

03,04

## Исследование возможностей увеличения термоэлектрической эффективности в наноструктурированных материалах на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$

© Л.П. Булат<sup>1</sup>, В.Б. Освенский<sup>2</sup>, Ю.Н. Пархоменко<sup>2</sup>, Д.А. Пшенай-Северин<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Гиредмет, Москва, Россия

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lbulat@mail.ru, girlab22@mail.ru, d.pshenay@mail.ru

(Поступила в Редакцию 19 марта 2012 г.)

Теоретически исследуются кинетические коэффициенты и термоэлектрическая эффективность  $ZT$  объемных наноструктурированных материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ . Подобные материалы, полученные быстрой закалкой расплава с последующим измельчением и спеканием, содержат как аморфные, так и нанокристаллические области с различным размером частиц. Оценки термоэлектрической эффективности аморфной фазы показали, что она может превысить  $ZT$  исходного твердого раствора в 2–3 раза в основном за счет сильного снижения теплопроводности. Исследованы также эффективные кинетические коэффициенты среды в целом в зависимости от параметров каждой фазы и указана область концентрации аморфной фазы, позволяющая получить эффективное значение  $ZT > 1$ .

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ (контракт № 16.523.11.3002) и частично при поддержке РФФИ (грант № 12-08-00283-а).

### 1. Введение

Экспериментальное исследование наноструктурированных термоэлектрических материалов на основе твердых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$   $p$ -типа, полученных методом быстрой закалки расплава, впервые было проведено в [1,2]. В этом методе струя расплавленного исходного твердого раствора подается на вращающийся медный барабан. За счет большой теплопроводности меди происходит очень быстрое охлаждение расплава, и получаются полоски материала длиной несколько сантиметров, шириной 2–3 мм и толщиной 15–40 мкм [1]. Исследование сколов этих полосок [1,2] показало, что их структура изменяется в зависимости от расстояния до области контакта материала с барабаном. В области этого контакта материал оказывается аморфным, затем начинают появляться кристаллические включения размером в несколько нанометров. Размер кристаллитов постепенно возрастает и на свободной поверхности материал имеет структуру поликристалла. Полученные полоски материала размалывались вручную и подвергались искровому плазменному спеканию [1,2]. Такое разнообразие структур должно приводить к появлению дополнительных механизмов рассеяния фононов и дырок, которые, по-видимому, и обуславливают высокие значения термоэлектрической эффективности  $ZT = 1.5$  при 390 К, полученные в [2]. Однако теоретического изучения влияния различных фаз, их концентрации и параметров на величину термоэлектрической эффектив-

ности в подобных материалах не проводилось. В предыдущих работах [3–5] мы уже анализировали влияние рассеяния дырок и фононов на границах кристаллитов и наноразмерных включениях в твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ , но случай присутствия аморфной фазы не рассматривался.

В настоящей работе проводятся расчеты и оценки влияния аморфной структуры материала на дырочные свойства и решеточную теплопроводность. Поскольку изученные в [1,2] прессованные образцы, по-видимому, представляют собой смесь компонентов с различной структурой, расчет электропроводности, термоэдс и теплопроводности всего образца проводится по методу эффективной среды и исследуется изменение эффективных кинетических коэффициентов и термоэлектрической добротности в зависимости от относительного состава и параметров фаз.

### 2. Кинетические коэффициенты в аморфной фазе

В материалах с аморфной структурой отсутствует дальний порядок в расположении атомов и сохраняется только ближний порядок [6]. Однако основные черты зонной структуры, обуславливающие полупроводниковое или металлическое поведение материала, определяются в главном образом свойствами атомных волновых функций и характером расположения атомов в первых координационных сферах (Иоффе и Регель,

1960). Наиболее сильно зонная структура в аморфном материале искажается вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, где возникают локализованные состояния. Однако внутри разрешенных зон состояния продолжают оставаться распространяющимися и сохраняются основные черты плотности состояний исходного материала. Для материала на основе  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  это было продемонстрировано с помощью расчетов из первых принципов в рамках метода функционала плотности [7]. В этой работе было смоделировано аморфное состояние теллурида сурьмы. Анализ радиальной функции распределения показал [7], что она имеет вид, типичный для аморфных материалов. Сравнение функции плотности состояний с кристаллическим  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  вблизи потолка валентной зоны продемонстрировало наличие хвоста плотности состояний [7,8]. Кроме того, в [7] была рассчитана степень локализации зонных состояний, которая оказалась значительной только для энергий вблизи границ запрещенной зоны. Это позволяет, следуя Мотту [9], ввести энергию  $\varepsilon_c$ , соответствующую переходу между локализованными и распространяющимися состояниями, которую называют порогом подвижности. Когда степень разупорядочения не слишком велика, явления переноса могут быть описаны в рамках стандартной бальцмановской теории с учетом порога подвижности. И хотя при более сильном разупорядочении степень применимости этой теории уменьшается, оказывается [10], что в ряде случаев такой подход достаточно корректен. Величина  $\varepsilon_c$  зависит от степени разупорядочения и точно неизвестна. По результатам работы [7] величину порога подвижности можно оценить как  $\varepsilon_c < 4k_0T$  при комнатной температуре. Эта величина использована в дальнейших оценках.

В простейшей модели, использованной для описания увеличения термоэдс в неупорядоченных материалах на основе  $\text{MnSi}_{1.7}\text{-FeSi}_2$  [11], считалось, что при энергиях носителей ниже порога подвижности диффузия отсутствует, а при  $\varepsilon > \varepsilon_c$  осуществляется обычная зонная проводимость. Увеличение термоэдс при этом возможно за счет того, что носители с энергиями, меньшими  $\varepsilon_c$ , не вносят вклада в потоки тепла и заряда. Это явление подобно энергетической фильтрации носителей в барьерных структурах, например на границах зерен в наноструктурированных материалах [5]. Интересно, что подобный эффект был экспериментально обнаружен достаточно давно в поликристаллических пленках  $\text{PbTe}$  [12,13], где также наблюдалось увеличение термоэдс и снижение подвижности, которое объясняется селективным рассеянием.

В исходном твердом растворе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  доминирует рассеяние на акустических фононах или точечных дефектах, которое в обоих случаях описывается степенной зависимостью времени релаксации от энергии с одним и тем же показателем степени  $-1/2$ . Выражения для электропроводности  $\sigma$ , термоэдс  $\alpha$  и числа Лоренца  $L$  для этого случая приведены в [11,14] и могут быть

записаны в виде

$$\sigma/\sigma_0 = J_0(\mu^*, \varepsilon_c^*)/J_0(\mu^*, 0), \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{k_0}{e} \left( \frac{J_1(\mu^*, \varepsilon_c^*)}{J_0(\mu^*, \varepsilon_c^*)} - \mu^* \right), \quad (2)$$

$$L = \left( \frac{k_0}{e} \right)^2 \left( \frac{J_2(\mu^*, \varepsilon_c^*)}{J_0(\mu^*, \varepsilon_c^*)} - \frac{J_1^2(\mu^*, \varepsilon_c^*)}{J_0^2(\mu^*, \varepsilon_c^*)} \right), \quad (3)$$

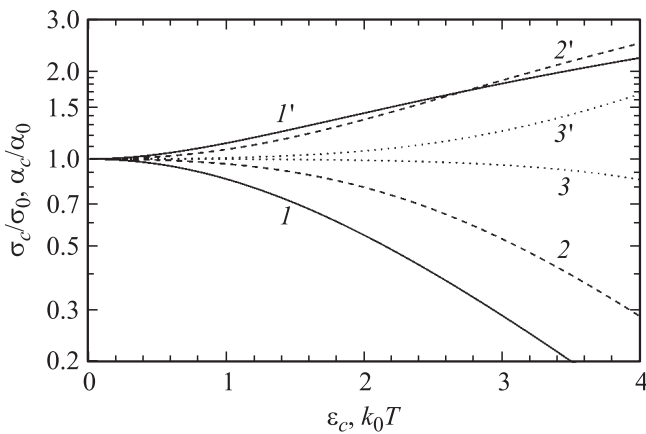
где химический потенциал  $\mu^*$  и величина порога подвижности  $\varepsilon_c^*$  измеряются в единицах  $k_0T$ ,  $\sigma_0$  — электропроводность при  $\varepsilon_c = 0$ ,  $F_n(\mu^*) = - \int_0^\infty f'_0(x - \mu^*) x^n dx$  — интеграл Ферми, а

$$J_n(\mu^*, \varepsilon_c^*) = \frac{\sum_{k=0}^{n+1} C_{n+1}^k (\varepsilon_c^*)^k F_{n+1-k}(\mu^* - \varepsilon_c^*)}{F_{3/2}(\mu^*)}. \quad (4)$$

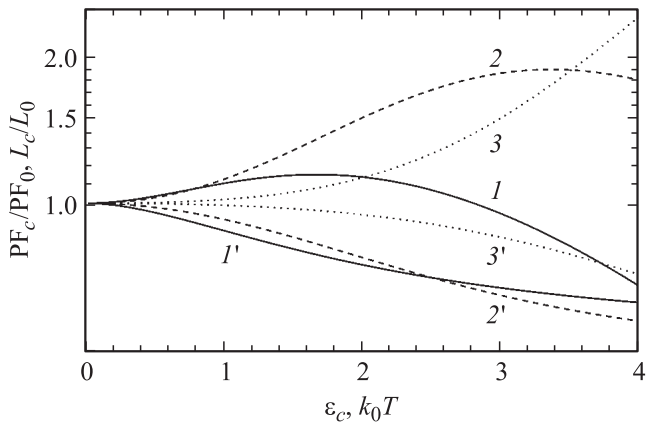
Здесь  $C_{n+1}^k = n!/k!(n-k)!$  — биномиальные коэффициенты.

Для оценок примем следующие значения кинетических коэффициентов в исходном твердом растворе  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ . При комнатной температуре типичные значения электропроводности и термоэдс в твердом растворе вдоль плоскости скола составляют  $1000 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  и  $195 \mu\text{V/K}$  [3]. Поскольку в наноструктурированном образце анизотропия кинетических коэффициентов не проявляется [1], сравнение удобнее проводить с поликристаллическим материалом, в котором все параметры могут быть усреднены по методу эффективной среды, как было сделано, например, в [3]. В приближении скалярного времени релаксации анизотропия электропроводности определяется только анизотропией эффективных масс. Для оценок были использованы значения эффективных масс дырок  $m_1 = 0.096m_0$ ,  $m_2 = 1.73m_0$ ,  $m_3 = 0.170m_0$  в главных осях эллипсоидов и угол наклона эллипсоида  $\theta = 47.9^\circ$  из работы [15]. Эффективная масса плотности состояний в одном эллипсоиде равна  $m_{d1} \approx 0.305m_0$ . В результате усредненное значение эффективной массы проводимости для поликристалла равно  $m_c = 0.186m_0$  [15], а электропроводность  $\sigma_0 = 775 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Выбранное значение термоэдс  $\alpha_0 = 195 \mu\text{V/K}$  соответствует значению химического потенциала  $\mu = 0.16k_0T$  при комнатной температуре.

На рис. 1 приведены зависимости относительного изменения электропроводности и термоэдс от величины порога подвижности  $\varepsilon_c$  для нескольких значений химического потенциала. На рис. 2 представлены аналогичные зависимости для фактора мощности  $\text{PF} = \alpha^2\sigma$  и числа Лоренца  $L$ . Кривые  $I$  и  $I'$  на этих рисунках соответствуют значению  $\mu^* = 0.16$ . С ростом  $\varepsilon_c$  электропроводность уменьшается, а термоэдс возрастает (особенно заметно начиная со значений  $\varepsilon_c \approx \mu$ ). При увеличении химического потенциала относительное увеличение термоэдс возрастает и становится более резким. Зависимость фактора мощности от  $\varepsilon_c$  имеет максимум.



**Рис. 1.** Изменение электропроводности ( $I-3$ ) и термоэдс ( $I'-3'$ ) в зависимости от величины порога подвижности  $\varepsilon_c$  для значений химического потенциала  $\mu^* = 0.16$  ( $I, I'$ ),  $2$  ( $2, 2'$ ) и  $5$  ( $3, 3'$ ).



**Рис. 2.** Изменение фактора мощности ( $I-3$ ) и числа Лоренца ( $I'-3'$ ) в зависимости от величины порога подвижности  $\varepsilon_c$  для тех же значений химического потенциала, что на рис. 1.

Число Лоренца также убывает с ростом  $\varepsilon_c$ , что вместе с уменьшением электропроводности вносит дополнительный вклад в снижение электронной теплопроводности. Таким образом, возникновение порога подвижности приводит к увеличению фактора мощности по сравнению с исходным твердым раствором  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ . Оно может составить более 10%, если порог подвижности находится в интервале величин  $\varepsilon_c = (1-2.3)k_0T$ . Максимальное увеличение фактора мощности на 14.5% достигается при  $\varepsilon_c = 1.7k_0T$ .

Для оценки решеточной теплопроводности в аморфном материале на основе  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$  воспользуемся подходом Кахилла [16,17], который основывается на модели теплопроводности Эйнштейна [18]. В модели Дебая теплопроводность соответствует распространению фононов в кристалле, а конечное значение теплопроводности обусловлено их взаимодействием с другими фононами и дефектами решетки. В модели Эйнштейна рассматриваются колебания атомов с учетом их

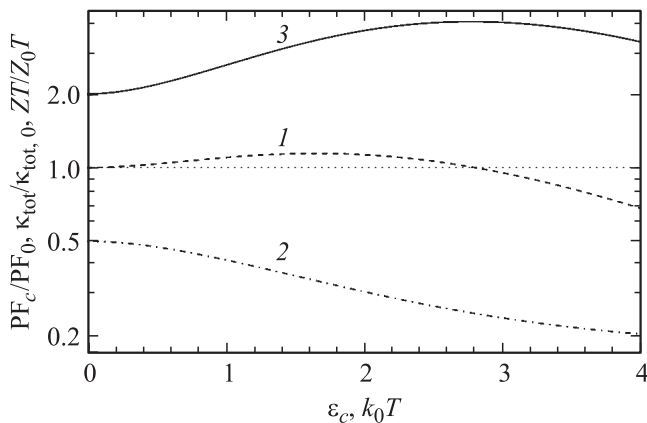
связей с соседними атомами в нескольких ближайших координационных сферах. Предполагается, что энергии осцилляторов квантуются, а колебания соседних атомов некогерентны. В результате модельного анализа для кубической решетки в [18] был сделан вывод, что в среднем тепловая энергия теряется (или приобретает) атомом в течение полупериода осцилляций. Хотя модель Эйнштейна не подходит для описания теплопроводности периодических сред (кристаллов) из-за предположения о случайной разности фаз между соседними атомами, для аморфных веществ эта модель дает хорошие результаты, как было показано в [16]. Чтобы устранить неопределенность выбора эйнштейновской частоты, Кахилл предложил модифицированную модель, в которой спектр колебаний аморфного материала был заимствован из модели Дебая, образец разбивался на области размером  $\lambda/2$ , а соответствующие частоты колебаний осцилляторов были равны  $\omega = 2\pi\nu/\lambda$ . Время жизни осциллятора, соответствующее половине периода осцилляций, тогда равно  $\tau_{min} = \pi/\omega$ , а длина свободного пробега  $l_{min} = \lambda/2$ .

Для вычисления решеточной теплопроводности можно использовать обычное выражение

$$\kappa = \sum_i \int_0^{k_D} \frac{v_i}{3} l_i \frac{k_0 \varepsilon_i^{*2} e^{\varepsilon_i^*}}{(\exp(\varepsilon_i^*) - 1)^2} \frac{k^2 dk}{2\pi^2}, \quad (5)$$

где индекс  $i$  нумерует колебательные моды,  $\varepsilon_i^* = \hbar\omega_i(k)/k_0T$ , а  $k_D = (6\pi^2/V_{fu})^{1/3}$  — волновой вектор Дебая. Величина  $V_{fu}$  — это объем на одну формульную единицу, который для  $Sb_2Te_3$  равен  $V_{fu} = 0.16 \text{ nm}^3$ . Если ввести температуру Дебая для акустических колебаний с помощью соотношения  $\Theta_i = \hbar v_i k_D/k_0$  и провести суммирование по трем акустическим модам, то получится выражение для минимальной теплопроводности решетки, приведенное в работе Кахилла [17].

Часто решеточная теплопроводность рассчитывается только с учетом вклада акустических мод. Однако данные по фоновым спектрам в теллуридах висмута и сурьмы, полученные путем расчетов и экспериментов по нейтронному рассеянию [8,19,20], показали, что температуры Дебая, соответствующие граничным частотам акустических фононов в плоскости скола, лежат в интервале 60–100 К. Например, для  $Bi_2Te_3$  они равны  $\Theta_L = 96 \text{ K}$  и  $\Theta_T = 62 \text{ K}$  [19,20,21], а температуры Дебая в направлении тригональной оси примерно в 2.5 раза ниже. Для  $Sb_2Te_3$  имеются данные только для направления вдоль тригональной оси. Если предположить, что соотношение между температурами Дебая для разных направлений такое же, как и в  $Bi_2Te_3$ , то в  $Sb_2Te_3$   $\Theta_L = 116 \text{ K}$  и  $\Theta_T = 68 \text{ K}$  [8]. Из-за таких низких значений температур Дебая в [21] указывается на необходимость учитывать оптические фононные моды. Хотя групповые скорости для оптических мод малы, сильное подавление вклада акустических фононов при малой длине свободного пробега  $l_{min} = \lambda/2$  может сделать существенным вклад оптических мод.



**Рис. 3.** Изменение фактора мощности (1), полной теплопроводности (2) и термоэлектрической эффективности (3) в зависимости от величины порога подвижности  $\epsilon_c$  для значения химического потенциала  $\mu^* = 0.16$ .

Оценки вклада акустических мод в теплопроводность, рассчитанные по формуле (5), дали значение  $\kappa_{\min}^{ac} = 0.09 \text{ W/m} \cdot \text{K}$  при комнатной температуре. Для оценки вклада оптических фононов данные по их частотным зависимостям были взяты из [8]. Для каждой ветви закон дисперсии аппроксимировался линейным законом как наиболее простым. В результате оценки дали величину вклада, равную  $\kappa_{\min}^{opt} = 0.12 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ , т. е. сравнимую с вкладом акустических частот. Полная теплопроводность оценивается как  $\kappa_{\min} = 0.21 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ . Типичное значение теплопроводности в твердом растворе  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  равно  $\kappa_{s,11} = 1.03 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ , а анизотропия теплопроводности примерно равна 2.2 [22], тогда усредненное значение для поликристалла  $\kappa_s = 0.81 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ . Таким образом, решеточная теплопроводность в аморфном материале уменьшается по сравнению с твердым раствором примерно на 74%.

На рис. 3 приведены зависимости изменения фактора мощности, полной теплопроводности и термоэлектрической эффективности от величины порога подвижности. Из рисунка видно, что, несмотря на заметное увеличение фактора мощности при оптимальном  $\epsilon_{c,opt}$ , основной вклад в увеличение  $ZT$  вносит уменьшение решеточной теплопроводности. При неизменной дырочной составляющей ( $\epsilon_c = 0$ ) оценки дают уменьшение полной теплопроводности примерно в 2 раза, что приводит к такому же увеличению  $ZT$ . С увеличением порога подвижности добротность продолжает возрастать за счет увеличения фактора мощности и уменьшения электронной теплопроводности. Интересно, что оптимальное значение  $\epsilon_{c,opt}$  для фактора мощности не соответствует максимуму  $ZT$ . При увеличении  $\epsilon_c > \epsilon_{c,opt}$   $ZT$  все еще продолжает возрастать, пока снижение фактора мощности не превысит снижение электронной теплопроводности. Например, при наибольшем из рассмотренных значений  $\epsilon_c = 4k_0T$  термоэлектрическая эффективность, несмотря на уменьшение фактора мощности, увеличивается примерно в 3 раза за счет снижения как фоновой, так и дырочной теплопроводности.

### 3. Эффективные кинетические коэффициенты материала

В исходной работе [1] образец получался прессованием измельченных вручную полосок материала, полученных быстрым охлаждением расплава. Размер частиц порошка был больше нескольких микрометров [1], тогда как длина свободного пробега как дырок, так и фононов имеет порядок десятка нанометров. Это позволяет считать, что размеры порошинок достаточно велики по сравнению с длинами свободного пробега, поэтому можно использовать метод эффективной среды. Рассмотрим два варианта композитных материалов. В обоих материалах одним из компонентов будет аморфная фаза твердого раствора  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ . Параметры этой фазы обозначаются индексом  $a$ . В качестве второго компонента (индекс  $b$ ) рассматривалась либо поликристаллическая фаза с зернами размером в несколько десятков нанометров [3,4], либо твердый раствор  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  с наноразмерными включениями того же материала, отличающимися концентрацией или составом [5]. Расчет проводился по методу эффективной среды с учетом термоэлектрических эффектов в предположении, что составляющие фазы изотропны, как и образец в целом. Предполагается, что включения имеют форму, близкую к сферической, а объемная доля аморфной фазы равна  $\nu$ .

Запишем феноменологическую систему линейных уравнений, связывающую плотности потоков тепла  $\mathbf{q}$  и заряда  $\mathbf{j}$  с градиентами температуры  $T$  и потенциала  $\phi$  в виде

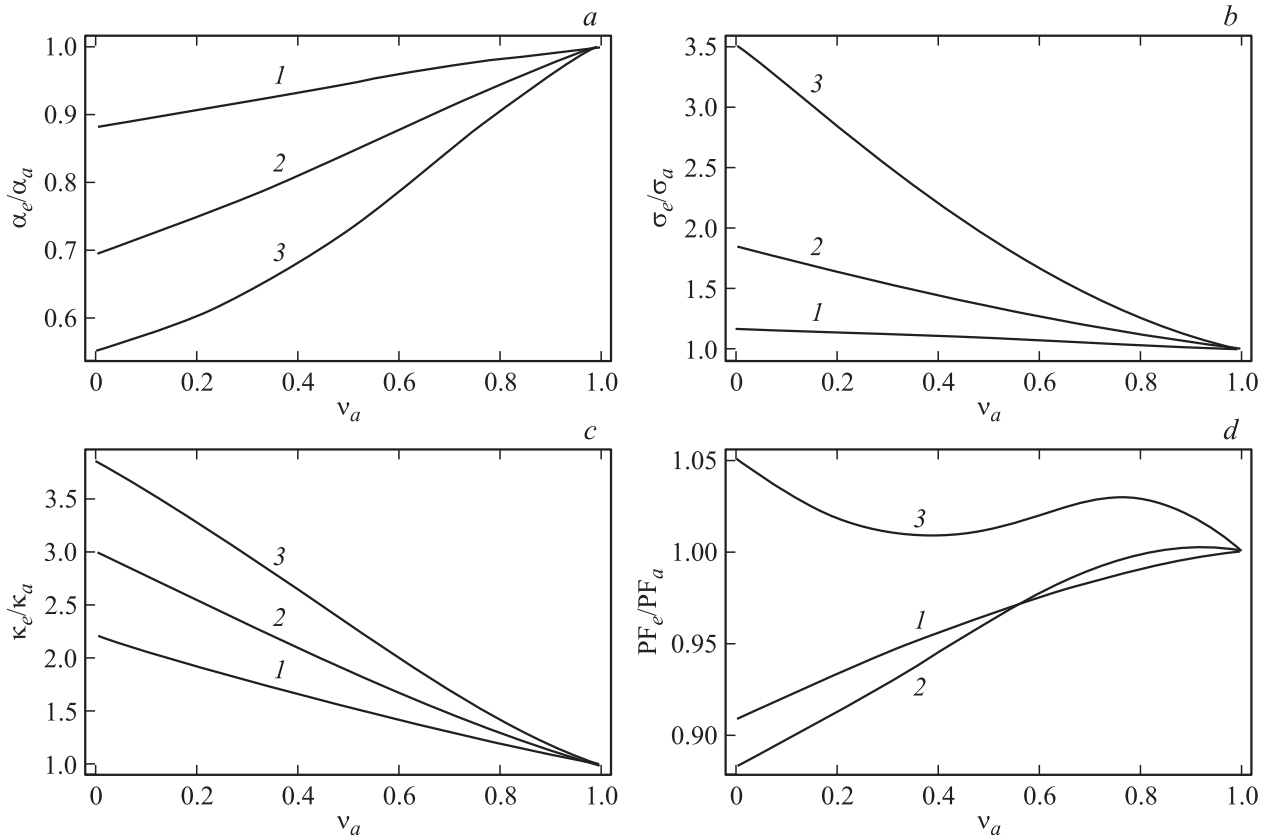
$$\begin{pmatrix} \mathbf{j}/e \\ \mathbf{q}/(k_0T) \end{pmatrix} = \hat{Q}_i \begin{pmatrix} -\nabla(e\phi) \\ -\nabla(k_0T) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\hat{\sigma}_i}{e^2} & \frac{\hat{\sigma}_i \hat{\alpha}_i}{k_0 e} \\ \frac{\hat{\sigma}_i \hat{\alpha}_i}{k_0 e} & \frac{\hat{\gamma}_i}{k_0^2 T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\nabla(e\phi) \\ -\nabla(k_0T) \end{pmatrix}, \quad (6)$$

где значения индекса  $i = a, b$  соответствуют кинетическим компонентам каждой из фаз, а значение  $i = e$  соответствует эффективным кинетическим коэффициентам среды в целом. Величина  $\hat{\gamma}_i = \hat{\kappa}_i + T \hat{\sigma}_i \hat{\alpha}_i^2$  в (6) имеет смысл теплопроводности в нулевом электрическом поле. Матрица  $\hat{Q}_i$  в общем случае является блочной матрицей  $2 \times 2$  из блоков  $3 \times 3$ . Для смеси изотропных компонентов размерность матриц  $\hat{Q}_i$  будет  $2 \times 2$ .

В отсутствие термоэлектрических эффектов ( $\alpha_i = 0$ ) система (6) распадается на две независимые (описывающие электропроводность и теплопроводность). Выражения для эффективных электропроводности и теплопроводности для данного случая приведены в [23–25] и имеют одинаковый вид. Например, выражение для эффективной электропроводности имеет вид

$$\nu \frac{\sigma_a - \sigma_e}{\sigma_a + 2\sigma_e} + (1 - \nu) \frac{\sigma_b - \sigma_e}{\sigma_b + 2\sigma_e} = 0, \quad (7)$$

где  $\sigma_e$  и  $\sigma_a, \sigma_b$  — эффективная электропроводность и электропроводности компонентов смеси.



**Рис. 4.** Изменение термоэдс (а), электропроводности (b), теплопроводности (с) и фактора мощности (d) в зависимости от доли аморфной фазы  $v_a$ .  $\epsilon_c, k_0T$ : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 3.

Если термоэдс не равна нулю, то непосредственно пользоваться выражением (7) нельзя. Однако, поскольку матрицы  $\hat{Q}_i$  вещественны и симметричны, как было показано в работах [26,27], можно ввести такое (вообще говоря, не нормальное) преобразование  $\hat{T}$  в пространстве обобщенных сил, которое диагонализует одновременно матрицы  $\hat{Q}_a$  и  $\hat{Q}_b$  (а следовательно, и  $\hat{Q}_e$ ) и разделяет задачу на две независимые, подобные задачам об эффективной электропроводности. При этом, однако, элементы матрицы кинетических коэффициентов и новые обобщенные силы и потоки уже не будут иметь очевидного физического смысла.

В нашем случае удобно рассмотреть симметричные матрицы  $\hat{q}_i = \hat{Q}_i/Q_{i,12}$  и  $\hat{t} = \hat{T}/T_{12}$ , где  $Q_{i,12}$  — соответствующий элемент матрицы  $\hat{Q}_i$ ,  $T_{12} \neq 0$  произвольно [26,27]. Тогда неизвестные параметры преобразования можно найти, потребовав, чтобы матрицы  $\hat{q}'_i = \hat{t}\hat{q}_i\hat{t}$  были диагональными для  $i = a, b$ . Это дает систему двух уравнений для  $t_{11}$  и  $t_{12}$  [26,27]

$$1 + t_{11}t_{12} + t_{11}q_{i,11} + t_{22}q_{i,22} = 0, \quad i = a, b. \quad (8)$$

Можно показать [27], что эта система имеет два решения для пары коэффициентов  $t_{11}, t_{22}$ . Коэффициенты  $t_{11}, t_{22}$  всегда вещественны, а различие этих двух решений сводится к перестановке элементов  $q'_{i,11}$  и  $q'_{i,22}$  матрицы  $\hat{q}'_i$ .

Таким образом, для вычисления эффективных кинетических коэффициентов сначала, зная кинетические коэффициенты компонентов, нужно найти элементы матриц  $\hat{q}_i, i = a, b$ . Затем, используя (8), можно найти матрицу  $\hat{t}$  и элементы диагональных матриц  $\hat{Q}_i = Q_{i,12}\hat{t}\hat{q}_i\hat{t}, i = i, b$ . Далее следует найти значения эффективных электропроводностей  $Q'_{e,11}$  и  $Q'_{e,22}$  по формуле, аналогичной (7). После этого можно вычислить элементы матрицы  $\hat{Q}_e = \hat{t}^{-1}\hat{Q}'_e\hat{t}^{-1}$ , а через них и привычные эффективные кинетические коэффициенты  $\alpha_e, \sigma_e$  и  $\kappa_e$  (6).

Рассмотрим теперь эффективные кинетические коэффициенты в материале, состоящем из смеси аморфной фазы и фазы исходного твердого раствора с нановключениями. Параметры последнего оценивались в [5], где было проанализировано рассеяние на нановключениях радиусом 2–10 nm с концентрацией до 1 vol.%. При этом дырочные кинетические коэффициенты при значениях химического потенциала вблизи потолка валентной зоны, как в рассматриваемом случае, почти не изменяются. Только в образцах с более высокими концентрациями  $\mu = (3-5)k_0T$  селективное резонансное рассеяние может привести к небольшому (порядка 5%) увеличению фактора мощности. В то же время теплопроводность может уменьшиться на 12–13% за счет изменения плотности включений  $\Delta\rho/\rho$  и скорости звука в данном направлении  $\Delta v/v$  при произвольной ориентации включений. Параметр  $\delta = \sqrt{(\Delta\rho/\rho)^2 + (2\Delta v/v)^2}$ ,

Теплопроводность твердого раствора  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  с наноразмерными включениями

$\delta$	$a$ , nm	$\kappa_{\text{tot}}$ , W/m · K	$ \kappa_{\text{tot}} - \kappa_0 /\kappa_0$ , %
0.16	8.75	1.11	6.2
0.4	4.75	1.09	8.4
0.65	3.5	1.07	9.9

характеризующий интенсивность рассеяния, изменяется в пределах 0.16–0.65 для включений из твердого раствора с различающимся составом. В таблице приведены оптимальные параметры материала и соответствующие полные теплопроводности для различных значений  $\delta$  из работы [5]. Из таблицы видно, что полная теплопроводность материала с включениями  $\kappa_{\text{tot}}$  для этих трех случаев слабо отличается от теплопроводности исходного твердого раствора  $\kappa_0$ , поэтому для оценок возьмем значения из второй строки.

На рис. 4 приведены зависимости эффективных кинетических коэффициентов и фактора мощности, отнесенных к соответствующим значениям для аморфной фазы, от ее концентрации  $\nu_a$ . Электропроводность, термоэдс и теплопроводность монотонно изменяются в зависимости от  $\nu_a$ , а их значения ограничены величиной кинетических коэффициентов в каждой из фаз. Однако зависимость фактора мощности может быть немонотонной (рис. 4, *d*). С ростом  $\epsilon_c$  термоэдс аморфной фазы возрастает, а электропроводность падает. При  $\epsilon_c \geq 3k_0T$  электропроводность падает настолько сильно, что фактор мощности становится ниже, чем в исходном материале. Поэтому при  $\epsilon_c = (1, 2)k_0T$  (кривые 1 и 2) преобладает влияние уменьшения термоэдс при уменьшении содержания аморфной фазы, однако при  $\epsilon_c = 3k_0T$  (кривая 3) более сильное влияние оказывает изменение электропроводности. В результате для последнего случая имеется два альтернативных оптимальных варианта: в отсутствие аморфной фазы и при ее содержании порядка 80%. Зависимость термоэлектрической эффективности тем не менее оказывается монотонной (рис. 5). Влияние немонотонности фактора мощности на  $Z_e T$  выражается только в пересечении кривых 1 и 2 кривой 3. Из рисунка видно, что условие  $Z_e T > 1$  начинает выполняться при содержании аморфной фазы более 20–30% в зависимости от величины  $\epsilon_c$ .

Обсудим теперь второй вариант эффективной среды, состоящей из смеси аморфной и поликристаллической фазы с наноразмерными зернами. Поликристаллическую фазу рассмотрим в соответствии с результатами оценок работ [3,4]. При этом рассеяние фононов на межзеренных границах описывается постоянной длиной свободного пробега, равной размеру зерен  $L_n$ , а рассеяние дырок на межзеренных потенциальных барьерах учитывает эффект энергетической фильтрации. Для оценок выберем параметры из [3,4]: высоту потенциального барьера  $\epsilon_b = 1.5k_0T$  и его ширину  $d = 5$  nm. Размер зерен, который наблюдался в работе [1], был равен 10–20 nm.

На рис. 6 приведены зависимости эффективного фактора мощности. Как и в предыдущем примере, для  $\epsilon_c = 3k_0T$  электропроводность аморфной фазы дости-

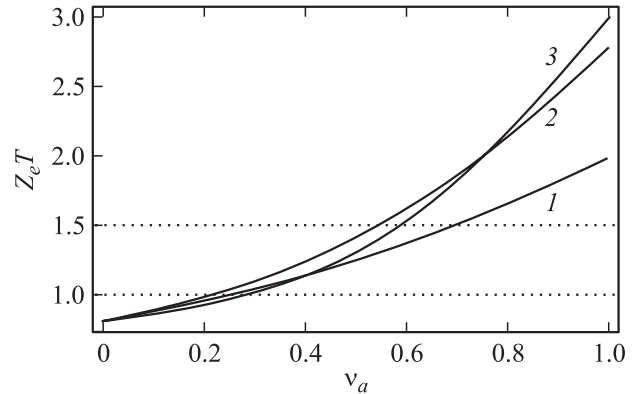


Рис. 5. Изменение термоэлектрической эффективности в зависимости от доли аморфной фазы  $\nu_a$ . 1–3 — то же, что на рис. 4.

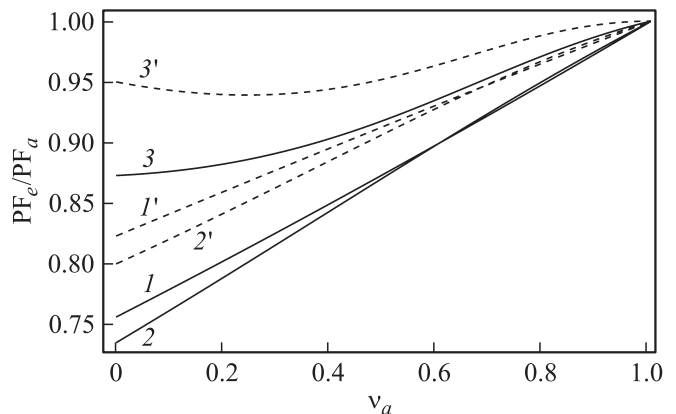


Рис. 6. Изменение фактора мощности в зависимости от доли аморфной фазы  $\nu_a$ . Размер зерен в поликристаллической фазе составляет 10 (1–3) и 20 nm (1'–3').  $\epsilon_c, k_0T$ : 1, 1' — 1, 2, 2' — 2, 3, 3' — 3.

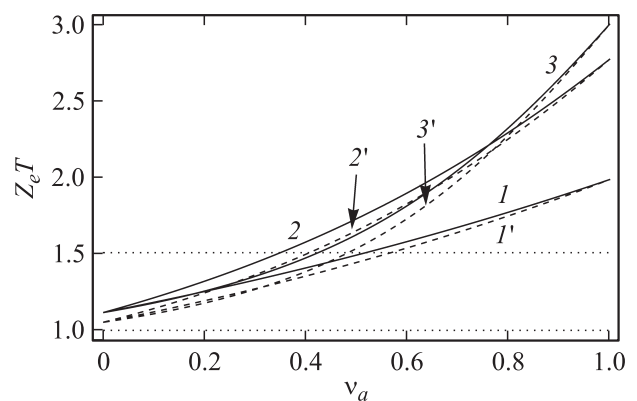


Рис. 7. Изменение термоэлектрической эффективности в зависимости от доли аморфной фазы  $\nu_a$ . Обозначения те же, что на рис. 6.

гает наименьшего из рассматриваемых значений, что приводит к немонотонной зависимости фактора мощности. Она наиболее сильно проявляется при  $L_n = 20$  nm, когда электропроводность в поликристаллической фазе наибольшая. При этом фактор мощности изменяется примерно на 5% вблизи максимального значения. На рис. 7 приведены зависимости термоэлектрической эффективности. В поликристаллической фазе с размерами зерен 10–20 nm для использованных значений параметров термоэлектрическая эффективность равна 1.05–1.11, поэтому все кривые для  $Z_e T$  лежат выше единицы. Значения  $Z_e T > 1.5$  достигаются при содержании аморфной фазы 35–55%.

#### 4. Заключение

В работе были проведены оценки кинетических коэффициентов и термоэлектрической эффективности наноструктурированного материала на основе  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ . Предполагалось, что материал содержит включения твердого раствора того же состава с аморфной структурой. Оценки показали, что термоэлектрическая эффективность аморфной фазы может быть в 2–3 раза выше, чем в исходном твердом растворе. Это обусловлено сильным снижением решеточной теплопроводности (примерно на 74%) и заметным уменьшением дырочного вклада в теплопроводность не только за счет снижения электропроводности, но и за счет уменьшения числа Лоренца. Кроме того, несмотря на уменьшение  $\sigma$ , при не слишком большой степени разупорядочения ( $\varepsilon_c < 3k_0T$ ) рост термоэлектрической эффективности может сопровождаться увеличением фактора мощности (до 14.5%) за счет удаления из потоков тепла и заряда дырок с энергией ниже порога подвижности.

Оценки эффективных кинетических коэффициентов проводились для смеси, состоящей из аморфных включений и второй фазы, в качестве которой были рассмотрены твердый раствор с нановключениями или поликристалл с наноразмерными зёрнами. В расчетах учитывалось влияние термоэлектрических эффектов на эффективные кинетические коэффициенты. Изменение фактора мощности в зависимости от концентрации аморфной фазы  $\nu_a$  в случае сильного различия электропроводностей компонентов смеси было немонотонным. Термоэлектрическая эффективность в обоих случаях монотонно увеличивалась при росте содержания аморфной фазы. В первом варианте оценки показали, что  $Z_e T > 1$  может быть получено при содержании аморфной фазы  $\nu_a$  более 20–30% и  $Z_e T > 1.5$  при  $\nu_a > 55–70\%$ . Вторым вариантом оказывается более выгодным с точки зрения повышения  $Z_e T$ , поскольку в этом случае термоэлектрическая эффективность поликристаллической фазы оказывается больше единицы. В результате при любых  $\nu_a$  эффективность  $Z_e T > 1$ , а значения  $Z_e T > 1.5$  достигались при  $\nu_a > 35–55\%$ .

#### Список литературы

- [1] W. Xie, X. Tang, Y. Yan, Q. Zhang, T.M. Tritt. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 102111 (2009).
- [2] W.Xie, J. He, H.J. Kang, X. Tang, Zh. Song, M. Laver, Sh. Wang, J. Copley, C. Brown, Q. Zhang, T.M. Tritt. *Nano Lett.* **10**, 3283 (2010).
- [3] Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пшенай-Северин. *ФТТ* **52**, 9, 1712 (2010).
- [4] Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Ю.Н. Пархоменко, Д.А. Пшенай-Северин, Г.И. Пивоваров, Н.Ю. Табачкова. *ФТТ* **53**, 1, 29 (2011).
- [5] L.P. Bulat, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, D.A. Pshenay-Severin. *Proc. of 9th Eur. Conf. on Thermoelectrics (ECT-2011)*. Thessaloniki, Greece (2011). P. A02P.
- [6] В.Л. Бонч-Бруевич, И.П. Звягин, Р. Кайпер, А.Г. Миронов, Р. Эндерлайн, Б.-М. Эссер. *Электронная теория неупорядоченных полупроводников*. Наука, М. (1981). 385 с.
- [7] S. Caravati, M. Bernasconi, M. Parrinello. *Phys. Rev. B* **81**, 014210 (2010).
- [8] G.C. Sosso, S. Caravati, M. Bernasconi. *J. Phys.: Cond. Matter* **21**, 095410 (2009).
- [9] N.F. Mott. *Phil. Mag.* **22**, 7 (1970).
- [10] *Charge transport in disordered solids with applications in electronics* / Ed. S. Baranovski. John Wiley & Sons (2006). 479 p.
- [11] В.К. Зайцев, Ю.В. Петров, М.И. Федоров. *ФТП* **13**, 1359 (1979).
- [12] Т.С. Гудкин, И.А. Драбкин, В.И. Кайданов, О.Г. Стерлякина. *ФТП* **8**, 2233 (1974).
- [13] Л.И. Бытенский, Т.С. Гудкин, Е.К. Иорданишвили, С.А. Казьмин, В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич. *ФТП* **11**, 1522 (1977).
- [14] В.К. Зайцев, Ю.В. Петров, М.И. Федоров. *ФТП* **13**, 2025 (1979).
- [15] M. Stordeur, M. Stoelzer, H. Sobotta, V. Riede. *Phys. Status Solidi B* **150**, 165 (1988).
- [16] D.G. Cahill, R.O. Pohl. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **39**, 93 (1988).
- [17] D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl. *Phys. Rev. B* **46**, 6131 (1992).
- [18] A. Einstein. *Ann. Phys.* **35**, 679 (1911).
- [19] B.-L. Huang, M. Kaviani. *Phys. Rev. B* **77**, 125209 (2008).
- [20] V. Wagner, G. Dolling, B.M. Powell, G. Landweher. *Phys. Status Solidi B* **85**, 311 (1978).
- [21] C. Chiritescu, C. Mortensen, D.G. Cahill, D. Johnson, P. Zschack. *J. Appl. Phys.* **106**, 073503 (2009).
- [22] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. *Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$* . Наука, М. (1972). 320 с.
- [23] D.A.G. Bruggeman. *Ann. Phys. (Leipzig)* **24**, 636 (1935).
- [24] R. Landauer. *J. Appl. Phys.* **23**, 779 (1952).
- [25] D. Stroud. *Phys. Rev. B* **12**, 3368 (1975).
- [26] J.P. Straley. *J. Phys. D* **14**, 2101 (1981).
- [27] D.J. Bergman, O. Levy. *J. Appl. Phys.* **70**, 6821 (1991).