

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.

**ДО ПИТАННЯ ПРО МЕХАНІЗМ
ЗБІЛЬШЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ
ДОБРОТНОСТІ ОБ'ЄМНИХ
НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Як механізм збільшення добротності об'ємного наноструктурованого матеріалу (ОНСМ) у порівнянні з монокристалом розглянуто розсіювання носіїв заряду й фононів на границях сферичної частки порошку. При цьому розсіювання носіїв заряду розглянуто в наближенні постійної довжини вільного пробігу, а розсіювання фононів – у рамках двох підходів: постійної довжини вільного пробігу й з урахуванням залежності часу релаксації фононів від їхньої частоти. Показано, що за постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів термоелектрична добротність наноструктурованого матеріалу суттєво менша, ніж монокристаа. Однак при враховуванні залежності часу релаксації фононів від частоти виходить, що за належного вибору розміру нанопорошку, а саме, якщо його частки мають радіус порядку 30-40 нм, добротність матеріалу на основі Bi_2Te_3 може бути підвищена в 2.1 раза порівняно з монокристалом за орієнтаційного пресування й збережена на рівні $0.87 \div 1.23$ від її значення для монокристала за звичайного пресування, коли площини спайності окремих часток орієнтовані випадково.

Ключові слова: наноструктурований матеріал, термоелектрична ефективність, фонони, електрони, розсіювання, час релаксації, нормальні процеси, процеси перекидання.

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.

Вступ

Телурид вісмуту Bi_2Te_3 – термоелектричний матеріал, найчастіше використовуваний для виготовлення робочих елементів різноманітних термоелектричних приладів і обладнань [1]. Його характерною рисою є добре виражена анізотропія електропровідності й теплопровідності.

Враховуючи, що цей кристал має симетрію групи $R3m$ і площини спайності, по яких він легко розколюється, тензори його теплопровідності й електропровідності мають по дві незалежні компоненти кожний. Зокрема під час відсутності магнітного поля тензор електропровідності має компоненту σ_{11} у площині спайності й σ_{33} у перпендикулярному напрямку, причому $\sigma_{11} > \sigma_{33}$. Така ж нерівність вірна й для компонентів теплопровідності: $\chi_{11} > \chi_{33}$. Тому термоелектричні модулі з монокристала виготовляють так, щоб температурний градієнт і електричний струм були паралельні площинам спайності, у результаті чого безрозмірна термоелектрична ефективність ZT за 300 К досягає 1. Цей напрямок можна зберегти й з переходом від монокристала до матеріалів на основі порошків, одержуваних методами гарячого пресування, екструзії або іскрового плазмового спікання, якщо застосовувати орієнтаційне пресування. Однак набагато частіше використовується неорієнтоване пресування, коли площини спайності окремих часток орієнтовані випадково. У результаті добротність матеріалу відповідно до формули Оделевського з урахуванням показників анізотропії тепло- і електропровідності повинна б знижуватися приблизно в $\sqrt{2} \div \sqrt{3}$ раз, тобто на 30 – 40%, однак на практиці такого зниження не спостерігається. З іншого боку, відомо достатньо багато теоретичних робіт, наприклад [2-4], у яких показується, що перехід від монокристала до об'ємного наноструктурованого матеріалу повинен збільшувати термоелектричну ефективність. Як механізми такого збільшення розглядаються, з одного боку, розсіювання фононів на границях наночасток [2], що призводить до зниження граткової теплопровідності, з іншого боку, – квантове тунелювання носіїв заряду через вакуумні або діелектричні зазори між частками, що призводить до росту електропровідності й термоелектрорушійної сили (ТЕРС), а, отже, і фактора потужності [3,4]. У цих роботах показано, що найкращі значення безрозмірної термоелектричної ефективності ОНСМ на основі телуриду вісмуту повинні б досягати 3.5÷3.6, але на практиці такого росту не спостерігається. Розбіжність між теорією й експериментом звичайно зв'язують із більш сильними обмеженнями ТЕРС і електропровідності з переходом від монокристала до ОНСМ, ніж це прогнозується теорією. Ця обставина змушує експериментаторів застосовувати комбіновані матеріали на основі порошків, що складаються із наноконпоненти з розміром часток 5÷20 нм, і мікроконпоненти з розміром часток 40÷70 мкм [5]. Функцією мікроконпоненти є збереження фактора потужності, характерного для монокристала, функцією наноконпоненти – зниження граткової теплопровідності за рахунок додаткового розсіювання фононів на границях наночасток. Масове співвідношення між нано- і мікроконпонентою підбирається так, щоб забезпечити максимальне значення безрозмірної термоелектричної ефективності.

До недоліків теоретичних робіт [2-4] і низки інших, присвячених цій проблемі, можна віднести модельний характер розрахунків тунельних ефектів, обумовлений відсутністю достовірних знань про форму й висоту потенціальних бар'єрів між наночастками, а також ігноруванням частотної залежності часу релаксації фононів при розгляді їх розсіювання на границях наночасток.

Враховуючи вище викладене, метою пропонованої статті є розгляд механізму зміни термоелектричної добротності з переходом від монокристала до ОНСМ за рахунок розсіювання носіїв заряду й фононів на границях сферичних наночасток у дрейфовому наближенні.

Розгляд проблеми в рамках наближення постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів

Розглянемо цю проблему в рамках наближення постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів. Можна показати, що в рамках цього наближення ТЕРС 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. Якщо довжини вільного пробігу електронів і фононів є l_e й l_{ph} відповідно, то відношення добротності Z_n ОНСМ радіуса r , що складається з однакових часток, до добротності Z_m монокристала відповідно до правила підсумовування обернених довжин вільного пробігу становитиме за аналогією з [6]:

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

Подвійні інтеграли в цій формулі виникають внаслідок усереднення виразів для теплопровідності й електропровідності по довжинах вільного пробігу всередині сфери.

Розгляд проблеми з урахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти

Тепер розглянемо цю проблему з урахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти. Для цього спочатку запишемо загальний вираз для більшої компоненти ґраткової теплопровідності, беручи до уваги, що вона в актуальній для термоелектричних застосувань температурній області визначається процесами перекидання, а також нормальними процесами, здатними модифікувати розсіювання на границях зразка в силу перерозподілу ймовірностей розсіювання по частотах [7,8]. Цей вираз має вигляд [9]

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

У цій формулі індекс $||$ ставиться до ґраткової теплопровідності в напрямку паралельному шарам (площинам спайності), ρ – густина кристала, v – швидкість звуку в ньому, γ – параметр Грюнайзена, T_D – температура Дебая, $\theta = T/T_D$, k_B – стала Больцмана $Q_{||}(x)$ і $Q_{\perp}(x)$ – частотні поліноми, обумовлені механізмами розсіювання поздовжніх і поперечних фононів, що відповідно й мають у цьому випадку вигляд:

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

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

У цих формулах $\mu_{||}$ – деякий коефіцієнт, що залежить у найпростішому випадку кубічної ґратки від її геометрії.

З приводу залежності теплопровідності від густини матеріалу відзначимо, що формула (2) у цьому розумінні точна для простих кубічних ґраток з одним атомом в елементарній комірці. Реальна ґратка Bi_2Te_3 не є такою, але ми змушені замінити її такою за умови збереження реальної густини матеріалу. Коефіцієнт μ приблизно обчислений для простих кубічних ґраток Лейбфридом і Шлеманом [7], але, як показують наведені в [6] експериментальні дані, навіть для матеріалів з такими ґратками він не універсальний. Тому ми «витаємо» коефіцієнт $\mu_{||}$ із реального значення відповідного компонента тензора теплопровідності Bi_2Te_3 [1], висуновши умову збігу останньої з теоретичним значенням (2) при врахуванні (3) і (4). За $\chi_{||} = 1.45$ Вт/м·К, $\rho = 7859$ кг/м³, $\gamma = 1.5$, $v_{||} = 2952$ м/с, $T_D = 155$ К і $T = 300$ К одержимо $\mu_{||} = 0.022$.

Відношення теплопровідності наночастки до теплопровідності монокристала в цьому випадку становить [9]

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

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

У цьому випадку відношення добротності ОНСМ до добротності монокристалла визначається як:

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

Залежність відносної термоелектричної ефективності ОНСМ на основі Bi_2Te_3 залежно від радіуса наночасток зображена на рис.1.

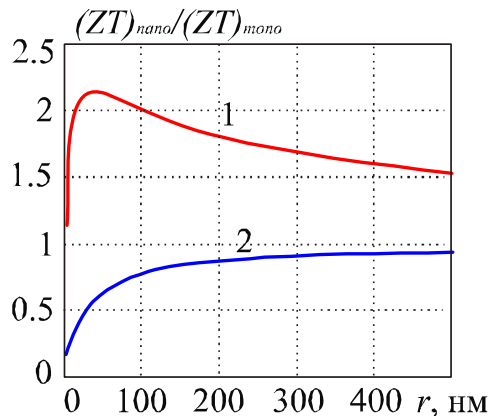


Рис.1. Залежність відносної термоелектричної ефективності ОНСМ від радіуса наночастки: 1) – з врахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти; 2) – у наближенні постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів.

У побудові кривої 2 на цьому рисунку, на підставі довідкових даних [1] було прийнято, що $l_{ph}=4.16$ нм, $l_e=38.6$ нм за температури 300 К. У зв'язку із цим рисунком може виникнути питання про правомірність переносу властивостей окремої наночастки на властивості матеріалу в цілому. Тому зазначимо, що коли пори в структурі матеріалу є вакуумними, тунелювання носіїв заряду відсутнє і пори між собою не пов'язуються, то пористість матеріалу як у рамках теорії протікання, так і в рамках підходу, викладеного, наприклад, в [4], входить у вираз для теплопровідності й електропровідності через той самий множник, і, отже, прямого впливу на термоелектричну ефективність не виявляє. Таким чином, якщо відволіктися від розподілу наночасток за розмірами, то термоелектрична ефективність ОНСМ у цілому повністю визначається кінетичними коефіцієнтами окремої частки.

З рисунка видно, що з врахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти відносна термоелектрична ефективність має максимум, який дорівнює 2.14 і досягається в інтервалі радіусів наночасток 35÷40 нм. Однак він можливий тільки за орієнтованого пресуванні. У разі випадкової ж орієнтації площин спайності відносна термоелектрична ефективність ОНСМ на основі Bi_2Te_3 буде в $\sqrt{3}$ разів менша, тобто збережеться на рівні приблизно на 23% більшому від термоелектричної ефективності монокристалла. Навіть з

радіусом наночастинок порядку 5 нм із виправленням на випадкову орієнтацію площин спайності термоелектрична ефективність ОНСМ повинна зберігатися на рівні не менш 97% від термоелектричної ефективності монокристалу. Ці результати не тільки якісно, але й кількісно узгоджуються з результатами експериментальних робіт [10,11], але суперечать результатам роботи [5], згідно з якою термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу з наночастинок радіусом 5÷20 нм на основі Bi_2Te_3 за 300 К становить лише порядка 82% від термоелектричної ефективності монокристалу. Таким чином, з переходом від монокристалу до ОНСМ фактор потужності зберігається не завжди, що дає деякі підстави взяти під сумнів наявність енергетичної фільтрації носіїв струму, яка повинна б призводити до зростання термоЕРС. Якщо ж така фільтрація і є в наявності, то, очевидно, вона не завжди сприяє збереженню фактора потужності, оскільки електропровідність зменшується сильніше, ніж зростає квадрат термоЕРС. У наближенні ж постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів з ростом радіуса наночастинок термоелектрична ефективність монотонно зростає від малого значення до 1. Тому в такому наближенні значення термоелектричної ефективності об'ємних наноструктурованих матеріалів, що перевершують одиницю відносно монокристалу, пояснюються головним чином тунельними ефектами.

Висновки

1. У наближенні постійних довжин вільного пробігу носіїв заряду й фононів термоелектрична ефективність ОНСМ на основі Bi_2Te_3 , розрахована без врахування можливого збільшення фактора потужності внаслідок тунельних ефектів, в інтервалі радіусів наночастинок 5÷500 нм за 300 К не перевершує 1, навіть якщо площини спайності окремих кристалітів орієнтовані паралельно напрямкам температурного градієнта й електричного струму.
2. З урахуванням залежності часу релаксації фононів, що розсіюються один на другому, від частоти навіть у дрейфовому наближенні виходить, що в інтервалі радіусів наночастинок 40÷500 нм термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу на основі Bi_2Te_3 може досягати 1.5÷2.1 відносно монокристалу, якщо площини спайності окремих кристалітів орієнтовані паралельно напрямкам температурного градієнта й електричного струму. Якщо ж площини спайності орієнтовані випадковим чином, то термоелектрична ефективність такого наноструктурованого матеріалу зберігається на рівні 0.88÷1.23 від термоелектричної ефективності монокристалу.
3. Експериментально спостережувані в ряді випадків менші значення термоелектричної ефективності об'ємних наноструктурованих матеріалів можуть бути пояснені падінням фактора потужності за рахунок менших значень відновлення термоЕРС і електропровідності в цих матеріалах відносно монокристалів.

Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // М.: Наука, 1972, 320с.
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. 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. 6. – С. 677-683.
 5. Fan S., Zhao J., Guo J., Yan Q., Ma J., Hang H.H. Influence of Nano-inclusions on Thermoelectric Properties of *n*-type Bi_2Te_3 Nanocomposites. // Journal of Electronic materials. – 2011. – 40, No.5. – P. 1018-1023.
 6. Gorsky P.V., Mikhachenko V.P. On the electric conductivity of contacting particles of thermoelectric material. // Journal of Thermoelectricity. – 2013. –No2. – P.12-18.
 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. Мир, М.:1968, 526 с.
 9. Gorsky P.V., Mikhachenko V.P. Reduction of thermoelectric material lattice thermal conductivity using share-forming element optimization. // Journal of Thermoelectricity. – 2013. –No1. – P 18-25.
 10. Объемный наноструктурированный термоэлектрический материал на основе $(Bi,Sb)_2Te_3$, полученный методом искрового плазменного спекания (SPS). Термоэлектрики и их применение, / В.Т. Бублик, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев [и др.] // Санкт-Петербург 2012. – С.1-6
 11. Анизотропия термоэлектрических свойств объемного наноструктурированного материала на основе $(Bi,Sb)_2Te_3$, полученного методом искрового плазменного спекания (SPS). Термоэлектрики и их применение, / И.А. Драбкин, В.Б. Освенский, А.И. Сорокин [и др.] Санкт-Петербург 2012. – С.27-33

Надійшла до редакції 18.03.2013