

УДК 538.9

Горський П.В., Мельничук С.В.



Горський П.В.

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

**ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ПОСТІЙНІ Й
КРИТЕРІЇ ПОДІБНОСТІ В
ТЕРМОЕЛЕКТРИЦІ**



Мельничук С.В.

В роботі з аналізу розмірності показано, що всі практично важливі для термоелектричних застосувань характеристики термоелектричних матеріалів (ТЕМ) можуть бути виражені через фундаментальні постійні й безрозмірні комплекси, що залежать від параметрів матеріалів і умов їх застосування. Таким чином, матеріали, що мають однаковий набір цих безрозмірних комплексів, повинні мати однакові термоелектричні характеристики. На прикладі показано, як цей метод можна застосувати для оцінки досяжних значень термоелектричної добротності матеріалів на основі монокристалів.

Ключові слова: фундаментальна термоЕРС, фундаментальна електропровідність, фундаментальний фактор потужності, фундаментальна теплопровідність, фундаментальна термоелектрична добротність, фундаментальна безрозмірна термоелектрична ефективність.

In the paper, for reasons of dimensionality it is shown that all characteristics of thermoelectric materials (TEM) that are important for thermoelectric applications can be expressed through fundamental constants and dimensionless groups depending on material parameters and their application conditions. Therefore, materials possessing identical sets of these dimensionless groups should have identical thermoelectric characteristics. It is demonstrated how this method can be used for the estimation of achievable values of thermoelectric figure of merit of materials based on single crystals.

Key words: fundamental Seebeck coefficient, fundamental electric conductivity, fundamental power factor, fundamental thermal conductivity, fundamental thermoelectric figure of merit, fundamental dimensionless thermoelectric figure of merit.

Вступ

Методи подібності й теорії розмірностей широко застосовуються при моделюванні багатьох «макроскопічних» фізичних об'єктів і явищ в механіці, гідро- і аеродинаміці [1], теплофізиці [2], оптиці розсіюючих середовищ [3] і т.п. Не менш широко вони застосовуються й у термоелектриці при моделюванні режимів роботи різних пристроїв. При цьому використовується широкий спектр різних критеріїв подібності. До таких критеріїв можна віднести, наприклад, критерій Іоффе, або так звану термоелектричну добротність матеріалу, що відіграє роль при визначенні ККД генератора або холодильного коефіцієнта холодильника. При описі режиму теплообміну будь-якого термоелектричного обладнання з навколишнім середовищем істотну роль відіграє так званий критерій Біо, що описує режим конвективного теплообміну в приграничному шарі. Критерій Рейнольдса є одним з критеріїв подібності, що описують роботу, наприклад, генераторних модулів із проникними вітками, по каналах яких протікає рідина або газ. Безрозмірний струм в теорії термоелектричного охолодження може служити одним із критеріїв подібності режимів роботи

різних холодильників. Цей список можна продовжити, але він застосовується винятково при розв'язанні проектно-конструкторських, і аж ніяк не матеріалознавчих задач, якщо не вважати того, що фактор Іоффе або пов'язана з ним безрозмірна термоелектрична ефективність в основному визначає вибір термоелектричного матеріалу. Більше того, вважається, що при мікроскопічному описі властивостей конденсованих середовищ, наприклад ТЕМ, «з перших принципів» методи подібності й розмірності досить обмежено застосовні, або незастосовні зовсім, якщо не вважати, для прикладу, добре відомого фахівцям з теорії фазових переходів і критичних явищ методу ренорм-групи [4]. Тому метою даної статті є ілюстрація того, як ці методи можуть бути застосовані для одержання оцінок верхніх меж термоелектричної добротності ТЕМ.

Фундаментальні термоелектричні характеристики й наслідки з них

Назвемо фундаментальними термоелектричними характеристиками величини, що мають відповідну розмірність та виражаються тільки через фундаментальні постійні. У цьому розумінні найбільш просто ввести фундаментальну термоЕРС α_0 у такий спосіб:

$$\alpha_0 = k/e. \quad (1)$$

У цій формулі k – постійна Больцмана, e – модуль заряду електрона. Чисельне значення цієї величини рівне 86.25 мкВ/К.

Настільки ж просто можна ввести фундаментальну електропровідність. Її введення, щоправда, не настільки однозначне, але з міркувань розмірності легко перевірити, що в якості такої може бути взята, наприклад, величина:

$$\sigma_0 = e^2/(ha_B), \quad (2)$$

де h – постійна Планка, a_B – радіус першої Борівської орбіти в атомі водню. Чисельне значення цієї величини рівне $7.32 \cdot 10^5$ См/м. Це значення приблизно на порядок більше, ніж провідність телуриду вісмуту. У зв'язку з таким вибором може виникнути питання, чому в якості фундаментальної довжини взятий радіус першої Борівської орбіти в атомі водню, а не, припустимо, аналогічний йому радіус водневоподібного екситону в якому-небудь напівпровідниковому термоелектричному матеріалі, або який із параметрів ґратки цього матеріалу, що, на перший погляд, було б природніше. Однак радіус першої Борівської орбіти в атомі водню широко відомий і дійсно є фундаментальною величиною, що виражається в свою чергу через інші фундаментальні постійні. Натомість радіус екситону в термоелектричному матеріалі, так само як і параметр його ґратки, є суцільно індивідуальною величиною, обумовленою конкретним складом і структурою матеріалу, а також і технологією його виготовлення. Отже, встановлення такого своєрідного «термоелектричного еталона довжини» вимагає, по-перше, якоїсь домовленості про «еталонний» термоелектричний матеріал, «відтворюючий» цю довжину, а по-друге – якихось строго застережених і надійно відтворених вимог до його складу, структури й технології виготовлення.

Таким чином, зупинившись на виборі фундаментальної електропровідності у вигляді (2), неважко зрозуміти, що фундаментальний фактор потужності P_0 визначається як

$$P_0 = \alpha_0^2 \sigma_0 = k^2/(ha_B). \quad (3)$$

Його чисельне значення рівне $5.44 \cdot 10^{-3}$ Вт/(м·К²).

Однак тільки цих характеристик для повного опису ТЕМ недостатньо. Необхідно ввести також фундаментальну теплопровідність κ_0 . Для цієї мети придатне співвідношення Відемана-Франца. Використовуючи його, приходимо до такого виразу для κ_0 :

$$\kappa_0 = k^2 T_0 / (h a_B). \quad (4)$$

При цьому в якості фундаментальної температури T_0 може бути взята «стандартна» температура нормальних умов, тобто 273.16 К. В силу такого вибору чисельне значення фундаментальної теплопровідності становить 1.48 Вт/(м·К), що близько до теплопровідності телуриду вісмуту паралельно площинам спайності при 300 К.

Тепер неважко ввести також фундаментальну термоелектричну добротність Z_0 . Враховуючи (3) і (4), легко одержати, що:

$$Z_0 = 1/T_0. \quad (5)$$

Чисельне значення цієї величини рівне $3.66 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Тому фундаментальна безрозмірна термоелектрична ефективність $Z_0 T_0$ просто дорівнює одиниці.

Таким чином, термоелектричні характеристики будь-якого ТЕМ в будь-яких умовах застосування можуть бути виражені через фундаментальні термоелектричні характеристики в такий спосіб:

$$\alpha = \alpha_0 f_\alpha (\{a_\alpha\}), \quad (6)$$

$$\sigma = \sigma_0 f_\sigma (\{a_\sigma\}), \quad (7)$$

$$\kappa = \kappa_0 f_\kappa (\{a_\kappa\}), \quad (8)$$

$$P = P_0 f_\alpha^2 (\{a_\alpha\}) f_\sigma (\{a_\sigma\}), \quad (9)$$

$$Z = \frac{f_\alpha^2 (\{a_\alpha\}) f_\sigma (\{a_\sigma\})}{T_0 f_\kappa (\{a_\kappa\})}, \quad (10)$$

$$ZT = \frac{T f_\alpha^2 (\{a_\alpha\}) f_\sigma (\{a_\sigma\})}{T_0 f_\kappa (\{a_\kappa\})}. \quad (11)$$

У формулах (6) – (11) $f_\alpha, f_\sigma, f_\kappa$ – деякі безрозмірні функції, що залежать від наборів безрозмірних комплексів $\{a_\alpha\}, \{a_\sigma\}, \{a_\kappa\}$, або критеріїв подібності, що містять як параметри матеріалу, так і характеристики умов його застосування. Із цього погляду основне завдання термоелектричного матеріалознавства (у його теоретичній частині) саме й зводиться до розробки детальної теорії для зазначених безрозмірних функцій.

Що стосується співвідношення (11), то воно, на перший погляд, може здатися беззмістовною тавтологією, що не додає нічого нового до розуміння суті справи, оскільки є в наявності співвідношення (6) – (10). Але... Уявимо собі якийсь, нехай гіпотетичний, ТЕМ, для якого безрозмірні функції $f_\alpha, f_\sigma, f_\kappa$ такі, що в деякому інтервалі температур відношення

$\frac{f_\alpha^2(\{a_\alpha\})f_\sigma(\{a_\sigma\})}{f_\kappa(\{a_\kappa\})}$ є слабо змінною функцією температури, близькою до одиниці. Тоді для

безрозмірної термоелектричної ефективності такого гіпотетичного ТЕМ у зазначеному інтервалі температур вірна наступна проста формула:

$$ZT = T/T_0. \quad (12)$$

А це вже, на погляд авторів даної статті, щось більше, ніж «просто нічого». Нехай наш гіпотетичний ТЕМ задовольняє згаданим вище умовам, скажемо, в інтервалі температур 523-773 К (це типовий «генераторний» діапазон). Тоді його безрозмірна термоелектрична ефективність у зазначеному інтервалі температур повинна лінійно зростати від 1.92 до 2.83. Але це, звичайно, був би досить гарний ТЕМ, якби його вдалося реалізувати. Цікаво зрівняти його характеристики з експериментальними даними для деяких реальних генераторних ТЕМ. Ці дані [5] показують, що безрозмірна термоелектрична ефективність навіть досить гарних наноструктурованих і композитних ТЕМ при температурі 523 К, принаймні, в 1.23-1.92 рази менше, ніж у нашого гіпотетичного ТЕМ. Більше того, на досліді спостерігається або зниження безрозмірної термоелектричної ефективності з температурою, або наявність максимуму, і аж ніяк не монотонне зростання її. Саме остання обставина з однієї сторони змушує створювати й використовувати функціонально-градієнтні ТЕМ, а з іншої сторони – обумовлює саму можливість цього [6]. Отже, висунута нами на перший погляд проста вимога до безрозмірних функцій $f_\alpha, f_\sigma, f_\kappa$ насправді є досить жорсткою вимогою до ТЕМ, яка на даний момент далеко не задоволена. На цьому, однак, ми завершимо обговорення лише частини загальних міркувань, що стосуються застосування методів подібності й розмірності в теорії термоелектрики, і перейдемо до розгляду деяких конкретних прикладів.

Деякі конкретні приклади побудови модельних безрозмірних функцій і наслідки з них

Почнемо з найпростішого широко відомого випадку обчислення термоЕРС напівпровідника з ізотропним квадратичним законом дисперсії й степеневим законом залежності часу релаксації від енергії в області домішкової провідності. Зазначена характеристика залежить усього від двох безрозмірних параметрів: $\eta = \zeta/kT$, де ζ – хімічний потенціал газу носіїв струму, і показника степені r в законі залежності часу релаксації від енергії, тобто в цьому випадку $\{a_\alpha\} \equiv \{\eta, r\}$. Відповідна модельна функція має вигляд [7]:

$$f_\alpha(\{\eta, r\}) = \frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\eta)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\eta)} - \eta. \quad (13)$$

У цій формулі $F_n(\eta)$ – інтеграли Фермі. Зауважимо, що фігурні дужки поряд із круглими в лівій стороні формули (13), так само як і в наступних подібних формулах, будуть вживатися авторами зовсім не з метою штучно ускладнити або «затемнити» виклад матеріалу, а з метою підкреслити, що в кожному конкретному випадку відповідні безрозмірні параметри аж ніяк не випадкові, але становлять якийсь єдиний замкнутий набір, чітко й однозначно обумовлений вибраним модельним підходом.

Розглянемо деякі наслідки зі співвідношення (13). Із цією метою візьмемо до уваги ту обставину, що згідно із загальними принципами квантової механіки показник степені r може

змінюватися в межах від -0.5 до 3.5. Проаналізуємо із цього погляду можливі межі зміни величини термоЕРС термоелектричного матеріалу $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$. Використовуючи рівняння, що визначає хімічний потенціал, тобто параметр η , у вигляді [7]

$$n_0 = \frac{8\sqrt{2}\pi(m^*kT)^{3/2}}{h^3} F_{1/2}(\eta), \quad (14)$$

одержимо, що, наприклад, при концентрації дірок, рівній $n_0 = 3.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, ефективній масі густини станів $m^* = 0.94m_0$, температурі $T = 300 \text{ К}$ та $r = -0.5$, що відповідає домінуючому при цій температурі розсіюванню носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фононів, $\alpha = 172 \text{ мкВ/К}$. Це теоретичне значення з похибкою менш 10% узгоджується з експериментальними даними [8] для $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$. Однак якби було $r = 3.5$ (цей випадок відповідає гіпотетичному ТЕМ, у якому має місце гранично сильна фільтрація носіїв заряду по енергіях), то значення термоЕРС становило б 480 мкВ/К. А це, при незмінній електропровідності, означало б збільшення добротності ТЕМ в 7.79 рази. Однак сумнівно, щоб в яких-небудь ТЕМ здійснена настільки сильна фільтрація. Тому більш коректним представляється розгляд випадку розсіювання носіїв заряду на випадковому потенціалі хаотично розподілених заряджених домішок, концентрацію яких ми будемо вважати рівною концентрації носіїв заряду, що відповідає випадку однократної іонізації домішкових центрів. Для визначення довжини вільного пробігу носіїв заряду в цьому випадку необхідно знати транспортний перетин розсіювання. Із числа простих формул, що визначають його, та мають коректну асимптотику при малих і більших енергіях, авторам даної статті найбільш коректною представляється формула Конвелл-Вайскопфа. Вона заснована на обумовленій формулою Резерфорда кутовій залежності диференціального перерізу розсіювання зарядженої частки на неекранованому кулонівському потенціалі, яка однакова як у класичному, так і у квантовому випадку. Залежність часу релаксації від енергії в цьому випадку має такий вигляд:

$$\tau(\varepsilon) = \frac{16\pi\sqrt{2m^*}(\chi\varepsilon_0)^2\varepsilon^{3/2}}{e^4N_i \ln[1 + (4\pi\chi\varepsilon_0 / e^2N_i^{1/3})^2\varepsilon^2]}. \quad (15)$$

У цій формулі $N_i, m^*, \chi, \varepsilon_0$ – відповідно концентрація домішок, яка у випадку їх однократної іонізації приймається рівною концентрації основних носіїв заряду, ефективна маса носіїв заряду, відносна діелектрична проникність ТЕМ і абсолютна діелектрична проникність вакууму.

При обчисленні часу релаксації на підставі цієї формули робиться фізичне припущення, що представляється цілком розумним те, що в кристалі не має змісту розглядати прицільні відстані, які перевищують половину середньої відстані між розсіюючими центрами. Застосувавши цю формулу, з умови збігу спостережуваного й обчисленого значень електропровідності для $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, одержуємо, що ефективна відносна діелектрична проникність цього ТЕМ становить порядку 44. Така оцінка на підставі даних [7,8] також представляється розумною. У цьому випадку розрахункове значення термоЕРС становить 272 мкВ/К. А це означає збільшення термоелектричної добротності тільки в 2.5 рази. Беручи до уваги, що добротність нашого ТЕМ при 300 К становить $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$, прогнозоване значення безрозмірної термоелектричної ефективності ТЕМ при 300 К за умови її зростання в 2.5 рази складе 1.95. Показано, що такі, або дещо більші значення безрозмірної термоелектричної ефективності можуть бути досягнуті у досконалих об'ємних наноструктурованих ТЕМ, які отримуються з нанопорошків методами гарячого пресування чи електроіскрового плазмового спікання [9, 10]. Але й цей випадок відповідає досить сильній енергетичній фільтрації

носіїв заряду. На перший погляд може здатися, що потрібної енергетичної фільтрації можна добитися, збільшуючи кількість розсіюючих центрів, у матеріалі, і, отже, пригнічуючи «шкідливе» з погляду величини термоЕРС розсіювання носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фононів. Але з формули Конвелл-Вайскопфа випливає, що при зростанні кількості домішок довжина вільного пробігу носіїв заряду перестає залежати від енергії. Крім того, зростання провідності не компенсує падіння квадрату термоЕРС, навіть якщо вважати, що внесок ґраткової теплопровідності малий, і термоелектричну добротність матеріалу можна розглядати як інтегральну характеристику підсистеми вільних носіїв заряду в ньому. У цьому випадку для безрозмірної термоелектричної ефективності вірна наступна формула:

$$ZT = \alpha^2 / L, \quad (16)$$

у якій L – число Лоренца. У випадку простої ізотропної параболічної зони ця формула при врахуванні відомих співвідношень [7] приводить до наступного виразу:

$$ZT = \left[\frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\eta)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right]^2 \left[\frac{(r+7/2)F_{r+5/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)} - \frac{(r+5/2)^2 F_{r+3/2}^2(\eta)}{(r+3/2)^2 F_{r+1/2}^2(\eta)} \right]^{-1}. \quad (17)$$

Отже, ми одержуємо саме «шкідливий» ефект. Це ілюструється рис.1.

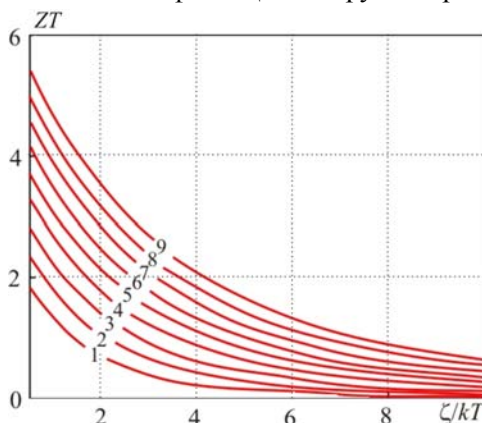


Рис.1. Залежність безрозмірної термоелектричної ефективності матеріалу від ступеня виродження газу вільних носіїв заряду при різних залежностях часу релаксації від енергії. Криві 1-9 побудовані для показників r від -0.5 до 3.5 із кроком 0.5 .

З рис. 1 видно, що з зростанням ступеня виродження газу вільних носіїв заряду, тобто концентрації легуючих домішок безрозмірна термоелектрична ефективність матеріалу падає, а зі збільшенням показника ступеня r зростає. Але більші значення r відповідають сильній енергетичній фільтрації носіїв заряду в матеріалі.

Таким чином, досягнення навіть значення, рівного 1.95 при 300 К для монокристала представляється проблематичним. Цей результат докорінно відрізняється від результату роботи [11], згідно з якою термоелектрична добротність ТЕМ при $r=1.5$ може досягати 3. Розбіжність обумовлена тим, що в [11] не враховується відмінність r від 1.5 при малих енергіях носіїв заряду. Таким чином, для досягнення настільки високої добротності необхідно застосовувати спеціальні додаткові заходи по створенню в ТЕМ свого роду «фільтраційних бар'єрів» квантовомеханічної природи, що практично далеко не завжди здійсненне. Отже, фундаментальні фізичні обмеження на показник ступеня r , обумовлені, зокрема, його падінням при малих енергіях, накладають межу досяжної термоелектричної добротності ТЕМ на основі монокристала. Таким чином, виходить, що якщо нижня межа безрозмірної термоелектричної добротності, ТЕМ, обумовлена формулою (12), у

монокристали, можливо, і досяжна, то досягнення верхньої межі, у всякому разі, на даному етапі, представляється досить сумнівним.

Висновки

1. Усі термоелектричні характеристики матеріалів можуть бути виражені через фундаментальні константи відповідної розмірності і безрозмірні комплекси, що містять параметри матеріалів і дані про умови їх застосування.
2. Зростання добротності термоелектричного матеріалу обмежується падінням термоЕРС із збільшенням концентрації носіїв заряду й залежністю показника розсіювання носіїв заряду від енергії.
3. Для істотного зростання добротності ТЕМ на основі монокристалів необхідне створення умов, при яких має місце сильна фільтрація носіїв заряду по енергіях.

Один з авторів (Г.П.В.) вважає своїм приємним обов'язком висловити подяку головному науковому співробітнику Л.М. Вихор, в ході конструктивної дискусії з якою виник задум даної роботи.

Література

1. Седов Л. И. Механика сплошной среды. / Л.И. Седов // – Т.1,2 –М. –Наука, 1976.– Т.1 – 492 с., Т.2 – 568 с.
2. Теоретические основы теплотехники. Справочник. Под ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – Кн.1,2. – М. – Энергоатомиздат. – 1988. – 560 с.
3. Ishimaru A. Wave Propagation and Scattering in Random Media. / A. Ishimaru // Vol.1, 2. Academic Press, New York, 1978. – 600 с.
4. Займан Дж. Модели беспорядка. / Дж. Займан // – М. – Мир. – 1982. – 592 с.
5. Fan S., Zhao J., Guo J., Yan Q., Ma J., and Hang H.H. P-type $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ nanocomposites with enhanced figure of merit. //Appl. Phys. Lett. – 2010. – 96. – 182104/1-3.
6. Анатичук Л.И. Термоелектричество, т.IV. Функционально-градиентные термоелектрические материалы. / Л.И. Анатичук, Л.Н. Вихор // – Киев-Черновцы. – Институт термоелектричества. – 2012. – 180 с.
7. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоелектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // – М.: Наука, 1972, 320с.
8. Ivanova L.D., Granatkina Yu.V., Dauscher A., Lenoir B., Sherrer H. Influence of the purity and perfection of Czochralski-grown single crystals of bismuth and antimony chalcogenides solid solution on their thermoelectric properties. – Proc. of 5th European Workshop on Thermoelectrics. – Pardubice, Czech Republic, 1999. – P.175-178.
9. Горський П.В. До питання про механізм збільшення термоелектричної добротності в об'ємних наноструктурованих матеріалів. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика, – 2013. – № 5, С. 5 – 11
10. Анатичук Л.И. Вплив розмірних ефектів на властивості термоелектричних матеріалів. / Л.И. Анатичук, П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика. – 2014 – №1, С. 5-11
11. Bulat L.P., Zakordonets V.S. The theoretical analysis of thermoelectric materials figure of merit. – Thermoelectricity. – 1995. – No 2. – P.15-23.

Надійшла до редакції 03.01.2014