УДК 538.9

Горский П.В., Михальченко В.П.

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины, ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина

Горский П.В.

Михальченко В.П.

ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И РЕШЕТОЧНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЕГО КОНТАКТИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ

В рамках шестиэллипсоидной модели Драббла-Вольфа в приближении анизотропного времени релаксации, зависящего только от полной энергии носителей тока, выполнен расчет электропроводности для физической модели – двух соприкасающихся по круговому контакту полусфер с учетом рассеяния электронов на границе контакта применительно к Bi_2Te_3. Показано, что величина эффективной электропроводности этого материала в области температур 300 К и выше может быть сохранена, если радиус контакта превышает 10.4 длины свободного пробега электрона (дырки), т.е. составляет не менее 0.4 мкм. Этот результат совпадает с результатом, полученным в изотропном приближении. Причиной совпадения является зависимость компонент тензора времени релаксации от полной энергии носителей тока. Такой же результат получается для радиуса контакта, за счет рассеяния фононов, на границах которого решеточная теплопроводность Bi_2Te_3 снижается на 30 – 40 % в сравнении с монокристаллом. Поскольку такие контакты могут возникать между частицами радиусом 40 – 80 мкм, то это объясняет сохранение и даже некоторое повышение термоэлектрической добротности при переходе от монокристалла к экструдированному материалу.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, экструзия, добротность, электропроводность, модель Драббла-Вольфа, время релаксации, решеточная теплопроводность, контакт, границы, фононы, рассеяние, нормальные процессы, процессы переброса.

In the framework of a six-ellipsoid Drabble-Wolfe model in the approximation of anisotropic relaxation time depending solely on full energy of current carriers, the electric conductivity was calculated for a physical model – two half-spheres contacting in a circle with regard to electron scattering on the contact boundaries as applied to Bi_2Te_3. It is shown that the value of effective electric conductivity of this material in the temperature range of 300 K and higher can be maintained if contact radius exceeds 10.4 of mean free path of electron (hole), i.e. is at least 0.4 μm. This result coincides with that obtained in the isotropic approximation. The reason for this coincidence is a dependence of relaxation time tensor components on full energy of current carriers. The same result is obtained for the radius of contact on which boundaries due to phonon scattering the lattice thermal conductivity of Bi_2Te_3 is reduced by 30 – 40 % as compared to a single crystal. As long as such contacts can arise between particles of radius 40 – 80 μm, it accounts for retention and even some increase of thermoelectric figure of merit when passing from a single crystal to extruded material.

Key words: thermoelectric material, extrusion, figure of merit, electric conductivity, Drabble-Wolfe model, relaxation time, lattice thermal conductivity, contact, boundaries, phonons, scattering, normal processes, Umklapp processes.

Введение

Теллурид висмута Bi_2Te_3 – термоэлектрический материал, наиболее часто используемый для изготовления рабочих элементов разнообразных термоэлектрических приборов и устройств [1]. Его характерной особенностью является хорошо выраженная анизотропия электропроводности и теплопроводности. Учитывая, что этот кристалл обладает симметрией группы $R3m$ и плоскостями спайности, по которым легко раскалывается, тензоры его теплопроводности и электропроводности имеют по две независимые компоненты каждый. В частности, в отсутствие магнитного поля, тензор электропроводности имеет компоненту σ_{11} в плоскостях спайности и компоненту σ_{33} в направлении, перпендикулярном к ним. Отношение σ_{11}/σ_{33} составляет 2.7 для материала *p*-типа и $4 \div 6$ для материала *n*-типа. Bi_2Te_3 по величине электропроводности занимает промежуточное положение между высокоомными полупроводниками, традиционно используемыми в радиоэлектронике и компьютерной технике, такими, как германий и кремний, и полуметаллами, такими, как висмут. Зонный спектр этого кристалла является анизотропным и описывается шестиэллипсоидной моделью Драббла-Вольфа [1].

Вследствие анизотропии проводимости термоэлектрические модули из цельных монокристаллов Bi_2Te_3 изготовляются так, чтобы градиент температуры и электрический ток были параллельны плоскостям спайности, в которых значение проводимости больше, чем в перпендикулярном направлении. Наряду с монокристаллами для изготовления термоэлектрических модулей применяются, например, экструдированные материалы, структура которых может состоять из частиц с ориентированными либо случайно расположенными плоскостями спайности. При случайном расположении плоскостей спайности электропроводность материала в соответствии с формулой Оделевского составит $\sigma = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{33}}$, т.е. будет меньше наибольшего значения. Дополнительное снижение электропроводности может иметь место за счет рассеяния носителей тока на границах малых контактов между частицами. Эти факторы должны бы приводить к снижению добротности термоэлектрического материала. Однако на практике такого снижения не наблюдается. Следовательно, должен существовать механизм, обеспечивающий сохранение электропроводности и снижение решеточной теплопроводности при рассеянии носителей заряда и фононов на границах контактов между частицами. Без детального учета анизотропии электропроводности этот механизм рассматривался в работах [2, 3]. Целью настоящей работы является рассмотрение этого механизма с учетом реальной анизотропии зонного спектра носителей заряда и электропроводности, а также теплопроводности Bi_2Te_3.

Рассмотрение задачи анизотропного рассеяния электронов (дырок) на границах контакта в приближении степенной зависимости времени релаксации от энергии

Рассмотрим данную задачу в рамках модели контактирующих между собой по кругу радиуса r двух полусфер радиуса R ($r << R$). Эта модель может аппроксимировать формообразующий элемент структуры экструдированного термоэлектрического материала [4]. Для этого, пользуясь результатами, приведенными в [1], вначале запишем общие формулы для компонент электропроводности монокристалла σ_{11} и σ_{33}. С этой целью предварительно определим компоненты тензора времени релаксации в приближении постоянных длин свободного пробега в направлениях главных осей эллипсоидов через полную энергию носителей тока. Эти компоненты равны:

$$\tau_{1,2,3} = \frac{l_{1,2,3}\sqrt{m^*}}{\sqrt{2\varepsilon}}. \tag{1}$$

В этой формуле l_1, l_2, l_3 –длины свободного пробега носителей заряда в соответствующих направлениях, m^* – эффективная масса плотности состояний, ε – полная энергия носителей заряда. Такой подход соответствует «почти изотропному» рассеянию, анизотропия которого учитывается посредством различных длин l_1, l_2, l_3. Подстановка эффективной массы плотности состояний в формулу (1) однозначно вытекает из модельного предположения о зависимости компонент тензора времени релаксации от полной энергии носителей заряда.

С этим тензором времени релаксации согласно [1] компоненты тензора электропроводности для невырожденного газа носителей заряда равны:

$$\sigma_{11} = \frac{4e^2 n_0 \sqrt{m_1 m_2 m_3}}{m_2 \sqrt{\pi} m^* \left(k_B T\right)^{1/2}} \left(l_2 + \frac{m_2}{m_1} l_1 \cos^2 \vartheta + \frac{m_2}{m_3} l_3 \sin^2 \vartheta \right), \tag{2}$$

$$\sigma_{33} = \frac{8e^2 n_0 \sqrt{m_1 m_2 m_3}}{m_2 \sqrt{\pi} m^* \left(k_B T\right)^{1/2}} \left(\frac{m_2}{m_1} l_1 \sin^2 \vartheta + \frac{m_2}{m_3} l_3 \cos^2 \vartheta \right). \tag{3}$$

В этих формулах m_1, m_2, m_3 – эффективные массы носителей заряда вдоль главных осей эллипсоида, ϑ – наименьший угол поворота эллипсоида до совмещения его длинной оси с тригональной осью кристалла, k_B – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, n_0 – концентрация носителей заряда, прочие обозначения общеприняты или объяснены выше.

В актуальной для термоэлектрических применений области температур рассеяние происходит в основном на деформационном потенциале акустических фононов. В этой области $l_1, l_2, l_3 \propto T^{-1}$, поэтому в итоге получаем известную зависимость $\sigma \propto T^{-3/2}$, которая в реальности, однако, несколько искажена температурной зависимостью соответствующих эффективных масс.

Таким образом, формулы (2) и (3) полностью определяют тензор электропроводности монокристалла Bi_2Te_3 в отсутствие магнитного поля. Учет в этих формулах рассеяния на границах контакта не представляет принципиальных трудностей. Однако из параметров кристалла достоверно в этих формулах известны только все входящие в них эффективные массы и угол ϑ, ибо они суть параметры зонной структуры, которая надежно изучена посредством измерения эффектов де-Гааза-ван-Альфена и де-Гааза-Шубникова. Длины же свободного пробега l_1, l_2, l_3 зависят от компонент тензора деформационного потенциала акустических фононов. Зонной структурой определяется только объемная составляющая этого тензора [5], в то время как в кристалле с хорошо выраженными плоскостями спайности существенны также сдвиговая и изгибная составляющие. Поэтому имеет смысл записать формулы (2) и (3) в форме, в которой бы неизвестные параметры могли быть определены, например, из данных по подвижности электронов и дырок.

Переходя от тензора электропроводности к тензору подвижности носителей заряда запишем его компоненты в следующей форме:

$$b_{11,33} = \frac{eL_{11,33}\sqrt{2}}{\sqrt{\pi m^* k_B T}}. \tag{4}$$

В этих формулах в соответствии с (2) и (3) определяемые по известным значениям подвижностей длины свободного пробега носителей заряда равны:

$$L_{11} = \frac{4\sqrt{m_1 m_3}}{\sqrt{2m^* m_2}} \left(l_2 + \frac{m_2}{m_1} l_1 \cos^2 \vartheta + \frac{m_2}{m_3} l_3 \sin^2 \vartheta \right), \tag{5}$$

$$L_{33} = \frac{8\sqrt{m_1 m_3}}{\sqrt{2m^* m_2}}\left(\frac{m_2}{m_1} l_1 \sin^2 \vartheta + \frac{m_2}{m_3} l_3 \cos^2 \vartheta\right). \quad (6)$$

Теперь перейдем к рассмотрению рассеяния носителей заряда на границах контакта. Пользуясь правилом суммирования обратных длин свободного пробега, найдем отношения подвижностей $\tilde{b}_{11}$ и $\tilde{b}_{33}$, определенных при учете рассеяния на границах контакта, к подвижностям, определяемым формулой (4):

$$\tilde{b}_{11,33} \Big/ b_{11,33} = \frac{1}{\pi}\int_0^1\int_0^{2\pi} \frac{k_{11,33}\sqrt{z^2+1+2z\cos\varphi}}{1+k_{11,33}\sqrt{z^2+1+2z\cos\varphi}} z\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}z. \quad (7)$$

В этих формулах $k_{11} = r/L_{11}$, $k_{33} = r/L_{33}$. Двойные интегралы в них возникают из-за усреднения выражения для подвижности по длинам свободного пробега фонона внутри круга, по которому контактируют полусферы. Из формулы (7) следует, что для сохранения подвижностей в формообразующем элементе структуры на уровне 90 % от их значений в монокристалле коэффициенты k_{11} и k_{33} должны составлять не менее 10.4. При $T = 300$ К для электронов, подставляя в (6) $b_{11} = 1200$ см^2/В·с, $b_{11}/b_{33} = 5$, $m^* = 0.45\, m_0$ [1], получаем $L_{11} = 38.7$ нм, $L_{33} = 7.7$ нм, откуда $r = 400$ нм. Аналогично для дырок, подставляя $b_{11} = 510$ см^2/В·с, $b_{11}/b_{33} = 2.7$, $m^* = 0.69\, m_0$ получаем $L_{11} = 20.4$ нм, $L_{33} = 7.6$ нм, откуда $r = 212$ нм. Поэтому окончательно $r = 400$ нм. Контакты таких размеров могут возникать между частицами диаметром 40 ÷ 80 мкм.

Далее рассмотрим возможность уменьшения решеточной теплопроводности при рассеянии фононов на границах упомянутого контакта между полусферами. Сопоставление показателей анизотропии теплопроводности и электропроводности для Bi_2Te_3 показывает, что для сохранения термоэлектрической добротности экструдированного материала на уровне, характерном для монокристалла, решеточная теплопроводность за счет рассеяния фононов на границах вышеупомянутого контакта в соответствии с формулой Оделевского должна быть снижена на 30 – 40 % в сравнении с монокристаллом. Рассмотрим эту возможность с учетом следующих физических обстоятельств. Во-первых, в актуальной для термоэлектрических применений области конечная решеточная теплопроводность рассматриваемого термоэлектрического материала в подавляющей своей части обусловлена процессами переброса при рассеянии фононов друг на друге в силу с одной стороны ангармонической составляющей колебаний решетки, с другой – дискретной периодической структуры кристалла. Во-вторых, нормальные процессы, т.е. процессы с сохранением суммарного импульса фононной подсистемы, не внося непосредственного вклада в конечную теплопроводность решетки, модифицируют все прочие процессы рассеяния, включая рассеяние на границах, в силу перераспределения вероятностей рассеяния по частотам [6, 7]. Таким образом, в актуальной для термоэлектрических применений области, в соответствии с целью статьи, при расчете решеточной теплопроводности необходимо учитывать три вида процессов рассеяния: процессы переброса, нормальные процессы и процессы рассеяния на границах контакта.

Вначале рассмотрим решеточную теплопроводность Bi_2Te_3 без учета рассеяния фононов на границах контакта. Следуя [6] и нормируя время релаксации фононов на время нормальных процессов, компоненты тензора решеточной теплопроводности $\chi_{l\|,\perp}$ этого материала запишем в виде:

$$\chi_{l\|,\perp} = \frac{3\hbar\rho v_{\|,\perp}^4}{32\gamma^2 k_B T_D^2 \theta^3 \pi}\int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{\left[\exp(x/\theta)-1\right]^2}\left(\frac{1}{Q_{l\|,\perp}(x)} + \frac{2}{Q_{t\|,\perp}(x)}\right)\mathrm{d}x. \quad (8)$$

В этой формуле индексы || и $\perp$ относятся к соответствующим величинам в направлении параллельно и перпендикулярно слоям (плоскостям спайности), ρ – плотность кристалла, ν – скорость звука в нем, γ – параметр Грюнайзена, T_D – температура Дебая, $\theta = T/T_D$, $Q_{l\|,\perp}(x)$ и $Q_{t\|,\perp}(x)$ – частотные полиномы, определяемые механизмами рассеяния продольных и поперечных фононов соответственно и имеющие в данном случае вид:

$$Q_{l\|,\perp}(x) = x^4 + \mu_{\|,\perp} x, \tag{9}$$

$$Q_{t\|,\perp} = \left(\mu_{\|,\perp} + 3.125\theta^3\right) x. \tag{10}$$

По поводу зависимости теплопроводности от плотности материала отметим, что формула (8) в этом смысле точна для простой кубической решетки с одним атомом в элементарной ячейке. Реальная решетка Bi_2Te_3 не является таковой, но мы вынуждены заменить ее таковой при условии сохранения реальной плотности материала. Коэффициент μ приближенно вычислен для простой кубической решетки Лейбфридом и Шлеманом [6] , но, как показывают приведенные в [6] экспериментальные данные, даже для материалов с такой решеткой он не универсален. Поэтому мы «извлечем» коэффициенты $\mu_{\|,\perp}$ из реальных значений компонент тензора теплопроводности Bi_2Te_3 [1], выдвинув условие совпадения последних с теоретическими значениями (10) при учете (11) и (12). При $\chi_{l\perp} = 0.58$ Вт/м·К, $\chi_{l\|} = 1.45$ Вт/м·К, $\rho = 7859$ кг/м^3, $\gamma = 1.5$, $\nu_{\|} = 2952$ м/с, $\nu_{\perp} = 1867$ м/с, $T_D = 155$ К и $T = 300$ К получим $\mu_{\|} = 0.022$, $\mu_{\perp} = 2.177\cdot10^{-3}$.

Теперь перейдем к вычислению решеточной теплопроводности материала при условии рассеяния фононов на границах контакта. Пользуясь правилом суммирования обратных времен релаксации, получаем такое отношение теплопроводности материала χ_l^{ef} при рассеянии на границах контакта к теплопроводности монокристалла:

$$\begin{gathered}\chi_{l\|,\perp}^{ef}\Big/\chi_{l\|,\perp} = \pi^{-1}\int_0^1\int_0^1\int_0^{2\pi}\frac{zx^4\exp(x/\theta)}{\left[\exp(x/\theta)-1\right]^2}\left(\frac{k_{\|,\perp}^*\sqrt{z^2-2z\cos\varphi+1}}{1+k_{\|,\perp}^* Q_{l\|,\perp}(x)\sqrt{z^2-2z\cos\varphi+1}}+\right.\\ \left.+\frac{2k_{\|,\perp}^*\sqrt{z^2-2z\cos\varphi+1}}{1+k_{\|,\perp}^* Q_{t\|,\perp}(x)\sqrt{z^2-2z\cos\varphi+1}}\right)\mathrm{d}\varphi\mathrm{d}z\mathrm{d}x\left\{\int_0^1\frac{x^4\exp(x/\theta)}{\left[\exp(x/\theta)-1\right]^2}\left(\frac{1}{Q_{l\|,\perp}(x)}+\frac{2}{Q_{t\|,\perp}(x)}\right)\mathrm{d}x\right\}^{-1}.\end{gathered} \tag{11}$$

В этой формуле дополнительно введено обозначение

$$k_{\|,\perp}^* = \frac{r_{\|,\perp}\gamma^2}{\rho}\left(\frac{k_B T_D}{\hbar v_{\|,\perp}}\right)^4\left(\frac{k_B T_D}{v_{\|,\perp}^2}\right). \tag{12}$$

Из формулы 11 следует, что для снижения решеточной теплопроводности на 30 – 40 % за счет рассеяния фононов на границах контакта $k_{\|}^*$ должно составлять $69.6 \div 167.7$, а $k_{\perp}$ – $1008 \div 2691$. Поэтому радиус контакта должен составлять $0.4 \div 1.1$ мкм. По наименьшему из значений этот результат совпадает с минимальным радиусом контакта, необходимым для сохранения электропроводности формирующего элемента структуры экструдированного материала на уровне 90 % от электропроводности монокристалла. Таким образом, при переходе от монокристалла к экструдированному материалу его термоэлектрическая добротность не должна падать, а при оптимизации размеров формообразующего элемента структуры материала эта добротность может даже возрасти.

Выводы и рекомендации

1. В дрейфовом приближении при учете рассеяния носителей заряда на акустических фононах и границах контакта между частицами материала, а также реальной анизотропии зонного спектра и электропроводности материала показано, что при переходе от монокристалла к экструдированному материалу электропроводность формообразующего элемента структуры материала сохраняется на уровне не ниже 90 % от ее значения в монокристалле, если радиус контакта между полусферами составляет не менее 10.4 длины свободного пробега электрона (дырки).
2. Применительно к Bi_2Te_3 при температуре 300 K это означает, что радиус контакта должен быть не менее 0.4 мкм, а такие контакты могут возникать между частицами диаметром 40 ÷ 80 мкм.
3. Сохранение либо малое изменение термоэлектрической добротности при переходе от монокристалла к экструдированному материалу может быть объяснено тем, что при рассеянии фононов на границах контакта между полусферами формообразующего элемента его теплопроводность падает, в то время как электропроводность даже с учетом рассеяния носителей заряда на границах контакта сохраняется на прежнем уровне.
4. Совпадение этих результатов с результатами, полученными в изотропном приближении, объясняется тем, что время релаксации носителей заряда считается хотя и анизотропным, но зависящим от полной энергии их, а не от каждой компоненты их квазиимпульса в отдельности.
5. Такая же оценка для радиуса контакта, необходимого для снижения решеточной теплопроводности за счет рассеяния фононов на его границах на 30 – 40 % в сравнении с монокристаллом получается, если наряду с рассеянием на границах рассматривать совместно нормальные процессы и процессы переброса, связанные с рассеянием фононов друг на друге.

Авторы работы признательны акад. Л.И. Анатычуку за постановку задачи и весомые критические замечания.

Литература

1. 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.
2. Горский П.В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 1. – С. 19 – 27.
3. Горский П.В. Об электропроводности контактирующих частиц термоэлектрического материала / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 2. – С. 13 – 19.
4. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. / А. Миснар – М.: Мир, 1968. – 464 с.
5. Гантмахер В.Ф. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. / В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон – М.: Наука, 1984. – 350 с.
6. P.G. Klemens, Lattice Thermal Conductivity. – In: *Solid State Physics. Advances in Research and Applications.* Vol. 7, pp. 1-98 (New York: Academic Press. Inc. Publishers, 1958), 526 p.
7. Клеменс П. Влияние тепловых и фононных процессов на затухание ультразвука. / П. Клеменс // В кн.: Физическая акустика. Т. 3. Часть Б. Динамика решетки. Под редакцией У. Мэзона. – М.: Мир, 526 с. – 1968. – С. 244 – 284.

Поступила в редакцию 01.03.2013.