

# Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов

© Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин\*

Санкт-Петербургский государственный университет  
низкотемпературных и пищевых технологий,  
Санкт-Петербург, Россия

\* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: bulat@gunipt.spb.ru, d.pshenay@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 мая 2009 г.

В окончательной редакции 22 июня 2009 г.)

Проводится теоретическое исследование возможности повышения термоэлектрической добротности в объемных наноструктурированных материалах. Проведен расчет и оценка кинетических коэффициентов наноструктурированного материала в предположении, что основную роль в переносе играет туннелирование электронов между наночастицами. Рассматривается предельный случай отсутствия фононной теплопроводности через барьерные слои. Оценки для материалов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  показали, что термоэдс в наноструктурированном материале может быть достаточно высокой, а безразмерная термоэлектрическая добротность, несмотря на невысокую электропроводность, может достигать значений 3–4 при комнатной температуре.

Работа выполнена при поддержке Роснауки (контракт № 2008-03-1.3-25-02) и „Фонда содействия отечественной науке“.

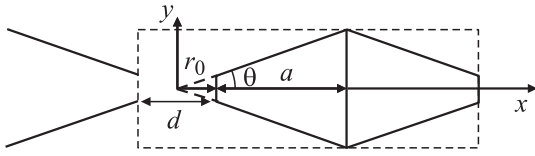
## 1. Введение

Термоэлектрические материалы (термоэлектрики) используются для создания охлаждающих и термостабилизирующих устройств, а также термоэлектрических генераторов. В последнее время интерес к этим материалам заметно возрос. Это связано, с одной стороны, с появлением принципиально новых эффективных термоэлектриков, использующих эффекты размерного квантования [1,2], и возможностями создания объемных наноструктурированных образцов [3–5]. С другой стороны, все большее значение приобретают проблемы глобального потепления климата и разрушения озонового слоя Земли, а термоэлектрическое преобразование энергии способно внести некоторый вклад в решение этих экологических проблем. Действительно, во-первых, термоэлектрические охладители являются экологически чистыми по сравнению с парокомпрессионными холодильными машинами; во-вторых, термоэлектрические генераторы позволяют утилизировать низкопотенциальное тепло, тем самым использовать возобновляемые источники энергии, а также отходящее тепло транспортных средств и других агрегатов.

Однако лучшие с точки зрения увеличения термоэлектрической эффективности результаты, полученные в наноструктурах на основе сверхрешеток с квантовыми ямами [6], квантовыми точками [7] и в термотуннельных объектах [8], не были воспроизведены ни в одной лаборатории мира. Поэтому особый интерес представляет создание термоэлектрических наноструктур с помощью достаточно технологичной и дешевой методики, например создание объемных наноструктурированных

термоэлектриков с использованием механоактивационной обработки исходных материалов [3–5]. В качестве исходных использовались хорошо зарекомендовавшие себя низкотемпературные термоэлектрики на основе  $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ . Исходный твердый раствор измельчается в шаровой мельнице, при этом удается получить порошок с размером наночастиц порядка десяти нанометров. После этого проводится его горячее прессование. В результате получают поликристаллические образцы с размером зерен от 10–20 nm [3–5]. Данная технология оказывается значительно более дешевой по сравнению с молекулярной эпитаксией, применяемой для создания образцов, содержащих квантово-размерные структуры. При этом в наноструктурированных материалах возможно появление новых эффектов, таких как туннелирование носителей заряда между наночастицами, а также дополнительное рассеяние фононов на границе поликристаллов и связанное с ним уменьшение теплопроводности. Эти эффекты должны привести к увеличению термоэлектрической эффективности.

При протекании тока в рассматриваемом материале электронам необходимо преодолевать энергетические барьеры, разделяющие наночастицы. Нечто похожее происходит при термо- и автоэлектронной эмиссии через вакуумный зазор. Изучение эффекта термоэлектронной эмиссии в применении к преобразованию энергии было начато еще в 60-х годах XX столетия [9]. Термоэмиссионные генераторы обладают значительным КПД (порядка 20%), но могут работать только при температурах порядка 1000 K, что связано с большими величинами работ выхода у металлов и полупроводников. Применение же вакуумных термоэлементов для охлаждения



**Рис. 1.** Схематическое изображение разреза наночастицы, состоящей из двух усеченных конусов с общим основанием.  $2a$  — размер наночастицы,  $2\theta$  — угол раствора конуса, радиус  $r_0$  определяет величину отсеченной части,  $d$  — ширина туннельного барьера. Прямоугольник, ограниченный штриховыми линиями, соответствует одному периоду структуры.

целесообразно только при комнатных температурах. Для снижения рабочих температур можно использовать эффект уменьшения энергетического барьера в сильном электрическом поле [10,11], специальные покрытия катодов, позволяющие уменьшить работу выхода до значений порядка  $0.8\text{ eV}$  [12–14], а также эффект туннелирования через узкий вакуумный зазор [8,15]. В [16] было показано, что для получения значительного охлаждающего эффекта при комнатной температуре за счет термоэлектронной эмиссии необходимы работы выхода  $0.3\text{--}0.4\text{ eV}$ , которые на данный момент практически недостижимы. Однако если в устройстве имеется возможность использовать туннельные зазоры толщиной порядка нескольких нанометров, то значительного охлаждения можно достичь, используя материалы с более реальными значениями работы выхода порядка  $0.8\text{ eV}$  [15]. Такая ситуация может реализоваться в наноструктурированном материале, если считать, что электрический ток в образце связан с туннелированием электронов между наночастицами. Расчет термоэлектрической эффективности слоистой структуры из полупроводниковых и барьерных слоев был проведен в [17]. В [18] рассматривалось охлаждение, связанное с туннелированием электронов через вакуумный зазор между металлическим острием и полупроводниковым материалом.

Еще один путь снижения работы выхода — использование полупроводниковой пленки в качестве теплового изолятора между катодом и анодом. В этом случае барьер позволяет снизить работу выхода вплоть до  $0.1\text{ eV}$  [19], хотя наличие пленки и повлияет негативно на степень уменьшения фоновой теплопроводности через барьер.

В настоящей работе проводится теоретическое исследование влияния туннелирования носителей на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных образцов, состоящих из кристаллических наночастиц, разделенных туннельными барьерами. Форма наночастиц моделируется двумя усеченными конусами с общим основанием (рис. 1). При расчете распространения тепла внутри наночастицы учитывается различие температур электронов и фононов в предельном случае вакуумного зазора, когда фононы не могут туннелировать через барьерный слой.

## 2. Кинетические коэффициенты туннельного барьера

Для того чтобы рассчитать термоэлектрическую эффективность материала, необходимо определить кинетические коэффициенты туннельного барьера. Легко убедиться, что изменением формы барьера за счет перепада температур можно пренебречь. Действительно, если размеры прессованных образцов составляют несколько миллиметров, их электропроводность порядка  $1000\ \Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ , типичные токи порядка  $10\text{ A}$ , а размеры наночастиц  $10\text{--}40\text{ nm}$  (это соответствует экспериментам по измерению кинетических коэффициентов наноструктурированных материалов [3,5]), то падение напряжения на образце будет порядка десятых долей вольта, а на одном туннельном барьере — порядка  $\Delta V \approx 10^{-6}\text{ V}$ . Можно также учесть изменение поля вблизи конического острия, которое, как показано в [20], усиливается обратно пропорционально радиусу заострения. Однако при изменении масштаба от размера наночастицы порядка  $10\text{ nm}$  даже до значений  $\sim 0.1\text{--}0.3\text{ nm}$  поле может усилиться примерно в  $100$  раз. При этом падение напряжения на одном туннельном барьере будет все еще мало  $\Delta V \approx 10^{-4}\text{ V}$ . При разности температур на образце порядка  $100\text{ K}$  разность температур, приходящаяся на 1 барьер, будет порядка  $\Delta T \approx 10^{-3}\text{ K}$ , а  $k_0\Delta T \approx 10^{-7}\text{ eV}$  ( $k_0$  — постоянная Больцмана). Поэтому при высоте барьера  $\varepsilon_b \geq 0.1\text{ eV}$  (что всегда справедливо) изменением его формы вполне можно пренебречь. В этом случае, например, для плотности тока  $j$ , связанного с туннелированием электронов сквозь барьер, можно записать [21,22]

$$j = \int_{v_x > 0} (q_0 v_x) D(\varepsilon_x) \left[ f_0 \left( \frac{\varepsilon - \mu}{k_0 T} \right) - f_0 \left( \frac{\varepsilon - (\mu + q_0 \Delta V)}{k_0 (T + \Delta T)} \right) \right] \frac{2d^3 k}{(2\pi)^3}. \quad (1)$$

В этом выражении  $q_0$  — заряд,  $\varepsilon$  — энергия электрона с волновым вектором  $k$ ,  $\mu$  — химический потенциал слева от барьера,  $f_0$  — функция распределения Ферми–Дирака,  $v_x$  и  $\varepsilon_x$  — скорость и кинетическая энергия электрона, соответствующие движению вдоль оси  $x$  (рис. 1), а  $D(\varepsilon_x)$  — вероятность туннелирования электрона. Поскольку  $|q_0 \Delta V|, |k_0 \Delta T| \ll k_0 T$  при комнатной температуре, чтобы учесть различие функций распределения носителей по обе стороны от барьера, достаточно ограничиться линейными расчетами по  $\Delta V, \Delta T$

$$j = q_0 \frac{4\pi m k_0 T}{(2\pi \hbar)^3} \int_0^\infty D(\varepsilon_x^*) d\varepsilon_x^* \int_{\varepsilon_x^*}^\infty d\varepsilon^* \left( \frac{\partial f_0(\varepsilon^* - \mu^*)}{\partial \varepsilon^*} \right) \times (q_0 \Delta V + (\varepsilon^* - \mu^*) k_0 \Delta T). \quad (2)$$

В этом выражении энергетические частицы  $\varepsilon^*, \mu^*$  измеряются в единицах  $k_0 T$  и считается, что эффективная

масса электрона в барьере такая же, как и в полупроводнике. Из этого выражения, проведя интегрирование по  $\varepsilon_x^*$ , можно получить коэффициент электропроводности барьера  $\sigma_b = -j/\Delta V$

$$\sigma_b = \frac{q_0^2 m k_0 T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty \frac{D(\varepsilon_x^*)}{1 + \exp(\varepsilon_x^* - \mu^*)} d\varepsilon_x^* \quad (3)$$

и коэффициент термоэдс  $\alpha_b = (-\Delta V/\Delta T)_{j=0}$ ,

$$\alpha_b = \beta_b/\sigma_b, \quad (4)$$

где

$$\beta_b = \frac{k_0}{q_0} \frac{q_0^2 m k_0 T}{2\pi^2 \hbar^3} \times \int_0^\infty D(\varepsilon_x^*) \left[ \frac{\varepsilon_x^* - \mu^*}{1 + \exp(\varepsilon_x^* - \mu^*)} + \ln(1 + \exp(\mu^* - \varepsilon_x^*)) \right] d\varepsilon_x^*. \quad (5)$$

Наконец, чтобы найти коэффициент теплопроводности барьера, необходимо выписать выражение для потока тепла, которое легко получить из (1), заменив в нем  $q_0 v_x$  на  $(\varepsilon - \mu)v_x$ . Обычно теплопроводность  $\kappa_b$  вычисляется при нулевом токе, но удобнее сначала рассчитать теплопроводность при нулевой разности потенциалов  $\kappa_{b,\Delta V=0}$ , а затем найти  $\kappa_b$  по формуле [22]

$$\kappa_b = \kappa_{b,\Delta V=0} - \alpha_b^2 \sigma_b T, \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} \kappa_{b,\Delta V=0} = & \frac{m k_0^3 T^2}{2\pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty D(\varepsilon_x^*) \left[ \frac{\pi^2}{3} + (\varepsilon_x^* - \mu^*)^2 \right. \\ & + 2\text{Li}_2(-\exp(\varepsilon_x^* - \mu^*)) + \frac{(\varepsilon_x^* - \mu^*)^2}{1 + \exp(\varepsilon_x^* - \mu^*)} \\ & \left. + 2(\varepsilon_x^* - \mu^*) \ln(1 + \exp(\mu^* - \varepsilon_x^*)) \right] d\varepsilon_x^*. \quad (7) \end{aligned}$$

Для расчета кинетических коэффициентов необходимо выбрать конкретный вид потенциала барьера и рассчитать соответствующую вероятность туннелирования. Многие термоэлектрические материалы, например  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , обладают высокими значениями диэлектрической проницаемости (порядка 50), поэтому влиянием сил изображения на форму барьера можно пренебречь. В результате в слабом электрическом поле потенциал практически не отличается от прямоугольного. В этом случае вероятность туннелирования может быть рассчитана точно [21]

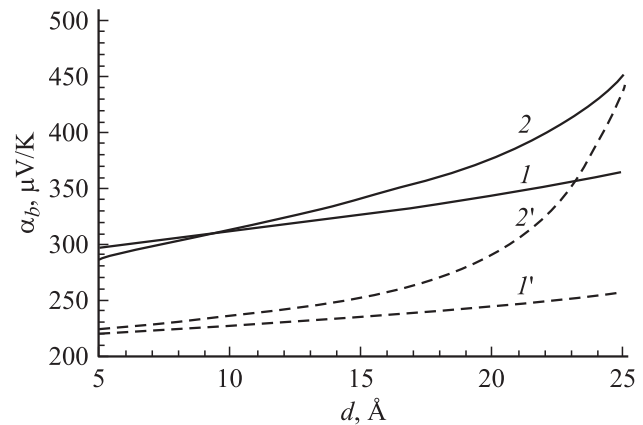
$$D(\varepsilon_x^*) = \left( 1 + \frac{(k^2 - k_b^2)^2}{4k^2 k_b^2} \text{sh}^2(k_b d) \right)^{-1}, \quad (8)$$

где  $k = \sqrt{2m\varepsilon_x} \hbar$ , а  $k_b = \sqrt{2m(\varepsilon_b - \varepsilon_x)}/\hbar$ . Часто вместо выражения (8) используют вероятность туннелирования в квазиклассическом (WKB) приближении

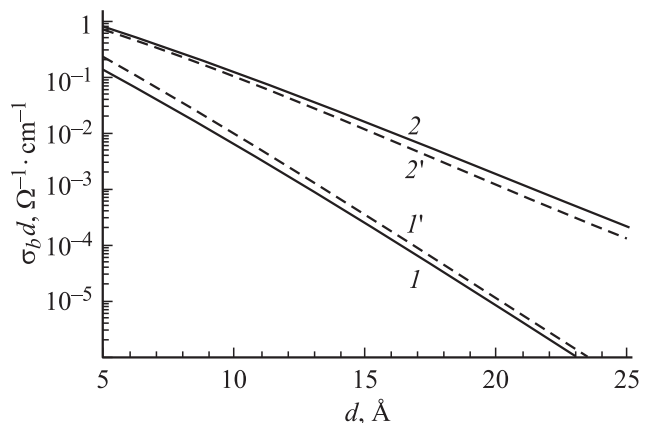
$$D_{\text{WKB}}(\varepsilon_x^*) = \exp(-2k_b d). \quad (9)$$

Интересно сравнить величины кинетических коэффициентов, полученные с использованием формул (8) и (9). На рис. 2–4 представлены зависимости термоэдс, электропроводности и числа Лоренца для туннельного барьера. Для расчетов используются типичные для  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  параметры при комнатной температуре. Эффективная масса была выбрана равной  $m = 0.7m_0$ , что соответствует эффективной массе в  $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$  [23], а концентрация легирующей примеси  $N_i = 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , которая соответствует промежуточному вырождению. Для высоты барьера  $\varepsilon_b$  использованы значения 0.8 и 0.4 eV.

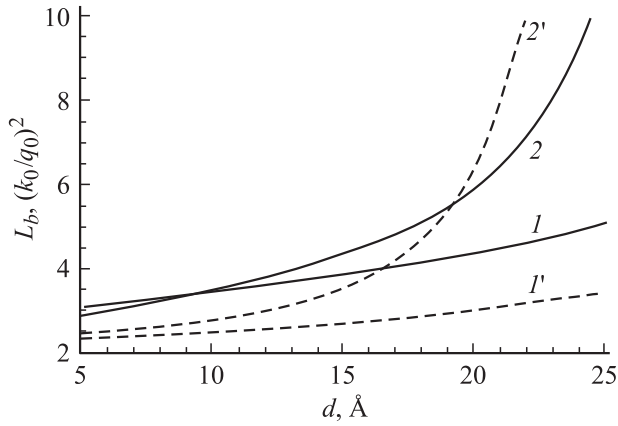
Рис. 2–4 демонстрируют заметное различие в величинах кинетических коэффициентов, рассчитанных по формулам (8) и (9). Обычно считается, что квазиклассическое приближение применимо при малой вероятности туннелирования, например при  $D(\varepsilon_x) < 1/e$  [24], однако этот критерий, видимо, подходит только для металлов, для которых важна область вблизи энергии Ферми. В полупроводниках, где энергии электронов находятся вблизи экстремума, предэкспоненциальный множитель



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента термоэдс от толщины барьера при комнатной температуре. 1, 2 — расчет с использованием точного значения вероятности туннелирования (8); 1', 2' — расчет в квазиклассическом приближении.  $\varepsilon_b$ , eV: 1, 1' — 0.8, 2, 2' — 0.4.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента электропроводности от толщины барьера. Обозначения те же, что на рис. 2.



**Рис. 4.** Зависимость числа Лоренца от толщины барьера. Обозначения те же, что на рис. 2.

также может быть важен, так как он приводит к обнулению вероятности туннелирования вблизи зонного экстремума. С увеличением толщины барьера различия становятся меньше, так как вклад в поток от носителей с малыми  $k$  уменьшается.

Из рис. 2 видно, что термоэдс туннельного барьера может достигать больших величин порядка  $300\text{--}350\ \mu\text{V/K}$  и при толщине барьера меньше  $20\ \text{nm}$  меняется слабо. Электропроводность барьера оказывается достаточно малой (рис. 3). Она экспоненциально убывает с толщиной барьера. При  $d > 20\ \text{Å}$  термоэлектронная эмиссия начинает преобладать над туннелированием между состояниями вблизи дна зоны. Это приводит к более резкому росту термоэдс и числа Лоренца с толщиной барьера и уменьшению электропроводности. Безразмерная эффективность для одного барьера довольно велика  $ZT \approx 3\text{--}4$ .

### 3. Распространение тепла в наночастице

Зная кинетические коэффициенты барьерного слоя в линейном приближении, необходимо рассчитать потоки заряда и тепла внутри наночастицы. В рамках используемого приближения фононная теплопроводность барьера равна нулю, и тепло переносится через барьер только электронами. Поэтому внутри наночастицы температуры электронов и фононов могут различаться. Чтобы найти необходимое распределение температур, запишем уравнения теплопроводности, пренебрегая эффектом Томсона [18,22],

$$\begin{aligned} -\kappa_e \operatorname{div} \nabla T_e(r) &= \rho j^2(r) - P(T_e(r) - T_p(r)), \\ -\kappa_p \operatorname{div} \nabla T_p(r) &= P(T_e(r) - T_p(r)). \end{aligned} \quad (10)$$

В этих уравнениях индексы  $e$  и  $p$  относятся к электронам и фононам соответственно,  $\rho = \sigma^{-1}$  — удельное сопротивление термоэлектрического материала, а величина  $P$  характеризует обмен энергией между электронами

и фононами, приводящий к выравниванию температур этих подсистем. С использованием уравнения Пуассона в коническом полупроводнике для плотности тока получим следующее выражение:

$$j(r) = \frac{J}{r^2 \Omega}, \quad (11)$$

где  $J$  — полный ток, текущий через одну наночастицу, а  $\Omega = 4\pi \sin^2 \theta/2$  — телесный угол, вырезаемый конусом.

Для решения системы уравнений (10) удобно ввести новые переменные

$$T_c(r) = \frac{\kappa_e T_e(r) + \kappa_p T_p(r)}{\kappa}, \quad \delta T(r) = T_e(r) - T_p(r), \quad (12)$$

где  $\kappa = \kappa_e + \kappa_p$ . Эта замена позволяет перейти от системы (10) к двум независимым уравнениям. Общее решение в новых переменных имеет вид

$$\begin{aligned} T_c(r) &= -\frac{J^2 \rho}{2r^3 \Omega^2 \kappa} + c_1 - \frac{c_2}{r}, \\ \delta T(r) &= -\frac{J^2 \rho}{2r^2 \Omega^2 \kappa_e} + c_3 \frac{\exp(-r\lambda)}{r} + c_4 \frac{\exp(r\lambda)}{2r\lambda} \\ &+ \frac{J^2 \lambda \rho}{4r \Omega^2 \kappa_e} (\exp(-r\lambda) \operatorname{Ei}(r\lambda) - \exp(r\lambda) \operatorname{Ei}(-r\lambda)), \end{aligned} \quad (13)$$

где  $c_i$  — постоянные интегрирования, а параметр

$$\lambda = \sqrt{P \frac{\kappa_e + \kappa_p}{\kappa_e \kappa_p}} \quad (14)$$

определяет масштаб длины  $\lambda^{-1}$ , на котором температуры электронов и фононов выравниваются (длина остывания).

Рассмотрим сначала решение внутри усеченного конуса и в качестве граничных условий в сечении, определяемом радиусом  $r_0$  (рис. 1), зададим температуру электронов  $T_{e0}$ , а для фононов используем условие равенства нулю потока тепла, что дает  $T_p'(r_0) = 0$ . В сечении, соответствующем середине наночастицы, зададим температуры электронов и фононов:  $T_{e1}$  и  $T_{p1}$ . В [18] исследовался случай достаточно большого конуса, для которого  $\lambda a \gg 1$ . В общем случае выражения для постоянных интегрирования из граничных условий получаются довольно громоздкими, поэтому рассмотрим предел малых  $\lambda a \ll 1$ , который соответствует рассматриваемой задаче. Действительно, длина остывания в  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $1/\lambda \approx 66\ \text{nm}$ , а в  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  —  $156\ \text{nm}$  [25]. При размерах наночастиц  $10\text{--}20\ \text{nm}$   $\lambda a < 0.15$ .

Если рассматривать наночастицу состоящей из двух усеченных конусов с общим основанием, то решение необходимо сшить в середине наночастицы при  $r = r_0 + a$ . При этом, строго говоря, поверхность  $r = r_0 + a$  — не плоскость, а участок сферы. Поэтому сшивка решений в середине наночастицы не точна с точки зрения как непрерывности температуры, так и

сохранения потока тепла. Условие применимости этого приближения заключается в малости электро- и теплосопровитлений отброшенного участка по сравнению с сопротивлением всей наночастицы. Это условие выражается неравенством  $2r_0 \operatorname{tg}^2(\theta/2)/a \ll 1$ . Нетрудно подобрать такой набор параметров, который одновременно удовлетворяет этому неравенству и дает разумное описание формы наночастицы. Например, на рис. 1  $r_0/a = 0.3$ ,  $\theta = 20^\circ$ , а  $2r_0 \operatorname{tg}^2(\theta/2)/a \approx 0.02$ .

В конечном итоге, используя (13), указанные выше граничные условия и условия сшивки решений в середине частицы, можно получить выражение для потока тепла, уносимого электронами от левого края наночастицы,

$$Q_e(r_0) = -\frac{J^2 R_n}{2} - K_n \Delta T_n, \quad (15)$$

где  $\Delta T_n$  — перепад температуры, приходящийся на всю наночастицу. Ее сопротивление равно

$$R_n = \frac{2a}{\sigma \Omega r_0 (r_0 + a)}. \quad (16)$$

Теплопроводность наночастицы равна

$$K_n = \kappa_e \xi \frac{\Omega r_0 (r_0 + a)}{2a}, \quad (17)$$

где

$$\xi = 1 + \frac{\kappa_p}{\kappa} \frac{(\lambda a)^2}{3} \frac{r_0}{r_0 + a}. \quad (18)$$

Из формул (16)–(18) видно, что сопротивление усеченного конуса в данном приближении не изменяется из-за различия температур электронов и фононов, а теплопроводность получает небольшую добавку второго порядка по  $\lambda a$ . Таким образом, теплопроводность самой наночастицы определяется в основном электронным вкладом.

Можно сравнить эти формулы с аналогичными, полученными для случая слоистой геометрии. Для системы, состоящей из барьерных слоев толщиной  $d$  и слоев полупроводника толщиной  $2a$ , аналогичные расчеты дают следующие выражения для сопротивления и теплопроводности полупроводниковых слоев [26], справедливые для любых величин параметра  $\lambda a$ . Сопротивление на единицу площади слоя будет равно просто  $R_1 = 2a/\sigma$ , а теплопроводность

$$K_l = \frac{\kappa_e}{2a} \left( 1 - \frac{\kappa_p}{\kappa} \left( 1 - \frac{\operatorname{th}(\lambda a)}{\lambda a} \right) \right)^{-1}. \quad (19)$$

Сопоставляя эти выражения с формулами (16)–(18), можно заметить, что в пределе  $r_0 \gg a$ , когда два усеченных конуса превращаются в цилиндр с высотой  $L = 2a$  и площадью основания  $S = \Omega (r_0 + a)^2$ , удельное сопротивление в расчете на единицу площади будет равно  $2a/\sigma$ , а теплопроводность  $\frac{\kappa_e}{2a} \left( 1 + \frac{\kappa_p}{\kappa} \frac{(\lambda a)^2}{3} \right)$ , что в точности соответствует формулам для слоистой геометрии в пределе  $\lambda a \ll 1$  [26].

## 4. Эффективные кинетические коэффициенты

В реальном наноструктурированном материале размеры наночастиц, их расположение и толщины барьерных слоев варьируются случайным образом. Здесь для оценки эффективных кинетических коэффициентов (ЭКК) будем считать, что все наночастицы одинаковы и выстроены в линейные цепочки, не связанные друг с другом. Тогда для вычисления ЭКК воспользуемся методом, применяемым для слоистой среды [27,28]. Теплосопровитление складывается из последовательных теплосопровитлений барьеров и наночастиц. С учетом геометрических факторов получается следующее выражение:

$$\kappa_{\text{eff}} = \frac{\kappa_b \kappa_e \xi \gamma}{\kappa_b + \kappa_e \xi \gamma} \frac{r_0^2 (d + 2a)}{(r_0 + a)^2}, \quad (20)$$

где  $\gamma = (r_0 + a)/2ar_0$ .

Термоэдс барьеров и наночастиц также суммируются. Учитывая, что разности температур, приходящихся на барьер и на наночастицу, относятся как их теплосопровитления, получим

$$\alpha_{\text{eff}} = \frac{\alpha_n \kappa_b + \alpha_b \kappa_e \xi \gamma}{\kappa_b + \kappa_e \xi \gamma}. \quad (21)$$

Эффективная теплопроводность рассчитывается несколько сложнее. В среднем температура образца при измерении электропроводности постоянна и равна  $T_{\text{ав}}$ . Однако из-за эффекта Пельтье температуры соседних контактов различны. Возникающая из-за этого термоэдс приводит к тому, что эффективное сопротивление отличается от сопротивления при последовательном соединении [28]

$$\sigma_{\text{eff}} = \frac{\sigma_b \sigma \gamma}{\sigma_b + \sigma \gamma} \frac{r_0^2 (d + 2a)}{(r_0 + a)^2} (1 + Z_{bn} T_{\text{ав}})^{-1}, \quad (22)$$

где

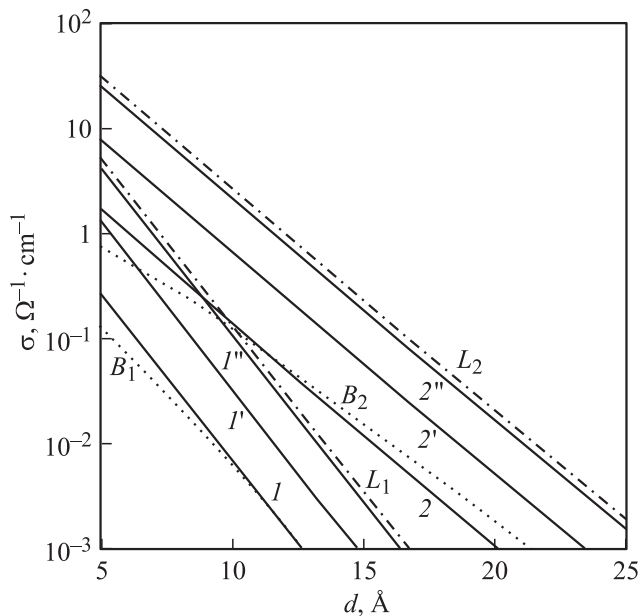
$$Z_{bn} = \frac{(\alpha_b - \alpha_n)^2}{\kappa_b + \kappa_e \xi \gamma} \frac{\sigma_b \sigma \gamma}{\sigma_b + \sigma \gamma}. \quad (23)$$

Из формул (20) и (22) видно, что эффективные удельные электро- и теплопроводности не зависят от угла  $\theta$ . Это обстоятельство связано с тем, что площади туннельного контакта, сечений конуса и основания цилиндра пропорциональны  $\Omega$ , поэтому в конечные формулы угол  $\theta$  не входит.

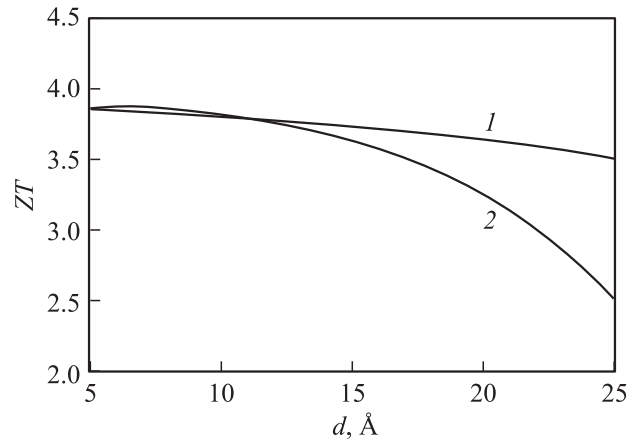
Используя приведенные формулы, можно оценить величины кинетических коэффициентов, а затем и термоэлектрическую эффективность наноструктурированного материала  $Z_{\text{eff}} = \alpha_{\text{eff}}^2 \sigma_{\text{eff}} / \kappa_{\text{eff}}$ . Для оценок выберем типичные значения термоэдс, электро- и теплопроводности  $\text{Vi}_2\text{Te}_3$  при комнатной температуре [23]:  $\alpha = 200 \mu\text{V/K}$ ,  $\sigma = 830 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  и  $\kappa_p = 0.01 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , а также значение  $\lambda = 0.01 \text{ nm}^{-1}$ . Поскольку в  $\text{Vi}_2\text{Te}_3$  существует анизотропия электро- и теплопроводности, но нанокристаллы разориентированы, и материал является в среднем изотропным, для оценок были взяты значения, усредненные по всем направлениям.

Сравнение типичных значений теплопроводности барьера и полупроводника с помощью данных рис. 3, 4 показало, что теплопроводность барьера во всем рассматриваемом диапазоне параметров много меньше теплопроводности полупроводника. В соответствии с формулой (21) это приводит к выводу, что эффективная термоэдс структуры определяется в основном термоэдс барьера и имеет достаточно высокие значения. Поэтому рис. 2, по существу, дает зависимость эффективной термоэдс материала от толщины барьерных слоев. То же самое можно сказать и в отношении числа Лоренца  $L_{\text{eff}} = \kappa_{\text{eff}}/\sigma_{\text{eff}}T$ . Его значения оказываются такими же, как на рис. 4. Поскольку геометрическая зависимость  $\kappa_{\text{eff}}$  и  $\sigma_{\text{eff}}$  одинакова, их отношение не будет зависеть от  $r_0$  и окажется одинаковым как для слоистой структуры, так и для структуры, учитывающей геометрию наночастиц.

Расчеты электропроводности для наночастиц с линейным размером  $2a = 20$  nm и различными значениями  $r_0$  и высоты барьера  $\epsilon_b$  приведены на рис. 5. С увеличением отношения  $r_0/a$  удельная электропроводность растет за счет увеличения поперечного сечения барьерного контакта и меньшего основания конуса. При  $r_0/a = 10$  значение электропроводности с учетом геометрии наночастиц приближается к соответствующим значениям для слоистой среды из барьерных и полупроводниковых слоев. Отличие эффективной электропроводности от барьерной обусловлено геометрическим фактором. Это легко понять для слоистой структуры, в которой электропроводность одного периода будет примерно равна электропроводности барьера, но отнесена она должна быть не к толщине барьера, а к периоду структуры. Поэтому оказывается, что  $\sigma_{\text{eff}} > \sigma_b d$ . Для случая кони-



**Рис. 5.** Зависимость электропроводности  $\sigma$  от толщины барьера.  $I, I', I''$  ( $\epsilon_b = 0.8$  eV) и  $2, 2', 2''$  ( $\epsilon_b = 0.4$  eV) —  $\sigma$  для наночастиц конической формы,  $L_1, L_2$  —  $\sigma$  слоистой структуры,  $B_1, B_2$  —  $\sigma$  барьеров.  $r_0, a$ :  $I, 2$  — 0.3;  $I', 2'$  — 1;  $I'', 2''$  — 10.



**Рис. 6.** Зависимость безразмерной термоэлектрической эффективности от толщины барьера.  $\epsilon_b, \text{eV}$ :  $1$  — 0.8,  $2$  — 0.4.

ческой геометрии все будет аналогично, следует только учесть еще фактор  $r_0^2/(r_0 + a)^2$  в (22), который при малых  $r_0$  может существенно уменьшить  $\sigma_{\text{eff}}$ . При этом с ростом  $d$  она быстро становится меньше, чем  $\sigma_b d$ .

Результаты расчета безразмерной термоэлектрической эффективности приведены на рис. 6. Из рисунка видно, что ее значения могут быть достаточно большими — порядка 2.5–4. Это обстоятельство определяется тем, что из-за малой теплопроводности барьера основной перепад температуры приходится на барьер. Таким образом, термоэдс структуры определяется большой термоэдс барьера, а отношение теплопроводности и электропроводности — числом Лоренца для барьера. В результате термоэлектрическая эффективность не зависит от геометрических факторов.

Основной причиной повышения термоэлектрической эффективности в данном случае являются высокие значения термоэдс барьеров при нулевой решеточной теплопроводности барьерных слоев  $\kappa_{b,ph}$ . Отличие  $\kappa_{b,ph}$  от нуля приводит к уменьшению указанного эффекта. Простые оценки, проведенные в однотемпературном приближении, показали, что для получения выигрыша в термоэлектрической эффективности по сравнению с исходным полупроводниковым материалом необходимо, чтобы отношение решеточной теплопроводности в барьере к электронной составляющей не превышало  $\kappa_{b,ph}/\kappa_{b,e} \leq 4$ .

### 5. Основные результаты и выводы

Таким образом, в работе проведены расчеты и оценки эффективных кинетических коэффициентов и добротности объемного наноструктурированного материала. Электропроводность и теплопроводность структуры в основном определяются барьерными слоями и довольно низки. Если сравнивать со значениями, полученными для наноструктурированного материала в [3,5], можно сделать вывод, что туннелирование вряд ли является

основным механизмом переноса в рассматриваемых там материалах. Поэтому следует искать другие причины повышения термоэлектрической эффективности, установленные экспериментально в [3,5].

Термоэлектрическая эффективность структуры, рассматриваемой в настоящей работе, довольно велика и может достигать значений 2.5–4. Это обусловлено малой теплопроводностью барьеров и их высокой термоэдс. При этом оказывается, что форма наночастиц демонстрирует слабое влияние на величину  $Z_{\text{eff}}T$ , хотя и меняет электропроводность. С точки зрения увеличения электропроводности предпочтительнее оказываются большие значения отношения  $r_0/a$  (рис. 1), а в пределе — использование слоистой геометрии. Подчеркнем, что рассмотренные термоэлектрики с высокими значениями добротности могут быть использованы для создания эффективных термоэлектрических преобразователей, несмотря на их сравнительно низкую электропроводность. Действительно, можно без труда так изменить геометрию ветвей термоэлектрического модуля, чтобы обеспечить протекание требуемых токов в этом модуле.

При расчетах кинетических коэффициентов нами рассматривался предельный случай вакуумного зазора между наночастицами, когда фононы не могут туннелировать через барьерный слой. Пока остается неясным, что представляет собой реальный зазор между наночастицами в исследуемых объемных структурах [3–5]; можно ожидать, что там имеется тончайшая оксидная пленка. Таким образом, полученные выше результаты, демонстрирующие возможность увеличения термоэлектрической добротности благодаря туннельному эффекту, следует рассматривать как предельные. Оценки показали, что выигрыш в термоэлектрической эффективности в наноструктурированном материале по сравнению с материалом исходного твердого раствора возможен при  $\kappa_{b,\text{ph}}/\kappa_{b,e} \leq 4$ . Однако при вычислениях нами были использованы минимальные значения размеров наночастиц (10–20 nm). В реальных объемных термоэлектриках после горячего прессования наночастиц размеры структурных элементов могут оказаться значительно больше (50 и даже 100 nm [3–5]). Очевидно, что при больших размерах структурных элементов добротность будет возрастать менее заметно. Таким образом, оба рассмотренных фактора указывают на то, что в реальной ситуации увеличение добротности может оказаться несколько меньшим, чем показали расчеты.

Авторы благодарят И.А. Драбкина, В.Б. Освенского и А.А. Снарского за обсуждение связанных с работой вопросов.

## Список литературы

- [1] 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).
- [2] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge. *Science* **297**, 2229 (2002).
- [3] 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).
- [4] L.P. Bulat, V.B. Osvensky, G.I. Pivovarov, A.A. Snarskii, E.V. Tatyannin, A.A.O. Tay. *Proc. VI Eur. Conf. on Thermoelectrics. Paris* (2008). P. 12-1.
- [5] Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.Б. Освенский, Г.И. Пивоваров, А.А. Снарский, Е.В. Татьяна. Докл. XI Межгос. сем. „Термоэлектрики и их применения“. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, СПб. (2008). С. 39.
- [6] R. Venkatasubramanian, E. Sivolta, T. Colpitts, B. O’Quinn. *Nature* **413**, 597 (2001).
- [7] T.C. Harman, P.J. Taylor, D.L. Spears, M.P. Walsh. *J. Electron. Mater.* **29**, L1-4 (2000).
- [8] A. Tavkhelidze, G. Skhiladze, A. Bibilashvili, L. Tsakadze, Jangadze, Z. Taliashvili, I. Cox, Z. Berishvili. *Proc. XXI Int. Conf. on Thermoelectrics. IEEE, N.Y.* (2002). P. 435.
- [9] А.И. Ансельм. Термоэлектронный вакуумный термоэлемент. АН СССР, СПб. (1951). 42 с.
- [10] G.M. Fleming, J.E. Henderson. *Phys. Rev.* **58**, 887 (1940).
- [11] E.L. Murphy, R.H. Good. *Phys. Rev.* **102**, 1464 (1956).
- [12] A.H. Sommer. *Photoemissive materials*. Krieger, N.Y. (1980). 256 p.
- [13] S.A. Lindgren, L. Wallden. *Phys. Rev. B* **22**, 5967 (1980).
- [14] G.G. Magera, P.R. Davis. *J. Vac. Sci. Technol. A* **11**, 2336 (1993).
- [15] Y. Hishinuma, T.H. Geballe, B.Y. Mozyhes, T.W. Kenny. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 2572 (2001).
- [16] G.D. Mahan. *J. Appl. Phys.* **76**, 4362 (1994).
- [17] G.D. Mahan, J.O. Sofo, M. Bartkowiak. *J. Appl. Phys.* **83**, 4683 (1998).
- [18] U. Ghoshal. *Proc. XXI Int. Conf. on Thermoelectrics. IEEE, N.Y.* (2002). P. 540.
- [19] G.D. Mahan, L.M. Woods. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4016 (1998).
- [20] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика*. Наука, М. (1982). Т. VIII. С. 32.
- [21] *Tunneling phenomena in solids* / Eds E. Burstein, S. Lundqvist. Plenum Press, N.Y. (1969). 422 p.
- [22] M. Bartkowiak, G.D. Mahan. *Proc. Symp. Mat. Res. Soc.* **545**, 265 (1999).
- [23] Б.М. Гольдцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Наука, М. (1972). 320 с.
- [24] R. Stratton. *Phys. Rev.* **125**, 67 (1962).
- [25] L.W. da Silva, M. Kariany. *Int. J. Heat. Mass Transfer* **47**, 2417 (2004).
- [26] Л.И. Анатычук, Л.П. Булат. Полупроводники в экстремальных температурных условиях. Наука, СПб. (2001). 224 с.
- [27] В.П. Бабин, Т.С. Гудкин, З.М. Дашевский, Л.Д. Дудкин, Е.К. Иорданишвили, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец, О.М. Нарва, Л.С. Стильбанс. *ФТП* **8**, 748 (1974).
- [28] А.А. Снарский, П.М. Томчук. *УФЖ* **32**, 66 (1987).