УДК 538.9

Горский П.В., Мельничук С.В.

Горский П.В.

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

Мельничук С.В.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПОСТОЯННЫЕ И КРИТЕРИИ ПОДОБИЯ В ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВЕ

В работе с помощью анализа размерностей показано, что все практически важные для термоэлектрических применений характеристики термоэлектрических материалов (ТЭМ) могут быть выражены через фундаментальные постоянные и безразмерные комплексы, зависящие от параметров материалов и условий их применения. Таким образом, материалы, обладающие одинаковым набором этих безразмерных комплексов, должны иметь одинаковые термоэлектрические характеристики. На примере показано, как этот метод можно применить для оценки достижимых значений термоэлектрической добротности материалов на основе монокристаллов.

Ключевые слова: фундаментальная термоЭДС, фундаментальная электропроводность, фундаментальный фактор мощности, фундаментальная теплопроводность, фундаментальная термоэлектрическая добротность, фундаментальная безразмерная термоэлектрическая эффективность.

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.

Введение

Методы подобия и теории размерностей широко применяются при моделировании многих «макроскопических» физических объектов и явлений в механике, гидро- и аэродинамике [1], теплофизике [2], оптике рассеивающих сред [3] и т.п. Не менее широко они применяются и в термоэлектричестве при моделировании режимов работы различных устройств. При этом используется широкий спектр различных критериев подобия. К таковым критериям можно отнести, например, критерий Иоффе или так называемую термоэлектрическую добротность материала, важную при определении КПД генератора или холодильного коэффициента холодильника. При описании режима теплообмена любого термоэлектрического устройства с окружающей средой существенную роль играет так называемый критерий Био, описывающий режим конвективного теплообмена в приграничном слое. Критерий Рейнольдса является одним из критериев подобия, описывающих работу, например, генераторных модулей с проницаемыми ветвями, по каналам которых протекает жидкость либо газ. Безразмерный ток в теории термоэлектрического охлаждения может служить одним из критериев подобия режимов работы различных холодильников. Этот список можно продолжить, но он применяется исключительно при решении проектно-конструкторских, а отнюдь не материаловедческих задач, если не учитывать того, что фактор Иоффе либо связанная с ним безразмерная термоэлектрическая эффективность в основном определяют выбор термоэлектрического материала. Более того, считается, что при микроскопическом описании свойств конденсированных сред, например ТЭМ, «из первых принципов» методы подобия и размерности весьма ограничено применимы либо неприменимы вовсе, если не считать, к примеру, хорошо известного специалистам по теории фазовых переходов и критических явлений метода ренорм-группы [4]. Поэтому целью настоящей статьи является иллюстрация того, как эти методы могут быть применены для получения оценок верхних пределов термоэлектрической добротности ТЭМ.

Фундаментальные термоэлектрические характеристики и следствия из них

Назовем фундаментальными термоэлектрическими характеристиками величины, имеющие должную размерность и выражающиеся только через фундаментальные постоянные. В этом смысле наиболее просто ввести фундаментальную термоЭДС α_0 следующим образом:

$$\alpha_0 = k/e. \tag{1}$$

В этой формуле k – постоянная Больцмана, e – модуль заряда электрона. Численное значение этой величины равно 86.25 мкВ/К.

Столь же просто можно ввести фундаментальную электропроводность. Ее введение, правда, не столь однозначно, но из анализа размерности легко проверить, что в качестве таковой может быть взята, например, величина:

$$\sigma_0 = e^2/\left(ha_B\right), \tag{2}$$

где h – постоянная Планка, a_B – радиус первой Боровской орбиты в атоме водорода. Численное значение этой величины равно $7.32\cdot10^5$ См/м. Это значение примерно на порядок больше, чем проводимость теллурида висмута. В связи с таким выбором может возникнуть вопрос, почему в качестве фундаментальной длины взят радиус первой Боровской орбиты в атоме водорода, а не, допустим, аналогичный ему радиус водородоподобного экситона в каком-либо полупроводниковом термоэлектрическом материале либо какой-нибудь из параметров решетки этого материала, что, на первый взгляд, было бы естественнее. Однако радиус первой Боровской орбиты в атоме водорода широко известен и действительно является фундаментальной величиной, выражающейся, в свою очередь, через другие фундаментальные постоянные. Радиус же экситона в термоэлектрическом материале, равно как и параметр его решетки, является сугубо индивидуальной величиной, определяемой конкретным составом и структурой материала, а также и технологией его изготовления. Следовательно, установление такого своеобразного «термоэлектрического эталона длины» требует, во-первых, некоей договоренности об «эталонном» термоэлектрическом материале, «воспроизводящем» эту длину, а во-вторых – неких строго оговоренных и надежно воспроизводимых требований к его составу, структуре и технологии изготовления.

Таким образом, остановившись на выборе фундаментальной электропроводности в виде

(2), нетрудно понять, что фундаментальный фактор мощности P_0 определяется как

$$P_0 = \alpha_0^2\sigma_0 = k^2/\left(ha_B\right). \qquad (3)$$

Его численное значение равно $5.44\cdot10^{-3}$ Вт/(м·К^2).

Однако только этих характеристик для полного описания ТЭМ недостаточно. Необходимо ввести также фундаментальную теплопроводность κ_0. Для этой цели пригодно соотношение Видемана-Франца. Используя его, приходим к такому выражению для κ_0:

$$\kappa_0 = k^2 T_0/\left(ha_B\right). \qquad (4)$$

При этом в качестве фундаментальной температуры T_0 может быть взята «стандартная» температура нормальных условий, т.е. 273.16 К. В силу такого выбора численное значение фундаментальной теплопроводности составляет 1.48 Вт/(м·К), что близко к теплопроводности теллурида висмута параллельно плоскостям спайности при 300 К.

Теперь нетрудно ввести также фундаментальную термоэлектрическую добротность Z_0. Учитывая (3) и (4), легко получить, что:

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

Численное значение этой величины равно $3.66\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$. Поэтому фундаментальная безразмерная термоэлектрическая эффективность Z_0T_0 просто равна единице.

Таким образом, термоэлектрические характеристики любого ТЭМ в любых условиях применения могут быть выражены через фундаментальные термоэлектрические характеристики следующим образом:

$$\alpha = \alpha_0 f_\alpha\left(\left\{a_\alpha\right\}\right), \qquad (6)$$

$$\sigma = \sigma_0 f_\sigma\left(\left\{a_\sigma\right\}\right), \qquad (7)$$

$$\kappa = \kappa_0 f_\kappa\left(\left\{a_\kappa\right\}\right), \qquad (8)$$

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

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

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

В формулах (6) – (11) $f_\alpha, f_\sigma, f_\kappa$ – некоторые безразмерные функции, зависящие от наборов безразмерных комплексов $\{a_\alpha\}$, $\{a_\sigma\}$, $\{a_\kappa\}$ или критериев подобия, содержащих как параметры материала, так и характеристики условий его применения. С этой точки зрения основная задача термоэлектрического материаловедения (в его теоретической части) как раз и сводится к разработке детальной теории для указанных безразмерных функций.

Что касается соотношения (11), то оно, на первый взгляд, может показаться бессодержательной тавтологией, ничего нового не прибавляющей к пониманию сути дела, коль скоро имеются в наличии соотношения (6 – 10). Но… Вообразим себе некий, пусть гипотетический, ТЭМ, для которого безразмерные функции f_α, f_σ, f_κ таковы, что в некотором интервале температур отношение $\dfrac{f_\alpha^2\left(\left\{a_\alpha\right\}\right) f_\sigma\left(\left\{a_\sigma\right\}\right)}{f_\kappa\left(\left\{a_\kappa\right\}\right)}$ является слабо меняющейся функцией температуры, близкой к единице. Тогда для безразмерной термоэлектрической эффективности такого гипотетического ТЭМ в оговоренном интервале температур верна следующая простая формула:

$$ZT = T/T_0. \tag{12}$$

А это уже, на взгляд авторов данной статьи, нечто большее, чем «простое ничего». Пусть наш гипотетический ТЭМ удовлетворяет оговоренным выше условиям, скажем, в интервале температур 523 – 773 К (это типичный «генераторный» диапазон). Тогда его безразмерная термоэлектрическая эффективность в указанном интервале температур должна линейно возрастать от 1.92 до 2.83. Но это, безусловно, был бы весьма хороший ТЭМ, если бы его удалось реализовать. Интересно сравнить его характеристики с экспериментальными данными для некоторых реальных генераторных ТЭМ. Эти данные [5] показывают, что безразмерная термоэлектрическая эффективность даже весьма хороших наноструктурированных и композитных ТЭМ при температуре 523 К, по крайней мере, в 1.23 – 1.92 раза меньше, чем у нашего гипотетического ТЭМ. Более того, на опыте наблюдается либо снижение безразмерной термоэлектрической эффективности с температурой, либо наличие максимума, а отнюдь не монотонное возрастание ее. Именно последнее обстоятельство с одной стороны вынуждает создавать и использовать функционально-градиентные ТЭМ, а с другой стороны – обуславливает саму возможность этого [6]. Следовательно, выдвинутое нами на первый взгляд простое требование к безразмерным функциям f_α, f_σ, f_κ на самом деле является весьма жестким требованием к ТЭМ, которое на настоящий момент далеко не удовлетворено. На этом, однако, мы завершим обсуждение лишь части общих соображений, касающихся применения методов подобия и размерности в теории термоэлектричества, и перейдем к рассмотрению некоторых конкретных примеров.

Некоторые конкретные примеры построения модельных безразмерных функций и следствия из них

Начнем с простейшего широко известного случая вычисления термоЭДС полупроводника с изотропным квадратичным законом дисперсии и степенным законом зависимости времени релаксации от энергии в области примесной проводимости. Указанная характеристика зависит всего от двух безразмерных параметров: $\eta = \zeta/kT$, где ζ – химический потенциал газа носителей тока, и показателя степени r в законе зависимости времени релаксации от энергии, т.е. в данном случае $\{a_\alpha\} = \{\eta, r\}$. Соответствующая модельная функция имеет вид [7]:

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

В этой формуле $F_n(\eta)$ – интегралы Ферми. Заметим, что фигурные скобки наряду с круглыми в левой стороне формулы (13), равно как и в последующих подобных формулах, будут употребляться авторами вовсе не с целью искусственно усложнить либо «затемнить» изложение материала, а с целью подчеркнуть, что в каждом конкретном случае соответствующие безразмерные параметры отнюдь не случайны, а составляют некий единый замкнутый набор, четко и однозначно обусловленный избранным модельным подходом.

Рассмотрим некоторые следствия из соотношения (13). С этой целью примем в расчет то обстоятельство, что, согласно общим принципам квантовой механики, показатель степени r может изменяться в пределах от -0.5 до 3.5. Проанализируем с этой точки зрения возможные пределы изменения величины термоЭДС термоэлектрического материала $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$. Используя уравнение, определяющее химический потенциал, т.е. параметр η, в виде [7]

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

получим, что, например, при концентрации дырок, равной $n_0 = 3.2\cdot10^{19}$ см$^{-3}$, эффективной массе плотности состояний $m^* = 0.94\,m_0$, температуре $T = 300$ К и $r = -0.5$, что соответствует доминирующему при этой температуре рассеянию носителей заряда на деформационном потенциале акустических фононов, $\alpha = 172$ мкВ/К. Это теоретическое значение с погрешностью менее 10 % согласуется с экспериментальными данными [8] для $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$. Однако, если бы было $r = 3.5$ (этот случай отвечает гипотетическому ТЭМ, в котором имеет место предельно сильная фильтрация носителей заряда по энергиям), то значение термоЭДС составляло бы 480 мкВ/К. А это, при неизменной электропроводности, означало бы рост добротности ТЭМ в 7.79 раза. Однако вряд ли в каких-либо ТЭМ осуществима столь сильная фильтрация. Поэтому более корректным представляется рассмотрение случая рассеяния носителей заряда на случайном потенциале хаотически распределенных заряженных примесей, концентрацию которых мы будем считать равной концентрации свободных носителей заряда, что соответствует случаю однократной ионизации примесных центров. Для определения длины свободного пробега носителей заряда в этом случае необходимо знать транспортное сечение рассеяния. Из числа относительно простых формул, определяющих его и имеющих корректную асимптотику при малых и больших энергиях, авторам данной статьи наиболее корректной представляется формула Конвелл-Вайскопфа. Она основана на определяемой формулой Резерфорда угловой зависимости дифференциального сечения рассеяния заряженной частицы на неэкранированном кулоновском потенциале, которая одинакова как в классическом, так и в квантовом случае. Зависимость времени релаксации от энергии в этом случае имеет следующий вид:

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

В этой формуле N_i, m^*, χ, ε_0 – соответственно концентрация примесей, которая в случае их однократной ионизации принимается равной концентрации основных носителей заряда, эффективная масса носителей заряда, относительная диэлектрическая проницаемость ТЭМ и абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума.

При определении времени релаксации на основании этой формулы делается представляющееся вполне разумным физическое допущение о том, что в кристалле не имеет смысла рассматривать прицельные расстояния, превышающие половину среднего расстояния между рассеивающими центрами. Применив эту формулу, из условия совпадения наблюдаемого и вычисленного значений электропроводности для $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, получаем, что эффективная относительная диэлектрическая проницаемость этого ТЭМ составляет порядка 44. Такая оценка на основании данных [7, 8] также представляется разумной. В этом случае расчетное значение термоЭДС составляет 272 мкВ/К. А это означает увеличение термоэлектрической добротности только в 2.5 раза. Принимая во внимание, что добротность нашего ТЭМ при 300 К составляет $2.6\cdot10^{-3}$ К$^{-1}$, прогнозируемое значение безразмерной термоэлектрической эффективности ТЭМ при 300 К и условии ее возрастания в 2.5 раза составит 1.95. Показано, что такие либо несколько большие значения безразмерной термоэлектрической эффективности достижимы в хороших объемных наноструктурированных ТЭМ, получаемых из нанопорошков методами горячего прессования или электроискрового плазменного спекания [9, 10]. Но и этот случай соответствует достаточно сильной энергетической фильтрации носителей заряда. На первый взгляд может показаться, что должной энергетической фильтрации можно добиться, увеличивая количество рассеивающих центров в материале, и, следовательно, подавляя «вредное» с точки зрения величины термоЭДС рассеяние носителей заряда на деформационном потенциале акустических фононов. Но из формулы Конвелл-Вайскопфа следует, что при росте количества примесей длина свободного пробега носителей заряда перестает зависеть от энергии. Кроме того, рост проводимости не компенсирует падения квадрата термоЭДС даже если считать, что вклад решеточной теплопроводности мал, и термоэлектрическую добротность материала можно рассматривать как интегральную характеристику подсистемы свободных носителей заряда в нем. В этом случае для безразмерной термоэлектрической эффективности верна следующая формула:

$$ZT = \alpha^2 / L, \tag{16}$$

в которой L – число Лоренца. В случае простой изотропной параболической зоны эта формула при учете известных соотношений [7] приводит к следующему выражению:

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

Следовательно, мы получаем как раз «вредный» эффект. Это иллюстрируется рис. 1.

Из рисунка видно, что с ростом степени вырождения газа свободных носителей заряда, т.е. концентрации легирующих примесей, безразмерная термоэлектрическая эффективность материала падает, а с ростом показателя степени r возрастает. Но большие значения r соответствуют сильной энергетической фильтрации носителей заряда в материале.

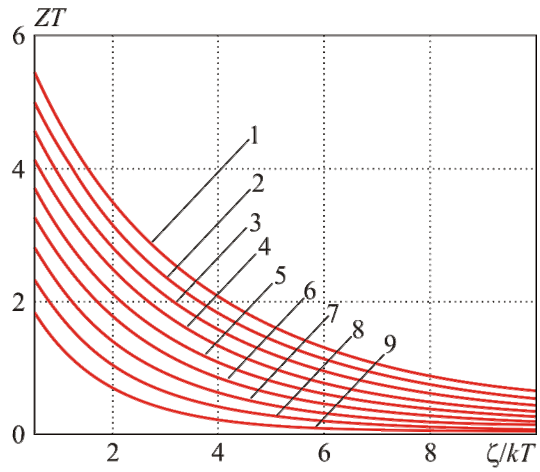

Рис. 1. Зависимость безразмерной термоэлектрической эффективности материала от степени вырождения газа свободных носителей заряда при различных зависимостях времени релаксации от энергии. Кривые 1 – 9 построены для показателей r от – 0.5 до 3.5 с шагом 0.5.

Таким образом, достижение даже значения, равного 1.95 при 300 К, для монокристалла представляется проблематичным. Этот результат в корне отличается от результата работы [11], согласно которой термоэлектрическая добротность ТЭМ при $r = 1.5$ может достигать 3. Расхождение обусловлено тем, что в [11] не учитывается отличие r от 1.5 при малых энергиях носителей заряда. Таким образом, для достижения столь высокой добротности необходимо применять специальные дополнительные меры по созданию в ТЭМ своего рода «фильтрационных барьеров» квантовомеханической природы, что практически далеко не всегда осуществимо. Следовательно, фундаментальные физические ограничения на показатель степени r, обусловленные, в частности, его падением при малых энергиях, устанавливают предел достижимой термоэлектрической добротности ТЭМ на основе монокристалла. Отсюда следует, что если нижний предел безразмерной термоэлектрической добротности ТЭМ, определяемый формулой (12), в монокристалле, возможно, и достижим, то достижение верхнего предела, во всяком случае, на данном этапе, представляется весьма сомнительным.

Выводы

1. Все термоэлектрические характеристики материалов могут быть выражены через фундаментальные значения этих характеристик и безразмерные комплексы, содержащие параметры материалов и характеристики условий их применения.
2. Возрастание добротности термоэлектрического материала ограничивается падением термо-ЭДС с ростом концентрации носителей заряда и зависимостью показателя рассеяния носителей заряда от энергии.
3. Для существенного роста добротности ТЭМ на основе монокристаллов необходимо создание условий, при которых имеет место сильная фильтрация носителей заряда по энергиям.

Один из авторов (Г.П.В.) считает своим приятным долгом выразить благодарность главному научному сотруднику Л.Н. Вихор, в ходе конструктивной дискуссии с которой возник замысел данной работы

Литература

1. Седов Л.И. Механика сплошной среды: [т. 1, 2] / Л.И. Седов. – М. – Наука, 1976.
2. Теоретические основы теплотехники: справочник / [под ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – Кн. 1, 2.] – М.: Энергоатомиздат, 1988.
3. A. Ishimaru, *Wave Propagation and Scattering in Random Media, Vol. 1, 2* (New York: Academic Press, 1978).
4. Займан Дж. Модели беспорядка / Дж. Займан. – М.: Мир, 1982. – 592 с.
5. S. Fan, J. Zhao, J. Guo, Q. Yan, J. Ma, and H.H. Hang, *P*-type $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ nanocomposites with enhanced figure of merit, *Appl. Phys. Lett.* 96 182104/1-3 (2010).
6. Анатычук Л.И. Термоэлектричество: [т. IV]. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор. – Киев-Черновцы: Институт термоэлектричества, 2012. – 180 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.
8. L.D. Ivanova, Yu.V. Granatkina, A. Dauscher, B. Lenoir, and H. Sherrer, 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), 175 – 178.*
9. Горский П.В. К вопросу о механизме увеличения термоэлектрической добротности объемных наноструктурированных материалов / П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013. – № 5. – С. 5 – 10.
10. Анатычук Л.И. Влияние размерных эффектов на свойства термоэлектрических материалов / Л.И. Анатычук, П.В. Горский, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2014. – № 1. – С. 5 – 12.
11. L.P. Bulat, V.S. Zakordonets, The theoretical analysis of thermoelectric materials figure of merit, *J. Thermoelectricity* 2, 15 – 23 (1995).

Поступила в редакцию 03.01.2014.