# 03 Энергетическая фильтрация носителей тока в наноструктурированном материале на основе теллурида висмута

© Л.П. Булат<sup>1</sup>, И.А. Драбкин<sup>2</sup>, В.В. Каратаев<sup>2</sup>, В.Б. Освенский<sup>2</sup>, Ю.Н. Пархоменко<sup>2</sup>, Д.А. Пшенай-Северин<sup>3</sup>, Г.И. Пивоваров<sup>4</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий,

Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Государственный научно-исследовательский и проектный институт

редкометаллической промышленности "Гиредмет",

Москва, Россия

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

Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,

Троицк, Московская обл., Россия

<sup>5</sup> Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС",

Москва, Россия

E-mail: bulat@gunipt.spb.ru

#### (Поступила в Редакцию 7 апреля 2010 г.)

Теоретически и экспериментально исследованы зависимости электропроводности и термоэдс от размеров зерен в нанокристаллическом материале на основе твердых растворов  $Bi_2Te_3$ — $Sb_2Te_3$  *p*-типа. Проведен расчет времени релаксации при рассеянии дырок на границах нанозерен в изотропном поликристалле с учетом энергетической зависимости вероятности туннелирования носителей и зависимости интенсивности рассеяния от размеров нанозерен  $L_n$ . Уменьшение вероятности граничного рассеяния с ростом энергии носителей приводит к увеличению термоэдс. Зависимости термоэдс и электропроводности от размера нанозерен, полученные с учетом граничного рассеяния и рассеяния на акустических фононах, хорошо согласуются с экспериментом. В рассматриваемом материале коэффициент термоэдс увеличивается на 10-20% по сравнению с исходным твердым раствором при  $L_n = 20-30$  nm. Это может привести к увеличению термоэлектрической эффективности на 20-40% при условии, что уменьшение электропроводности и решеточной теплопроводности скомпенсируют друг друга. Несмотря на отсутствие полной компенсации, в исследованных образцах удалось увеличить термоэлектрическую эффективность до значения ZT = 1.10-1.12.

Работа выполнена при поддержке Роснауки (контракт № 3008-03-1.3-25-02) и гранта Президента РФ № МК-7419.2010.2.

## 1. Введение

Объемные нанокристаллические структуры интенсивно исследуются в последние годы в применении к термоэлектрическому преобразованию энергии. Можно ожидать, что они окажутся недорогими и весьма эффективными термоэлектрическими материалами [1-5]. В работе [1] заявлено, что в объемном нанокристаллическом твердом растворе на основе теллурида висмута безразмерная термоэлектрическая эффективность ZT достигает значений 1.2 при комнатной температуре, это на 20% выше, чем в лучших неструктурированных материалах. В наших работах [2-5] в тех же материалах достигнуто значение ZT = 1.10 - 1.12. Увеличение термоэлектрической добротности в объемных наноструктурах может быть обусловлено различными причинами. В работе [5] исследовано влияние туннелирования носителей на термоэлектрическую добротность наноструктурированных термоэлектриков, в [6] изучена роль дополнительного рассеяния фононов на границах наноструктурных элементов (будем называть их нанозернами), которое приводит к уменьшению решеточной теплопроводности.

Оценки влияния рассеяния на границах нанозерен на электропроводность  $\sigma$  и решеточную теплопроводность  $\kappa_{\rm ph}$  [6] показали, что зависимость  $\sigma$  и  $\kappa_{\rm ph}$  от размера нанозерен, наблюдающуюся в эксперименте, можно учесть, вводя не зависящую от энергии длину свободного пробега, равную размеру нанозерна L<sub>n</sub>. Энергетическая зависимость времени релаксации носителей заряда в этом случае совпадает с таковой для акустического рассеяния. Поэтому такой подход не позволяет учесть изменения коэффициента термоэдс в наноструктурированном материале. Если учесть, что вероятность рассеяния электронов на потенциалом барьере между нанозернами зависит от энергии носителей, то окажется, что электроны с низкой энергией рассеиваются сильнее и их вклад в перенос тепла и тока уменьшается. Подобная фильтрация носителей по энергии может привести к увеличению коэффициента термоэдс в случае, когда длина свободного пробега носителей по энергии значительно превышает длину свободного пробега по импульсу  $\bar{l}$  [7-10]. Это имеет место, например, в случае рассеяния на акустических фононах, когда при комнатной температуре  $\bar{l} \sim 50 \, \mathrm{nm}$ 

и длина релаксации по энергии достигает порядка 500 nm [9], что заметно превышает размеры нанозерен, рассматриваемых в настоящей работе.

30

Простые оценки, в которых полагалось, что носители с энергией ниже вершины барьера  $\varepsilon_b$  не проходят сквозь барьер, были проведены в [8]. Было показано, что коэффициент термоэдс  $\alpha$  растет с увеличением высоты барьера, а электропроводность падает. При этом существует оптимальное значение  $\varepsilon_b$ , зависящее от уровня легирования, которое соответствует максимуму фактора мощности  $\alpha^2 \sigma$  [8].

В работах [11,12] для расчета времени релаксации вычислялась средняя длина свободного пробега с учетом вероятности многократного рассеяния на межзеренных границах. Было использовано точное выражение для вероятности туннелирования электронов сквозь прямоугольный барьер. При этом, однако, не учитывалось, что вероятность туннелирования зависит только от составляющей кинетической энергии электрона в направлении нормали к плоскости границы, а не от полной энергии электрона  $\varepsilon$ .

В работах [13-15] рассеяние на границах зерен в тонких поликристаллических пленках моделировалось с помощью набора параллельных плоскостей, перпендикулярных плоскости пленки. Расчет вероятности рассеяния проводился методом теории возмущений, а выражение для электропроводности вдоль плоскости пленки было получено в приближении времени релаксации. При вычислении матричного элемента рассеяния учитывалась корреляция при рассеянии на соседних плоскостях. В качестве потенциалов, моделирующих межзеренные границы, использовался δ-образный потенциал [13,14] и комбинация прямоугольного и экспоненциально убывающего потенциала в [15]. В [13,14] была получена простая формула для электропроводности тонких пленок, которая содержала один подгоночный параметр, имеющий смысл вероятности отражения от барьера. Время релаксации, полученное данным методом, зависело от модуля волнового вектора электрона k и угла между направлением k и нормалью к плоскостям межзеренных границ n. В наноструктурированных образцах, рассматриваемых в настоящей работе, электропроводность оказывается изотропной, что связано со случайной ориентацией зерен в образце.

В настоящей работе теоретически исследуется фильтрация носителей по энергии и возможность увеличения термоэлектрической эффективности вследствие такой фильтрации. Рассчитано время релаксации при рассеянии дырок на границах нанозерен и проведены оценки влияния этого механизма рассеяния на электропроводность и термоэдс наноструктурированного материала на основе p-Bi<sub>x</sub>Sb<sub>2-x</sub>Te. Описываются также методика изготовления данного нанокристаллического материала, которая использовалась в настоящей работе, и методика исследования структуры полученных материалов.

# 2. Экспериментальные образцы и их структура

Экспериментальные образцы объемного наноструктурированного материала на основе p-Bi<sub>x</sub>Sb<sub>2-x</sub>Te<sub>3</sub> (где x = 0.3-0.4) получали следующим образом. Синтез термоэлектрического материала осуществлялся прямым сплавлением взятых в стехиометрическом соотношении компонентов при 720  $\pm$  1°C. В качестве исходных компонентов при синтезе тройного твердого раствора *p*-типа использовались теллур, висмут и сурьма чистотой 99.999 wt.%. Кварцевую ампулу для синтеза тройного твердого раствора подвергали химикотермической обработке (травление в царской водке, промывка в дистиллированной воде, сушка и прокалка при 1000–1200°C) с последующим нанесением защитного слоя пиролитического углерода на внутреннюю поверхность ампулы.

Ампулу с шихтой сначала вакуумировали, затем наполняли аргоном до давления  $\sim 7-8$  N/cm<sup>2</sup>, после чего производили отпайку кварцевой ампулы, в которой затем проводили процесс синтеза.

Установка для синтеза была оборудована качающейся муфельной трехсекционной печью сопротивления. Каждая секция печи имела самостоятельное электропитание и систему стабилизации тока с помощью ПИД-регуляторов, обеспечивающих поддержание температуры в каждой секции на уровне  $\pm 1^{\circ}$ С. Механизм плавного качания обеспечивал наклон печи с ампулами на  $\sim 10-15^{\circ}$  в разные стороны относительно горизонтального положения с частотой 5–6 min<sup>-1</sup> для эффективного перемешивания расплава. На температурном профиле печи устанавливали плато с температурой 720  $\pm 1^{\circ}$ С на длине  $\sim 600$  mm. Продолжительность синтеза составляла 2 h, после чего ампулу быстро выдергивали из печи (темп охлаждения  $\sim 200-250^{\circ}$ C/min).

Синтезированный материал предварительно измельчали в изолированном перчаточном боксе, заполненном смесью аргона с водородом чистотой 99.999 wt.%. Сверхтонкое измельчение порошка производили в высокоскоростной планетарной шаровой мельнице АГО-2У в атмосфере аргона с водородом. В этой мельнице механоактивационную обработку порошка провдили стальными шарами, которые соударялись с ускорением до 90 g. Герметично закрытые контейнеры мельницы емкостью по 150 ml вращались в проточной воде, что предохраняло обрабатываемый материал от разогрева.

Размеры наноструктурных единиц определяли рентгенодифракционным методом по величинам областей когерентного рассеяния (ОКР). Наиболее резкое изменение размеров частиц порошка наблюдалось в первые 30 min механоактивационной обработки, когда средний размер ОКР снижался до  $\sim 20$  nm. Дальнейшее увеличение продолжительности механоактивационной обработки до 60 min приводило к снижению среднего размера наночастиц до  $\sim 8-10$  nm, который практически не изменялся при увеличении времени до 120 min. Полученные нанопорошки консолидировали методом одноосного горячего прессования под давлением 350 MPa при температуре  $300-400^{\circ}$ C в течение 10-20 min. Полученные спрессованные образцы имели вид шайб диаметром 15-20 mm и толщиной ~ 5 min. Из них вырезали образцы размером  $2.5 \times 2.5 \times 4$  mm, на которых методом Хармана проводили измерения термоэлектрических свойств при комнатной температуре.

Определение размеров ОКР основано на измерении уширения дифракционных максимумов. Измерение размеров ОКР и величины микродеформации проводили с помощью программы "Outset", в основе которой лежит методика, рассмотренная в [16]. Использовалась аппроксимация формы дифракционных профилей функциями Фойгта (свертка функций Коши и Гаусса) как инструментального профиля (эталон), так и профиля, обусловленного дисперсностью ОКР и микродеформациями. Предполагается, что микроскопическая деформация растяжения и сжатия имеет нормальное распределение со среднеквадратичным отклонением  $\varepsilon_{u}$ . Субмикроскопическая атомная деформация, т.е. локальная деформация единичного межплоскостного расстояния, случайна, не зависит от однородной деформации и также имеет нормальное распределение с дисперсией  $\sigma_r^2 = \varepsilon_r^2 d_{\rm HKL}$  со среднеквадратичным отклонением *є*<sub>*r*</sub>. Профиль линии, обусловленный микродеформациями, является функцией Фойгта, в которой гауссиан описывает компоненту профиля, определяемую  $\varepsilon_u$ , а функция Коши —  $\varepsilon_r$ . Это следует из того факта, что коэффициенты Фурье деформацинного профиля *n*-го порядка отражения имеют вид

$$egin{aligned} A_{ ext{MKD}}(L) &= \expiggl[-2\pi^2 n^2 \langle arepsilon^2(L) 
angle iggl(rac{L}{d_{ ext{HKL}}}iggr)^2iggr] \ &= \exp(-\xi L^2)\exp(-eta L), \end{aligned}$$

где  $\xi = (2\pi^2 n^2 \varepsilon_u^2)/d_{\mathrm{HKL}}^2$ , а  $\beta = (2\pi^2 n^2 \varepsilon_r^2)/d_{\mathrm{HKL}}^2$ .

Функция распределения блоков P(D) представлена Г-распределением *m*-го порядка

$$P_m(D) = \frac{1}{D_0(m-1)!} \left(m \frac{D}{D_0}\right)^m \exp\left(-m \frac{D}{D_0}\right).$$

Распределение имеет максимум при  $D = D_0$  и убывающую с ростом *m* ширину; интегральная ширина распределения равна приблизительно  $D_0\sqrt{2\pi/m}$ . Распределение асимметрично, так как средний размер блока  $\langle D \rangle = D_0(1 + 1/m) > D_0$ , но эта асимметрия убывает с ростом *m*. Распределение удовлетворяет условию нормировки  $\int_0^{\infty} P_m(D) dD = 1$ . При  $m \to \infty$  ( $m \ge 100$ ) распределение переходит в нормальное

$$P_m(D) \rightarrow rac{1}{\sqrt{rac{2\pi}{m}D_0}}\exp{\left[-\left(rac{D-D_0}{D_0\sqrt{rac{2}{m}}}
ight)^2
ight]}.$$

При всех целых  $m \ge 1$   $P_m(0) \to 0$  при  $D \to 0$ , что предполагает отсутствие очень малых хорд в блоках.

Это предположение оправдано, если форма блоков близка к сферической или эллиптической.

Для анализа параметров субструктуры использовали профили двух порядков отражения, что позволяет разделить влияния микродеформаций и малых размеров ОКР. Полученные по данной методике размеры ОКР хорошо совпадают с данными просвечивающей электронной микроскопии. При размерах зерен до нескольких десятков нанометров размеры ОКР совпадали с размерами зерен, а более крупные зерна состояли из нескольких ОКР, но при этом именно размеры ОКР влияли на физические свойства.

Было установлено, что имеется возможность сохранения наностуктурного состояния при получении объемного термоэлектрического материала из нанодисперсных порошков.

### 3. Основные соотношения

В объемном наноструктурированном материале, рассматриваемом в настоящей работе, электропроводность оказывается изотропной. Это связано с тем, что ориентация нанозерен и межзеренных границ является случайной. Поскольку изменение подвижности в присутствии межзеренных границ не слишком велико, можно считать потенциал барьеров малым возмущением. В настоящей работе рассматривается случай зеркального рассеяния и считается, что границы нанозерен образованы плоскостями, случайным образом ориентированными в пространстве. Пусть среднее расстояние между плоскостями в данном направлении равно размеру нанозерен  $L_n$ . Для рассматриваемых образцов на основе p-Bi<sub>x</sub>Sb<sub>2-x</sub>Te<sub>3</sub> подвижность дырок имеет порядок  $500 \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{V}\cdot\mathrm{s}$  [17], а длина свободного пробега составит  $l_a \approx 20-30\,\mathrm{nm}$ . В рассматриваемом случае размеры нанозерен больше длины свободного пробега, поэтому можно считать, что интерференция при рассеянии дырок на соседних плоскостях отсутствует. Следовательно, чтобы учесть рассеяние на всех плоскостях, можно суммировать не матричные элементы, а вероятности рассеяния.

В настоящей работе рассматривается рассеяние на прямоугольном барьере малой высоты  $\varepsilon_b \sim k_0 T$ . Вероятность рассеяния можно было бы вычислить в первом порядке теории возмущений как квадрат модуля матричного элемента. Однако рассеяние дырок на плоскости, по существу, сводится к одномерной задаче. При промежуточном вырождении, которое чаще всего имеет место в термоэлектрических материалах, вкладом носителей с малой энергией  $\varepsilon$  вблизи экстремума зоны пренебречь нельзя. Однако именно при малых *k* теория возмущений в одномерном случае оказывается неправомочной [18]. Применимость теории возмущений в этом случае определяется условием  $\varepsilon_b dm/\hbar^2 k \ll 1$ , которое нарушается при малых *k*. Однако в случае прямоугольного барьера

вероятность отражения определяется известным соотношением (см., например, [8])

32

$$W_{r}(k_{n}) = \begin{cases} \left(1 + \frac{4k_{n}^{2}|\kappa_{b}^{2} - k_{n}^{2}|}{\kappa_{b}^{4}} \operatorname{sh}^{-2} \sqrt{\kappa_{b}^{2} - k_{n}^{2}} d\right)^{-1}, \ k_{n} < \kappa_{b}, \\ \left(1 + \frac{4k_{n}^{2}|\kappa_{b}^{2} - k_{n}^{2}|}{\kappa_{b}^{4}} \operatorname{sin}^{-2} \sqrt{k_{n}^{2} - \kappa_{b}^{2}} d\right)^{-1}, \ k_{n} > \kappa_{b}, \end{cases}$$
(1)

где  $k_n$  — составляющая волнового вектора носителя, нормальная к плоскости межзеренной границы, а  $\kappa_b = \sqrt{2m\varepsilon_b}/\hbar$ . Выполнение законов сохранения энергии и импульса приводит к тому, что проекция волнового вектора на плоскость границы сохраняется, а нормальная составляющая меняет знак.

В изотропном поликристалле возможны произвольные ориентации межзеренных границ. В этом случае можно считать, что все возможные ориентации плоскостей равновероятны, поэтому суммирование вероятностей рассеяния на всех плоскостях эквивалентно усреднению по всем возможным ориентациям плоскостей в пространстве. Оценим полное число плоскостей как  $3L/L_n$ , где L — характерный размер рассматриваемой области кристалла. Пусть ориентация плоскости задается вектором нормали **n**, а величина  $v = dN_n/d\Omega$  — число плоскостей с ориентацией нормали внутри телесного угла  $d\Omega$ . По предположению эта величина не зависит от направления **n**, тогда

$$\nu \int_{0}^{\pi/2} \sin \theta \, d\theta \int_{0}^{2\pi} d\phi = \frac{3L}{L_n}$$

В этом выражении интегрирование по углу  $\theta$  распространяется до  $\pi/2$ , поскольку двум возможным ориентациям вектора нормали соответствует одна и та же плоскость. В результате получим

$$\nu = \frac{3L}{2\pi L_n}.$$
 (2)

Для того чтобы рассчитать время релаксации, необходимо вычислить число актов рассеяния в единицу времени  $W_{fi}$ . В данном случае нас будет интересовать только вероятность отражения, которая равна отношению потоков отраженной и падающей волн  $W_r(k_n) = j_r/j_i$ . Число частиц, падающих по нормали к границе в единицу времени, определяется потоком, соответствующим падающей волне,  $j_i = \hbar k_n/mL$ . Число отраженных частиц в единицу времени равно  $j_r = W_r(k_n)j_i$ . Это и есть искомое число актов рассеяния в единицу времени

$$W_{fi} = \frac{\hbar k_n}{mL} W_r(k_n). \tag{3}$$

Найдем теперь время релаксации с использованием этого выражения, учитывая законы сохранения импульса и энергии, которые допускают только два варианта; туннелирование без изменения волнового вектора или отражение с изменением знака нормалльной составляющей  $k_n$ . Время релаксации в данном случае задается выражением

$$\tau_b^{-1} = \sum_n \frac{\hbar k_n}{mL} W_r(k_n) \frac{-\Delta \mathbf{k}_n \mathbf{k}}{k^2}.$$
 (4)

Поскольку в нем присутствует множитель  $\Delta \mathbf{k}_n$ , который равен нулю при туннелировании, этот процесс не дает вклада в сопротивление.

Заменив суммирование по всем плоскостям интегрированием по углам  $\theta$  и  $\phi$ , определяющим ориентацию нормали **n** с учетом (2), получим

$$\tau_b^{-1} = \frac{6\hbar k}{mL_n} \int_{0}^{\pi/2} W_r(k\cos\theta)\cos^3\theta\sin\theta\,d\theta.$$
(5)

Используя это выражение, а также время релаксации для акустического рассеяния в виде  $\tau_a = \tau_{0a} (\varepsilon/k_0 T)^{-1/2}$ , можно рассчитать электропроводность и термоэдс.

#### 4. Сравнение с экспериментом

Экспериментальные данные демонстрируют рост термоэдс с уменьшением размера нанозерен. Если предположить, что концентрация в наноструктурированном материале не изменилась по сравнению с исходным твердым раствором, то увеличение термоэдс может быть обусловлено фильтрацией носителей по энергиям. На рис. 1, 2 приведены зависимости электропроводности и термоэдс от размера нанозерен для двух образцов  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$  и  $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$ , рассчитанные с учетом рассеяния на границах (5) и акустического рассеяния.

Известно, что зонная структура соединений на основе теллурида висмута и сурьмы описывается шестиэллипсоидной моделью Драббла-Вольфа [19]. При учете анизотропии необходимо различать эффективные массы проводимости  $m_c$  и плотности состояний  $m_d = 6^{2/3} m_{d1}$ , где *m*<sub>d1</sub> — эффективная масса плотности состояний в расчете на один эллипсоид. Для оценок влияния рассеяния на границах на электропроводность, как и в [6], использовались данные по эффективным массам в твердом растворе Bi0.4Sb1.6Te3 из двух источников:  $m_{d1} = 0.069m_0, m_c = 0.054m_0$  [20] и  $m_{d1} = 0.305m_0,$  $m_c = 0.186 m_0$  [21]. Точный расчет вероятности рассеяния на межзеренных границах с учетом анизотропии и многодолинности достаточно сложен, поэтому для оценок величины эффекта в формуле (5) в качестве эффективной массы было использовано значение *m*<sub>d1</sub>.

Используя значения электропроводности и термоэдс для образцов с максимальным размером зерен в предположении акустического рассеяния, мы рассчитали средние длины свободного пробега, которые оказались равными  $l_a = 23$  nm и 4 nm для данных из [20] и [21]



**Рис. 1.** Зависимость электропроводности  $\sigma$  наноструктурированных образцов от размера нанозерен. Экспериментальные данные: I — Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>, II — Bi<sub>0.3</sub>Sb<sub>1.7</sub>Te<sub>3</sub>. Теоретические оценки: I, I' — Bi<sub>0.4</sub>Sb<sub>1.6</sub>Te<sub>3</sub>, 2, 2' — Bi<sub>0.3</sub>Sb<sub>1.7</sub>Te<sub>3</sub>. Кривые I, 2 построены с использованием эффективных масс из работы [20], I', 2' — из работы [21].



**Рис. 2.** Зависимость термоэдс  $\alpha$  от размера нанозерен. Обозначения те же, что на рис. 1.

соответственно. Для образцов состава  $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$  расчет проводился аналогично в предположении, что эффективные массы для этого состава твердого раствора различаются не слишком сильно.

Из рис. 1, 2 видно, что расчетные кривые достаточно хорошо согласуются с измерениями, при этом наилучшее согласие расчетных и экспериментальных значений  $\alpha$  и  $\sigma$  получается при вполне разумных значениях высоты барьера для дырок на границе нанозерен  $\varepsilon_b = 1.5k_0T$  и его толщины d = 5 nm.

Интересно оценить возможность увеличения термоэлектрической эффективности за счет повышения термоэдс. При тех же значениях параметров барьера оценки дают увеличение термоэдс при размерах нанозерен 20-30 nm — примерно 10-20% по сравнению с исходным твердым раствором. Если предположить, что увеличение термоэлектрической добротности вызвано только изменением термоэдс, то оно будет соответствовать увеличению ZT на 20-40%. На изменение добротно-

3 Физика твердого тела, 2011, том 53, вып. 1

сти, безусловно, влияет также относительное изменение электропроводности и решеточной теплопроводности. Наиболее выгодной с точки зрения повышения ZT является ситуация, когда уменьшение решеточной теплопроводности с  $L_n$  опережает падение электропроводности.

Наконец, оценим допустимость использования в данном случае приближения времени релаксации. Из теории кинетических явлений известно, что использование приближения времени релаксации возможно если внешнее воздействие слабо изменяет функцию распределения, а время релаксации не слишком мало  $\tau_h > \hbar/k_0 T$  [15,22]. В данном случае при типичных размерах образца порядка 0.5 ст и максимальных перепадах температуры в 100 К градиент температуры оказывается равным  $\nabla T \approx 2.0 \cdot 10^{-5}$  K/nm. Тогда изменение температуры на длине порядка 10 должно быть меньше средней температуры [22]. В данном случае при характерных размерах зерен порядка 100 nm  $10L_n \nabla T/T \approx 6.7 \cdot 10^{-5}$ при комнатной температуре, что обеспечивает малость отклонения от равновесия. Среднее значение времени релаксации  $au_b \approx 10^{-13}$  s при использованных выше параметрах барьера и размере нанозерен  $L_n = 20 \,\mathrm{nm}$  оказывается значительно больше, чем  $\hbar/k_0 T \approx 2.5 \cdot 10^{-14}$  s.

#### 5. Заключение

В настоящей работе показано, что рассеяние носителей на границах барьеров между нанозернами может привести к увеличению термоэдс в наноструктурированных материалах за счет фильтрации носителей по энергии. Было получено выражение для времени релаксации при рассеянии на границах нанозерен в изотропном поликристалле с учетом энергетической зависимости вероятности туннелирования носителей и зависимости интенсивности рассеяния от размера нанозерен  $L_n$ . Сравнение с экспериментальными данными, полученными на образцах на основе Bi2Te3-Sb2Te3, дают хороший результат. Рост термоэдс на 10-20% при  $L_n = 20-30$  nm может привести к значительному на 20-40% увеличению термоэлектрической эффективности при условии, что уменьшение электропроводности и решеточной теплопроводности компенсируют друг друга. В исследованных образцах полной компенсации не происходит, однако термоэлектрическую эффективность все же удалось увеличить на 10-12%.

#### Список литературы

- B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X. Chen, J. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Zh. Ren. Science **320**, 634 (2008).
- [2] L.P. Bulat, V.B. Osvensky, G.I. Pivovarov, A.A. Snarskii, E.V. Tatyanin, A.A.O. Tay. Proc. of the 6th Eur. Conf. on Thermoelectrics. Paris, France (2008). P. I2-1.
- [3] Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.Б. Освенский, Г.И. Пивоваров, А.А. Снарский, Е.В. Татьянин. Термоэлектрики и их применение. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб (2008). С. 39.

[4] Л.П. Булат, В.Т. Бублик, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Г.И. Пивоваров, Д.А. Пшенай-Северин, Е.В. Татьянин, Н.Ю. Табачкова. Термоэлектричество 3, 70 (2009).

34

- [5] Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин. ФТТ 52, 3, 452 (2010).
- [6] Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пшенай-Северин. ФТТ 52, 9, 1712 (2010).
- [7] B. Moyzhes, V. Nemchinsky. Proc. Int. Conf. on Thermoelectrics (ICT XI), Arlington, USA (1992). P. 232.
- [8] Yu.I. Ravich. In: CRC Handbook of Thermoelectrics. CRC, N.Y. (1995). P. 67.
- [9] B. Moyzhex, V. Nemchinsky. Appl. Phys. Lett. 73, 1895 (1998).
- [10] M.S. Dresselhaus, G. Chen, M.Y. Tang, R. Yang, H. Lee, D. Wang, Zh. Ren, J.-P. Fleurial, P. Gogna. Adv. Mater. 19, 1043 (2007).
- [11] Sh.B.A. Atakulov, A.N. Shamsiddinov. Solid State Commun. 56, 215 (1985).
- [12] A. Popescu, L.M. Woods, J. Martin, G.S. Nolas. Phys. Rev. B 79, 205 302 (2009).
- [13] A.F. Mayadas, M. Shatzkes. Appl. Phys. Lett. 14, 345 (1969).
- [14] A.F. Mayadas, M. Shatzkes. Phys. Rev. B 1, 1382 (1970).
- [15] В.А. Гридчин, В.М. Любимский, А.Г.Моисеев. ФТП **39**, 208 (2005).
- [16] А.Н. Иванов, Е.В. Шелихов, Е.Н. Кузьмина. Завод. лаб. Диагностика материалов **70**, *11*, 29 (2004).
- [17] Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>. Наука, М. (1972). 320 с.
- [18] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Теоретическая физика. Т. З. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Наука, М. (1989). 768 с.
- [19] J.R. Drabble, R. Wolfe. Proc. Phys. Soc. B 69, 1101 (1956).
- [20] Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов, В.В. Попов. ФТТ 52, 8, 1492 (2010).
- [21] M. Stordeur, M. Stoelzer, H. Sobotta, V. Riede. Phys. Status Solidi B 150, 165 (1988).
- [22] Б.М. Аскеров. Электронные явления переноса в полупроводниках. Наука, М. (1985). 320 с.