

УДК 538.9

Горський П.В., **Михальченко В.П.**



Горський П.В.

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



Михальченко В.П.

**ПРО ВПЛИВ СПОСОБУ УСЕРЕДНЕННЯ
КІНЕТИЧНИХ КОЕФІЦІЄНТІВ ЗА
РОЗМІРАМИ ЧАСТОК НА
ПРОГНОЗОВАНУ ДОБРОТНІСТЬ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ**

У роботі розглядаються чотири методи усереднення електропровідності і ґраткової теплопровідності наноструктурованого термоелектричного матеріалу за розмірами часток: метод ефективного середовища з урахуванням об'ємного вмісту часток різних розмірів, метод ефективного середовища з урахуванням відносної кількості часток різних розмірів, простого усереднення кінетичних коефіцієнтів з урахуванням об'ємного вмісту часток різних розмірів і просте усереднення кінетичних коефіцієнтів з урахуванням відносної кількості часток різних розмірів. Ці методи використовуються для розрахунків безрозмірної термоелектричної ефективності матеріалу щодо монокристала залежно від найбільш імовірного радіуса його частки, виходячи з модельного розподілу Релея. Крім того, для порівняння розраховується безрозмірна термоелектрична ефективність матеріалу в припущенні однаковості розмірів його часток. Розрахунки проведено на прикладі Bi_2Te_3 . Показано, що хоча результати, отримані цими методами, і різняться між собою, у всіх випадках наявний оптимальний радіус частки термоелектричного матеріалу, при якому його безрозмірна термоелектрична ефективність максимальна. Цей радіус лежить в інтервалі 0.02 – 0.04 мкм, а відповідна йому безрозмірна термоелектрична ефективність за 300 К становить порядку $2.08 \div 2.12$ відносно монокристала за умови, що площини спайності окремих часток орієнтовані паралельно градієнту температури та електричному струмові і втрат термоЕРС з переходом від монокристала до наноструктурованого термоелектричного матеріалу не відбувається.

Ключові слова: наноструктурований матеріал, термоелектрична ефективність, фонони, електрони, розсіювання, час релаксації, нормальні процеси, процеси перекидання, розподіл Релея, метод ефективного середовища, усереднення за розмірами.

This paper deals with the four methods for averaging the electric conductivity and lattice thermal conductivity of nanostructured thermoelectric material over the size of particles, namely effective medium method with regard to the volume share of various-size particles, effective medium method with regard to the fraction of various-size particles, simple averaging of kinetic coefficients with regard to the volume share of various-size particles and simple averaging of kinetic coefficients with regard to the fraction of various-size particles. These methods are used for the calculation of dimensionless thermoelectric figure of merit of material with respect to a single crystal depending on the most probable radius of its particle based on the model Rayleigh distribution. Moreover, for comparison, dimensionless thermoelectric figure of merit of material is calculated on the assumption of equal size of its particles. Calculations have been made for the case of Bi_2Te_3 . It is shown that despite the difference in the results obtained by these methods, in all the cases there is an optimal radius of thermoelectric material particle, whereby its dimensionless thermoelectric figure of merit

is maximum. This radius lies in the range of 0.02-0.04 μm , and its respective dimensionless thermoelectric figure of merit at 300 K is of the order of $2.08 \div 2.12$ with respect to a single crystal on condition that cleavage planes of individual particles are oriented parallel to temperature gradient and electric current, and there are no thermopower losses when passing from a single crystal to nanostructured thermoelectric material.

Key words: nanostructured material, thermoelectric figure of merit, phonons, electrons, scattering, relaxation time, normal processes, umklapp processes, Rayleigh distribution, effective medium method, averaging over size.

Вступ

Методи визначення ефективних кінетичних коефіцієнтів термоелектричного матеріалу, одержуваного методами гарячого пресування, екструзії або іскрового плазмового спікання через кінетичні коефіцієнти складових його часток, або, іншими словами, формотворних елементів його структури, розглянуті в цілій низці теоретичних робіт [1-4]. Ці методи можна розділити на два більші класи: методи, засновані на розв'язку феноменологічних рівнянь електро- і теплопровідності для формотворних елементів і методи, що базуються на побудові з формотворних елементів так званого «ефективного термоелектричного середовища». Перші, в точному значенні слова, застосовні тільки тоді, коли характерні розміри формотворних елементів структури матеріалу значно перевищують характерні довжини вільного пробігу носіїв заряду і фононів, і, отже, застосування їх до наноструктурованих термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 викликає в авторів цієї статті певні заперечення. Ці заперечення зводяться до наступного. По-перше, довжина вільного пробігу, наприклад, електронів, у Bi_2Te_3 за 300 К становить порядку 36 нм [5], отже, феноменологічні рівняння для розподілу електричного потенціалу навряд чи застосовні до часток порівнянних або, тим більше, менших розмірів. По-друге, ґраткова теплопровідність Bi_2Te_3 за 300 К та вище зумовлена в основному процесами перекидання фононів [6]. За наявності цих процесів час релаксації фононів з їхнім розсіюванням один на одному є функцією частоти ω , і, отже, введення довжини вільного пробігу фононів у звичному змісті цього поняття навряд чи можливо, хоча якийсь формальний параметр, що має розмірність довжини і залежний від механізмів розсіювання, а саме $l_p(\omega) = v\tau(\omega)$, де v – середня швидкість звуку в матеріалі, $\tau(\omega)$ – час релаксації фононів, ввести можна. До недоліків цього методу слід віднести також те, що аналітичний розв'язок феноменологічних рівнянь для часток довільної форми, тим більше з урахуванням термоелектричних явищ, важкий або неможливий і доводиться вдаватися до трохи штучного моделювання цієї форми. З іншого боку, метод ефективного середовища також вимагає певної модифікації з урахуванням термоелектричних явищ. Ряд аспектів цієї проблеми розглянуто в роботі [4].

Метою пропонованої статті – розгляд і порівняння між собою низки способів визначення ефективних кінетичних коефіцієнтів наноструктурованого термоелектричного матеріалу з урахуванням розподілу його часток за розмірами. Розглянуті способи не вимагають розв'язку феноменологічних рівнянь теплопровідності і електропровідності для окремої наночастинки.

Залежність кінетичних коефіцієнтів наночастки від її розмірів

Спочатку звернемося до визначення залежності електропровідності окремої наночастки від її розмірів. Для спрощення розрахунків наночастку будемо вважати сферичною. Крім того, врахуємо, що електропровідність Bi_2Te_3 за температур 300 К та вище визначається

розсіюванням носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фононів. А для цього випадку наближення постійної довжини вільного пробігу справедливе. Тому відношення електропровідності $\sigma_n(r)$ наночастки радіуса r до електропровідності σ_0 монокристала складе

$$\sigma_n(r)/\sigma_0 = 1.5 \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} dy dz}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \quad (1)$$

У цій формулі l_e – довжина вільного пробігу електрона. Подвійний інтеграл, коренева залежність у ній виникає внаслідок усереднення виразу для електропровідності по довжинах вільного пробігу всередині сфери. Можна показати, що в рамках цього наближення термоЕРС не змінюється, оскільки як термодифузійний потік, так і електричний струм пропорційні часу релаксації. Тому зміна термоелектричної добротності в цьому випадку цілком визначається зміною відношення електропровідності до теплопровідності.

Тепер звернемося до визначення ґраткової теплопровідності наночастки з урахуванням як процесів перекидання фононів, так і нормальних процесів. Відношення теплопровідності κ_n наночастки радіуса r до теплопровідності κ_0 монокристала за умови орієнтації її площин спайності паралельно температурному градієнту у відповідності до результатів роботи [7,8,9] становить

$$\begin{aligned} \kappa_n / \kappa_0 = 1.5 \int_0^1 \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \frac{z^2 x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} & \left(\frac{(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{\parallel}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} + \right. \\ & \left. + \frac{2(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{\parallel}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} \right) dy dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{\parallel}(x)} + \frac{2}{Q_{\parallel}(x)} \right) dx \right\}^{-1}. \quad (2) \end{aligned}$$

При цьому $L^* = \rho \hbar^4 v_{\parallel}^6 / \gamma^2 (k_B T_D)^5$, де ρ – густина матеріалу, v_{\parallel} – швидкість звуку в ньому в напрямку площин спайності, γ – параметр Грюнайзена, k_B – постійна Больцмана, T_D – температура Дебая, $\theta = T/T_D$, інші позначення загальноприйняті. Частотні поліноми $Q_{\parallel}(x)$ й $Q_{\perp}(x)$ мають вигляд

$$Q_{\parallel}(x) = x^4 + \mu_{\parallel} x, \quad (3)$$

$$Q_{\perp}(x) = (\mu_{\perp} + 3.125\theta^3) x, \quad (4)$$

причому для Bi_2Te_3 $\mu_{\parallel} = 0.022$ [7,8,9].

Визначення ефективних кінетичних коефіцієнтів матеріалу в цілому

При визначенні ефективних кінетичних коефіцієнтів (ЕКК) наноструктурованого термоелектричного матеріалу в цілому для спрощення розрахунків знехтуємо впливом на ці коефіцієнти пор у матеріалі, тобто не будемо розглядати ефекти тунелювання або емісії носіїв заряду, а також конвективні і випромінювальні механізми передачі енергії і ефекти, пов'язані зі

зв'язком пор між собою. Тоді з врахуванням функції розподілу часток матеріалу з розмірами (ФРР) $w(r)$ ці коефіцієнти можна визначити чотирма різними способами.

Перший спосіб полягає у використанні співвідношення Оделевського [1] з урахуванням об'ємного вмісту часток різних розмірів. Тоді ефективні електропровідність σ_{ef} і теплопровідність κ_{ef} матеріалу в цілому визначаються як розв'язки наступних рівнянь:

$$\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{ef} - \sigma_n(r)}{2\sigma_{ef} + \sigma_n(r)} r^3 w(r) dr = 0, \quad (5)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\kappa_{ef} - \kappa_n(r)}{2\kappa_{ef} + \kappa_n(r)} r^3 w(r) dr = 0. \quad (6)$$

Другий спосіб полягає у використанні співвідношення Оделевського з урахуванням відносної кількості часток різних розмірів. У цьому випадку рівняння (5) і (6) набувають вигляду

$$\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{ef} - \sigma_n(r)}{2\sigma_{ef} + \sigma_n(r)} w(r) dr = 0, \quad (7)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\kappa_{ef} - \kappa_n(r)}{2\kappa_{ef} + \kappa_n(r)} w(r) dr = 0. \quad (8)$$

Третій спосіб полягає у усередненні електропровідності і ґраткової теплопровідності за об'ємним вмістом часток різних розмірів. У цьому випадку ЕКК наноструктурованого матеріалу визначаються безпосередньо:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{ef} \\ \kappa_{ef} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} \begin{pmatrix} \sigma_n(r) \\ \kappa_n(r) \end{pmatrix} r^3 w(r) dr. \quad (9)$$

Четвертий спосіб полягає в усередненні електропровідності і ґраткової теплопровідності за відносною кількістю часток різних розмірів. У цьому випадку співвідношення (9) набуває вигляду

$$\begin{pmatrix} \sigma_{ef} \\ \kappa_{ef} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} \begin{pmatrix} \sigma_n(r) \\ \kappa_n(r) \end{pmatrix} w(r) dr. \quad (10)$$

У рівняннях (5) – (8) нормувальні множники опущені тому, що вони не впливають на результати обчислення ЕКК, а у формулах (9) і (10) – тому, що вони не впливають на значення безрозмірної термоелектричної ефективності наноструктурованого матеріалу щодо монокристала, розрахунки якої в рамках викладених способів є метою пропонованої статті.

Для конкретних розрахунків ми візьмемо ФРР $w(r)$ у такому вигляді:

$$w(r) = \frac{r}{r_0^2} \exp(-r^2/2r_0^2). \quad (11)$$

Ця ФРР називається розподілом Релея і взята нами тому, що це найпростіший однопараметричний розподіл. Параметр r_0 – це найбільш імовірний радіус частки. Ця функція, як і

має бути, задовільняє умові нормування $\int_0^{\infty} w(r) dr = 1$.

З урахуванням (11) співвідношення (5) – (10) набувають такого вигляду:

$$\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{ef} - \sigma_n(r_0 \sqrt{2t})}{2\sigma_{ef} + \sigma_n(r_0 \sqrt{2t})} \sqrt{t^3} \exp(-t) dt = 0, \quad (12)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\kappa_{ef} - \kappa_n(r_0 \sqrt{2t})}{2\kappa_{ef} + \kappa_n(r_0 \sqrt{2t})} \sqrt{t^3} \exp(-t) dt = 0, \quad (13)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{ef} - \sigma_n(r_0 \sqrt{2t})}{2\sigma_{ef} + \sigma_n(r_0 \sqrt{2t})} \exp(-t) dt = 0, \quad (14)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\kappa_{ef} - \kappa_n(r_0 \sqrt{2t})}{2\kappa_{ef} + \kappa_n(r_0 \sqrt{2t})} \exp(-t) dt = 0, \quad (15)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{ef} \\ \kappa_{ef} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} \begin{pmatrix} \sigma_n(r_0 \sqrt{2t}) \\ \kappa_n(r_0 \sqrt{2t}) \end{pmatrix} \sqrt{t^3} \exp(-t) dt, \quad (16)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{ef} \\ \kappa_{ef} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} \begin{pmatrix} \sigma_n(r_0 \sqrt{2t}) \\ \kappa_n(r_0 \sqrt{2t}) \end{pmatrix} \exp(-t) dt. \quad (17)$$

Результати розрахунків безрозмірної термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого матеріалу на основі Bi_2Te_3 щодо монокристала при різних способах визначення ЕКК показані на рис. 1.

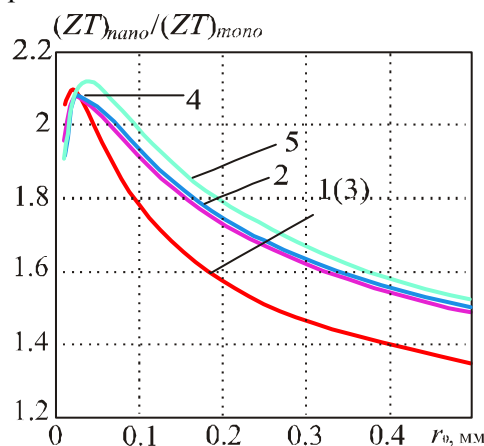


Рис. 1. Залежність безрозмірної термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу на основі Bi_2Te_3 від найбільш імовірного радіуса частки за різних способів визначення ЕКК. Номери кривих 1 – 4 відповідають умовним порядковим номерам описаних у тексті способів усереднення.

Крива 5 відповідає випадку нульової дисперсії розмірів часток, коли в усередненні немає необхідності.

З рисунка видно, що криві 1 і 3 з високим ступенем точності збігаються. А це означає, що при визначенні ЕКК термоелектричного матеріалу через кінетичні коефіцієнти формотворних елементів замість співвідношень Оделевського за умови $\alpha = const$ можна використовувати звичайне усереднення по об'ємному вмісту часток з врахуванням ФРР. При цьому максимальна безрозмірна термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу за умови орієнтації площин спайності часток паралельно

електричному струму і тепловому потоку в $2.06 \div 2.1$ рази більша за безрозмірну термоелектричну ефективність монокристала і досягається за найбільш імовірного радіуса частки 0.02 мкм. Криві 2 і 4 також близькі між собою, а це значить, що при визначенні ЕКК термоелектричного матеріалу за відносною кількістю часток з урахуванням ФРР замість співвідношень Оделевського із прийнятним ступенем точності також можна використовувати звичайне усереднення КК за відносною кількістю часток різних розмірів. За такого способу усереднення максимальна безрозмірна термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу виходить у $2.076 \div 2.082$ раза більшою безрозмірної термоелектричної ефективності монокристала і досягається за найбільш імовірного радіуса наночастки $0.02 \div 0.03$ мкм. Крива 5 побудована в припущенні, що розміри всіх наночасток однакові. У цьому випадку максимальна безрозмірна термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу в 2.12 раза більша за термоелектричну ефективність монокристала і досягається за радіуса наночастки рівного 0.03 мкм. Звідси випливає, що спосіб усереднення при визначенні ЕКК об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу відносно слабо впливає на прогнозоване значення його безрозмірної термоелектричної ефективності, але більш сильно впливає на оцінку оптимального значення найбільш імовірного радіуса частки. Якщо найбільш вірними вважати еквівалентні за одержуваними результатами способи усереднення по об'ємному вмісту часток з урахуванням ФРР, то оптимальне значення найбільш імовірного радіуса частки об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу становить 0.02 мкм.

Висновки і рекомендації

1. У статті розглянуто чотири способи врахування розподілу часток об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу за розмірами при визначенні його безрозмірної термоелектричної ефективності щодо монокристала.
2. Найбільш коректними є еквівалентні між собою за кінцевим результатом способи визначення ЕКК об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу в цілому через кінетичні коефіцієнти формотворних елементів шляхом використання співвідношень Оделевського з урахуванням об'ємного вмісту часток різних розмірів і шляхом простого усереднення електропровідності та ґраткової теплопровідності по об'ємному вмісту часток різних розмірів. У цьому випадку максимальна термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу приблизно в 2.1 раза більша за термоелектричну ефективність монокристала і досягається за найбільш імовірного радіуса часток, рівного 0.02 мкм.
3. Визначення ЕКК об'ємного наноструктурованого термоелектричного матеріалу з використанням співвідношень Оделевського з урахуванням відносної кількості часток різних розмірів і шляхом простого усереднення електропровідності та ґраткової теплопровідності по відносній кількості часток різних розмірів призводить до значення безрозмірної термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого матеріалу приблизно в $2.076 \div 2.082$ раза більшого за значення термоелектричної ефективності монокристала, причому це значення досягається за найбільш імовірного радіуса частки, рівному 0.03 мкм.
4. Визначення ЕКК об'ємного наноструктурованого матеріалу з нехтуванням розподілом часток по розмірах призводить до значення безрозмірної термоелектричної ефективності

об'ємного наноструктурованого матеріалу в 2.12 раза більшого за значення термоелектричної ефективності монокристала, яке досягається за радіуса частки, рівному 0.04 мкм.

5. Таким чином, спосіб усереднення за розмірами часток при визначенні ЕКК об'ємного наноструктурованого матеріалу з нехтуванням впливом пор і тунельними ефектами слабо впливає на прогнозоване максимальне значення безрозмірної термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого матеріалу, але суттєво впливає на оптимальне значення найбільш імовірного радіуса його частки, до якого слід прагнути. Тому оптимальним треба вважати найбільш імовірний радіус, рівний 0.02 мкм за умови, що розподіл часток матеріалу по розмірах є розподілом Релея.

Література

1. Влияние пористости и качества межзеренных границ на электро- и теплопроводность полупроводниковых термоэлектрических материалов / Н.С. Лидоренко, О.М. Нарва, Л.Д. Дудкин [и др.] // Неорганические материалы. – 1970. – 6. – С.2112-2117.
2. Булат Л.П. Влияние тунелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная–Северин // ФТТ. – 2010. – 52. – С.452-458.
3. Исследование возможностей увеличения термоэлектрической эффективности в наноструктурированных материалах на основе Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 / Л.П. Булат, В.В. Освенский, Ю.Н. Пархоменко [и др.] // ФТТ. – 2012. – 54. – С. 20-26.
4. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов [и др.] // ФТП. – 2012.46. – С. 677-683.
5. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // – М.: Наука, 1972, 320с.
6. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1-98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
7. Горский П.В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 1. – С.19-27.
8. Горский П.В. Об электропроводности контактующих частиц термоэлектрического материала / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – №2. – С.13-19
9. Горский П.В. Влияние анизотропии термоэлектрического материала на электропроводность и решеточную теплопроводность его контактирующих частиц / П.В., Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – №3. – С.5-10.

Надійшла до редакції 28.03.2013