УДК 538.9

Горський П.В., Михальченко В.П.

Горський П.В.

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

Михальченко В.П.

ВПЛИВ АНІЗОТРОПІЇ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ І ГРАТКОВУ ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ЙОГО КОНТАКТУЮЧИХ ЧАСТОК

У рамках шестиелiпсоїдної моделі Драббла-Вольфа в наближенні анізотропного часу релаксації, що залежить тільки від повної енергії носіїв струму, виконаний розрахунок електропровідності для фізичної моделі - двох дотичних по круговому контакту півсфер з урахуванням розсіювання електронів на границі контакту відносно до Bi_2Te_3. Показано, що величина ефективної електропровідності цього матеріалу в області температур 300 К й вище може бути збережена, якщо радіус контакту перевищує 10.4 довжини вільного пробігу електрона (дірки) тобто становить не менш 0.4мкм. Цей результат збігається з результатом, отриманим в ізотропному наближенні. Причиною збігу є залежність компонентів тензора часу релаксації від повної енергії носіїв струму. Такий же результат виходить для радіуса контакту, за рахунок розсіювання фононів на границях якого граткова теплопровідність Bi_2Te_3 знижується на 30-40% у порівнянні з монокристалом. Оскільки такі контакти можуть виникати між частками радіусом 40-80мкм, то це пояснює збереження й навіть деяке підвищення термоелектричної добротності при переході від монокристала до екструдованого матеріалу.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, екструзія, добротність, електропровідність, модель Драббла-Вольфа, час релаксації, граткова теплопровідність, контакт, границі, фонони, розсіювання, нормальні процеси, процеси перекидання.

In the framework of a six-ellipsoid Drabble-Wolfe model in the approximation of anisotropic relaxation time depending solely on full energy of current carriers, the electric conductivity was calculated for a physical model – two half-spheres contacting in a circle with regard to electron scattering on the contact boundaries as applied to Bi_2Te_3. It is shown that the value of effective electric conductivity of this material in the temperature range of 300K and higher can be maintained if contact radius exceeds 10.4 of mean free path of electron (hole), i.e. is at least 0.4μm. This result coincides with that obtained in the isotropic approximation. The reason for this coincidence is a dependence of relaxation time tensor components on full energy of current carriers. The same result is obtained for the radius of contact on which boundaries due to phonon scattering the lattice thermal conductivity of Bi_2Te_3 is reduced by 30-40% as compared to a single crystal. As long as such contacts can arise between particles of radius 40-80μm, it accounts for retention and even some increase of thermoelectric figure of merit when passing from a single crystal to extruded material.

Key words: thermoelectric material, extrusion, figure of merit, electric conductivity, Drabble-Wolfe model, relaxation time, lattice thermal conductivity, contact, boundaries, phonons, scattering, normal processes, Umklapp processes.

Вступ

Теллурид вісмуту Bi_2Te_3 – термоелектричний матеріал, найбільш часто використовуваний для виготовлення робочих елементів різноманітних термоелектричних приладів і пристроїв [1]. Його характерною рисою є добре виражена анізотропія електропровідності й теплопровідності. З огляду на те, що цей кристал має симетрію групи $R3m$ з площинами спайності, по яких він легко розколюється, тензори його теплопровідності й електропровідності мають по дві незалежні компоненти кожний. Зокрема , під час відсутності магнітного поля, тензор електропровідності має компонент σ_{11} у площинах спайності й компонент σ_{33} у напрямку, перпендикулярному до них. Відношення $\sigma_{11}/\ \sigma_{33}$ становить 2.7 для матеріалу р-типу й 4÷6 для матеріалу *n*-типу. Bi_2Te_3 по величині електропровідності займає проміжне положення між високоомними напівпровідниками, традиційно використовуваними в радіоелектроніці й комп'ютерній техніці, такими, як германій і кремній, і напівметалами, такими, як вісмут. Зонний спектр цього кристала є анізотропним й описується шестиеліпсоїдною моделлю Драббла-Вольфа [1].

Внаслідок анізотропії провідності термоелектричні модулі із цільних монокристалів Bi_2Te_3 виготовляються так, щоб градієнт температури й електричний струм були паралельні площинам спайності, у яких значення провідності більше, ніж у перпендикулярному напрямку. Поряд з монокристалами для виготовлення термоелектричних модулів застосовуються, наприклад, екструдовані матеріали, структура яких може складатися із часток з орієнтованими або випадково розташованими площинами спайності. При випадковому розташуванні площин спайності електропровідність матеріалу відповідно до формули Оделевського складе $\sigma = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{33}}$, тобто буде менше найбільшого значення. Додаткове зниження електропровідності може мати місце за рахунок розсіювання носіїв струму на границях малих контактів між частками. Ці фактори повинні б приводити до зниження добротності термоелектричного матеріалу. Однак на практиці такого зниження не спостерігається. Отже, повинен існувати механізм, що забезпечує збереження електропровідності й зниження граткової теплопровідності при розсіюванні носіїв заряду й фононів на границях контактів між частками. Без детального обліку анізотропії електропровідності цей механізм розглядався в роботах [2,3]. Метою даної роботи є розгляд цього механізму з урахуванням реальної анізотропії зонного спектра носіїв заряду й електропровідності, а також теплопровідності Bi_2Te_3.

Розгляд задачі анізотропного розсіювання електронів (дірок) на границях контакту в наближенні степеневої залежності часу релаксації від енергії

Розглянемо дану задачу в рамках моделі контактуючих між собою по колу радіуса двох півсфер радіуса R (r<<R). Ця модель може апроксимувати формоутворюючого елементу структури екструдованого термоелектричного матеріалу [4]. Для цього, користуючись результатами, наведеними в [1], спочатку запишемо загальні формули для компонентів електропровідності монокристала σ_{11} і σ_{33}. Із цією метою попередньо визначимо компоненти тензора часу релаксації в наближенні постійних довжин вільного пробігу в напрямках головних осей еліпсоїдів через повну енергію носіїв струму. Ці компоненти рівні:

$$\tau_{1,2,3} = \frac{l_{1,2,3}\sqrt{m^*}}{\sqrt{2\varepsilon}}. \tag{1}$$

У цій формулі l_1, l_2, l_3 – довжини вільного пробігу носіїв заряду у відповідних напрямках, m^* – ефективна маса густини станів, ε - повна енергія носіїв заряду. Такий підхід відповідає "майже ізотропному" розсіюванню, анізотропія якого враховується за допомогою різних довжин l_1, l_2, l_3. Підстановка ефективної маси густини станів у формулу (1) однозначно випливає з модельного припущення про залежності компонентів тензора часу релаксації від пової енергії носіїв заряду.

Із цим тензором часу релаксації згідно [1] компоненти тензора електропровідності для невиродженого газу носіїв заряду рівні:

$$\sigma_{11}=\frac{4e^2n_0\sqrt{m_1m_2m_3}}{m_2\sqrt{\pi}m^*\left(k_BT\right)^{1/2}}\left(l_2+\frac{m_2}{m_1}l_1\cos^2\vartheta+\frac{m_2}{m_3}l_3\sin^2\vartheta\right). \tag{2}$$

$$\sigma_{33}=\frac{8e^2n_0\sqrt{m_1m_2m_3}}{m_2\sqrt{\pi}m^*\left(k_BT\right)^{1/2}}\left(\frac{m_2}{m_1}l_1\sin^2\vartheta+\frac{m_2}{m_3}l_3\cos^2\vartheta\right). \tag{3}$$

У цих формулах m_1, m_2, m_3 - ефективні маси носіїв заряду уздовж головних осей еліпсоїда, ϑ – найменший кут повороту еліпсоїда до сполучення його довгої осі із тригональною віссю кристала, k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура, концентрація носіїв заряду, інші позначення загальноприйняті або пояснені вище.

В актуальній для термоелектричних застосувань області температур розсіювання відбувається в основному на деформаційному потенціалі акустичних фононів. У цій області $l_1, l_2, l_3 \propto T^{-1}$, тому в підсумку одержуємо відому залежність $\sigma \propto T^{-3/2}$, що у реальності, однак, трохи перекручена температурною залежністю відповідних ефективних мас.

Таким чином, формули (2) і (3) повністю визначають тензор електропровідності монокристала Bi_2Te_3 під час відсутності магнітного поля. Врахування у цих формулах розсіювання на границях контакту не представляє принципових труднощів. Однак з параметрів кристала вірогідно в цих формулах відомі тільки всі вхідні в них ефективні маси й кут ϑ, тому що вони суть параметри зонної структури, що надійно вивчена за допомогою виміру ефектів де-Гааза-ван-Альфена й де-Гааза-Шубнікова. Довжини ж вільного пробігу залежать від компонентів тензора деформаційного потенціалу акустичних фононів. А зонною структурою визначається тільки об'ємна складова цього тензора [5], у той час як у кристалі з добре вираженими площинами спайності істотні також зсувна і вигнута складові. Тому має сенс записати формули (2) і (3) у такій формі, у якій би невідомі параметри могли бути визначені, наприклад, з даних по рухливості електронів і дірок.

Переходячи від тензора електропровідності до тензора рухливості носіїв заряду, запишемо його компоненти в наступній формі:

$$b_{11,33}=\frac{eL_{11,33}\sqrt{2}}{\sqrt{\pi m^*k_BT}}. \tag{4}$$

У цих формулах відповідно до (2) і (3) визначені за відомим значенням рухливостей довжини вільного пробігу носіїв заряду рівні:

$$L_{11}=\frac{4\sqrt{m_1m_3}}{\sqrt{2m^*m_2}}\left(l_2+\frac{m_2}{m_1}l_1\cos^2\vartheta+\frac{m_2}{m_3}l_3\sin^2\vartheta\right). \tag{5}$$

$$L_{33} = \frac{8\sqrt{m_1 m_3}}{\sqrt{2m^* m_2}}\left(\frac{m_2}{m_1} l_1 \sin^2 \vartheta + \frac{m_2}{m_3} l_3 \cos^2 \vartheta\right). \tag{6}$$

Тепер перейдемо до розгляду розсіювання носіїв заряду на границях контакту. Користуючись правилом підсумовування зворотних довжин вільного пробігу, знайдемо відношення рухливостей $\tilde{b}_{11}$ і $\tilde{b}_{33}$, визначених при врахуванні розсіювання на границях контакту до рухливостей, обумовлених формулою (4):

$$\tilde{b}_{11,33} \Big/ b_{11,33} = \frac{1}{\pi}\int_0^1\int_0^{2\pi} \frac{k_{11,33}\sqrt{z^2+1+2z\cos\varphi}}{1+k_{11,33}\sqrt{z^2+1+2z\cos\varphi}} z\,d\varphi\,dz\,. \tag{7}$$

У цих формулах $k_{11}=r/L_{11}$, $k_{33}=r/L_{33}$,. Подвійні інтеграли в них виникають через усереднені вирази для рухливості по довжинах вільного пробігу фонона всередині кола, по якому контактують півсфери. З формули (7) витікає, що для збереження рухливостей у формоутворюючому елементі структури на рівні 90% від їхніх значень у монокристалі коефіцієнти k_{11} й k_{33} повинні становити не менше 10.4. При $T = 300$ K для електронів, підставляючи в (6) $b_{11} = 1200$ см^2/В·с, $b_{11}/b_{33} = 5$, $m^* = 0.45m_0$ [1], одержуємо $L_{11} = 38.7$нм, $L_{33} = 7.7$ нм, звідки $r = 400$ нм. Аналогічно для дірок, підставляючи $b_{11} = 510$см^2/В·с, $b_{11}/b_{33} = 2.7$, $m^* = 0.69m_0$ одержуємо $L_{11} = 20.4$ нм, $L_{33} = 7.6$ нм, звідки $r = 212$ нм. Тому остаточно $r = 400$ нм. Контакти таких розмірів можуть виникати між частками діаметром 40 ÷ 80 мкм.

Далі розглянемо можливість зменшення граткової теплопровідності при розсіюванні фононів на границях згаданого контакту між півсферами. Співставлення показників анізотропії теплопровідності й електропровідності для Bi_2Te_3 показує, що для збереження термоелектричної добротності екструдованого матеріалу на рівні, характерному для монокристала, граткова теплопровідність за рахунок розсіювання фононів на границях вищезгаданого контакту відповідно до формули Оделевського повинна бути знижена на 30 – 40% у порівнянні з монокристалом. Розглянемо цю можливість із врахуванням наступних фізичних обставин. По-перше, в актуальній для термоелектричних застосувань області кінцева граткова теплопровідність розглянутого термоелектричного матеріалу в основній своїй частині обумовлена процесами перекидання при розсіюванні фононів одне одному в силу з однієї сторони ангармонічної складової коливань ґратки, з іншого боку – дискретної періодичної структури кристала. По-друге, нормальні процеси, тобто процеси зі збереженням сумарного імпульсу фононної підсистеми, не вносячи безпосереднього внеску в кінцеву теплопровідність ґратки, модифікують всі інші процеси розсіювання, включаючи розсіювання на границях, у силу перерозподілу ймовірностей розсіювання по частотах [6,7]. Таким чином, в актуальній для термоелектричних застосувань області, відповідно до мети статті, при розрахунку граткової теплопровідності необхідно враховувати три види процесів розсіювання: процеси перекидання, нормальні процеси й процеси розсіювання на границях контакту.

Спочатку розглянемо граткову теплопровідність Bi_2Te_3 без врахування розсіювання фононів на границях контакту. Слідуючи [6] і нормуючи час релаксації фононів на час нормальних процесів, компоненти тензора граткової теплопровідності цього матеріалу запишемо у вигляді:

$$\chi_{l\|,\perp} = \frac{3\hbar\rho v_{\|,\perp}^4}{32\gamma^2 k_B T_D^2 \theta^3 \pi}\int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{\left[\exp(x/\theta)-1\right]^2}\left(\frac{1}{Q_{l\|,\perp}(x)} + \frac{2}{Q_{t\|,\perp}(x)}\right)dx\,. \tag{8}$$

У цій формулі індекси || й $\perp$ відносяться до відповідних величин у напрямку паралельно й перпендикулярно шарам (площинам спайності), ρ – густина кристала, v – швидкість звуку в ньому, γ – параметр Грюнайзена, T_D – температура Дебая, $\theta = T/T_D$, $Q_{l\|,\perp}(x)$ і $Q_{t\|,\perp}(x)$ – частотні поліноми, обумовлені механізмами розсіювання поздовжніх і поперечних фононів відповідно й, що мають у даному випадку вид:

$$Q_{l\|,\perp}(x) = x^4 + \mu_{\|,\perp} x, \tag{9}$$

$$Q_{t\|,\perp} = \left(\mu_{\|,\perp} + 3.125\theta^3\right)x. \tag{10}$$

З приводу залежності теплопровідності від густини матеріалу відзначимо, що формула (8) у цьому змісті точна для простих кубічних ґраток з одним атомом в елементарній комірці. Реальні ґратки Bi_2Te_3 не є такими, але ми змушені замінити їх такими за умови збереження реальної густини матеріалу. Коефіцієнт μ приблизно обчислений для простих кубічних ґраток Лейбфрідом і Шлеманом [6] , але, як показують наведені в [6] експериментальні дані, навіть для матеріалів з такими ґратками він не універсальний. Тому ми "витягнемо" коефіцієнти $\mu_{\|,\perp}$ з реальних значень компонентів тензора теплопровідності Bi_2Te_3 [1], висунувши умову збігу останніх з теоретичними значеннями (10) при врахуванні (11) і (12). При $\chi_{l\perp} = 0.58$ Вт/м·К, $\chi_{l\|} = 1.45$ Вт/м·К, $\rho = 7859$ кг/м^3, $\gamma = 1.5$, $v_\| = 2952$ м/с, $v_\perp = 1867$ м/с, $T_D = 155$ К і $T = 300$К одержимо $\mu_\| = 0.022$, $\mu_\perp = 2.177 \cdot 10^{-3}$.

Тепер перейдемо до обчислення граткової теплопровідності матеріалу за умови розсіювання фононів на границях контакту. Користуючись правилом підсумовування зворотних часів релаксації, одержуємо таке відношення теплопровідності матеріалу χ_l^{ef} при розсіюванні на границях контакту до теплопровідності монокристала:

$$\chi_{l\|,\perp}^{ef} \Big/ \chi_{l\|,\perp} = \pi^{-1} \int_0^1\int_0^1\int_0^{2\pi} \frac{zx^4 \exp(x/\theta)}{\left[\exp(x/\theta)-1\right]^2} \left(\frac{k_{\|,\perp}^* \sqrt{z^2 - 2z\cos\varphi + 1}}{1 + k_{\|,\perp}^* Q_{l\|,\perp}(x)\sqrt{z^2 - 2z\cos\varphi + 1}} + \frac{2k_{\|,\perp}^* \sqrt{z^2 - 2z\cos\varphi + 1}}{1 + k_{\|,\perp}^* Q_{t\|,\perp}(x)\sqrt{z^2 - 2z\cos\varphi + 1}} \right) d\varphi dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{\left[\exp(x/\theta)-1\right]^2} \left(\frac{1}{Q_{l\|,\perp}(x)} + \frac{2}{Q_{t\|,\perp}(x)} \right) dx \right\}^{-1}. \tag{11}$$

У цій формулі додатково введено позначення:

$$k_{\|,\perp}^* = \frac{r_{\|,\perp}\gamma^2}{\rho} \left(\frac{k_B T_D}{\hbar v_{\|,\perp}} \right)^4 \left(\frac{k_B T_D}{v_{\|,\perp}^2} \right). \tag{12}$$

З формули (11) слідує, що для зниження граткової теплопровідності на 30 – 40 % за рахунок розсіювання фононів на границях контакту $k_\|^*$ повинно становити 69.6 ÷ 167.7, а $k_\perp$ – 1008 ÷ 2691. Тому радіус контакту повинен становити 0.4 ÷ 1.1 мкм. По найменшому зі значень цей результат збігається з мінімальним радіусом контакту, необхідним для збереження електропровідності формуючого елемента структури екструдованого матеріалу на рівні 90% від електропровідності монокристала. Таким чином, при переході від монокристалу до екструдованого матеріалу його термоелектрична добротність не повинна падати, а при оптимізації розмірів формотворного елемента структури матеріалу ця добротність може навіть зрости.

Висновки й рекомендації:

1. При дрейфовому наближенні при врахуванні розсіювання носіїв заряду на акустичних фононах і границях контакту між частками матеріалу, а також реальної анізотропії зонного спектра й електропровідності матеріалу показано, що при переході від монокристалу до екструдованого матеріалу електропровідність формотворного елемента структури матеріалу зберігається на рівні не нижче 90 % від її значення в монокристалі, якщо радіус контакту між півсферами становить не менш 10.4 довжини вільного пробігу електрона (дірки).
2. Стосовно до Bi_2Te_3 при температурі 300 К це означає, що радіус контакту повинен бути не менше 0.4 мкм, а такі контакти можуть виникати між частками діаметром $40 \div 80$ мкм.
3. Збереження або мала зміна термоелектричної добротності при переході від монокристалу до екструдованого матеріалу може бути пояснена тим, що при розсіюванні фононів на границях контакту між півсферами формотворного елемента його теплопровідність падає, у той час як електропровідність навіть із урахуванням розсіювання носіїв заряду на границях контакту зберігається на колишньому рівні.
4. Співпадання цих результатів з результатами, отриманими в ізотропному наближенні, пояснюється тим, що час релаксації носіїв заряду вважається хоча й анізотропним, але залежним від повної енергії їх, а не від кожного компонента їхнього квазіімпульсу окремо .
5. Така ж оцінка для радіуса контакту, необхідного для зниження граткової теплопровідності за рахунок розсіювання фононів на його границях на $30 - 40$ % у порівнянні з монокристалом виходить, якщо поряд з розсіюванням на границях розглядати спільно нормальні процеси й процеси перекидання, пов'язані з розсіюванням фононів один на другому.

Автори роботи вдячні акад. Л.І. Анатичуку за постановку задачі та вагомі критичні зауваження.

Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3.// Б.М. Гольцман, В.А.Кудинов, И.А. Смирнов // – М.: Наука, 1972, 320с.
2. Горский П.В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013, №1. – С.19-27.
3. Горский П.В.Об электропроводности контактирующих частиц термоэлектрического материала. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013, №2. – С.
4. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций./ А. Миснар // М.: Мир, 1968, 464с.
5. Гантмахер В.Ф. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. / В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон // – М.: Наука, 1984, 350с.
6. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1–98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
7. Клеменс П. Влияние тепловых и фононных процессов на затухание ультразвука. / П. Клеменс – В кн.: Физическая акустика. Т.3. Часть Б. Динамика решетки. Под редакцией У. Мэзона. С.244-284. Мир, М.:1968, 526с.

Надійшла до редакції 01.03.2013.