

УДК 538.9

Горский П.В., Михальченко В.П.



Горский П.В.

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

**О ВЛИЯНИИ СПОСОБА УСРЕДНЕНИЯ  
КИНЕТИЧЕСКИХ КОЭФФИЦИЕНТОВ  
ПО РАЗМЕРАМ ЧАСТИЦ НА  
ПРОГНОЗИРУЕМУЮ ДОБРОТНОСТЬ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО  
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА**



Михальченко В.П.

---

*В работе анализируются методы усреднения электропроводности и решеточной теплопроводности наноструктурированного термоэлектрического материала по размерам частиц: метод эффективной среды с учетом объемной доли частиц различных размеров, метод эффективной среды с учетом относительного количества частиц различных размеров, простое усреднение кинетических коэффициентов с учетом объемной доли частиц различных размеров и простое усреднение кинетических коэффициентов с учетом относительного количества частиц различных размеров. Эти методы используются для расчета безразмерной термоэлектрической эффективности материала относительно монокристалла в зависимости от наиболее вероятного радиуса его частицы исходя из модельного распределения Рэлея. Для сравнения рассчитывается безразмерная термоэлектрическая эффективность материала в предположении одинаковости размеров его частиц. Расчеты проведены на примере  $Bi_2Te_3$ . Показано, что хотя результаты, полученные этими методами, и различаются между собой, во всех случаях существует оптимальный радиус частицы термоэлектрического материала, при котором его безразмерная термоэлектрическая эффективность максимальна. Этот радиус лежит в интервале  $0.02 \div 0.04$  мкм, а соответствующая ему безразмерная термоэлектрическая эффективность при 300 К составляет  $2.08 \div 2.12$  относительно монокристалла при условии, что плоскости спайности отдельных частиц ориентированы параллельно градиенту температуры и электрическому току и потерь термоЭДС при переходе от монокристалла к наноструктурированному термоэлектрическому материалу не происходит.*

**Ключевые слова:** наноструктурированный материал, термоэлектрическая эффективность, фононы, электроны, рассеяние, время релаксации, нормальные процессы, процессы переброса, распределение Рэлея, метод эффективной среды, усреднение по размерам.

*This paper deals with the four methods for averaging the electric conductivity and lattice thermal conductivity of nanostructured thermoelectric material over the size of particles, namely effective medium method with regard to the volume share of various-size particles, effective medium method with regard to the fraction of various-size particles, simple averaging of kinetic coefficients with regard to the volume share of various-size particles and simple averaging of kinetic coefficients with regard to the fraction of various-size particles. These methods are used for the calculation of dimensionless thermoelectric figure of merit of material with respect to a single crystal depending on the most probable radius of its particle based on the model Rayleigh distribution. Moreover, for*

*comparison, dimensionless thermoelectric figure of merit of material is calculated on the assumption of equal size of its particles. Calculations have been made for the case of  $Bi_2Te_3$ . It is shown that despite the difference in the results obtained by these methods, in all the cases there is an optimal radius of thermoelectric material particle, whereby its dimensionless thermoelectric figure of merit is maximum. This radius lies in the range of  $0.02 \div 0.04 \mu m$ , and its respective dimensionless thermoelectric figure of merit at 300 K is  $2.08 \div 2.12$  with respect to a single crystal on condition that cleavage planes of individual particles are oriented parallel to temperature gradient and electric current, and there are no thermopower losses when transition from a single crystal to nanostructured thermoelectric material.*

**Key words:** nanostructured material, thermoelectric figure of merit, phonons, electrons, scattering, relaxation time, normal processes, Umklapp processes, Rayleigh distribution, effective medium method, averaging over size.

## Введение

Методы определения эффективных кинетических коэффициентов (ЭКК) термоэлектрического материала, получаемого методами горячего прессования, экструзии либо искрового плазменного спекания через кинетические коэффициенты составляющих его частиц, или, иными словами, формообразующих элементов его структуры, рассмотрены в целом ряде теоретических работ [1-4]. Эти методы можно разделить на два больших класса: методы, основанные на решении феноменологических уравнений электро- и теплопроводности для формообразующих элементов и методы, базирующиеся на построении из формообразующих элементов так называемой «эффективной термоэлектрической среды». Первые в строгом смысле слова применимы только тогда, когда характерные размеры формообразующих элементов структуры материала значительно превышают характерные длины свободного пробега носителей заряда и фононов, и, следовательно, применение их к наноструктурированным термоэлектрическим материалам на основе  $Bi_2Te_3$  вызывает у авторов настоящей статьи определенные возражения. Эти возражения сводятся к следующему. Во-первых, длина свободного пробега, например, электронов, в  $Bi_2Te_3$  при 300 К составляет около 36 нм [5], следовательно, феноменологические уравнения для распределения электрического потенциала вряд ли применимы к частицам сравнимых или, тем более, меньших размеров. Во-вторых, решеточная теплопроводность  $Bi_2Te_3$  при 300 К и выше обусловлена в основном процессами переброса фононов [6]. При наличии этих процессов время релаксации фононов при их рассеянии друг на друге является функцией частоты  $\omega$  и, следовательно, введение длины свободного пробега фононов в привычном смысле этого понятия вряд ли возможно, хотя некий формальный параметр, имеющий размерность длины и зависящий от механизмов рассеяния, а именно  $l_p(\omega) = v\tau(\omega)$ , где  $v$  – средняя скорость звука в материале,  $\tau(\omega)$  – время релаксации фононов, ввести можно. К недостаткам этого метода следует отнести также то, что аналитическое решение феноменологических уравнений для частиц произвольной формы, тем более, с учетом термоэлектрических явлений, затруднительно или невозможно и приходится прибегать к несколько искусственному моделированию этой формы. С другой стороны, метод эффективной среды требует также определенной модификации с учетом термоэлектрических явлений. Ряд аспектов этой проблемы рассмотрен в работе [4].

Учитывая вышеизложенное, целью настоящей статьи является рассмотрение и сравнение между собой ряда способов определения эффективных кинетических коэффициентов наноструктурированного термоэлектрического материала с учетом распределения его частиц

по размерам. Рассматриваемые способы не требуют решения феноменологических уравнений теплопроводности и электропроводности для отдельной наночастицы.

### Зависимость кинетических коэффициентов наночастицы от ее размеров

Вначале обратимся к определению зависимости электропроводности отдельной наночастицы от ее размеров. Для упрощения расчетов наночастицу будем считать сферической. Кроме того, учтем, что электропроводность  $Bi_2Te_3$  при температурах 300 К и выше определяется рассеянием носителей заряда на деформационном потенциале акустических фононов, когда приближение постоянной длины свободного пробега справедливо. Поэтому отношение электропроводности  $\sigma_n(r)$  наночастицы радиуса  $r$  к электропроводности  $\sigma_0$  монокристалла составит:

$$\sigma_n(r)/\sigma_0 = 1.5 \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} dz dy}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1}. \quad (1)$$

В этой формуле  $l_e$  – длина свободного пробега электрона. Двойной интеграл и корневая зависимость в ней возникает вследствие усреднения выражения для электропроводности по длинам свободного пробега внутри сферы. Можно показать, что в рамках этого приближения термоЭДС не изменяется, поскольку как термодиффузионный поток, так и электрический ток, пропорциональны времени релаксации. Поэтому изменение термоэлектрической добротности в этом случае целиком определяется изменением отношения электропроводности к теплопроводности.

Теперь обратимся к определению решеточной теплопроводности наночастицы с учетом как процессов переброса фононов, так и нормальных процессов. Отношение теплопроводности  $\kappa_n$  наночастицы радиуса  $r$  к теплопроводности  $\kappa_0$  монокристалла при условии ориентации ее плоскостей спайности параллельно температурному градиенту в соответствии с результатами работы [7-9] составит:

$$\begin{aligned} \kappa_n / \kappa_0 = 1.5 \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \int_0^1 \frac{z^2 x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} & \left( \frac{(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{||}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} + \right. \\ & \left. \frac{2(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{||}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} \right) dy dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left( \frac{1}{Q_{||}(x)} + \frac{2}{Q_{||}(x)} \right) dx \right\}^{-1}. \end{aligned} \quad (2)$$

При этом  $L^* = \rho \hbar^4 v_{||}^6 / \gamma^2 (k_B T_D)^5$ , где  $\rho$  – плотность материала,  $v_{||}$  – скорость звука в нем в направлении плоскостей спайности,  $\gamma$  – параметр Грюнайзена,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T_D$  – температура Дебая,  $\theta = T/T_D$ , прочие обозначения общеприняты. Частотные полиномы  $Q_{||}(x)$  и  $Q_{||\perp}(x)$  имеют вид:

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

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

причем для  $Bi_2Te_3$   $\mu_{||} = 0.022$  [7-9].

### Определение ЭКК материала в целом

При определении ЭКК наноструктурированного термоэлектрического материала в целом для упрощения расчетов пренебрежем влиянием на эти коэффициенты пор в материале, т.е. не будем рассматривать эффекты туннелирования либо эмиссию носителей заряда, а также конвективных и излучательных механизмов передачи энергии и эффектов, связанных с сообщением пор между собой. Тогда при учете функции распределения частиц материала по размерам (ФРП)  $w(r)$  эти коэффициенты можно определить четырьмя различными способами.

Первый способ состоит в использовании соотношения Оделевского [1] с учетом объемной доли частиц различных размеров. Тогда эффективные электропроводность  $\sigma_{ef}$  и теплопроводность  $\kappa_{ef}$  материала в целом определяются как решения следующих уравнений:

$$\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{ef} - \sigma_n(r)}{2\sigma_{ef} + \sigma_n(r)} r^3 w(r) dr = 0, \quad (5)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\kappa_{ef} - \kappa_n(r)}{2\kappa_{ef} + \kappa_n(r)} r^3 w(r) dr = 0. \quad (6)$$

Второй способ состоит в использовании соотношения Оделевского с учетом относительного количества частиц различных размеров. В этом случае уравнения (5) и (6) приобретают вид:

$$\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{ef} - \sigma_n(r)}{2\sigma_{ef} + \sigma_n(r)} w(r) dr = 0, \quad (7)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\kappa_{ef} - \kappa_n(r)}{2\kappa_{ef} + \kappa_n(r)} w(r) dr = 0. \quad (8)$$

Третий способ состоит в усреднении электропроводности и решеточной теплопроводности по объемной доле частиц различных размеров. В этом случае ЭКК наноструктурированного материала определяются непосредственно:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{ef} \\ \kappa_{ef} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} \begin{pmatrix} \sigma_n(r) \\ \kappa_n(r) \end{pmatrix} r^3 w(r) dr. \quad (9)$$

Четвертый способ состоит в усреднении электропроводности и решеточной теплопроводности по относительному количеству частиц различных размеров. В этом случае соотношение (9) приобретает вид:

$$\begin{pmatrix} \sigma_{ef} \\ \kappa_{ef} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} \begin{pmatrix} \sigma_n(r) \\ \kappa_n(r) \end{pmatrix} w(r) dr. \quad (10)$$

В уравнениях (5) – (8) нормировочные множители опущены потому, что они не влияют на результаты вычисления ЭКК, а в формулах (9) и (10) – потому, что они не влияют на значение безразмерной термоэлектрической эффективности наноструктурированного материала относительно монокристалла, расчет которой в рамках изложенных способов является целью настоящей работы.

Для конкретных расчетов возьмем ФРП  $w(r)$  в следующем виде:

$$w(r) = \frac{r}{r_0^2} \exp(-r^2/2r_0^2). \quad (11)$$

ФРР называется распределением Рэлея и взята нами потому, что это – простейшее однопараметрическое распределение. Параметр  $r_0$  – это наиболее вероятный радиус частицы.

Эта функция, как и должно быть, удовлетворяет условию нормировки  $\int_0^{\infty} w(r) dr = 1$ .

С учетом (11) соотношения (5) – (10) приобретают следующий вид:

$$\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{ef} - \sigma_n(r_0\sqrt{2t})}{2\sigma_{ef} + \sigma_n(r_0\sqrt{2t})} \sqrt{t^3} \exp(-t) dt = 0, \quad (12)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\kappa_{ef} - \kappa_n(r_0\sqrt{2t})}{2\kappa_{ef} + \kappa_n(r_0\sqrt{2t})} \sqrt{t^3} \exp(-t) dt = 0, \quad (13)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\sigma_{ef} - \sigma_n(r_0\sqrt{2t})}{2\sigma_{ef} + \sigma_n(r_0\sqrt{2t})} \exp(-t) dt = 0, \quad (14)$$

$$\int_0^{\infty} \frac{\kappa_{ef} - \kappa_n(r_0\sqrt{2t})}{2\kappa_{ef} + \kappa_n(r_0\sqrt{2t})} \exp(-t) dt = 0, \quad (15)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{ef} \\ \kappa_{ef} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} \begin{pmatrix} \sigma_n(r_0\sqrt{2t}) \\ \kappa_n(r_0\sqrt{2t}) \end{pmatrix} \sqrt{t^3} \exp(-t) dt, \quad (16)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{ef} \\ \kappa_{ef} \end{pmatrix} = \int_0^{\infty} \begin{pmatrix} \sigma_n(r_0\sqrt{2t}) \\ \kappa_n(r_0\sqrt{2t}) \end{pmatrix} \exp(-t) dt. \quad (17)$$

Результаты расчетов безразмерной термоэлектрической эффективности объемного наноструктурированного материала на основе  $Bi_2Te_3$  относительно монокристалла при различных способах определения ЭКК показаны на рис. 1.

Из рисунка видно, что кривые 1 и 3 с высокой степенью точности совпадают. А это означает, что при определении ЭКК термоэлектрического материала через кинетические коэффициенты формообразующих элементов вместо соотношений Оделевского при условии  $\alpha = \text{const}$  можно использовать обычное усреднение по объемной доле частиц с учетом ФРР. При этом максимальная безразмерная термоэлектрическая эффективность объемного наноструктурированного термоэлектрического материала при условии ориентации плоскостей спайности частиц параллельно электрическому току и тепловому потоку в  $2.06 \div 2.1$  раза больше безразмерной термоэлектрической эффективности монокристалла и достигается при наиболее вероятном радиусе частицы 0.02 мкм. Кривые 2 и 4 также близки между собой, а это значит, что при определении ЭКК термоэлектрического материала по относительному количеству частиц с учетом ФРР вместо соотношений Оделевского с приемлемой степенью точности также можно использовать обычное усреднение кинетических коэффициентов по относительному количеству частиц различных размеров. При таком способе усреднения максимальная безразмерная термоэлектрическая эффективность объемного наноструктурированного термоэлектрического материала получается в  $2.076 \div 2.082$  раза больше безразмерной термоэлектрической эффективности монокристалла и достигается при наиболее вероятном радиусе наночастицы

0.02 ÷ 0.03 мкм. Кривая 5 построена в предположении, что размеры всех наночастиц одинаковы. В этом случае максимальная безразмерная термоэлектрическая эффективность объемного наноструктурированного термоэлектрического материала в 2.12 раза больше термоэлектрической эффективности монокристалла и достигается при радиусе наночастицы равном 0.03 мкм. Отсюда следует, что способ усреднения при определении ЭКК объемного наноструктурированного термоэлектрического материала относительно слабо влияет на прогнозируемое значение его безразмерной термоэлектрической эффективности, но более сильно влияет на оценку оптимального значения наиболее вероятного радиуса частицы.

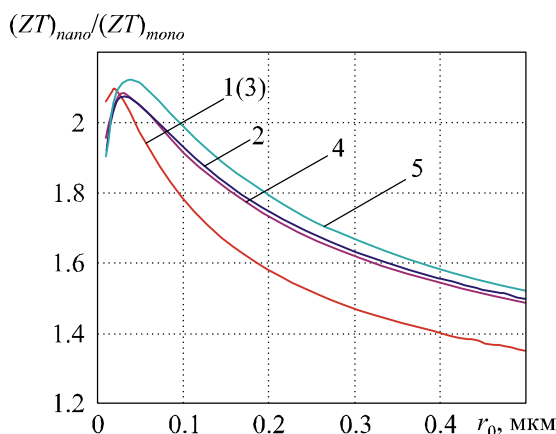


Рис. 1. Зависимость безразмерной термоэлектрической эффективности объемного наноструктурированного термоэлектрического материала на основе  $Bi_2Te_3$  от наиболее вероятного радиуса частицы при различных способах определения ЭКК. Номера кривых 1 – 4 соответствуют условным порядковым номерам описанных в тексте способов усреднения. Кривая 5 соответствует случаю нулевой дисперсии размеров частиц, когда в усреднении нет необходимости.

Если наиболее правильными считать эквивалентные по получаемым результатам способы усреднения по объемной доле частиц с учетом ФРП, то оптимальное значение наиболее вероятного радиуса частицы объемного наноструктурированного термоэлектрического материала составляет 0.02 мкм.

## Выводы и рекомендации

1. В статье рассмотрены четыре способа учета распределения частиц объемного наноструктурированного термоэлектрического материала по размерам при определении его безразмерной термоэлектрической эффективности относительно монокристалла.
2. Наиболее корректными являются эквивалентные между собой по конечному результату способы определения ЭКК объемного наноструктурированного термоэлектрического материала в целом через кинетические коэффициенты формообразующих элементов путем использования соотношений Оделевского с учетом объемной доли частиц различных размеров и путем простого усреднения электропроводности и решеточной теплопроводности по объемной доле частиц различных размеров. В этом случае максимальная термоэлектрическая эффективность объемного наноструктурированного материала приблизительно в 2.1 раза больше термоэлектрической эффективности монокристалла и достигается при наиболее вероятном радиусе частиц, равном 0.02 мкм.
3. Определение ЭКК объемного наноструктурированного термоэлектрического материала с использованием соотношений Оделевского с учетом относительного количества частиц

различных размеров и путем простого усреднения электропроводности и решеточной теплопроводности по относительному количеству частиц различных размеров приводит к значению безразмерной термоэлектрической эффективности материала приблизительно в  $2.076 \div 2.082$  раза большему термоэлектрической эффективности монокристалла, причем это значение достигается при наиболее вероятном радиусе частицы, равном 0.03 мкм.

4. Определение ЭКК материала в пренебрежении распределением частиц по размерам приводит к значению безразмерной термоэлектрической эффективности объемного наноструктурированного материала в 2.12 раза большему термоэлектрической эффективности монокристалла, которое достигается при радиусе частицы, равном 0.04 мкм.
5. Таким образом, способ усреднения по размерам частиц при определении ЭКК объемного наноструктурированного материала в пренебрежении влиянием пор и туннельными эффектами слабо влияет на прогнозируемое максимальное значение безразмерной термоэлектрической эффективности материала, но существенно влияет на оптимальное значение наиболее вероятного радиуса его частицы, к которому следует стремиться. Поэтому оптимальным следует считать наиболее вероятный радиус, равный 0.02 мкм при условии, что распределение частиц материала по размерам является распределением Рэлея.

## Литература

1. Лидоренко Н.С. Влияние пористости и качества межзеренных границ на электро- и теплопроводность полупроводниковых термоэлектрических материалов / Н.С. Лидоренко, О.М. Нарва, Л.Д. Дудкин, Р.С. Ерофеев // Неорганические материалы. – 1970. – № 6. – С. 2112 – 2117.
2. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная-Северин // ФТТ. – 2010. – № 52. – С. 452 – 458.
3. Булат Л.П. Исследование возможностей увеличения термоэлектрической эффективности в наноструктурированных материалах на основе  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$  / Л.П. Булат, В.В. Освенский, Ю.Н. Пархоменко, Д.А. Пшеная-Северин // ФТТ. – 2012. – № 54. – С. 20 – 26.
4. Снарский А.А. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, А.Н. Лагарьков // ФТП. – 2012. – № 46. – С. 677 – 683.
5. 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.
6. P.G. Klemens, Lattice thermal conductivity. In: *Solid State Physics. Advances in Research and Applications*. Vol. 7, pp. 1 – 98 (New York: Academic Press. Inc. Publishers, 1958), 526 p.
7. Горский П.В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 1. – С. 19 – 27.
8. Горский П.В. Об электропроводности контактирующих частиц термоэлектрического материала / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 2. – С. 13 – 19.
9. Горский П.В. Влияние анизотропии термоэлектрического материала на электропроводность и решеточную теплопроводность его контактирующих частиц / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 3. – С. 5 – 10.

Поступила в редакцию 28.03.2013.