

Булат Л.П.,¹ Коссаковський Д.,² Пшенай-Северін Д.А.³

¹Національний дослідницький університет інформаційних технологій, механіки й оптики,
вул.Ломоносова, 9, Санкт-Петербург, 191002, Росія;

²ZT Plus, 1321 Маунтин-В'ю Серкл, Азуса, шт. Каліфорнія 91702, США;

³Фізикотехнічний інститут РАН, вул. Політехнічна, 26, Санкт-Петербург, 194021, Росія

ВПЛИВ ФОНОННОЇ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНУ ДОБРОТНІСТЬ ОБ'ЄМНИХ НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ТУНЕЛЬНИМИ КОНТАКТАМИ

Розглянуто композитний матеріал, що складається із провідних наночастинок, розділених тунельними діелектричними бар'єрами. Теоретично досліджено вплив фононної теплопровідності діелектричної матриці k_d на термоелектричну добротність композита. Оцінено діапазони величин k_d і параметрів бар'єра, які можуть привести до значень термоелектричної добротності, що перевищують одиницю. Обговорюється також роль об'ємного заряду й нелінійності вольтамперної характеристики тунельного бар'єра.

Ключові слова: термоелектричні матеріали, об'ємні наноструктури, тунелювання електронів, термоелектрична добротність.

A composite material is considered which consists of conducting nanoparticles separated by tunneling dielectric barriers. The influence of the phonon thermal conductivity of dielectric matrix k_d on the thermoelectric figure of merit of this composite material is theoretically investigated. The range of k_d values and barrier parameters that can lead to the thermoelectric figure of merit greater than unity is estimated. The influence of space charge and nonlinearity of current-voltage relations of tunneling barrier are also discussed.

Keywords: thermoelectrics, bulk nanostructures, electron tunneling, thermoelectric figure of merit

Вступ

Термоелектричні матеріали використовуються в перетворювачах тепла в електрику й холодильниках. Їхні основні переваги – відсутність рухомих деталей і екологічно шкідливих холодоагентів, робота без технічного обслуговування й використання відпрацьованого тепла з метою утилізації [1,2]. Ефективність перетворення енергії визначається термоелектричною добротністю Z ,

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}, \quad (1)$$

де T – абсолютна температура, S – коефіцієнт Зеебека, σ і κ – електро- і теплопровідність матеріалу. Одна з можливостей підвищення ZT понад одиницю, запропонована недавно, полягає в застосуванні об'ємних наноструктурних матеріалів [3-10]. Ці матеріали синтезують шляхом подрібнення в кульовому млині вихідного твердого розчину $BiTe-SbTe$ з наступним гарячим пресуванням [3-8]. Готові зразки являли собою полікристали з розмірами зерен близько 20-30 нм⁴ [3]. Інші автори

одержували тверді розчини на основі $PbTe-SbTe$ з нановключеннями Ag або Pb [9,10]. Припустимо, що в процесі одержання нанозерна можуть бути покриті діелектричним матеріалом. Виходить, композит буде складатися із провідних зерен, розділених діелектричною матрицею. Наноструктурний матеріал такого типу розглядається у пропонованій статті.

Провідність у таких структурах визначається тунелюванням електронів через діелектричні бар'єри. Цей механізм аналогічний механізму термоіонних перетворювачів енергії, які розглядалися для випадків шаруватої геометрії [11-13] і для випадку вакуумного бар'єра між кінчним наконечником і напівпровідниковою пластиною [14]. У попередній роботі [15] вплив тривимірної геометрії зерен на термоелектричну ефективність такого нанокompозита розглядався для випадку вакуумних бар'єрів. Для моделювання геометрії зерен застосовувалися два зрізаних конуси із загальною основою (рис. 1). Показано, що у випадку вакуумних бар'єрів термоелектрична ефективність композитного матеріалу може досягати значень $ZT=3.0-4.0$ за кімнатної температури [15]. У нашій роботі результати попереднього розгляду [15] розширені з урахуванням ґраткової теплопровідності міжзеренних діелектричних середовищ κ_d . Розглянуто діапазони значень κ_d і параметрів тунельного бар'єра, які дали $ZT > 1$. Крім того, обговорюється роль об'ємного заряду усередині бар'єра й можливої нелінійності вольтамперної залежності тунельного переходу.

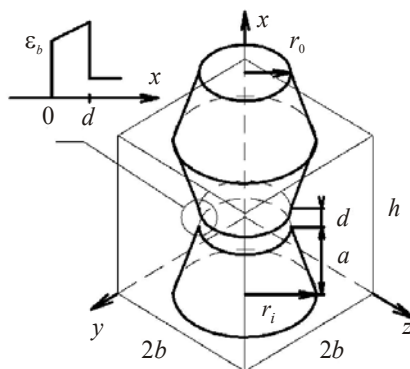


Рис. 1. Схематичне креслення наночастки, змодельованої у вигляді двох зрізаних конусів.
 $2a$ – довжина наночастинки, r_0 – радіус зрізаних конусів,
 r_i – радіус основи конуса, h і $2b$ – висота й ширина елементарного гнізда,
 d – ширина тунельного бар'єра.
 На перетині схематично зображений тунельний бар'єр висотою ϵ_b
 в умовах прикладеної різниці напруг.

Розрахунки електричних і теплових потоків у тунельному переході

При розрахунках передбачалося, що тунельний струм протікає тільки через циліндричну частину з висотою d й радіусом основи r_0 , а енергетична висота бар'єра становить ϵ_b . Загальна енергія ϵ електрона зберігається під час проходження через проміжок. Завдяки збереженню компонента кількості руху, паралельного поверхні електрода k_{\parallel} , зберігається й компонент енергії, відповідний до руху перпендикулярно цій поверхні ϵ_x . Ця величина являє собою суму кінетичної енергії й потенційної енергії усередині бар'єра:

$$\epsilon_x = \frac{\hbar^2 k_x^2(x)}{2m} + U(x). \quad (2)$$

Енергія вважається рівною нулю на дні зони провідності першого електрода.

Кількість електронів із заданою енергією ε_x в інтервалі dk_x можна розрахувати як

$$\frac{dN(x)}{dk_x} = \frac{2}{V} \sum_{k_{\parallel}} f_0(\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_x - \mu) = \frac{m k_0 T}{2 \pi^2 \hbar^2} \ln\left(1 + e^{-(\varepsilon_x^* - \mu^*)}\right). \quad (3)$$

Тут μ – хімічний потенціал, m – ефективна маса електрона, f_0 – функція розподілу Фермі-Дірака, і всі змінні із зірочками виміряні в одиницях $k_0 T$. Та ж величина на одиничний інтервал енергії становить

$$\frac{dN_x(x)}{d\varepsilon_x^*} = \frac{(m k_0 T)^{3/2}}{2^{3/2} \pi^2 \hbar^3 \sqrt{\varepsilon_x^* - U^*(x)}} \ln\left(1 + e^{-(\varepsilon_x^* - \mu^*)}\right). \quad (4)$$

Внесок електронів в енергетичному інтервалі $(\varepsilon_x, \varepsilon_x + d\varepsilon_x)$ в потік густини струму дорівнює

$$dj_x = -e v_x dN_x(x) = -e \frac{m(k_0 T)^2}{2 \pi^2 \hbar^3} \ln\left(1 + e^{-(\varepsilon_x^* - \mu^*)}\right) d\varepsilon_x^*. \quad (5)$$

Потік струму у вертикальному напрямку (вісь x) усередині тунельного проміжку дається наступним рівнянням

$$j_x = -e \frac{m(k_0 T_1)^2}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} D(\varepsilon_x^*) v(\varepsilon_x^*, \mu_1^*) \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{v(\varepsilon_x^*, \mu_2^*)}{v(\varepsilon_x^*, \mu_1^*)}\right) d\varepsilon_x^*, \quad (6)$$

де індекси $i = 1, 2$ позначають два електроди, $D(\varepsilon_x^*)$ - імовірність тунелювання електронів і

$$v(x, y) = \ln\left(1 + e^{-(x-y)}\right). \quad (7)$$

Рівняння для теплового потоку аналогічне (6)

$$q_x = \frac{m(k_0 T_1)^3}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} D(\varepsilon_x^*) \theta(\varepsilon_x^*, \mu_1^*) \left(1 - \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^2 \frac{\theta(\varepsilon_x^*, \mu_2^*)}{\theta(\varepsilon_x^*, \mu_1^*)}\right) d\varepsilon_x^*, \quad (8)$$

де

$$\theta(x, y) = \frac{1}{6} \left(\frac{\pi^2}{2} + 3(x-y)^2 + 6x \ln(1 + e^{y-x}) \right) + \text{Li}_2(-e^{x-y}), \quad (9)$$

а $\text{Li}_2(x)$ – дилогарифм.

У зовнішньому електричному полі вихідний квадратний бар'єр переходить у трикутний. Для розрахунків потоків струму й тепла ми використовуємо ймовірність тунелювання в наближенні Венцеля-Крамерса-Брілюєна (ВКБ) для трикутного бар'єра [16]:

$$D_{tri}(\varepsilon_x) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{(\varepsilon_b - \varepsilon_x)^{3/2} - (\varepsilon_b - Fd - \varepsilon_x)^{3/2}}{F}\right), & \varepsilon_x < \varepsilon_b - Fd \\ \exp\left(-\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{(\varepsilon_b - \varepsilon_x)^{3/2}}{F}\right), & \varepsilon_b - Fd < \varepsilon_x < \varepsilon_b \\ 1, & \varepsilon_x > \varepsilon_b \end{cases} \quad (10)$$

У цьому рівнянні $F = -eE$ є сила, що діє на електрон в електричному полі E .

Коли різниця температур менша, ніж середня температура ($|\Delta T| = |T_2 - T_1| \ll \bar{T}$), а падіння потенціалу на одному бар'єрі $\mu_2 - \mu_1 = -e\Delta V$ невелике $|e\Delta V| \ll k_0 T$, ϵ_b лінійні коефіцієнти переносу можна одержати, нехтуючи зміною форми бар'єра. Наприклад, густину електричного струму можна записати як [20,21]

$$j_x = \int_{v_x > 0} \frac{2d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ -e v_x(\mathbf{k}) D(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f_0(\epsilon^* - \mu_1^*)}{\partial \epsilon^*} \right) \left(\frac{e\Delta V}{k_0 T_1} - (\epsilon^* - \mu_1^*) \frac{\Delta T}{T_1} \right) \right\}. \quad (11)$$

Рівняння для густини потоку тепла q_x можна одержати з(11) шляхом заміни $-e v_x(\mathbf{k})$ на $(\epsilon - \mu_1) v_x(\mathbf{k})$. Корисно ввести інтеграл

$$J_n = \int_{v_x > 0} \frac{2d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ (\epsilon^* - \mu_1^*)^n v_x(\mathbf{k}) D(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f_0(\epsilon^* - \mu_1^*)}{\partial \epsilon^*} \right) \right\}. \quad (12)$$

Тоді вирази для тунельної електропровідності σ_t , термоЕРС S_t і теплопровідності за нульового спаду напруги $k_{t,\Delta V=0}$ можна записати як

$$\sigma_t = (e^2 / k_0 T_1) J_0, \quad S_t = (e / T_1) J_1 / \sigma_t, \quad \kappa_{t,\Delta V=0} = k_0 J_2. \quad (46)$$

Звичайну теплопровідність за нульового електричного струму можна виразити як $\kappa_t = \kappa_{t,\Delta V=0} - S_t^2 \sigma_t T_1$ [18].

Для розглянутого тут випадку, коли ймовірність тунелювання залежить тільки від ϵ_x , а ефективні маси для електродів і бар'єра однакові, інтегрування в (12)-(13) можна частково виконати аналітично. Ці рівняння були отримані в попередній роботі [15] і дані в додатку.

Помітимо, що одиниці бар'єрних кінетичних коефіцієнтів σ_t і κ_t відрізняються від об'ємного зразка, оскільки зв'язують густину потоку з потенціалом і різницею температур, а не з потенціалом і температурними градієнтами. Для порівняння з об'ємними значеннями зручно користуватися значеннями $\sigma_t d$ й $\kappa_t d$.

Залежність густини струму від спаду напруги показано на рис. 2. У розрахунку ефективна маса приймалася рівній масі вільного електрона m_0 . На рисунку показаний широкий діапазон напруг, для яких перехід працює в лінійній області. Звичайно практичні густини струму⁹ починаються з 1 А/см^2 . На рис.2 видно, що такі струми досягаються за висоти бар'єра трьох десятків еВ і товщини бар'єра в кілька нанометрів навіть у лінійному режимі роботи. Хоча найменша робота виходу на сьогодні. [19-21] становить близько 0.8 еВ, у гетероструктурах висота бар'єра ϵ_b визначається відмінністю в енергетичних положеннях зони провідності (валентної зони) у матеріалі зерен і матриці, які можуть бути менші (близько 0.1 еВ). Тому значення $\epsilon_b \sim 0.1 \text{ еВ}$ виглядають цілком коректними.

На рис.3 подано графік залежності коефіцієнта Пельтье $\Pi_t = q/j$. Видно, що значення коефіцієнта Пельтье перевищують традиційні значення для термоелектричних матеріалів кімнатної температури на основі твердих розчинів $Bi_2TeSb_2Te_3$. Значення коефіцієнта Пельтье зростають зі збільшенням відносного внеску носіїв з більш високою енергією в тепловий потік. Фільтрація енергії носіїв у лінійній області роботи визначається експонентною залежністю ймовірності тунелювання від енергії носія. Тому внесок у тепловий потік носіїв з енергією,

нижчою ε_b , невеликий. За вищих напруг квадратна форма бар'єра стає трикутною. Звичайно, це може призвести до більш сильної фільтрації енергії й зростання коефіцієнта Пельтьє. Але цей ефект може спостерігатися тільки для більших ε_b (див. 5 на рис. 3). Для менших ε_b цей ефект менш значний, і ріст імовірності тунелювання для всіх електронів з енергією меншою, ε_b , призводить до зниження коефіцієнта Пельтьє (див. криві 1-4 на рис. 3).

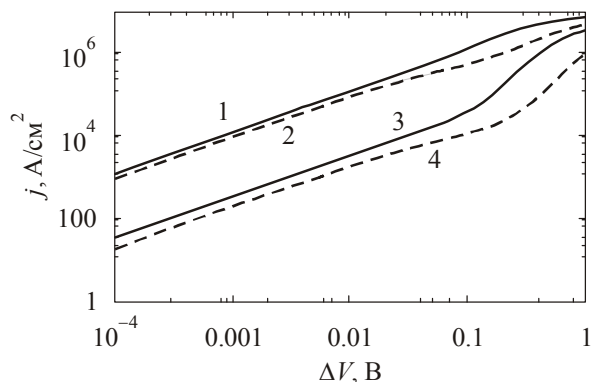


Рис. 2. Вольтамперна залежність тунельного контакту. $\varepsilon_b = 0.1$ эВ (1, 2), 0.2 эВ (3, 4); $d = 2$ нм (1, 3), 5 нм (2, 4).

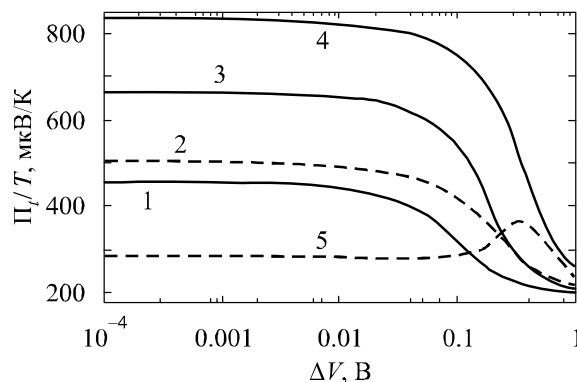


Рис. 3. Залежність коефіцієнта Пельтьє тунельного контакту від напруги. (1 – 4 – см. Рис. 2; 5 – $\varepsilon_b = 0.5$ эВ, $d = 2$ нм).

В об'ємному композитному матеріалі з розмірами зерен 20-30 нм спад напруги й різниці температур невеликі, як обговорювалося в попередній роботі [15]. Наприклад, якщо розмір зразка 1 мм, а розмір зерна 20 нм, то ΔT в $5 \cdot 10^4$ разів менше, ніж загальна різниця температур близько 100 К, тому $\Delta T \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{K} \ll \bar{T}$. Це може призвести до загальної різниці напруг за рахунок ефекту Зеебека порядку 0.1 В для більших $S = 10^3$ мкВ/К і $\Delta V \sim 2$ мкВ. Тому, навіть зі збільшенням загальної різниці напруг на кілька порядків величини один перехід буде працювати в лінійному режимі. Як видно на рис. 2-3, лінійна область роботи може бути привабливою для одержання більших коефіцієнтів Пельтьє й прийнятних густин струму. Отже, розглядатися буде тільки ця область.

Графік залежностей електропровідності й термоЕРС від товщини бар'єра в лінійному режимі роботи представлений на рис. 4, причому для розрахунків застосовувалися рівняння з попередньої роботи [15]. Видно, що для невеликих d електропровідність знижується з ростом d за рахунок зменшення ймовірності тунелювання, а потім повільно зростає пропорційно товщині бар'єра для балістичного переносу. ТермоЕРС, навпаки, зростає з ростом d за рахунок поліпшеної фільтрації енергії теплоносіїв.

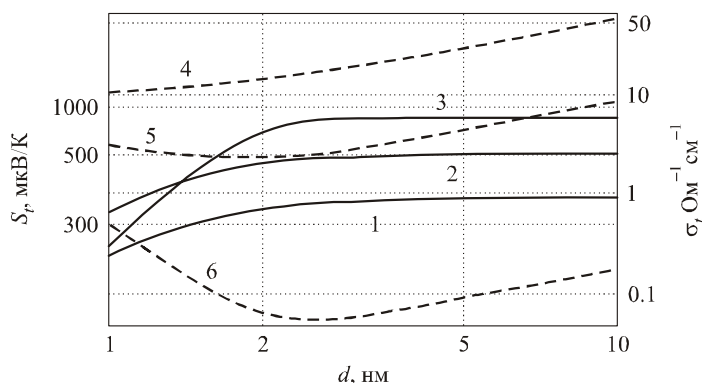


Рис. 4. Залежність коефіцієнта Зеебека (1-3) і електропровідності (4-6) від товщини бар'єра s . $\varepsilon_b = 0.05$ эВ (1,4); 0.1 эВ (2,5); 0.2 эВ (3,6).

Зміни потенціального бар'єра можуть бути викликані не тільки зовнішнім електричним полем, але й ефектами нагромадження заряду й дзеркального заряду. Останній ефект знижує енергетичну висоту потенціального бар'єра, що призводить до збільшення густини струму. Однак, перший ефект приводить до збільшення висоти бар'єра. Вплив обох ефектів менш виражений в діелектричних середовищах з діелектричною проникністю $\epsilon_d > 1$. Щоб не ускладнювати виклад матеріалу, вони не включені в розгляд. Ми просто оцінюємо можливий вплив ефекту нагромадження заряду як такого, що погіршує ситуацію, і показуємо, що для невеликих d цим ефектом можна знехтувати. Цей ефект пов'язаний з електронами, які мають достатню енергію для проникнення в бар'єрну область і створюють негативний заряд, що запобігає влученню туди інших електронів. Це призводить до ефективного збільшення висоти бар'єра й зниження густини струму. Цей ефект брався до уваги в [11, 22] для випадку термоіонної емісії й класичної статистики. Просте рівняння для форми бар'єра в рівновазі, наведене в [11], має вигляд

$$U(x) = \epsilon_b + 2k_0 T \ln \left[\cos \left((x - d/2)c / 2x_l \right) / c \right], \quad (14)$$

де $x_l^2 = \left(\epsilon_d \sqrt{\pi} \hbar^3 / 4e^2 \sqrt{2k_0 T} m^{3/2} \right) e^{\epsilon_b - \mu^*}$ й константу c можна визначити з рівняння $\cos(dc/4x_l)$ для $0 < c < 2\pi x_l/d$. Цей ефект найбільш важливий для невеликих ϵ_b . Але, як з'ясувалося, для невеликої товщини бар'єра зміна висоти бар'єра становить менш декількох відсотків. Наприклад, для $\epsilon_b = 0.1$ eV $d = 2, 5, 10$ нм збільшення висоти бар'єра становить 0.23, 1.4 і 5 відсотків відповідно. У цих оцінках ϵ_b приймається рівній одиниці. У діелектричних середовищах $\epsilon_d > 1$, тому зростання бар'єра буде ще менше. Тому для лінійної робочої області цей ефект можна не враховувати.

Кінетичні коефіцієнти композитного середовища

Удалий метод розрахунків термоелектричних ефективних кінетичних коефіцієнтів у двофазних структурах запропонований у роботі [23], який потім був узагальнений і розвинений (див. огляд [24]). Цей метод дає можливість встановити точну відповідність (ізоморфізм) між розрахунками ефективних кінетичних коефіцієнтів для системи з термоелектричними явищами й ефективною електропровідністю в середовищі без термоелектрики. Але якщо неможливо представити систему, що складається із двох фаз, проблема визначення ефективних значень набагато ускладнюється, тому що метод ізоморфізму в цьому випадку застосовувати не можна. Прикладом такої ситуації служить об'ємний нанокompозит [15]; підхід до розрахунків ефективних кінетичних коефіцієнтів у цьому випадку розглядається в роботі [25]. У розрахунках ефективних коефіцієнтів для композитного матеріалу ми обмежимося моделлю, аналогічною попередній [15].

Наночастка моделюється за допомогою двох зрізаних конусів із загальною основою. Нанокompозит формується з елементарних гнізд, зображених на рис.1. Геометричні параметри такі: α – висота кожного зрізаного конуса, отже, 2α – розмір наночасток у вертикальному напрямку. Радіуси r_0 й r_l – менші й більші радіуси основ конуса, а 2θ – кут при вершині конуса. Елементарне гніздо має квадратну основу в горизонтальній площині розміром $2b$. Висота елементарного гнізда становить $h = 2\alpha + d$. Аналітичний розв'язок для ефективних кінетичних коефіцієнтів було отримано раніше, але ґраткова теплопровідність діелектрика κ_d не враховувалася [15].

Через складність геометрії розглянутого об'єкта й через те, що $\kappa_d \neq 0$, змінні розділити неможливо й аналітичний розв'язок для кінетичних коефіцієнтів не було знайдено. У нашій роботі числовий розв'язок рівнянь потоку тепла й струмів було використано для розрахунків ефективних

кінетичних коефіцієнтів. Далі за текстом індекс n для кінетичного коефіцієнта σ_n , S_n , k_n відповідає нанозерну.

У наших розрахунках система диференціальних рівнянь для розподілу температури й електричного потенціалу розв'язана чисельно [26],

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(-\sigma \alpha \nabla T) + \operatorname{div}(-\sigma \nabla \phi) &= 0, \\ \operatorname{div}(-(\sigma \alpha^2 T + \kappa) \nabla T) + \operatorname{div}(-\sigma \alpha T \nabla \phi) &= \sigma((\nabla \phi)^2 + \alpha \nabla T \nabla \phi), \end{aligned} \quad (15)$$

де $\varepsilon_b=0.05$ – електричний потенціал.

Для розрахунків ефективних коефіцієнтів наноструктурного матеріалу необхідно задати граничні умови. Було розглянуто набір з 5 елементарних гнізд, покладених стопою у вертикальному напрямку й з'єднаних з металевими контактами, а в горизонтальному напрямку структура вважалася періодичною. Порівняння з випадком єдиного гнізда показало, що впливом контактів можна нехтувати. Граничні умови на зовнішніх границях такі: на лівій, правій, передній й задній сторонах елементарного гнізда нормальні компоненти електричних і теплових потоків установлені на нуль $j_n=0$, $q_n=0$; на верхній стороні; $T_1=300\text{K}$ $\varepsilon_b=0$; на нижній стороні можна задати або температуру й потенціал T_l , ε_b , або вхідні потоки тепла й струму $j_n=j_0$, $q_n=q_0$. Тут використано умови другого типу, які забезпечують кращу збіжність у ході числових розрахунків. Граничними умовами на внутрішніх границях є безперервність нормальних компонентів потоків струму й тепла й безперервність температурних і потенціальних полів. Ці граничні умови автоматично включають ефект Пельтьє за контакту двох різнорідних матеріалів.

Для кожного набору параметрів виконувалися два розрахунки. Під час першого задавалася густина теплового потоку q_0 й $j_0=0$. Потім розраховувалися температура T_0 й потенціал $2b$ на нижньому контакті. Із цього циклу (run) можна розрахувати ефективну теплопровідність і термоерс $\kappa_{\text{eff}}=-q_0/(T_1-T_0)L$, $\alpha_{\text{eff}}=-(\phi_1-\phi_0)/(T_1-T_0)$. Тут L – розмір розрахованої частини зразка у вертикальному напрямку. Далі ми виконуємо інші розрахунки при $q_0=0$ й заданому j_0 і визначаємо електропровідність $\sigma_{\text{eff}}=-j_0/(\phi_1-\phi_0+\alpha_{\text{eff}}(T_1-T_0))L$.

У ході розрахунків розглядалися два можливі набори матеріалів. У першому передбачалося, що зерна складаються з типового термоелектричного напівпровідного матеріалу з $\mu=0$, $\sigma_n = 1000$ С/см, $k_{n,ph} = 1\text{Вт/м К}$. Ці значення близькі до коефіцієнтів переносу $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ у площині спайності (перпендикулярно тригональній осі). У другому наборі параметрів передбачалося, що нанозерно складається з металу (Ag) з $\mu = 5.49$ еВ, $\sigma_n = 6.3 \cdot 10^5$ С/см, $\alpha_n = 1.33$ мкВ/К, $k_n = 430$ Вт/мК. Ефективні коефіцієнти були розраховані для наступних геометрій: $2a = 10, 20, 30\text{nm}$, nm $d=1, 2, 5$ nm, $\varepsilon_b - \mu = 0.05, 0.1, 0.2$ еВ, $b = 1.1a$, $\theta = 15^\circ, 30^\circ$. Помітимо, що для металевих наночасток ε_b відлічується від рівня хімічного потенціалу.

Типові залежності ефективної термоелектричної добротності від теплопровідності діелектрику подано на рис.5 для $\theta = 15^\circ$ й $2a = 20\text{nm}$. Пунктирні криві відповідають металевим зернам, а суцільні криві – напівпровідниковим. З рис. 5 видно, що термоелектрична ефективність може бути вищою від одиниці, якщо теплопровідність діелектрика $k_d < 0.01 \div 0.02\text{Вт/мК}$ при $\varepsilon_b=0.1\text{eV}$ і $k_d < 0.05\text{Вт/м До}$ за висоти бар'єра 0.05eV . Збільшення електропровідності є кращим для росту $Z_{\text{eff}}T$. Отже, $Z_{\text{eff}}T$ вище для більш низьких ε_b . Цікаво, що для досить низьких ε_b електропровідність (σ , d) зростає зі збільшенням товщини бар'єра, як повинно бути для балістичного переносу. Це приводить до більш високих значень $Z_{\text{eff}}T$ за більших d (порівняйте криві 1 і 2 на рис. 5). Подальший ріст $Z_{\text{eff}}T$ залежно від d обмежений низькою факторів, наприклад, посиленням

ефекту об'ємного заряду або переходом від балістичного до дифузійного переносу в бар'єрах, де підхід, розроблений у нашій статті, не застосуємо.

Порівняння $Z_{ef}T$ для напівпровідникових і металевих зерен показує їхню подібність. Оскільки основний внесок у теплопровідність вносить тунельний бар'єр, ефективний коефіцієнт Зеебека не дуже чутливий до значення S_n . Але теплопровідність нанозерна повинна зрости для того, щоб різниця температур на тунельному переході також зросла. Це призводить до більш високих значень $Z_{ef}T$ для металевих нановключень (див. суцільні й пунктирні криві на рис. 5).

Цікаво також оцінити вплив анізотропії напівпровідникового матеріалу на отримані результати. Анізотропію можна включити в розрахунки двома шляхами: як анізотропію зонної структури й анізотропію коефіцієнтів переносу. Телурид вісмуту являє собою шаруватий матеріал з ромбоєдричною симетрією. Звичайно, тригональна вісь, паралельна площинам спайності, позначається як кристалографічний напрямок 3. Якщо вісь 1 лежить у площині й спрямована уздовж однієї з бінарних осей, тоді 2-й напрямок лежить в одній із дзеркальних площин. Анізотропія коефіцієнтів переносу для дірок в Bi_2Te_3 становить $\sigma_{11}/\sigma_{33} = 2.7$ і $k_{ph,11}/k_{ph,33}$, тоді як термоерс ізотропна [27]. Зонну структуру Bi_2Te_3 можна описати за допомогою 6 – еліпсоїдної моделі Дребла-Вольфа [28]. Ефективна маса дірок $m_1 = 0.73 m_0$, $m_2 = 0.064 m_0$, $m_3 = 0.196 m_0$ і кут нахилу $\theta = 39.6^\circ$ подано в роботі [29]. Імовірність тунелювання через квадратний потенційний бар'єр для випадку анізотропного енергетичного спектра наведено в роботі [30]. Припустимо, що анізотропний енергетичний спектр для одного еліпсоїда можна записати як $\varepsilon^{(n)} = (\hbar^2/m_0)k^{(n)} \cdot \alpha^{(n)} \cdot k^{(n)}$, де $\alpha^{(n)}$ – зворотний тензор ефективної маси по осях кристала, а індекси $n=1,2$ відносяться до напівпровідника й бар'єру відповідно. Компоненти хвильового вектора, паралельні границі розділу $k_{2(3)}$, і загальна енергія ε за тунелювання зберігаються. Імовірність тунелювання можна записати як [30]

$$D(\mathbf{k}) = \begin{cases} \left(1 + \frac{(\xi_1^2 \alpha_{11}^{(1)} / \alpha_{11}^{(2)} + \xi_2^2 \alpha_{11}^{(2)} / \alpha_{11}^{(1)})^2}{4 \xi_1^2 \xi_2^2} \operatorname{sh}^2(\xi_2 d) \right)^{-1}, & \xi_2^2 > 0 \\ \left(1 + \frac{(\xi_1^2 \alpha_{11}^{(1)} / \alpha_{11}^{(2)} - |\xi_2^2| \alpha_{11}^{(2)} / \alpha_{11}^{(1)})^2}{4 \xi_1^2 |\xi_2^2|} \sin^2(|\xi_2| d) \right)^{-1}, & \xi_2^2 < 0 \end{cases} \quad (16)$$

Тут використана наступна система позначень: $\xi_{1x}^2 = (2m_0/\hbar^2 \alpha_{11}^{(1)}) \varepsilon_x^{(1)}$, $\xi_{1y}^2 = (2m_0/\hbar^2 \alpha_{11}^{(2)}) (\varepsilon_y - \varepsilon_x^{(2)})$ і $\varepsilon_x^{(n)} = \varepsilon - (\hbar^2 / 2m_0) \sum_{i,j=2,3} (\alpha_{i,j}^{(n)} - \alpha_{i,1}^{(n)} \alpha_{1,j}^{(n)} / \alpha_{11}^{(n)}) k_i k_j$.

Складність розрахунків тунельних коефіцієнтів переносу для цього випадку пояснюється тим, що ймовірність тунелювання $D(\mathbf{k})$ залежить не тільки від енергії ε_x в напрямку тунелювання, але й від усіх компонентів хвильового вектора \mathbf{k} , а вирази для коефіцієнтів переносу (12)-(13) включають потрібне інтегрування. Щоб оцінити вплив анізотропії, ми розрахували тунельні коефіцієнти переносу для трьох можливих орієнтацій, коли x вісь тунелювання спрямовано уздовж одного із трьох кристалографічних напрямків, згаданих вище. Ефективна маса в бар'єрі передбачалася рівною m_0 для порівняння з попередніми оцінками. Тунельні коефіцієнти переносу для цих випадків наведено в таблиці 1.

З таблиці 1 видно, що термоЕРС у всіх трьох випадках несуттєво відрізняється від наближення ВКБ. Коли ми враховували вплив анізотропії ефективної маси в напівпровіднику і її відмінність від ефективної маси бар'єра, тунельний струм від окремо взятого еліпсоїда став меншим, ніж в ізотропному випадку. Але для розглянутого матеріалу, коли вісь x паралельна напрямкам 1 або 2, є

два набори 2 і 4 еквівалентних еліпсоїдів, тоді, якщо x паралельна тригональній осі, усі 6 еліпсоїдів еквівалентні. У результаті загальні електро- і теплопровідності виявилися в 1.5-1.7 раза вищими, ніж у випадку ізотропного наближення ВКБ. Тунельні коефіцієнти переносу майже ізотропні й для напрямків 1 і 2 практично рівні.

Таблиця 1.

Тунельні коефіцієнти переносу для параметрів бар'єра $d=5$ нм і $\epsilon_b=0.1$ eV

	$S_{t,ii}$ мкВ/К	$\epsilon_{t,ii}$ С/см	$\kappa_{t,ii}$ Вт/мК
Ізотропне наближення ВКБ	504	4.47	0.002
$i=1$	518	6.94	0.0029
$i=2$	516	6.76	0.0028
$i=3$	504	7.43	0.003

Вплив анізотропії коефіцієнтів переносу Bi_2Te_3 показано на рис.5. Криві 2', 2'' нанесено на графік для зазначених напрямків 1 і 3 з урахуванням анізотропії напівпровідника й тунельних коефіцієнтів переносу. Ці криві можна порівняти із кривою 2, отриманою в ізотропному наближенні ВКБ. З рисунка видно, що анізотропія напівпровідникового матеріалу не привела до якісної зміни результатів розрахунків. Головний вплив на результати розрахунків виявляє зміна ймовірності тунелювання, а анізотропія коефіцієнтів переносу менш важлива.

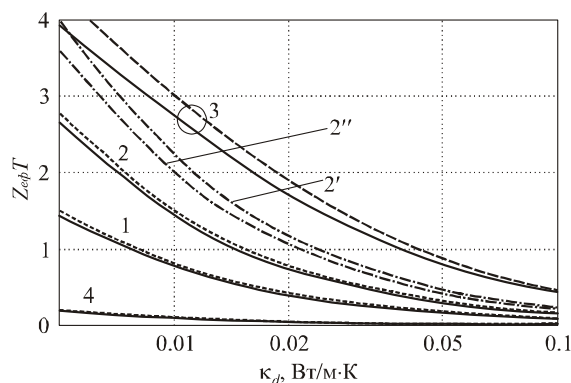


Рис. 5. Залежність термоелектричної добротності від теплопровідності діелектрика для різних параметрів матеріалу.

Суцільні й пунктирні криві побудовані для напівпровідникових і металевих наночастинок відповідно у припущенні однакової ефективної маси наночастинок і бар'єра.

Штрих-пунктирні криві побудовані з урахуванням впливу анізотропії напівпровідникового матеріалу (докладніше див. текст).

Параметри бар'єра d й ϵ_b такі:

На рис.6 показано залежність ефективної термоелектричної добротності від геометричних параметрів. Для одержання більш високих значень $Z_{ef}T$ кращі зерна менших розмірів з метою збільшення бар'єрного внеску в коефіцієнт Зеєбека (порівняйте 1 і 2 на рис. 6). На рис.6 крива 4 побудована для шаруватої геометрії, й видно, що в цьому випадку більш високі значення $Z_{ef}T$ можуть бути отримані для однакових k_d . Це пояснюється тим, що в шаруватій геометрії площа тунельного контакту збільшується, що призводить до росту ефективної електропровідності.

Зниження термоелектричної добротності при більш високих θ й інших незмінних параметрах викликано тією ж причиною (крива 3 на рис.6).

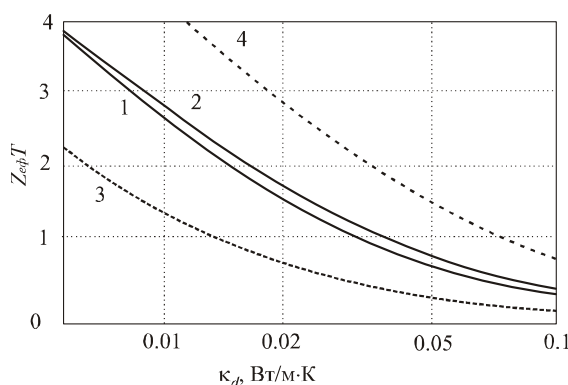


Рис. 6. Залежність термоелектричної добротності від теплопровідності діелектрика для напівпровідникових зерен і різних геометричних параметрів.

Параметри бар'єра $\epsilon_b = 0.05$ eV, $d=5$ нм. 1 і 2 - $\Theta=15^\circ$, $2\alpha=30$ нм і 10 нм;

3 - $\Theta=30^\circ$, $2\alpha=10$ нм; 4 - шарувата геометрія $2\alpha=10$ нм.

Висновки

У розглянутій роботі ефективні коефіцієнти переносу й термоелектрична добротність розраховані для наноструктурного композитного матеріалу, що складається з провідних зерен, розділених діелектричною матрицею. Тунельний струм і тепловий потік через діелектричний бар'єр був розрахований для лінійної й нелінійної робочих областей. Було показано, що густина струму може перевищувати 1 А/см² навіть у лінійній робочій області, якщо висота бар'єра ϵ_b менше 0.2 eV, а ширина бар'єра d менша як 5 нм. Оцінки показали, що за такої невеликої ширини бар'єра збільшення висоти бар'єра за рахунок об'ємного заряду вільного електрона усередині бар'єра є до знехтування малим.

Розрахований діапазон ґраткової теплопровідності діелектрика, який може привести до $Z_{ef}T > 1$. Цей діапазон залежить від параметрів тунельних бар'єрів і розмірів зерна, наприклад, для бар'єрів товщиною 5 нм і висотою 0.05 - 0.1 eV значення κ_d повинні становити менш 0.02 - 0.05 Вт/м·К. Порівняння цього результату із шаруватою геометрією показало, що за однакових параметрів бар'єра верхня межа для κ_d розширюється до 0.1 Вт/м·К. Таким чином, для одержання $Z_{ef}T > 1$ необхідно задовольняти три типи вимог. Перша вимога – товщина бар'єра менша 5 нм – можна легко задовольнити при сучасному рівні технології матеріалів. Друга вимога – низька теплопровідність бар'єра (менша 0.05 - 0.1 Вт/м·К). Третя вимога – висота бар'єра менша 0.1 eV.

Друга й третя умови на перший погляд можуть здатися несумісними. Одна з можливостей розв'язку цього протиріччя – використовувати пористі матеріали з низькою теплопровідністю. Наприклад, у плівках з аерогелю (пористий SiO_2) теплопровідність може бути набагато нижчою від 0.1 Вт/м·К [31]. Але у випадку пористого матеріалу висота тунельного бар'єра визначається роботою виходу, яка ледь менша 0.8 eV [19-21]. У цьому випадку, якщо пори заповнені газом, тоді навіть мінімальна теплопровідність газової фази повністю анулює ефект збільшення термоелектричної ефективності за рахунок тунелювання через бар'єрну структуру. Протиріччя між другою і третьою вимогами для цього випадку можна вирішити тільки за допомогою вакуумних бар'єрів. Вакуум – це унікальний діелектричний матеріал, який може задовольняти всі вимоги. Тому одна з можливостей

полягає в тому, що відповідним термоелектричним матеріалом з добрим ККД може бути пориста наноструктура на основі телуриду вісмуту з вакуумними порами.

Друга можливість, що виникла недавно, полягає у використанні щільних матеріалів з ультранизькою теплопровідністю [32]. Як правило, нижня межа теплопровідності пов'язана з неупорядкованими матеріалами [33], де середня довжина вільного пробігу для фононів приблизно дорівнює міжатомній відстані. Але в багатошаровому матеріалі WSe_2 спостерігалася теплопровідність матеріалу всього 0.05 Вт/м К [32]. Цікаво, що в цьому матеріалі низька теплопровідність пов'язана з розсіюванням фононів на точно впорядкованих шарах Se-W-Se, зв'язаних слабкими ван-дер-ваальсовими силами. Зважаючи на те, що телурид вісмуту також складається із шарів, зв'язаних ва-дер-ваальсовими силами, можна уявити собі одержання як мінімум шаруватої структури із шарів WSe_2 з тонкими бар'єрами й низькою теплопровідністю й шарів телуриду вісмуту як досконалого термоелектричного матеріалу. Для об'ємного матеріалу електронна спорідненість і ширина забороненої зони WSe_2 становлять близько 4 еВ і 1.2 еВ, відповідно [34]. Для Bi_2Te_3 електронна спорідненість аналогічна в районі 4.125-4.525 еВ [35]. Це дає можливість зробити висновок, що з досягненням правильних рівнів легування можна одержати контактну різницю потенціалів і відповідну висоту бар'єра близько 0.1-0.05 еВ. Для підтвердження такої можливості потрібне подальше дослідження зонної діаграми й транспортних властивостей даного типу структури.

Подяка. Цю роботу виконано за підтримки ZT Plus-Amerigon.

Додаток

Вирази для коефіцієнтів тунельного переносу, отримані в [15], можна переписати у такому вигляді:

$$\sigma_t = \frac{e^2 m k_0 T}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty D(\varepsilon_x^*) f_0(\xi) d\varepsilon_x^* , \quad (17)$$

$$|\beta_t| = \frac{e m k_0^2 T}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty D(\varepsilon_x^*) (\xi f_0(\xi) + \ln(1 + e^{-\xi})) d\varepsilon_x^* , \quad (18)$$

$$\kappa_{t, \Delta V=0} = \frac{m k_0^3 T_1^2}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty D(\varepsilon_x^*) (\xi^2 f_0(\xi) + 2 \xi F_0(-\xi) + 2 F_1(-\xi)) d\varepsilon_x^* . \quad (19)$$

У цих виразах ξ визначається як $\xi = \varepsilon_x^* - \mu^*$. Інтеграли Фермі визначаються як

$$F_n(y) = \int_0^\infty f_0(x-y) x^n dx .$$

Можна показати, що $F_n(y) = -\Gamma(n+1) Li_{n+1}(-e^y)$, де $\Gamma(n+1)$ й $Li_n(x)$ – це

гамма-функція й полілогарифм. З використанням цього співвідношення вираз для $\kappa_{t, \Delta V=0}$ було переписано в більш компактній формі порівнянно з [15].

Література

1. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects / A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren [et al] // Energy Environ. Sci. – 2009. – Vol. 2. – P. 466–479.
2. Дмитриев А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // УФН. – 2010. – Т. 180, № 8. – С. 821 – 838.

3. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys / V. Poudel, Q. Hao, Y. Ma [et al] // Science. – 2008. – Vol. 320. – P. 634–638.
4. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach / Y. Lan, A.J. Minnich, G. Chen [et al] // Advanced Functional Materials. – 2010. – Vol. 20, no 3. – P. 357–376.
5. Труды 6 Европейской конференции по термоэлектричеству Л.П. Булат, В.Б. Освенский, Г.И. Пивоваров, А.А. Снарский, Е.В. Татьянанин, А.А.О. Тай. – Париж, Франция, 2008. – С. I2-1 – I2-6.
6. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала на основе твердого раствора $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ / Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев [и др.] // ФТТ – 2010. – Т. 52, Вып. 9. – С. 1836 – 1841.
7. L.P. Bulat, V.T. Bublik, I.A. Drabkin, V.V. Karataev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, G.I. Pivovarov, D.A. Pshenai-Severin and N.Yu. Tabachkova, Journal of Electronic Materials 39 (9), 1650-1653 (2010).
8. Механизмы увеличения термоэлектрической эффективности в объемных наноструктурных поликристаллах / Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин, И.А. Драбкин [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 1. – С. 14 – 19.
9. K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, Science 303, 818 (2004).
10. J.P. Heremans, C.M. Thrush, and D.T. Morelli, J. Appl. Phys. 98, 063703 (2005).
11. G.D. Mahan, J. Appl. Phys. 76, 4362 (1994).
12. G.D. Mahan, L.M. Woods, Phys. Rev. Lett. 80, 4016(1998).
13. Y. Hishinuma, T.H. Geballe, B.Y. Mozyhes, T.W. Kenny. Appl. Phys. Lett. 78, 2572 (2001).
14. U. Ghoshal, Proceedings of the XXI International Conference on Thermoelectrics (N.Y., USA, 2002), p. 540.
15. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин // ФТТ. – 2010. – Т. 52, Вып. 3. – С. 452 – 458.
16. Ландау Л.Д. Нерелятивистская теория квантовой механики (Курс теоретической физики, том 3, издание 3-е) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – Elsevier, 2003. – 692 с.
17. E. Burstein, S. Lundqvist (ed.) Tunneling Phenomena in Solids (N.Y., Plenum Press, 1969), 422 p.
18. M. Bartkowiak, G.D. Mahan, Proc. Symp. Mat. Res. Soc. 545, 265 (1999).
19. A.H. Sommer. Photoemissive Materials (Krieger, New York, 1980, 256 p.)
20. S.A. Lindgren, L. Wallden, Phys. Rev. B 22, 5967 (1980).
21. G.G. Magera, P.R. Davis, J. Vac. Sci. Technol. A 11, 2336 (1993).
22. J.B. Scott, J. Appl. Phys. 52, 4406 (1981)
23. J.P. Straley, J.Phys. D, 14, 2101 (1981).
24. Снарский А.А. Термоэлектрические свойства макроскопически неоднородных композитов / А.А. Снарский, И.В. Безсуднов // Термоэлектричество – 2005. – № 3. – С. 7 – 22.
25. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов [и др.] // ФТП – 2012. – Т. 46, № 5. – С. 677 – 683.
26. M. Jaegle. "Multiphysics Simulation of Thermoelectric Systems - Modeling of Peltier-Cooling and Thermoelectric Generation" in Proceedings of the COMSOL Conference 2008 Hannover, <http://www.comsol.com/papers/5256>
27. Гольцман Б.М. Термоэлектрические полупроводниковые материалы на основе Bi_2Te_3 /

- Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – Москва: Наука, 1972; Армейский Центр зарубежной науки и технологии, Шарлоттесвилль, Вирджиния, США, 1973.
28. J.R. Drabble and R. Wolfe, Proc. Phys. Soc., London, Sect. B 69, 1101 (1956).
29. M. Stordeur, M. Stoelzer, H. Sobotta, and V. Riede, Phys. Status Solidi B 150, 165 (1988).
30. K.-Y. Kim, B. Lee, Phys. Rev. B 58, 6728 (1998)
31. A. Jain, S. Rogojevic, Sh. Ponoth, W.N. Gill, J.L. Plawsky, E. Simonyi, Sh.-T. Chen, P.S. Ho. J. Appl. Phys. 91, 3275 (2002).
32. C. Chiritescu, D.G. Cahill, N. Nguyen, D. Johnson, A. Bodapati, P. Keblinski, P. Zschack. Science 315, 351 (2007).
33. D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl, Phys. Rev. B 46, 6131 (1992).
34. O. Lang, Y. Tamm, R. Schlaf, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, J. Appl. Phys. 75, 7814 (1994).
35. J. Nagao, E. Hatta, K. Mukasa, Proceedings of the XV International Conference on Thermoelectrics (Pasadena, CA, USA, 1996), p. 404

Надійшла до редакції 15.01.2013