

Горский П.В., Михальченко В.П.



Горский П.В.

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



Михальченко В.П.

**ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ
КОНТАКТИРУЮЩИХ ЧАСТИЦ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА**

В изотропном приближении 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). Результаты расчета кратко обсуждены с общезначимой и прикладной точек зрения термоэлектрического материаловедения.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, экструзия, добротность, проводимость, формообразующий элемент, контакт, границы, электроны, фононы, рассеяние.

In the isotropic approximation the electric conductivity was calculated for a physical model – two half-spheres contacting in a circle with regard to electron scattering on the contact boundary 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 retained if contact radius exceeds 10.4 of mean free path of electron (hole). Calculated data are briefly discussed from the general physics and applied standpoints of thermoelectric material science.

Key words: thermoelectric material, extrusion, figure of merit, conductivity, shape-forming element, contact, boundaries, electrons, phonons, scattering.

Введение

Одним из наиболее эффективных традиционных термоэлектрических материалов, используемых сегодня для изготовления рабочих элементов термоэлектрических приборов и устройств является теллурид висмута Bi_2Te_3 . Его монокристаллы традиционно получают одним из трех методов: зонной перекристаллизацией, методом Чохральского и методом направленной кристаллизации. Характерной особенностью монокристалла Bi_2Te_3 является наличие плоскостей спайности, по которым он легко раскалывается, в силу чего его с достаточной степенью точности можно считать слоистым. Кроме того, монокристалл Bi_2Te_3 обладает достаточно хорошо выраженной анизотропией теплопроводности и электропроводности. Теплопроводность χ_{11} этого кристалла вдоль плоскостей спайности в 2–3 раза превышает его теплопроводность χ_{33} в направлении, перпендикулярном этим плоскостям. Аналогично, и электропроводность σ_{11} Bi_2Te_3 вдоль плоскостей спайности для материала p -типа в 2.7 раза больше, а для материала n -типа – в 4–6 раз больше, чем электропроводность σ_{33} в направлении, перпендикулярном плоскостям спайности. По этой причине в целях максимизации термоэлектрической добротности

термоэлектрические модули из монокристаллов изготавливаются так, чтобы электрический ток и градиент температуры были параллельны плоскостям спайности.

Наряду с монокристаллическими для изготовления термоэлектрических модулей используются и поликристаллические материалы. Их можно разделить на два класса: материалы с ориентированными плоскостями спайности отдельных кристаллитов и материалы с беспорядочной (случайной) ориентацией плоскостей спайности отдельных кристаллитов. Для последних, согласно формуле Оделевского, электропроводность $\sigma = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{33}}$, а теплопроводность $\chi = \sqrt{\chi_{11}\chi_{33}}$.

Материалы, получаемые методом экструзии, по своей структуре аналогичны поликристаллическим материалам с беспорядочной ориентацией плоскостей спайности отдельных кристаллитов. Поэтому, в силу формулы Оделевского, при переходе от монокристалла к экструдированному материалу термоэлектрическая добротность в основном должна падать. Однако на практике такого падения не наблюдается. Следовательно, должен существовать механизм, в силу которого теплопроводность материала падает, а электропроводность сохраняется.

Одним из возможных механизмов сохранения электропроводности является механизм квантового туннелирования, проявляющий себя при малых, т.е. сравнимых с длиной волны де-Бройля электрона (дырки) размерах частиц термоэлектрического материала и контактов между ними. Одними из первых на это обстоятельство обратили внимание авторы работы [1]. В работе [2] этот механизм был более детально исследован применительно к $Bi_xSb_{2-x}Te_3$. Именно в следствие большой роли туннельного эффекта в формировании электропроводности внимание исследователей привлекают материалы типа TTF-TCNQ и им подобные с высокими подвижностями носителей заряда и предельно низкой решеточной теплопроводностью [3 – 5].

В то же время при изготовлении термоэлектрических изделий из традиционных материалов путем горячего прессования или экструзии является актуальным вопрос об оптимальных, с точки зрения термоэлектрической добротности, размерах зерен порошка термоэлектрического материала и контактов между ними. В частности возникает вопрос, можно ли выбрать эти размеры так, чтобы сохранить электропроводность агрегатов частиц термоэлектрического материала при одновременном снижении их теплопроводности?

Формообразующим элементом структуры экструдированного материала может являться система двух полусфер макроскопического радиуса R , контактирующих по кругу радиуса r [6]. Целью настоящей работы является расчет электропроводности такой системы с учетом рассеяния электронов или дырок на границах контакта.

Феноменологическое рассмотрение задачи

Определим эффективную электропроводность системы двух полусфер радиуса R из термоэлектрического материала, контактирующих по кругу радиуса r , как отношение тока через систему к разности потенциалов между большими кругами полусфер. Физическая модель этой задачи изображена на рис. 1.

При постановке задачи предполагается, что поверхности полусфер электрически изолированы, их основания (плоскости больших кругов) поддерживаются при заданных потенциалах φ_1 и φ_2 , а туннелирование носителей в разрыв между сферическими поверхностями не учитывается.

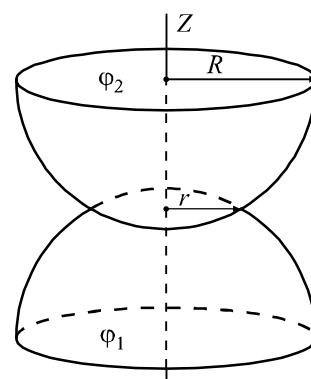


Рис. 1. Физическая модель задачи.

Для аналитического расчета распределения потенциалов в такой системе воспользуемся непосредственно законом Ома. Направим ось Z системы координат по общей оси полусфер. Тогда в области полусферы с большим потенциалом из закона Ома следует уравнение:

$$-\sigma_0 \pi (R^2 - z^2) \frac{d\varphi}{dz} = I, \quad (1)$$

где σ_0 – известная электропроводность материала полусфер, φ – потенциал, I – сила тока через систему, подлежащая определению из граничных условий. Решение уравнения (1) имеет вид:

$$\varphi = \varphi_1 - \frac{I}{2\sigma_0 \pi R} \ln \frac{R+z}{R-z}. \quad (2)$$

Отсюда находим потенциал контакта:

$$\varphi_s = \varphi_1 - \frac{I}{2\sigma_0 \pi R} \ln \frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}}. \quad (3)$$

Если же текущая координата изменяется в пределах полусферы с меньшим потенциалом $\sqrt{R^2 - r^2} \leq z \leq 2\sqrt{R^2 - r^2}$, из закона Ома следует уравнение:

$$-\sigma_0 \pi \left(R^2 - \left(2\sqrt{R^2 - r^2} - z \right)^2 \right) \frac{d\varphi}{dz} = I. \quad (4)$$

Решение уравнения (4) имеет вид:

$$\varphi = \varphi_1 - \frac{I}{\sigma_0 \pi R} \ln \frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}} - \frac{I}{2\sigma_0 \pi R} \ln \frac{R - 2\sqrt{R^2 - r^2} + z}{R + 2\sqrt{R^2 - r^2} - z}. \quad (5)$$

Удовлетворяя условию $\varphi|_{z=2\sqrt{R^2 - r^2}} = \varphi_2$, получаем следующее выражение для тока через систему:

$$I = \frac{\pi R \sigma_0 (\varphi_1 - \varphi_2)}{\ln \left(\frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}} \right)}. \quad (6)$$

Поэтому эффективная электропроводность системы двух полусфер в См (Om^{-1}) равна:

$$\sigma_{ef} = \frac{\pi R \sigma_0}{\ln \left(\frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}} \right)}. \quad (7)$$

При $r/R \ll 1$ эта формула переходит в следующую:

$$\sigma_{ef} = \frac{\pi R \sigma_0}{\ln(4R^2/r^2)}. \quad (8)$$

Окончательное выражение для распределения потенциалов в полусфере с большим потенциалом имеет вид:

$$\varphi = \varphi_1 - 0.5(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\ln \frac{R+z}{R-z}}{\ln \frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}}}. \quad (9)$$

В полусфере же с меньшим потенциалом это выражение имеет вид:

$$\varphi = \varphi_2 + 0.5(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\ln \frac{R + 2\sqrt{R^2 - r^2} - z}{R - 2\sqrt{R^2 - r^2} + z}}{\ln \frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}}}. \quad (10)$$

Примеры потенциальных полей в системе двух полусфер изображены на рис. 2 и 3. Ось Z направлена как на рис. 1, т.е. от основания с меньшим потенциалом к основанию с большим потенциалом. При моделировании были взяты значения $\varphi_1 = 10$ В, $\varphi_2 = 0$ В, $R = 3$ и 4 мм, $r = 500$ и 25 мкм.

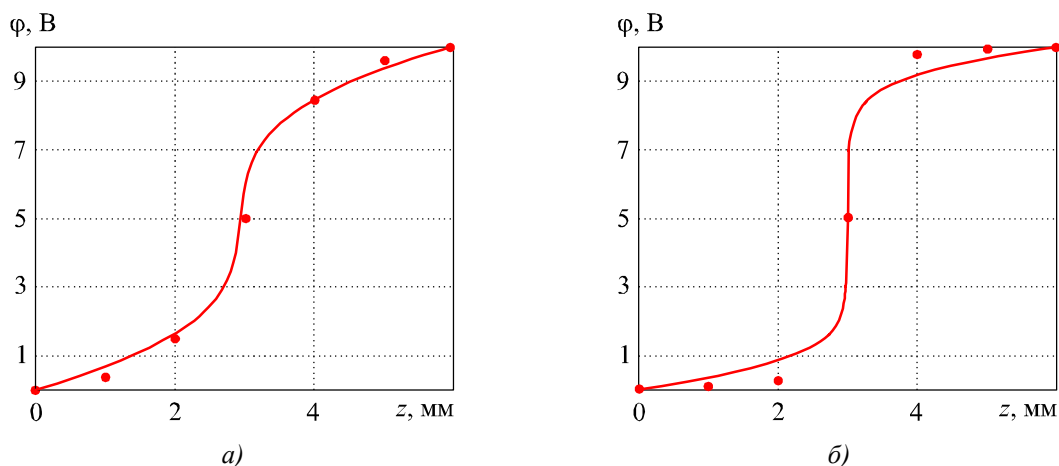


Рис. 2. Результаты сопоставления численного решения с аналитическим при $R = 3$ мм и $r = 500$ мкм (а), 25 мкм (б).

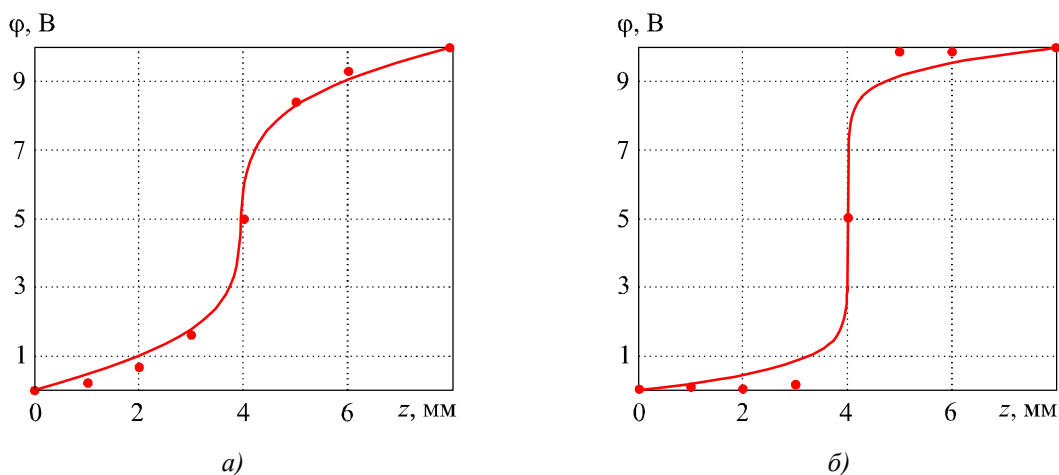


Рис. 3. Результаты сопоставления численного решения с аналитическим при $R = 4$ мм и $r = 500$ мкм (а) и 25 мкм (б).

Для сравнения на этих же графиках точками показаны результаты численного решения уравнения Лапласа для системы двух полусфер при помощи программы Comsol Multiphysics. Отличия объясняются главным образом погрешностью разностной аппроксимации дифференциальных операторов при численном решении дифференциальных уравнений второго порядка в частных производных методом сеток.

Зависимость тока через систему (и ее эффективной электропроводности) от отношения $b^* = r/R$ при фиксированном радиусе полусфер изображена на рис. 4.

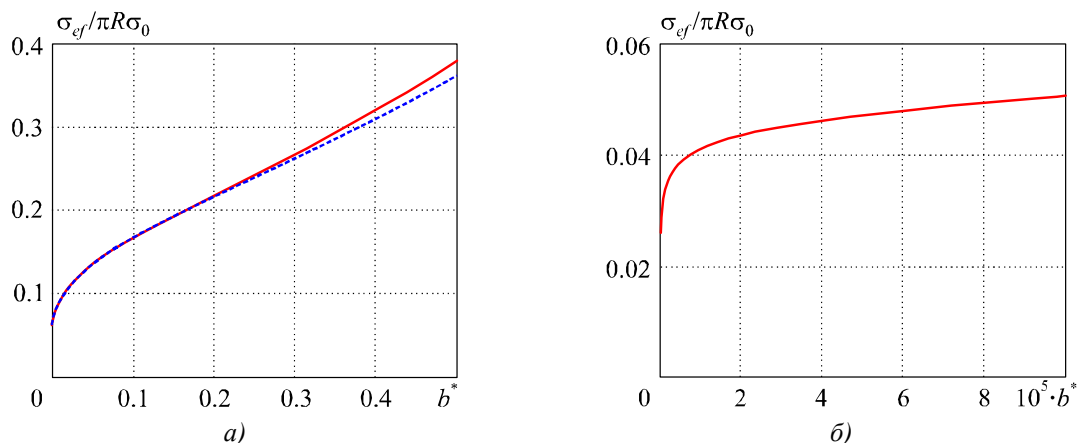


Рис. 4. Зависимость эффективной электропроводности системы (и тока через нее) от относительного радиуса контакта для умеренных (а) и особо малых (б) радиусов.

Пунктирная кривая на рис. 4 а построена по упрощенной формуле (8).

Таким образом, из результатов феноменологического рассмотрения задачи вытекает, что в силу аналогии между явлениями теплопроводности и электропроводности за счет чисто «геометрического» фактора выиграть в термоэлектрической добротности нельзя, и, следовательно, необходимо рассмотреть микроскопический механизм сохранения электропроводности системы при снижении ее теплопроводности. В данном случае мы будем рассматривать чисто дрейфовый механизм, оставляя пока в стороне квантовое туннелирование.

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

Рассмотрим данную задачу в рамках модели контактирующих между собой по круглому пятну радиуса r двух полусфер. В массивном материале длина свободного пробега l_{cc} электрона или дырки зависит от энергии по степенному закону $l_{cc}(\varepsilon) = A\varepsilon^q$, где A – некоторый коэффициент пропорциональности, q – показатель степени. Значения этих величин определяются конкретным механизмом рассеяния, причем q , согласно общим принципам квантовой механики, изменяется от 0 при малых до 4 – при больших энергиях. Поэтому для электропроводности массивного образца в изотропном приближении в случае невырожденного газа носителей тока справедливо такое выражение:

$$\sigma_0 = D(kT)^{q+1} \int_0^{\infty} \exp(-x) x^{q+1} dx = D(kT)^{q+1} \Gamma(q+2). \quad (11)$$

В этой формуле $D = ABC \exp(\zeta/kT)$, B – коэффициент пропорциональности между плотностью состояний носителей тока и квадратным корнем из их энергии, C – коэффициент пропорциональности между скоростью носителей тока и квадратным корнем из их энергии, ζ – химический потенциал, T – температура, $\Gamma(x)$ – гамма-функция.

При рассеянии носителей заряда на границах контактного пятна справедливо такое выражение для результирующей длины свободного пробега носителей тока:

$$l_{cct}(\varepsilon) = \frac{l_{cc}(\varepsilon)L}{L + l_{cc}(\varepsilon)}. \quad (12)$$

В этой формуле $l_{cc}(\varepsilon)$ – длина свободного пробега носителя тока (электрона или дырки) в материале, обусловленная всеми механизмами рассеяния, кроме границ контактного пятна,

L – эффективная длина свободного пробега носителя тока, обусловленная границами образца. Введем теперь среднюю длину свободного пробега носителя тока, например электрона:

$$l_e = \frac{\int_0^{\infty} l_{cc}(\varepsilon) f_0(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} f_0(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon}. \quad (13)$$

Здесь $f_0(\varepsilon)$ – функция распределения Максвелла-Больцмана, $g(\varepsilon)$ – плотность электронных состояний. Тогда из (12) вытекает такое соотношение для A :

$$A = l_e \frac{\Gamma(1.5)}{(kT)^q \Gamma(q+1.5)}. \quad (14)$$

В случае кругового контакта, который мал в сравнении с диаметрами полусфер, можно считать, что торможение носителей тока, например, электронов, происходит только в его области. Кроме того, все точки границы контакта в силу его симметрии равноправны. Поэтому общая формула для электропроводности [7] с учетом (12) и (14) приводит к такому выражению для отношения электропроводности системы полусфер к электропроводности массивного образца:

$$\frac{\sigma_{bs}}{\sigma_0} = \frac{1}{\pi \Gamma(q+2)} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} \frac{k^* \sqrt{y^2 + 1 - 2y \cos \varphi} x^{q+1} \exp(-x)}{x^q + k^* \sqrt{y^2 + 1 - 2y \cos \varphi}} d\varphi dy dx. \quad (15)$$

В этой формуле σ_{bs} – электропроводность системы, $k^* = [\Gamma(q+1.5)/\Gamma(1.5)](r/l_e)$. Как и должно быть, при $k^* = 0$ формула (13) дает нуль, а при $k^* \rightarrow \infty$ – электропроводность массивного образца. Результаты этого расчета изображены на рис. 5. Зависимость отношения r/l_e от q , вытекающая из соображений сохранения не менее 90 % электропроводности массивного образца, изображена на рис. 6.

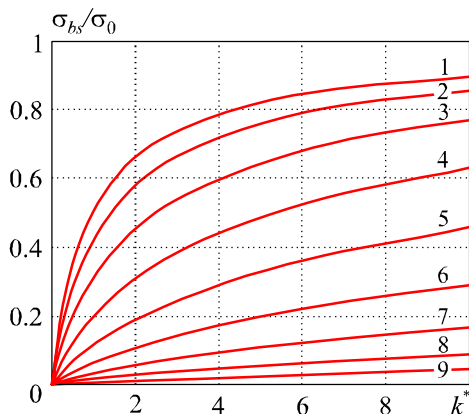


Рис. 5. Зависимость электропроводности системы двух полусфер, контактирующих по круглому пятну, от его радиуса. Кривые 1 – 9 построены для значений q от 0 до 4 с шагом 0.5

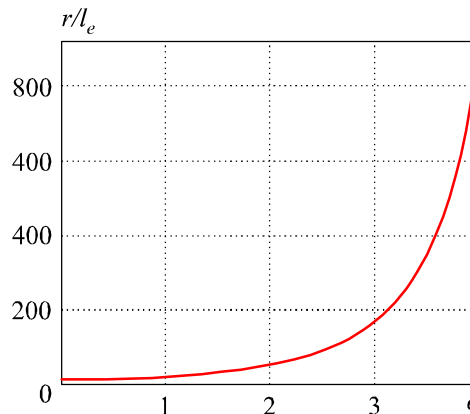


Рис. 6. Зависимость отношения r/l_e от q , вытекающая из соображений сохранения не менее 90 % электропроводности массивного образца

Из этого рисунка видно, что при возрастании q после значения, равного 2, отношение r/l_e достаточно резко возрастает. Однако в полупроводниках наиболее часто встречаются значения q равные 0, что соответствует приближению постоянной длины свободного пробега, либо 0.5, что соответствует приближению постоянного времени релаксации. В актуальной для термоэлектричества области температур 300 К и выше можно считать, что $q = 0$. В этом случае длина свободного пробега носителя тока, т.е. электрона (дырки) l_{cc} при температуре T выражается

через их подвижность b и эффективную массу плотности состояний m^* следующим образом:

$$l_{cc} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{b}{e} \sqrt{m^* kT}. \quad (16)$$

Оценка длин свободного пробега при этой температуре, исходя из подвижностей и эффективных масс плотности состояний электронов и дырок [7], дает $l_e = 38.7$ нм, $l_h = 20.4$ нм. Минимальный радиус контакта при $q = 0$, необходимый для сохранения 90 % электропроводности, составляет 10.4 длины свободного пробега электрона либо дырки. А это соответствует (по большей из длин) 0.4 мкм.

Выводы и рекомендации

1. В изотропном дрейфовом приближении при учете рассеяния носителей заряда на акустических фонах и границах контакта показано, что при переходе от монокристалла к экструдированному материалу электропроводность формообразующего элемента структуры материала сохраняется на уровне не ниже 90 %, если радиус контакта между полусферами составляет не менее 10.4 длины свободного пробега электрона (дырки).
2. Применительно к Bi_2Te_3 при температуре 300 К 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.

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

Литература

1. О влиянии тунелирования на эффективность термоэлектрических устройств / Н.С. Лидоренко, В.А. Андрияко, Л.Д. Дудкин [и др.] // ДАН СССР. – 1969. – Т. 186. – С. 1295 – 1297.
2. Булат Л.П. Влияние тунелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная-Северин // ФТП. – 2010. – Т. 52. – С. 452 – 458.
3. Casian A. Huge Carrier Mobilities Expected in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals / A. Casian, V. Duscias, I. Coropceanu // Phys. Rev. B – 2002. – 66, 165404. – 1 – 5 pp.
4. Касиян А.И. Уменьшение числа Лоренца как новое направление повышения ZT в квазиодномерных органических кристаллах / А.И. Касиян, И.И. Балмуш, В.Г. Душак // Термоэлектричество. – 2011. – № 3. – С. 20 – 29.
5. Душак В. Термоэлектрические возможности квазиодномерных органических полупроводников / В. Душак // Термоэлектричество. – 2004. – № 1. – С. 5 – 19.
6. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций / А. Миснар. – М.: Мир, 1968. – 464 с.
7. 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.

Поступила в редакцию 16.01.2013.