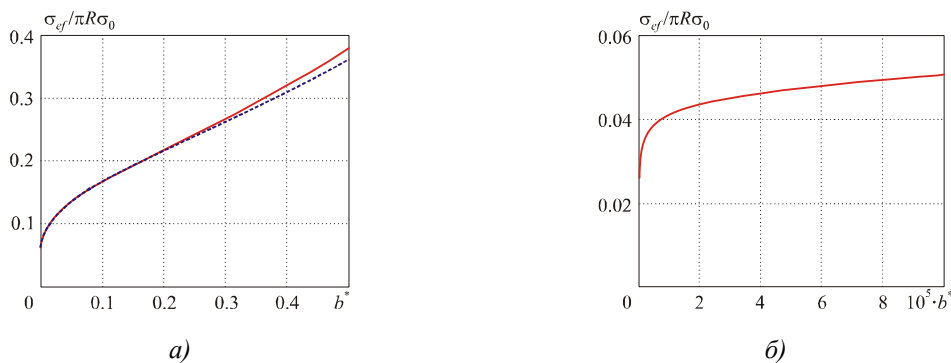


Рис. 4. Залежність ефективної електропровідності системи (і струму через неї) від відносного радіуса контакту для помірних (а) і особливо малих (б) радіусів.

Пунктирна крива на рис. 4а побудована за спрощеною формулою (8).

Таким чином, з результатів феноменологічного розгляду задачі випливає, що в силу аналогії між явищами теплопровідності й електропровідності за рахунок чисто «геометричного» фактора виграти в термоелектричній добротності не можна, і, отже, необхідно розглянути мікроскопічний механізм збереження електропровідності системи за зниження її теплопровідності. У цьому випадку ми будемо розглядати чисто дрейфовий механізм, залишаючи поки осторонь квантове тунелювання.

Розгляд задачі розсіювання електронів (дірок) на границях зразка в наближенні степеневій залежності часу релаксації від енергії

Розглянемо дане завдання в рамках моделі контактуючих між собою по круглій плямі радіуса r двох півсфер. У масивному матеріалі довжина вільного пробігу l_{cc} електрона або дірки залежить від енергії за степеневим законом $l_{cc}(\varepsilon) = A\varepsilon^q$, де A – деякий коефіцієнт пропорційності, q – показник степеня. Значення цих величин визначаються конкретним механізмом розсіювання, причому q , згідно із загальними принципами квантової механіки, змінюється від 0 за малих до 4 за більших енергій. Тому для електропровідності масивного зразка в ізотропному наближенні у випадку невідродженого газу носіїв струму справедливий такий вираз:

$$\sigma_0 = D(kT)^{q+1} \int_0^{\infty} \exp(-x) x^{q+1} dx = D(kT)^{q+1} \Gamma(q+2). \quad (11)$$

У цій формулі $D = Abc \exp(\zeta/kt)$, B – коефіцієнт пропорційності між густиною станів носіїв струму й квадратним коренем з їхньої енергії, C – коефіцієнт пропорційності між швидкістю носіїв струму й квадратним коренем з їхньої енергії, ζ – хімічний потенціал, T – температура, $\Gamma(x)$ – гамма-функція.

При розсіюванні носіїв заряду на границях контактної плями справедливий такий вираз для результуючої довжини вільного пробігу носіїв струму:

$$l_{cct}(\varepsilon) = \frac{l_{cc}(\varepsilon)L}{L + l_{cc}(\varepsilon)} \quad (12)$$

У цій формулі $l_{cc}(\varepsilon)$ – довжина вільного пробігу носія струму (електрона або дірки) у матеріалі, обумовлена всіма механізмами розсіювання, крім границь контактної плями, L – ефективна довжина вільного пробігу носія струму, обумовлена границями зразка. Уведемо тепер середню довжину вільного пробігу носія струму, наприклад, електрона, за формулою:

$$l_e = \frac{\int_0^{\infty} l_{cc}(\varepsilon) f_0(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} f_0(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon} \quad (13)$$

У цій формулі $f_0(\varepsilon)$ – функція розподілу Максвелла-Больцмана, $g(\varepsilon)$ – густина електронних станів. З (12) випливає таке співвідношення для A :

$$A = l_e \frac{\Gamma(1.5)}{(kT)^q \Gamma(q+1.5)} \quad (14)$$

У випадку кругового контакту, який малий порівнянно з діаметрами півсфер, можна вважати, що гальмування носіїв струму, наприклад, електронів, відбувається тільки в його області.

Крім того, всі точки границі контакту в силу його симетрії рівноправні. Тому загальна формула для електропровідності [7] з урахуванням (12) і (14) приводить до такого виразу для відношення електропровідності системи півсфер до електропровідності масивного зразка:

$$\frac{\sigma_{bs}}{\sigma_0} = \frac{1}{\pi\Gamma(q+2)} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{k^* \sqrt{y^2+1-2y\cos\phi} x^{q+1} \exp(-x)}{x^q + k^* \sqrt{y^2+1-2y\cos\phi}} d\phi dy dx. \quad (15)$$

У цій формулі σ_{bs} – електропровідність системи, $k^* = [\Gamma(q+1.5)/\Gamma(1.5)](r/l_e)$. Як і повинно бути, при $k^*=0$ формула (13) дає нуль, а при $k^* \rightarrow \infty$ – електропровідність масивного зразка. Результати цього розрахунку зображено на рис. 5. Залежність відношення r/l_e від q , що впливає з міркувань збереження не менш 90% електропровідності масивного зразка, зображено на рис.6.

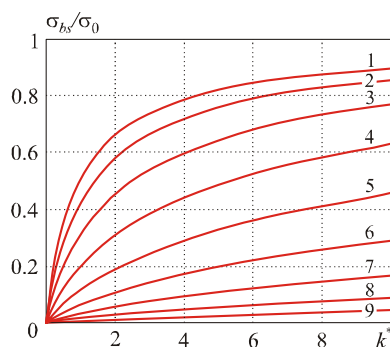


Рис. 5. Залежність електропровідності системи двох півсфер, що контактують по круглій плямі, від його радіуса. Криві 1–9 побудовані для значень q від 0 до 4 із кроком 0.5.

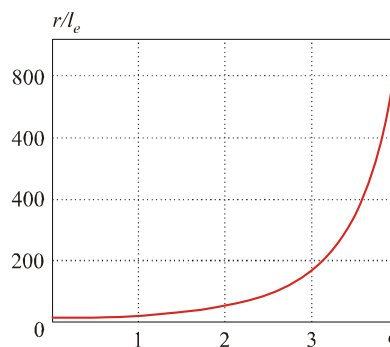


Рис. 6. Залежність відношення r/l_e від q , що впливає з міркувань збереження не менш 90% електропровідності масивного зразка

Із цього рисунка видно, що із зростанням q після значення, рівного 2, відношення r/l_e досить різко зростає. Однак у напівпровідниках найбільше часто зустрічаються значення q рівні 0, що відповідає наближенню постійної довжини вільного пробігу, або 0.5, що відповідає наближенню постійного часу релаксації. В актуальній для термоелектрики області температур 300 К й вищої можна вважати, що $q=0$. У цьому випадку довжина вільного пробігу носія струму, тобто електрона (дірки) l_{cc} за температури T виражається через їхню рухливість b і ефективну масу густини станів m^* у такий спосіб:

$$l_{cc} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{b}{e} \sqrt{m^* kT}. \quad (16)$$

Тому оцінка довжин вільного пробігу за цієї температури, виходячи з рухливостей і ефективних мас густини станів електронів і дірок [7], дає $l_e=38.7$ нм, $l_h=20.4$ нм. Мінімальний радіус контакту за $q=0$, необхідний для збереження 90% електропровідності, становить 10.4 довжини вільного пробігу електрона або дірки. А це відповідає (по більшій з довжин) 0.4 мкм.

Висновки і рекомендації

1. В ізотропному дрейфовому наближенні із врахуванням розсіювання носіїв заряду на акустичних фонах і границях контакту показано, що з переходом від монокристала до екструдованого матеріалу електропровідність формотворного елемента структури матеріалу

зберігається на рівні не нижче 90%, якщо радіус контакту між півсферами становить не менш 10.4 довжини вільного пробігу електрона (дірки).

2. Стосовно до Bi_2Te_3 за температури 300 К, то радіус контакту повинен бути не менш 0.4 мкм, а такі контакти можуть виникати між частками діаметром 40 – 80 мкм.
3. Збереження або мала зміна термоелектричної добротності з переходом від монокристала до екструдованого матеріалу можуть бути пояснені тим, що з розсіюванням фононів на границях контакту між півсферами формотворного елемента його теплопровідність спадає, у той час як електропровідність навіть із урахуванням розсіювання носіїв заряду на границях контакту зберігається на попередньому рівні.

Автори роботи вдячні акад. Л.І. Анатичуку за постановку задачі й вагомій критичній увазі.

Література

1. О влиянии туннелирования на эффективность термоэлектрических устройств / Н.С. Лидоренко, В.А. Андрияко, Л.Д. Дудкин [и др.] // ДАН СССР. – 1969. – Т. 186. – С. 1295-1297.
2. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная-Северин // ФТП. – 2010. – Т. 52. – С. 452-458.
3. A. Casian, V. Duscias, I. Coropceanu, Huge Carrier Mobilities Expected in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals, *Phys. Rev. B* **66**, 165404, 1-5 (2002).
4. Касиян А.И. Уменьшение числа Лоренца как новое направление повышения ZT в квазиодномерных органических кристаллах / А.И. Касиян, И.И. Балмуш, В.Г. Душак // Термоэлектричество. – 2011. – № 3. – С. 20-29.
5. Душак В. Термоэлектрические возможности квазиодномерных органических полупроводников / В. Душак // Термоэлектричество. – 2001. – № 4. – С. 5-19.
6. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций / А. Миснар. – М.: Мир, 1968. – 464 с.
7. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – М.: Наука, 1972. – 320 с.

Надійшла до редакції 16.01.2013.