

УДК 538.9

Горский П.В., Михальченко В.П.



Горский П.В.

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



Михальченко В.П.

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ
УВЕЛИЧЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ
ДОБРОТНОСТИ ОБЪЕМНЫХ
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

В качестве механизма увеличения добротности объемного наноструктурированного материала (ОНСМ) в сравнении с монокристаллом рассмотрено рассеяние носителей заряда и фононов на границах сферической частицы порошка. При этом рассеяние носителей заряда рассмотрено в приближении постоянной длины свободного пробега, а рассеяние фононов – в рамках двух подходов: постоянной длины свободного пробега и с учетом зависимости времени релаксации фононов от их частоты. Показано, что при постоянных длинах свободного пробега электронов и фононов термоэлектрическая добротность наноструктурированного материала существенно меньше, чем монокристалла. Однако при учете зависимости времени релаксации фононов от частоты получается, что при надлежащем выборе крупности нанопорошка, а именно, если его частицы имеют радиус порядка 30–40 нм, добротность материала на основе Bi_2Te_3 может быть повышена в 2.1 раза в сравнении с монокристаллом при ориентационном прессовании и сохранена на уровне $0.87 \div 1.23$ от ее значения для монокристалла при обычном прессовании, когда плоскости спайности отдельных частиц ориентированы случайно.

Ключевые слова: наноструктурированный материал, термоэлектрическая эффективность, фононы, электроны, рассеяние, время релаксации, нормальные процессы, процессы переброса.

Charge carrier and phonon scattering on the boundaries of spherical powder particle has been considered as the mechanism for increasing the figure of merit of the bulk nanostructured material as compared to a single crystal. In so doing, charge carrier scattering is considered in the approximation of constant mean free path, and phonon scattering – within two approaches, namely constant mean free path and with account of frequency dependence of phonon relaxation time. It is shown that with constant mean free paths of electrons and phonons the thermoelectric figure of merit of nanostructured material is considerably lower than that of a single crystal. However, with account of frequency dependence of phonon relaxation time it turns out that with a proper selection of nanopowder size, namely if its particles have the radius of the order of 30–40 nm, the figure of merit of Bi_2Te_3 based material can be increased by a factor of 2.1 as compared to a single crystal under oriented pressing and retained at a level of $0.87 \div 1.23$ of its value for a single crystal under conventional pressing, when cleavage planes of individual particles are randomly oriented.

Key words: nanostructured material, thermoelectric figure of merit, phonons, electrons, scattering, relaxation time, 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 $R\bar{3}m$ и плоскостями спайности, по которым он 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 плоскости спайности и σ_{33} в перпендикулярном направлении, причем $\sigma_{11} > \sigma_{33}$. Такое же неравенство верно и для компонент теплопроводности: $\chi_{11} > \chi_{33}$. Поэтому термоэлектрические модули из монокристалла изготавливают так, чтобы температурный градиент и электрический ток были параллельны плоскостям спайности, в результате чего безразмерная термоэлектрическая эффективность ZT при 300 К достигает 1. Это направление можно сохранить и при переходе от монокристалла к материалам на основе порошков, получаемым методами горячего прессования, экструзии или искрового плазменного спекания, если применять ориентационное прессование. Однако гораздо чаще используется неориентированное прессование, при котором плоскости спайности отдельных частиц ориентированы случайно. В результате добротность материала в соответствии с формулой Оделевского с учетом показателей анизотропии тепло- и электропроводности должна бы снижаться примерно в $\sqrt{2} - \sqrt{3}$ раз, т.е. на 30 – 40 %, однако на практике такого снижения не наблюдается. С другой стороны, известно достаточно много теоретических работ, например [2-4], в которых показывается, что переход от монокристалла к объемному наноструктурированному материалу (ОНСМ) должен увеличивать термоэлектрическую эффективность. В качестве механизмов такого увеличения рассматриваются, с одной стороны, рассеяние фононов на границах наночастиц [2], приводящее к снижению решеточной теплопроводности, с другой – квантовое туннелирование носителей заряда через вакуумные либо диэлектрические зазоры между частицами, приводящее к росту электропроводности и термоЭДС, а, следовательно, и фактора мощности [3, 4]. В этих работах показано, что наилучшие значения безразмерной термоэлектрической эффективности ОНСМ на основе теллурида висмута должны бы достигать $3.5 \div 3.6$, но на практике такого роста не наблюдается. Расхождение между теорией и экспериментом обычно связывают с более сильными ограничениями термоЭДС и электропроводности при переходе от монокристалла к ОНСМ, нежели это предсказывается теорией. Это обстоятельство вынуждает экспериментаторов применять комбинированные материалы на основе порошков, состоящие из наноконпоненты с размером частиц $5 \div 20$ нм и микроконпоненты с размером частиц $40 \div 70$ мкм [5]. Функцией микроконпоненты является сохранение фактора мощности, характерного для монокристалла, функцией наноконпоненты – снижение решеточной теплопроводности за счет дополнительного рассеяния фононов на границах наночастиц. Массовое соотношение между нано- и микроконпонентами подбирается так, чтобы обеспечить максимальное значение безразмерной термоэлектрической эффективности.

К недостаткам теоретических работ [2-4] и ряда других, посвященных данной проблеме, можно отнести модельный характер расчетов туннельных эффектов, обусловленный отсутствием достоверных знаний о форме и высоте потенциальных барьеров между наночастицами, а также игнорирование частотной зависимостью времени релаксации фононов при рассмотрении их рассеяния на границах наночастиц.

Учитывая вышеизложенное, целью настоящей работы является рассмотрение механизма изменения термоэлектрической добротности при переходе от монокристалла к ОНСМ за счет рассеяния носителей заряда и фононов на границах сферических наночастиц в дрейфовом приближении.

Рассмотрение проблемы в рамках приближения постоянных длин свободного пробега электронов и фононов

Рассмотрим данную проблему в рамках приближения постоянных длин свободного пробега электронов и фононов. Можно показать, что в рамках этого приближения ТЭДС не изменяется, поскольку как термодиффузионный поток, так и электрический ток пропорциональны времени релаксации. Поэтому изменение термоэлектрической добротности в этом случае целиком определяется изменением отношения электропроводности к теплопроводности. Если длины свободного пробега электронов и фононов есть соответственно l_e и l_{ph} , то отношение добротности Z_n ОНСМ, состоящего из одинаковых частиц радиуса r , к добротности Z_m монокристалла в соответствии с правилом суммирования обратных длин свободного пробега составит по аналогии с [6]:

$$Z_n / Z_m = \left[\int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} y^2 dz dy}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right] \left[\int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_{ph}) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} y^2 dz dy}{(r/l_{ph}) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right]^{-1}. \quad (1)$$

Двойные интегралы в этой формуле возникают вследствие усреднения выражений для теплопроводности и электропроводности по длинам свободного пробега внутри сферы.

Рассмотрение проблемы с учетом зависимости времени релаксации фононов от частоты

Рассмотрим данную проблему с учетом зависимости времени релаксации фононов от частоты. Для этого вначале запишем общее выражение для большей компоненты решеточной теплопроводности, которая в актуальной для термоэлектрических применений температурной области определяется процессами переброса, а также нормальными процессами, способными модифицировать рассеяние на границах образца в силу перераспределения вероятностей рассеяния по частотам [7, 8]. Это выражение имеет вид [9]:

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

В этой формуле индекс $||$ относится к решеточной теплопроводности в направлении параллельно слоям (плоскостям спайности), ρ – плотность кристалла, v – скорость звука в нем, k_B – постоянная Больцмана; γ – параметр Грюнайзена, T_D – температура Дебая, $\theta = T/T_D$, $Q_{||}(x)$ и $Q_{\perp}(x)$ – частотные полиномы, определяемые механизмами рассеяния продольных и поперечных фононов соответственно и имеющие в данном случае вид:

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

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

В этих формулах $\mu_{||}$ – некоторый коэффициент, зависящий в простейшем случае

кубической решетки от ее геометрии.

По поводу зависимости теплопроводности от плотности материала отметим, что формула (2) 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 [7], но, как показывают приведенные в [6] экспериментальные данные, даже для материалов с такой решеткой он не универсален. Поэтому мы «извлечем» коэффициент $\mu_{||}$ из реального значения соответствующей компоненты тензора теплопроводности Bi_2Te_3 [1], выдвинув условие совпадения последней с теоретическим значением (2) при учете (3) и (4). При $\chi_{||} = 1.45$ Вт/м·К, $\rho = 7859$ кг/м³, $\gamma = 1.5$, $v_{||} = 2952$ м/с, $T_D = 155$ К и $T = 300$ К получим $\mu_{||} = 0.022$.

Отношение теплопроводности наночастицы к теплопроводности монокристалла в этом случае составляет [9]:

$$\chi_l^{(nano)} / \chi_{l|m} = 1.5 \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{z^2 x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{||}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} + \frac{2(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{||}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} \right) dy dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{||}(x)} + \frac{2}{Q_{||}(x)} \right) dx \right\}^{-1}, \quad (5)$$

где $L^* = \rho \hbar^4 v_{||}^6 / \gamma^2 (k_B T_D)^5$.

В этом случае отношение добротности ОНСМ к добротности монокристалла определяется как:

$$Z_n / Z_m = 1.5 \left[\int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} y^2 dz dy}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right] \left[\chi_l^{(nano)} / \chi_{l|m} \right]^{-1}. \quad (6)$$

Зависимость относительной термоэлектрической эффективности ОНСМ на основе Bi_2Te_3 в зависимости от радиуса наночастиц изображена на рис. 1.

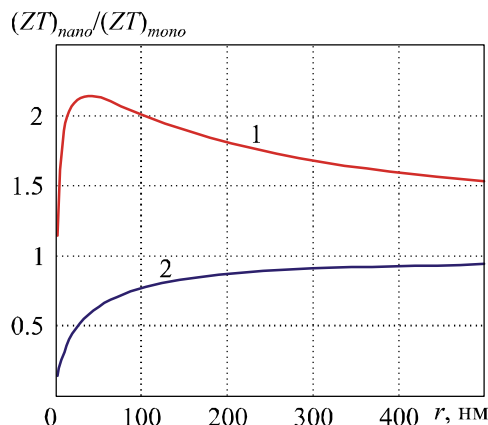


Рис. 1. Зависимость относительной термоэлектрической эффективности ОНСМ от радиуса наночастицы: 1) – при учете зависимости времени релаксации фононов от частоты; 2) – в приближении постоянных длин свободного пробега электронов и фононов.

При построении кривой 2 на этом рисунке на основании справочных данных [1] было принято, что $l_{ph} = 4.16$ нм, $l_e = 38.6$ нм при температуре 300 К. В связи с этим может возникнуть

вопрос о правомерности переноса свойств отдельной наночастицы на свойства материала в целом. Поэтому отметим, что если поры в структуре материала являются вакуумными, туннелирование носителей заряда отсутствует, и поры между собой не сообщаются, то пористость материала, как в рамках теории протекания, так и в рамках подхода, изложенного, например, в [4], входит в выражения для теплопроводности и электропроводности через один и тот же множитель, и, следовательно, прямого влияния на термоэлектрическую эффективность не оказывает. Таким образом, если отвлечься от распределения наночастиц по размерам, термоэлектрическая эффективность ОНСМ в целом полностью определяется кинетическими коэффициентами отдельной частицы.

Из рисунка видно, что при учете зависимости времени релаксации фононов от частоты относительная термоэлектрическая эффективность имеет максимум, который равен 2.14 и достигается в интервале радиуса наночастиц $35 \div 40$ нм, что однако, возможно только при ориентированном прессовании. При случайной же ориентации плоскостей спайности относительная термоэлектрическая эффективность ОНСМ на основе Bi_2Te_3 будет в $\sqrt{3}$ раз меньше, т.е. сохранится на уровне приблизительно на 23 % большем от термоэлектрической эффективности монокристалла. Даже при радиусе наночастиц около 5 нм с поправкой на случайную ориентацию плоскостей спайности термоэлектрическая эффективность ОНСМ должна сохраняться на уровне не менее 97 % от термоэлектрической эффективности монокристалла. Эти результаты не только качественно, но и количественно согласуются с результатами экспериментальных работ [10, 11], но противоречат результатам работы [5], согласно которой термоэлектрическая эффективность ОНСМ из наночастиц радиусом $5 \div 20$ нм на основе Bi_2Te_3 при 300 К составляет лишь около 82 % от термоэлектрической эффективности монокристалла. Таким образом, при переходе от монокристалла к ОНСМ фактор мощности сохраняется не всегда, что дает некоторые основания подвергнуть сомнению наличие энергетической фильтрации носителей тока, которая должна бы приводить к возрастанию термоЭДС. Если же такая фильтрация и наличествует, то, по-видимому, она не всегда способствует сохранению фактора мощности, поскольку электропроводность уменьшается сильнее, чем возрастает квадрат термоЭДС. В приближении же постоянных длин свободного пробега электронов и фононов с ростом радиуса наночастиц термоэлектрическая эффективность монотонно возрастает от малого значения до 1. Поэтому в таком приближении значения термоэлектрической эффективности ОНСМ, превосходящие единицу по отношению к монокристаллу, объясняются главным образом туннельными эффектами.

Выводы и рекомендации

1. В приближении постоянных длин свободного пробега носителей заряда и фононов термоэлектрическая эффективность ОНСМ на основе Bi_2Te_3 , рассчитанная без учета возможного увеличения фактора мощности вследствие туннельных эффектов в интервале радиусов наночастиц $5 \div 500$ нм при 300 К не превосходит 1, даже если плоскости спайности отдельных кристаллитов ориентированы параллельно направлениям температурного градиента и электрического тока.
2. При учете зависимости времени релаксации фононов, рассеивающихся друг на друге, от частоты, даже в дрейфовом приближении получается, что в интервале радиусов наночастиц $40 \div 500$ нм термоэлектрическая эффективность ОНСМ на основе Bi_2Te_3 может достигать $1.5 \div 2.1$ по отношению к монокристаллу, если плоскости спайности отдельных кристаллитов

ориентированы параллельно направлениям температурного градиента и электрического тока. Если же плоскости спайности ориентированы случайным образом, то термоэлектрическая эффективность такого наноструктурированного материала сохраняется на уровне $0.88 \div 1.23$ от термоэлектрической эффективности монокристалла.

3. Экспериментально наблюдаемые в ряде случаев меньшие значения термоэлектрической эффективности ОНСМ могут быть объяснены падением фактора мощности за счет меньших значений термоЭДС и электропроводности в этих материалах по отношению к монокристаллам.

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. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ / Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев [и др.] // ФТТ. – 2010. – 52. – С. 1712 – 1716.
3. Булат Л.П. 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, Д.А. Пшеная-Северин // ФТТ. – 2012. – 54. – С. 20 – 26.
4. Снарский А.А. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, А.Н. Лагарьков // ФТП. – 2012. – 46. – С. 677 – 683.
5. S. Fan, J. Zhao, J. Guo, Q. Yan, J. Ma, H.H. Hang, Influence of Nano inclusions on Thermoelectric Properties of *n*-type Bi_2Te_3 Nanocomposites, *Journal of Electronic materials* 40 (5), 1018 – 1023 (2011).
6. Горский П.В. Об электропроводности контактирующих частиц термоэлектрического материала / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 2. – С. 13 – 19.
7. 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.
8. 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. С. 244 – 284. – М.: Мир, 1968. – 526 с.
9. Горский П.В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 1. – С. 19 – 27.
10. Объемный наноструктурированный термоэлектрический материал на основе $(Bi, Sb)_2Te_3$, полученный методом искрового плазменного спекания (SPS) / В.Т. Бублик, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев [и др.] // Термоэлектрики и их применение: XIII межгосударственный семинар. – Санкт-Петербург, 2012.
11. Анизотропия термоэлектрических свойств объемного наноструктурированного материала на основе $(Bi, Sb)_2Te_3$, полученного методом искрового плазменного спекания (SPS) / И.А. Драбкин, В.В. Освенский, А.И. Сорокин [и др.] // Термоэлектрики и их применение: XIII межгосударственный семинар. – Санкт-Петербург, 2012.

Поступила в редакцию 18.03.2013.