

Булат Л.П.¹, Коссаковский Д.², Пшенай-Северин Д.А.³

¹Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, ул. Ломоносова, 9, Санкт-Петербург, 191002, Россия;

²ZT Plus, 1321 Маунтин-Вью Серкл, Азуса, шт. Калифорния, 91702, США;

³Физико-технический институт РАН, ул. Политехническая, 26, Санкт-Петербург, 194021, Россия

ВЛИЯНИЕ ФОНОННОЙ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ДОБРОТНОСТЬ ОБЪЕМНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ТУННЕЛЬНЫМИ КОНТАКТАМИ

Рассмотрен композитный материал, состоящий из проводящих наночастиц, разделенных туннельными диэлектрическими барьерами. Теоретически исследовано влияние фононной теплопроводности диэлектрической матрицы κ_d на термоэлектрическую добротность композита. Оценены диапазоны величин κ_d и параметров барьера, которые могут привести к значениям термоэлектрической добротности, превышающим единицу. Обсуждается также роль объемного заряда и нелинейности вольтамперной характеристики туннельного барьера.

Ключевые слова: термоэлектрические материалы, объемные наноструктуры, туннелирование электронов, термоэлектрическая добротность.

A composite material is considered which consists of conducting nanoparticles separated by tunneling dielectric barriers. The influence of the phonon thermal conductivity of dielectric matrix κ_d on the thermoelectric figure of merit of this composite material is theoretically investigated. The range of κ_d values and barrier parameters that can lead to the thermoelectric figure of merit greater than unity is estimated. The influence of space charge and nonlinearity of current-voltage relations of tunneling barrier are also discussed.

Key words: thermoelectrics, bulk nanostructures, electron tunneling, thermoelectric figure of merit.

Введение

Термоэлектрические материалы используются в преобразователях тепла в электричество и холодильниках. Их основные преимущества – отсутствие подвижных деталей и экологически вредных хладагентов, работа без технического обслуживания и использование отработанного тепла с целью утилизации [1, 2]. Эффективность преобразования энергии определяется термоэлектрической добротностью Z

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}, \quad (1)$$

где T – абсолютная температура, S – коэффициент Зеебека, σ и κ – электро- и теплопроводность материала. Одна из возможностей повышения ZT сверх единицы, предложенная недавно,

состоит в применении объемных наноструктурных материалов [3-10]. Эти материалы синтезируют путем измельчения в шаровой мельнице исходного твердого раствора $BiTe-SbTe$ с последующим горячим прессованием [3-8]. Готовые образцы представляли собой поликристаллы с размерами зерен около $20 - 30 \text{ нм}^3$ [3]. Другие авторы получали твердые растворы на основе $PbTe-SbTe$ с нановключениями Ag или Pb [9, 10]. Предположим, что в процессе получения нанозерна могут быть покрыты диэлектрическим материалом. Значит, композит будет состоять из проводящих зерен, разделенных диэлектрической матрицей. Наноструктурный материал такого типа рассматривается в данной статье.

Проводимость в таких структурах определяется туннелированием электронов через диэлектрические барьеры. Этот механизм аналогичен механизму термоионных преобразователей энергии, которые рассматривались для случаев слоистой геометрии [11-13] и для случая вакуумного барьера между коническим наконечником и полупроводниковой пластиной [14]. В предыдущей работе [15] влияние трехмерной геометрии зерен на термоэлектрическую эффективность такого нанокомпозита рассматривалось для случая вакуумных барьеров. Для моделирования геометрии зерен применялись два усеченных конуса с общим основанием (рис. 1). Показано, что в случае вакуумных барьеров термоэлектрическая эффективность композитного материала может достигать значений $ZT = 3.0 - 4.0$ при комнатной температуре [15]. В настоящей работе результаты предыдущего рассмотрения [15] расширены с учетом решеточной теплопроводности межзеренных диэлектрических сред κ_d . Рассмотрены диапазоны значений κ_d и параметров туннельного барьера, которые дали $ZT > 1$. Кроме того, обсуждается роль объемного заряда внутри барьера и возможной нелинейности вольтамперной зависимости туннельного перехода.

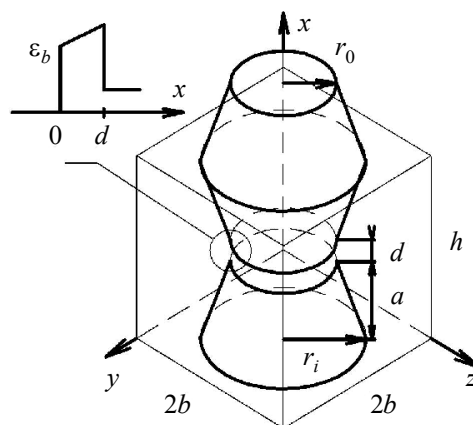


Рис. 1. Схематический чертеж наночастицы, смоделированной в виде двух усеченных конусов.
 $2a$ – длина наночастицы, r_0 – радиус усеченной детали, r_1 – радиус основания конуса,
 h и $2b$ – высота и ширина элементарной ячейки, d – ширина туннельного барьера.

На врезке схематически изображен туннельный барьер высотой ϵ_b
в условиях приложенной разности напряжений.

Расчет электрических и тепловых потоков в туннельном переходе

При расчетах предполагалось, что туннельный ток протекает только через цилиндрическую часть с высотой d и радиусом основания r_0 , а энергетическая высота барьера составляет ϵ_b . Общая энергия ϵ электрона сохраняется при прохождении через зазор. Благодаря сохранению компонента количества движения, параллельного поверхности электрода $k_{||}$,

сохраняется и компонент энергии, соответствующий движению перпендикулярно этой поверхности ε_x . Эта величина представляет собой сумму кинетической энергии и потенциальной энергии внутри барьера

$$\varepsilon_x = \frac{\hbar^2 k_x^2(x)}{2m} + U(x). \quad (2)$$

Энергия считается равной нулю на дне зоны проводимости первого электрода.

Количество электронов с заданной энергией ε_x в интервале dk_x можно рассчитать как

$$\frac{dN(x)}{dk_x} = \frac{2}{V} \sum_{k_{\parallel}} f_0(\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_x - \mu) = \frac{m k_0 T}{2 \pi^2 \hbar^2} \ln \left(1 + e^{-(\varepsilon_x^* - \mu^*)} \right). \quad (3)$$

Здесь μ – химический потенциал, m – эффективная масса электрона, f_0 – функция распределения Ферми-Дирака, и все переменные со звездочками измерены в единицах $k_0 T$. Та же величина на единичный интервал энергии составляет

$$\frac{dN_x(x)}{d\varepsilon_x^*} = \frac{(m k_0 T)^{3/2}}{2^{3/2} \pi^2 \hbar^3 \sqrt{\varepsilon_x^* - U^*(x)}} \ln \left(1 + e^{-(\varepsilon_x^* - \mu^*)} \right). \quad (4)$$

Вклад электронов в энергетическом интервале $(\varepsilon_x, \varepsilon_x + d\varepsilon_x)$ в поток плотности тока равен

$$dj_x = -e v_x dN_x(x) = -e \frac{m(k_0 T)^2}{2 \pi^2 \hbar^3} \ln \left(1 + e^{-(\varepsilon_x^* - \mu^*)} \right) d\varepsilon_x^*. \quad (5)$$

Поток тока в вертикальном направлении (ось x) внутри туннельного зазора дается следующим уравнением

$$j_x = -e \frac{m(k_0 T_1)^2}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} D(\varepsilon_x^*) v(\varepsilon_x^*, \mu_1^*) \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{v(\varepsilon_x^*, \mu_2^*)}{v(\varepsilon_x^*, \mu_1^*)} \right) d\varepsilon_x^*, \quad (6)$$

где индексы $i = 1, 2$ обозначают два электрода, $D(\varepsilon_x^*)$ – вероятность туннелирования электронов и

$$v(x, y) = \ln \left(1 + e^{-(x-y)} \right). \quad (7)$$

Уравнение для теплового потока аналогично (6)

$$q_x = \frac{m(k_0 T_1)^3}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} D(\varepsilon_x^*) \theta(\varepsilon_x^*, \mu_1^*) \left(1 - \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^2 \frac{\theta(\varepsilon_x^*, \mu_2^*)}{\theta(\varepsilon_x^*, \mu_1^*)} \right) d\varepsilon_x^*, \quad (8)$$

где

$$\theta(x, y) = \frac{1}{6} \left(\frac{\pi^2}{2} + 3(x-y)^2 + 6x \ln(1 + e^{y-x}) \right) + \text{Li}_2(-e^{x-y}), \quad (9)$$

а $\text{Li}_2(x)$ – дилогарифм.

Во внешнем электрическом поле исходный прямоугольный барьер переходит в треугольный. Для расчета потоков тока и тепла мы используем вероятность туннелирования в приближении Венцеля-Крамерса-Бриллюэна (ВКБ) для треугольного барьера [16]:

$$D_{tr}(\varepsilon_x) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{4}{3}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\frac{(\varepsilon_b - \varepsilon_x)^{3/2} - (\varepsilon_b - Fd - \varepsilon_x)^{3/2}}{F}\right), & \varepsilon_x < \varepsilon_b - Fd \\ \exp\left(-\frac{4}{3}\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}\frac{(\varepsilon_b - \varepsilon_x)^{3/2}}{F}\right), & \varepsilon_b - Fd < \varepsilon_x < \varepsilon_b \\ 1, & \varepsilon_x > \varepsilon_b \end{cases} \quad (10)$$

Здесь $F = -eE$ – сила, действующая на электрон в электрическом поле E .

Когда разность температур меньше, чем средняя температура ($|\Delta T| = |T_2 - T_1| \ll \bar{T}$), а падение потенциала на одном барьере $\mu_2 - \mu_1 = -e\Delta V$ невелико ($|e\Delta V| \ll k_0 \bar{T}, \varepsilon_b$), линейные коэффициенты переноса можно получить, пренебрегая изменением формы барьера. Например, плотность электрического тока можно [20, 21] представить в виде

$$j_x = \int_{v_x > 0} \frac{2d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ -ev_x(\mathbf{k}) D(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f_0(\varepsilon^* - \mu_1^*)}{\partial \varepsilon^*} \right) \left(\frac{e\Delta V}{k_0 T_1} - (\varepsilon^* - \mu_1^*) \frac{\Delta T}{T_1} \right) \right\}. \quad (11)$$

Уравнение для плотности потока тепла q_x можно получить из (11) путем замены $-ev_x(\mathbf{k})$ на $(\varepsilon - \mu_1)v_x(\mathbf{k})$. Полезно ввести интеграл

$$J_n = \int_{v_x > 0} \frac{2d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ (\varepsilon^* - \mu_1^*)^n v_x(\mathbf{k}) D(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f_0(\varepsilon^* - \mu_1^*)}{\partial \varepsilon^*} \right) \right\}. \quad (12)$$

Тогда выражения для туннельной электропроводности σ_t , термоЭДС S_t и теплопроводности при нулевом падении напряжения $\kappa_{t, \Delta V=0}$ можно записать как

$$\sigma_t = (e^2 / k_0 T_1) J_0, \quad S_t = (e / T_1) J_1 / \sigma_t, \quad \kappa_{t, \Delta V=0} = k_0 J_2. \quad (13)$$

Обычную теплопроводность при нулевом электрическом токе можно выразить как $\kappa_t = \kappa_{t, \Delta V=0} - S_t^2 \sigma_t T_1$ [18].

Для рассматриваемого здесь случая, когда вероятность туннелирования зависит только от ε_x , а эффективные массы для электродов и барьера одинаковы, интегрирование в (12), (13) можно частично выполнить аналитически. Эти уравнения были получены в предыдущей работе [15] и даны в приложении.

Заметим, что единицы барьерных кинетических коэффициентов σ_t и κ_t отличаются от таких в объемном образце, поскольку связывают плотность потока с потенциалом и разностью температур, а не с потенциалом и температурными градиентами. Для сравнения с объемными значениями удобно пользоваться значениями $\sigma_t d$ и $\kappa_t d$.

Зависимость плотности тока от падения напряжения показана на рис. 2. В расчетах эффективная масса принималась равной массе свободного электрона m_0 . На рисунке показан широкий диапазон напряжений, для которых переход работает в линейной области. Обычно практические плотности тока начинаются с 1 А/см^2 . На рис. 2 видно, что такие токи достигаются при высоте барьера несколько десятых эВ и толщине барьера несколько нанометров даже в линейном режиме работы. Хотя наименьшая работа выхода составляет около 0.8 эВ [19-21], в гетероструктурах высота барьера ε_b определяется различием в

энергетических положениях зоны проводимости (валентной зоны) в материале зерен и матрицы, которые могут быть меньше (порядка 0.1 эВ). Поэтому значения $\epsilon_b \sim 0.1$ эВ выглядят вполне корректными.

На рис. 3 представлен график зависимости коэффициента Пельтье $\Pi_t = q/j$. Видно, что значения коэффициента Пельтье превышают традиционные значения для термоэлектрических материалов комнатной температуры на основе твердых растворов $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$. Значения коэффициента Пельтье возрастают с увеличением относительного вклада носителей с более высокой энергией в тепловой поток. Фильтрация энергии носителей в линейной области работы определяется экспоненциальной зависимостью вероятности туннелирования от энергии носителя. Поэтому вклад в тепловой поток носителей с энергией ниже ϵ_b невелик. При более высоких напряжениях квадратная форма барьера становится треугольной. Обычно это может привести к более сильной фильтрации энергии и росту коэффициента Пельтье. Но этот эффект может наблюдаться только для больших ϵ_b (см. 5 на рис. 3). Для меньших ϵ_b этот эффект менее значителен, и рост вероятности туннелирования для всех электронов с энергией меньше ϵ_b приводит к снижению коэффициента Пельтье (см. кривые 1 – 4 на рис. 3).

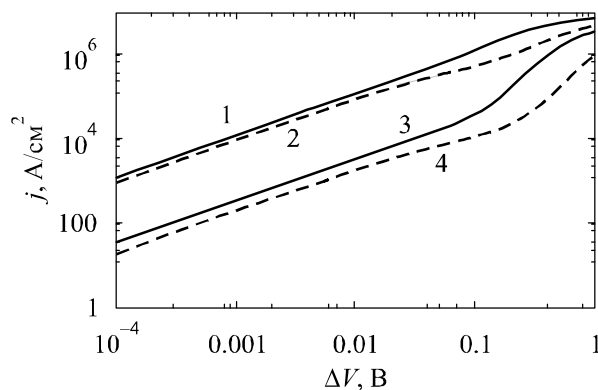


Рис. 2. Вольтамперная зависимость туннельного контакта. $\epsilon_b = 0.1$ эВ (1, 2), 0.2 эВ (3, 4); $d = 2$ нм (1, 3), 5 нм (2, 4).

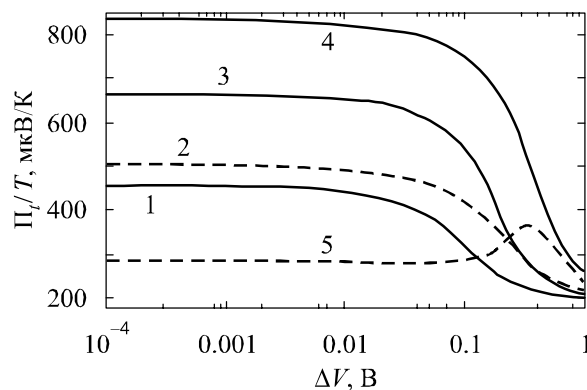


Рис. 3. Зависимость коэффициента Пельтье туннельного контакта от напряжения. (1 – 4 – см. Рис. 2; 5 – $\epsilon_b = 0.5$ эВ, $d = 2$ нм).

В объемном композитном материале с размерами зерен 20 – 30 нм падение напряжения и разность температур невелики, как обсуждалось в предыдущей работе [15]. Например, если размер образца 1 мм, а размер зерна 20 нм, то ΔT в $5 \cdot 10^4$ раз меньше, чем общая разность температур порядка 100 К, поэтому $\Delta T \sim 2 \cdot 10^{-3}$ К $\ll \bar{T}$. Это может привести к общей разности напряжений за счет эффекта Зеебека порядка 0.1 В для больших $S = 10^3$ мкВ/К и $\Delta V \sim 2$ мкВ. Поэтому, даже при увеличении общей разности напряжений на несколько порядков величины один переход будет работать в линейном режиме. Как видно на рис. 2 – 3, линейная область работы может быть привлекательной для получения больших коэффициентов Пельтье и приемлемых плотностей тока. Следовательно, рассматриваться будет только эта область.

График зависимостей электропроводности и термоЭДС от толщины барьера в линейном режиме работы представлен на рис. 4, причем для расчетов применялись уравнения из предыдущей работы [15]. Видно, что для небольших d электропроводность снижается с ростом d за счет уменьшения вероятности туннелирования, а затем медленно возрастает пропорционально толщине барьера для баллистического переноса. ТермоЭДС, наоборот, возрастает с ростом d за счет улучшенной фильтрации энергии теплоносителей.

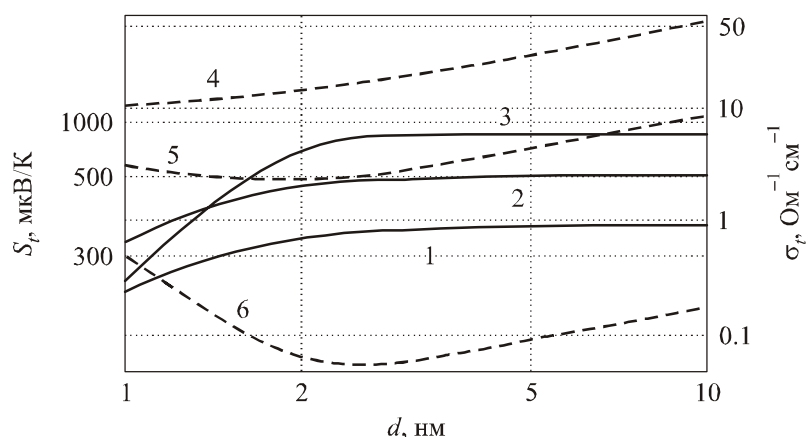


Рис. 4. Зависимость коэффициента Зеебека (1 – 3) и электропроводности (4 – 6) от толщины барьера. $\epsilon_b = 0.05$ эВ (1, 4); 0.1 эВ (2, 5); 0.2 эВ (3, 6).

Изменения потенциального барьера могут быть вызваны не только внешним электрическим полем, но и эффектами накопления заряда и самополяризации поверхности гетероперехода. Последний эффект снижает энергетическую высоту потенциального барьера, что приводит к увеличению плотности тока. Однако, первый эффект приводит к увеличению высоты барьера. Влияние обоих эффектов менее выражено в диэлектрических средах с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_d > 1$. Чтобы не усложнять изложение материала, они не включены в рассмотрение. Мы просто оцениваем возможное влияние эффекта накопления заряда как такового, что ухудшает ситуацию, и показываем, что для небольших d этим эффектом можно пренебречь. Этот эффект связан с электронами, которые обладают достаточной энергией для проникновения в барьерную область и создают отрицательный заряд, предотвращающий попадание туда других электронов. Это приводит к эффективному увеличению высоты барьера и снижению плотности тока. Этот эффект принимался во внимание в [11, 22] для случая термоионной эмиссии и классической статистики. Простое уравнение для формы барьера в равновесии, приведенное в [11], имеет вид

$$U(x) = \epsilon_b + 2k_0 T \ln \left[\cos((x - d/2)c / 2x_l) / c \right], \quad (14)$$

где $x_l^2 = (\epsilon_d \sqrt{\pi} \hbar^3 / 4e^2 \sqrt{2k_0 T m^{3/2}}) e^{\epsilon_b - \mu^*}$, а константу c можно определить из уравнения $\cos(dc/4x_l) = c$ для $0 < c < 2\pi x_l/d$. Этот эффект наиболее важен для небольших ϵ_b . Но, как выяснилось, для небольшой толщины барьера изменение высоты барьера составляет менее нескольких процентов. Например, для $\epsilon_b = 0.1$ эВ и $d = 2, 5, 10$ нм увеличение высоты барьера составляет 0.23, 1.4 и 5 процентов, соответственно. В этих оценках ϵ_d принимается равной единице. В диэлектрических средах $\epsilon_d > 1$, поэтому рост барьера будет еще меньше. Поэтому для линейной рабочей области этот эффект можно не учитывать.

Кинетические коэффициенты композитной среды

Удачный метод расчета термоэлектрических эффективных кинетических коэффициентов в двухфазных структурах предложен в работе [23], который затем был обобщен и развит (смотри обзор [24]). Этот метод позволяет установить точное соответствие (изоморфизм) между расчетом эффективных кинетических коэффициентов для системы с термоэлектрическими явлениями и эффективной электропроводностью в среде без термо-

электричества. Но если невозможно представить систему состоящей из двух фаз, проблема определения эффективных значений намного усложняется, так как метод изоморфизма в этом случае применять нельзя. Примером такой ситуации служит объемный нанокompозит [15]; подход к расчету эффективных кинетических коэффициентов в этом случае рассматривается в работе [25]. В расчете эффективных коэффициентов для композитного материала мы ограничимся моделью, аналогичной предыдущей [15].

Наночастица моделируется с помощью двух усеченных конусов с общим основанием. Нанокompозит формируется из элементарных ячеек, изображенных на рис. 1. Геометрические параметры следующие: a – высота каждого усеченного конуса; стало быть, $2a$ – размер наночастиц в вертикальном направлении. Радиусы r_0 и r_1 – радиусы меньшего и большего оснований конуса, а 2θ – угол при его вершине. Элементарная ячейка имеет квадратное основание в горизонтальной плоскости размером $2b$. Высота элементарной ячейки составляет $h = 2a + d$. Аналитическое решение для эффективных кинетических коэффициентов было получено ранее [15], без учета решеточной теплопроводности диэлектрика κ_d .

Из-за сложности геометрии рассматриваемого объекта и ввиду того, что $\kappa_d \neq 0$, переменные разделить невозможно и аналитическое решение для кинетических коэффициентов не было найдено. В настоящей работе для расчета эффективных кинетических коэффициентов было использовано числовое решение уравнений потока тепла и тока. Далее по тексту индекс n для кинетического коэффициента σ_n, S_n, κ_n соответствует нанозерну.

В наших расчетах система дифференциальных уравнений для распределения температуры и электрического потенциала решена численно [26]

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(-\sigma\alpha\nabla T) + \operatorname{div}(-\sigma\nabla\phi) &= 0, \\ \operatorname{div}(-(\sigma\alpha^2 T + \kappa)\nabla T) + \operatorname{div}(-\sigma\alpha T\nabla\phi) &= \sigma((\nabla\phi)^2 + \alpha\nabla T\nabla\phi), \end{aligned} \quad (15)$$

где ϕ – электрический потенциал.

Для расчета эффективных коэффициентов наноструктурного материала необходимо задать граничные условия. Был рассмотрен набор из 5 элементарных ячеек, уложенных стопой в вертикальном направлении и соединенных с металлическими контактами; в горизонтальном направлении структура считалась периодической. Сравнение со случаем единственной ячейки показало, что влияние контактов пренебрежимо мало. Граничные условия на внешних границах следующие: на левой, правой, передней и задней сторонах элементарной ячейки нормальные компоненты электрических и тепловых потоков установлены на нуль $j_n = 0, q_n = 0$; на верхней стороне $T_1 = 300$ К, $\phi_1 = 0$; на нижней стороне можно задать либо температуру и потенциал T_0, ϕ_0 , либо входящие потоки тепла и тока $j_n = j_0, q_n = q_0$. Здесь использованы условия второго типа, обеспечивающие лучшую сходимость в ходе числовых расчетов. Граничными условиями на внутренних границах является непрерывность нормальных компонент потоков тока и тепла, а также непрерывность температурных и потенциальных полей. Эти граничные условия автоматически включают эффект Пельтье при контакте двух разнородных материалов.

Для каждого набора параметров выполнялись два расчета. Во время первого задавалась плотность теплового потока q_0 и $j_0 = 0$. Затем рассчитывались температура T_0 и потенциал ϕ_0 на нижнем контакте. Из этого цикла можно рассчитать эффективную теплопроводность и термоЭДС $\kappa_{eff} = -q_0 / (T_1 - T_0)L, \alpha_{eff} = -(\phi_1 - \phi_0) / (T_1 - T_0)$. Здесь L – размер рассматриваемой части образца в вертикальном направлении. Далее мы выполняем другой расчет при $q_0 = 0$ и заданном j_0 и определяем электропроводность $\sigma_{eff} = -j_0 / (\phi_1 - \phi_0 + \alpha_{eff}(T_1 - T_0)L$.

В ходе расчетов рассматривались два возможных набора материалов. В первом предполагалось, что зерна состоят из типичного термоэлектрического полупроводящего материала с $\mu = 0$, $\sigma_n = 1000$ См/см, $\alpha_n = 200$ мкВ/К, $\kappa_{n,ph} = 1$ Вт/м·К. Эти значения близки к коэффициентам переноса p - Bi_2Te_3 в плоскости спайности (перпендикулярно тригональной оси). Во втором наборе параметров предполагалось, что нанозерно состоит из металла (Ag) с $\mu = 5.49$ эВ, $\sigma_n = 6.3 \cdot 10^5$ См/см, $\alpha_n = 1.33$ мкВ/К, $\kappa_n = 430$ Вт/м·К. Эффективные коэффициенты были рассчитаны для следующих геометрий: $2a = 10, 20, 30$ нм, $d = 1, 2, 5$ нм, $\varepsilon_b - \mu = 0.05, 0.1, 0.2$ эВ, $b = 1.1 a$, $\theta = 15^\circ, 30^\circ$. Заметим, что для металлических наночастиц ε_b отсчитывается от уровня химического потенциала.

Типичные зависимости эффективной термоэлектрической добротности от теплопроводности диэлектрика представлены на рисунке 5 для $\theta = 15^\circ$ и $2a = 20$ нм. Пунктирные кривые соответствуют металлическим зернам, а сплошные кривые – полупроводниковым. Из рисунка 5 видно, что термоэлектрическая эффективность может быть выше единицы, если теплопроводность диэлектрика $\kappa_d < 0.01 \div 0.02$ Вт/м·К при $\varepsilon_b = 0.1$ эВ и $\kappa_d < 0.05$ Вт/м·К при высоте барьера 0.05 эВ. Увеличение электропроводности является предпочтительным для роста $Z_{eff}T$, следовательно, $Z_{eff}T$ выше для более низких ε_b . Интересно, что при достаточно низких ε_b электропроводность (σd) возрастает с увеличением толщины барьера, как должно быть для баллистического переноса. Это приводит к более высоким значениям $Z_{eff}T$ при больших d (сравните кривые 1 и 2 на рис. 5). Дальнейший рост $Z_{eff}T$ в зависимости от d ограничен рядом факторов, например, усилением эффекта объемного заряда или переходом от баллистического к диффузионному переносу в барьерах, где подход, разработанный в данной статье, неприменим.

Сравнение $Z_{eff}T$ для полупроводниковых и металлических зерен показывает их подобие. Поскольку основной вклад в теплопроводность вносит туннельный барьер, эффективный коэффициент Зеебека не очень чувствителен к значению S_n . Но теплопроводность нанозерна должна возрасти, с тем, чтобы разность температур на туннельном переходе также возросла. Это приводит к более высоким значениям $Z_{eff}T$ для металлических нановключений (см. сплошные и пунктирные кривые на рис. 5).

Интересно также оценить влияние анизотропии полупроводникового материала на полученные результаты. Анизотропию можно включить в расчеты двумя путями: как анизотропию зонной структуры, так и анизотропию коэффициентов переноса. Теллурид висмута представляет собой слоистый материал с ромбоэдрической симметрией. Обычно тригональная ось, параллельная плоскостям спайности, обозначается как кристаллографическое направление 3. Если ось 1 лежит в плоскости и направлена вдоль одной из бинарных осей, тогда 2-е направление лежит в одной из зеркальных плоскостей. Анизотропия коэффициентов переноса для дырок в Bi_2Te_3 составляет $\sigma_{11} / \sigma_{33} = 2.7$ и $\kappa_{ph,11} / \kappa_{ph,33} = 3$, тогда как термоЭДС изотропна [27]. Зонную структуру Bi_2Te_3 можно описать с помощью 6-эллипсоидной модели Дрэббла-Вольфа [28]. Эффективная масса дырок $m_1 = 0.73 m_0$, $m_2 = 0.064 m_0$, $m_3 = 0.196 m_0$ и угол наклона $\theta = 39.6^\circ$ даны в работе [29]. Вероятность туннелирования через прямоугольный потенциальный барьер для случая анизотропного энергетического спектра приведена в работе [30]. Предположим, что анизотропный энергетический спектр для одного эллипсоида можно записать как $\varepsilon^{(n)} = (\hbar^2 / 2m_0) \mathbf{k}^{(n)} \cdot \alpha^{(n)} \cdot \mathbf{k}^{(n)}$, где $\alpha^{(n)}$ – обратный тензор эффективной массы по осям кристалла, а индексы $n = 1, 2$ относятся к полупроводнику и барьеру, соответственно. Компоненты волнового вектора, параллельные границе раздела $k_{2(3)}$, и общая энергия ε при туннелировании сохраняются. Вероятность туннелирования можно записать как [30]

$$D(\mathbf{k}) = \begin{cases} \left(1 + \frac{(\xi_1^2 \alpha_{11}^{(1)} / \alpha_{11}^{(2)} + \xi_2^2 \alpha_{11}^{(2)} / \alpha_{11}^{(1)})^2}{4 \xi_1^2 \xi_2^2} \operatorname{sh}^2(\xi_2 d) \right)^{-1}, & \xi_2^2 > 0 \\ \left(1 + \frac{(\xi_1^2 \alpha_{11}^{(1)} / \alpha_{11}^{(2)} - |\xi_2^2| \alpha_{11}^{(2)} / \alpha_{11}^{(1)})^2}{4 \xi_1^2 |\xi_2^2|} \sin^2(|\xi_2| d) \right)^{-1}, & \xi_2^2 < 0 \end{cases} \quad (16)$$

Здесь использована следующая система обозначений: $\xi_1^2 = (2m_0 / \hbar^2 \alpha_{11}^{(1)}) \varepsilon_x^{(1)}$, $\xi_2^2 = (2m_0 / \hbar^2 \alpha_{11}^{(2)}) (\varepsilon_b - \varepsilon_x^{(2)})$ и $\varepsilon_x^{(n)} = \varepsilon - (\hbar^2 / 2m_0) \sum_{i,j=2,3} (\alpha_{i,j}^{(n)} - \alpha_{i,1}^{(n)} \alpha_{1,j}^{(n)} / \alpha_{11}^{(n)}) k_i k_j$.

Сложность расчетов туннельных коэффициентов переноса для этого случая объясняется тем, что вероятность туннелирования $D(\mathbf{k})$ зависит не только от энергии ε_x в направлении туннелирования, но и от всех компонентов волнового вектора \mathbf{k} , а выражения для коэффициентов переноса (12), (13) включают тройное интегрирование. Чтобы оценить влияние анизотропии, мы рассчитали туннельные коэффициенты переноса для трех возможных ориентаций, когда ось туннелирования x направлена вдоль одного из трех кристаллографических направлений, упомянутых выше. Эффективная масса в барьере выбиралась равной m_0 для сравнения с предыдущими оценками. Коэффициенты туннельного переноса для этих случаев приведены в таблице 1.

Из таблицы 1 видно, что термоЭДС во всех трех случаях несущественно отличается от приближения ВКБ. Когда мы учитывали влияние анизотропии эффективной массы в полупроводнике и ее отличие от эффективной массы барьера, туннельный ток от отдельно взятого эллипсоида стал меньше, чем в изотропном случае. Но для рассматриваемого материала, когда ось x параллельна направлениям 1 или 2, есть два набора 2 и 4 эквивалентных эллипсоидов, тогда как если x параллельна тригональной оси, все 6 эллипсоидов эквивалентны. В результате, общие электро- и теплопроводности оказались в 1.5 – 1.7 раза выше, чем в случае изотропного приближения ВКБ. Коэффициенты туннельного переноса почти изотропны и для направлений 1 и 2 практически равны.

Таблица 1

Коэффициенты туннельного переноса при значениях параметров барьера $d = 5$ нм и $\varepsilon_b = 0.1$ эВ

	$S_{i,ii}$, мкВ/К	$\sigma_{i,ii}$, См/см	$\kappa_{i,ii}$, Вт/м·К
Изотропное приближение ВКБ	504	4.47	0.002
$i = 1$	518	6.94	0.0029
$i = 2$	516	6.76	0.0028
$i = 3$	504	7.43	0.003

Влияние анизотропии коэффициентов переноса Bi_2Te_3 показано на рис. 5. Кривые 2', 2'' нанесены на график для указанных направлений 1 и 3 с учетом анизотропии полупроводника и туннельных коэффициентов переноса. Эти кривые можно сравнить с кривой 2, полученной в изотропном приближении ВКБ. Из рисунка видно, что анизотропия полупроводникового материала не привела к качественному изменению результатов подсчетов. Главное влияние на результаты подсчетов оказывает изменение вероятности туннелирования, а анизотропия коэффициентов переноса менее важна.

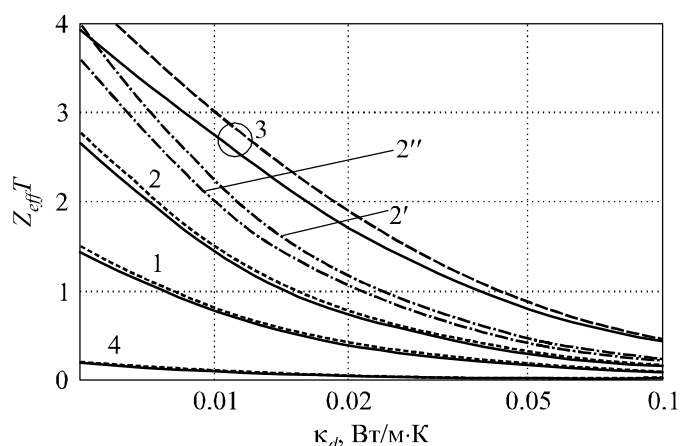


Рис. 5. Зависимость термоэлектрической добротности от теплопроводности диэлектрика для различных параметров материала. Сплошные и пунктирные кривые построены для полупроводниковых и металлических наночастиц, соответственно, в предположении одинаковой эффективной массы наночастиц и барьера. Штрих-пунктирные кривые построены с учетом влияния анизотропии полупроводникового материала (подробнее см. текст).
 Параметры барьера d и ϵ_b следующие: 1 – 2 нм, 0.1 эВ; 2, 2', 2'' – 5 нм, 0.1 эВ; 3 – 5 нм, 0.05 эВ; 4 – 5 нм, 0.2 эВ.

На рис. 6 показана зависимость эффективной термоэлектрической добротности от геометрических параметров. Для получения более высоких значений $Z_{eff}T$ предпочтительны зерна меньших размеров с целью увеличения барьерного вклада в коэффициент Зеебека (сравните 1 и 2 на рис. 6). На рис.6 кривая 4 построена для слоистой геометрии и видно, что в этом случае более высокие значения $Z_{eff}T$ могут быть получены для одинаковых κ_d . Это объясняется тем, что в слоистой геометрии площадь туннельного контакта увеличивается, что приводит к росту эффективной электропроводности. Снижение термоэлектрической добротности при более высоких θ и других неизменных параметрах вызвано той же причиной (кривая 3 на рис. 6).

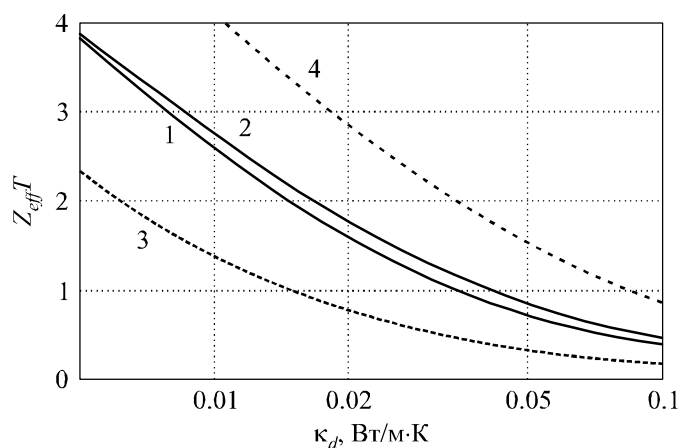


Рис. 6. Зависимость термоэлектрической добротности от теплопроводности диэлектрика для полупроводниковых зерен и различных геометрических параметров.
 Параметры барьера $\epsilon_b = 0.05$ эВ, $d = 5$ нм. 1 и 2 – $\theta = 15^\circ$, $2a = 30$ нм и 10 нм; 3 – $\theta = 30^\circ$, $2a = 10$ нм; 4 – слоистая геометрия $2a = 10$ нм.

Выводы

В настоящей работе рассчитаны эффективные коэффициенты переноса и термоэлектрическая добротность наноструктурного композитного материала, состоящего из проводящих зерен, разделенных диэлектрической матрицей. Туннельный ток и тепловой поток через диэлектрический барьер рассчитаны для линейной и нелинейной рабочих областей. Показано, что плотность тока может превышать 1 А/см^2 даже в линейной рабочей области, если высота барьера ϵ_b меньше 0.2 эВ, а ширина барьера d меньше 5 нм. Оценки показали, что при такой небольшой ширине барьера увеличение высоты барьера за счет объемного заряда свободного электрона внутри барьера является пренебрежимо малым.

Рассчитан диапазон решеточной теплопроводности диэлектрика, который может привести к $Z_{eff}T > 1$. Этот диапазон зависит от параметров туннельных барьеров и размеров зерна, например, для барьеров толщиной 5 нм и высотой 0.05 – 0.1 эВ значения κ_d должны составлять менее 0.02 – 0.05 Вт/м·К. Сравнение этого результата со слоистой геометрией показало, что при одинаковых параметрах барьера верхний предел для κ_d расширяется до 0.1 Вт/м·К. Таким образом, для получения $Z_{eff}T > 1$ необходимо удовлетворять трем типам требований. Первое требование – толщина барьера менее 5 нм – можно легко удовлетворить при современном уровне технологии материалов. Второе требование – низкая теплопроводность барьера (менее 0.05 – 0.1 Вт/м·К). Третье требование – высота барьера менее 0.1 эВ.

Второе и третье условия на первый взгляд могут показаться несовместимыми. Одна из возможностей разрешения этого противоречия – использовать пористые материалы с низкой теплопроводностью. Например, в пленках из аэрогеля (пористый SiO_2) теплопроводность может быть намного ниже 0.1 Вт/м·К [31]. Но в случае пористого материала высота туннельного барьера определяется работой выхода, которая едва ли меньше 0.8 эВ [19-21]. В этом случае, если поры заполнены газом, тогда даже минимальная теплопроводность газовой фазы полностью аннулирует эффект увеличения термоэлектрической эффективности за счет туннелирования через барьерную структуру. Противоречие между вторым и третьим требованиями для этого случая можно разрешить только с помощью вакуумных барьеров. Вакуум – это уникальный диэлектрический материал, который может удовлетворять всем указанным требованиям. Поэтому одна из возможностей состоит в том, что соответствующим термоэлектрическим материалом с хорошим КПД может быть пористая наноструктура на основе теллурида висмута с вакуумными порами.

Вторая возможность, возникшая недавно, состоит в использовании плотных материалов с ультранизкой теплопроводностью [32]. Как правило, нижний предел теплопроводности связан с неупорядоченными материалами [33], в которых средняя длина свободного пробега фононов примерно равна межатомному расстоянию. Но в многослойном материале WSe_2 наблюдалась теплопроводность материала всего 0.05 Вт/м·К [32]. Интересно, что в этом материале низкая теплопроводность связана с рассеянием фононов на точно упорядоченных слоях Se-W-Se , связанных слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Учитывая то, что теллурид висмута также состоит из слоев, связанных ван-дер-ваальсовыми силами, можно представить себе получение как минимум слоистой структуры из слоев WSe_2 с тонкими барьерами и низкой теплопроводностью и слоев теллурида висмута как совершенного термоэлектрического материала. Для объемного материала электронное сродство и ширина запрещенной зоны WSe_2 составляют около 4 эВ и 1.2 эВ, соответственно [34]. Для Bi_2Te_3 электронное сродство аналогично в районе 4.125 – 4.525 эВ [35]. Это позволяет сделать вывод, что при достижении соответствующих уровней легирования

можно получить контактную разность потенциалов и соответствующую высоту барьера около 0.1 – 0.05 эВ. Для подтверждения такой возможности требуется дальнейшее исследование зонной диаграммы и транспортных свойств данного типа структуры.

Благодарность. Данная работа выполнена при поддержке ZT Plus-Amerigon.

Приложение

Выражения для коэффициентов туннельного переноса, полученные в [15], можно переписать в виде:

$$\sigma_t = \frac{e^2 m k_0 T}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty D(\epsilon_x^*) f_0(\xi) d\epsilon_x^*, \quad (17)$$

$$|\beta_t| = \frac{e m k_0^2 T}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty D(\epsilon_x^*) \left(\xi f_0(\xi) + \ln(1 + e^{-\xi}) \right) d\epsilon_x^*, \quad (18)$$

$$\kappa_{t, \Delta V=0} = \frac{m k_0^3 T_1^2}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty D(\epsilon_x^*) \left(\xi^2 f_0(\xi) + 2 \xi F_0(-\xi) + 2 F_1(-\xi) \right) d\epsilon_x^*. \quad (19)$$

В этих выражениях ξ определяется как $\xi = \epsilon_x^* - \mu_1^*$. Интегралы Ферми определяются как $F_n(y) = \int_0^\infty f_0(x-y) x^n dx$. Можно показать, что $F_n(y) = -\Gamma(n+1) \text{Li}_{n+1}(-e^y)$, где $\Gamma(n+1)$ и $\text{Li}(x)$ – гамма-функция и полилогарифм, соответственно. При использовании данного соотношения выражение для $\kappa_{t, \Delta V=0}$ было переписано в более компактной форме по сравнению с [15].

Литература

1. A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren, and G. Chen, Energy Environ. Sci. 2, 466 (2009).
2. Дмитриев А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // УФН. – 2010. – Т. 180, № 8. – С. 821 – 838.
3. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, and Zh. Ren, Science 320, 634 (2008).
4. Y. Lan, A.J. Minnich, G. Chen, and Zh. Ren, Advanced Functional Materials 20, 357 (2010)
5. Труды 6 Европейской конференции по термоэлектричеству Л.П. Булат, В.Б. Освенский, Г.И. Пивоваров [и др.] – Париж, Франция, 2008. – С. I2-1 – I2-6.
6. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала на основе твердого раствора $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ / Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев [и др.] // ФТТ – 2010. – Т. 52, Вып. 9. – С. 1836 – 1841.
7. L.P. Bulat, V.T. Bublik, I.A. Drabkin, V.V. Karataev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, G.I. Pivovarov, D.A. Pshenai-Severin, and N.Yu. Tabachkova, J. Electronic Materials 39(9), 1650-1653 (2010).
8. Механизмы увеличения термоэлектрической эффективности в объемных наноструктурных поликристаллах / Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин, И.А. Драбкин [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 1. – С. 14 – 19.
9. K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis and G. Kanatzidis, Science 303, 818(2004).

10. J.P. Heremans, C.M. Thrush, and D.T. Morelli, *J. Appl. Phys.* 98, 063703 (2005).
11. G.D. Mahan, *J. Appl. Phys.* 76, 4362 (1994).
12. G.D. Mahan, L.M. Woods, *Phys. Rev. Lett.* 80, 4016 (1998).
13. Y. Hishinuma, T.H. Geballe, B.Y. Mozyzhes, and T.W. Kenny, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2572 (2001).
14. U. Ghoshal, *Proceedings of the XXI International Conference on Thermoelectrics (N.Y., USA, 2002)*, 540 p.
15. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин // ФТТ. – 2010. – Т. 52, Вып. 3. – С. 452 – 458.
16. Ландау Л.Д. Нерелятивистская теория квантовой механики (Курс теоретической физики, том 3, издание 3-е) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – Elsevier, 2003. – 692 с.
17. E. Burstein, S. Lundqvist (ed.) *Tunneling Phenomena in Solids (N.Y., Plenum Press, 1969)*, 422 p.
18. M. Bartkowiak, G.D. Mahan, *Proc. Symp. Mat. Res. Soc.* 545, 265 (1999).
19. A.H. Sommer. *Photoemissive Materials (Krieger, New York, 1980)*, 256 p.
20. S.A. Lindgren, L. Wallden, *Phys. Rev. B* 22, 5967 (1980).
21. G.G. Magera, P.R. Davis, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11, 2336 (1993).
22. J.B. Scott, *J. Appl. Phys.* 52, 4406 (1981)
23. J.P. Straley, *J. Phys. D* 14, 2101 (1981).
24. Снарский А.А. Термоэлектрические свойства макроскопически неоднородных композитов / А.А. Снарский, И.В. Безсуднов // Термоэлектричество – 2005. – № 3. – С. 7 – 22.
25. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов [и др.] // ФТП – 2012. – Т. 46, № 5. – С. 677 – 683.
26. M. Jaegle, "Multiphysics Simulation of Thermoelectric Systems - Modeling of Peltier-Cooling and Thermoelectric Generation" in *Proceedings of the COMSOL Conference 2008 Hannover*, <http://www.comsol.com/papers/5256>
27. Гольцман Б.М. Термоэлектрические полупроводниковые материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – Москва: Наука, 1972; Армейский Центр зарубежной науки и технологии, Шарлоттсвилль, Вирджиния, США, 1973.
28. J.R. Drabble and R. Wolfe, *Proc. Phys. Soc., London, Sect. B* 69, 1101 (1956).
29. M. Stordeur, M. Stoelzer, H. Sobotta, and V. Riede, *Phys. Status Solidi B* 150, 165 (1988).
30. K.-Y. Kim, B. Lee, *Phys. Rev. B* 58, 6728 (1998)
31. A. Jain, S. Rogojevic, Sh. Ponoth, W.N. Gill, J.L. Plawsky, E. Simonyi, Sh.-T. Chen, and P.S. Ho, *J. Appl. Phys.* 91, 3275 (2002).
32. C. Chiritescu, D.G. Cahill, N. Nguyen, D. Johnson, A. Bodapati, P. Keblinski, and P. Zschack, *Science* 315, 351 (2007).
33. D.G. Cahill, S.K. Watson, and R.O. Pohl, *Phys. Rev. B* 46, 6131 (1992).
34. O. Lang, Y. Tomm, R. Schlaf, C. Pettenkofer and W. Jaegermann, *J. Appl. Phys.* 75, 7814 (1994).
35. J. Nagao, E. Hatta, K. Mukasa, *Proceedings of the XV International Conference on Thermoelectrics (Pasadena, CA, USA, 1996)*, 404 p.

Поступила в редакцию 15.01.2013.