

## ЛЕКЦИЯ 16. ПОИСК НОВЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Термоэлектрическая добротность (рис. 1) определяет эффективность преобразования термоэлектрических материалов.

Зависимость термоэлектрических характеристик от концентрации носителей заряда.

- $ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{k} T = \frac{\alpha^2 \sigma}{k_e + k_L} T$
- $\alpha^2 \sigma = PF, \sigma = \frac{1}{\rho}$
- $\sigma = en\mu$
- $\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2 T}{3eh^2} m_d^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}$
- $k_e = \sigma LT$
- $k_L = C_v v l$
- Очевидное решение – поиск оптимума

*Рисунок 1. Зависимость термоэлектрических характеристик от концентрации носителей заряда*

Термоэлектрическая добротность определяется по формуле:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \sigma}{k} T = \frac{\alpha^2 \sigma}{k_E + k_L} T, \text{ где}$$

$ZT$  – термоэлектрическая добротность,

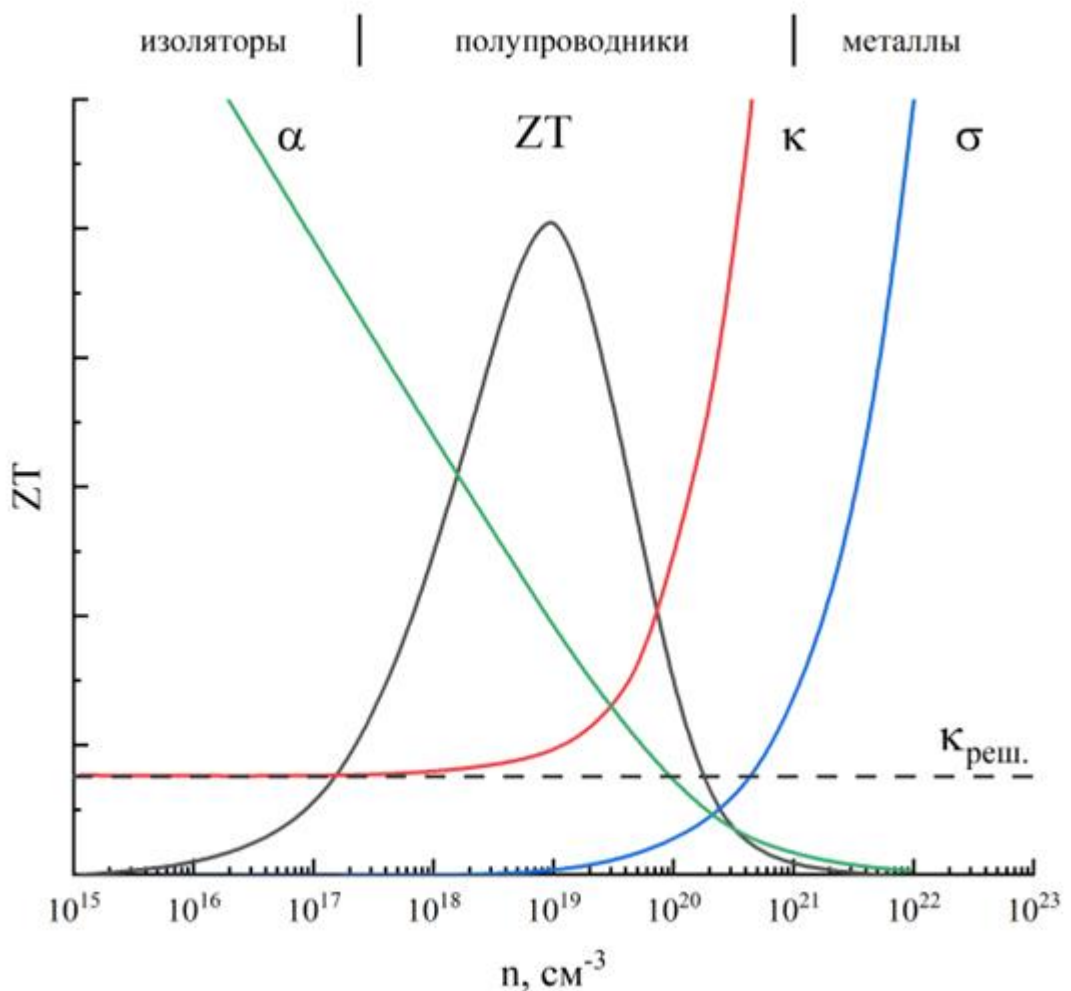
$\alpha$  – коэффициент Зеебека,

$\sigma$  - Электропроводность

$k$  - полная теплопроводность, которая раскладывается на электронную и решеточную составляющие ( $k_E + k_L$ ),

$T$  – абсолютная температура.

При ближайшем рассмотрении мы видим, что все параметры, определяющие термоэлектрическую добротность, связаны с концентрацией носителей заряда. На рис. 2 виден характер этой связи параметров. Также видна главная проблема, которая возникает при разработке термоэлектрических материалов: с ростом концентрации носителей – увеличивается электропроводность. Это был бы очень хороший термоэлектрический материал, но с ростом электропроводности также увеличивается и теплопроводность в соответствии с законом Видемана-Франца (решеточная составляющая прямо пропорциональна электропроводности).



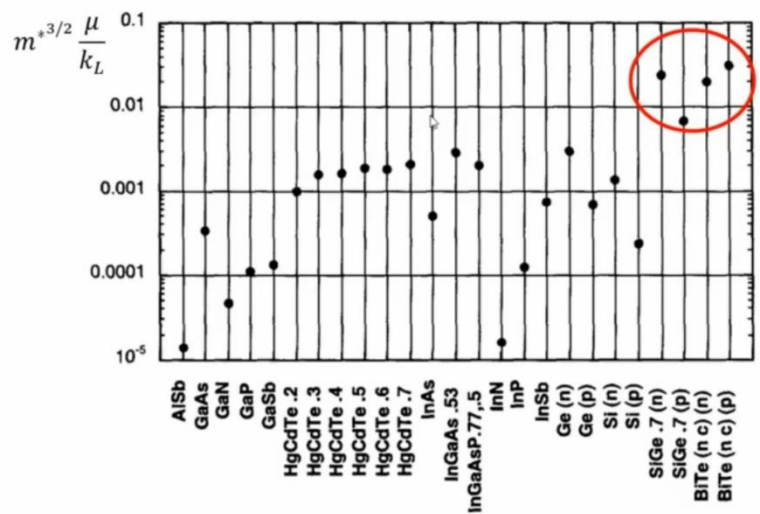
**Рисунок 2. Зависимость параметров термоэлектрической добротности от концентрации носителей заряда**

Одновременно с этим, с увеличением концентрации носителей заряда уменьшается коэффициент Зеебека, который и определяет, какое напряжение будет при перепаде температур на термоэлектрическом материале. Этот параметр тоже должен быть высоким. Но они взаимно противоположны по взаимодействию между собой. Таким образом, необходим поиск оптимального сочетания параметров для получения высокой термоэлектрической добротности (ZT).

В середине прошлого века А.И. Иоффе сформулировал критерий для определения хороших термоэлектрических материалов, который гласит, что термоэлектрическая добротность прямо пропорциональна эффективной массе носителей заряда и их подвижности и обратно пропорциональна решеточному вкладу в теплопроводность (рис. 3).

$$ZT \propto m^{*3/2} \frac{\mu}{k_L}$$

$m^*$  - эффективная масса носителей заряда,  
 $\mu$  - подвижность носителей заряда,  
 $k_L$  - решеточный вклад в теплопроводность.



**Рисунок 3. Критерий Иоффе**

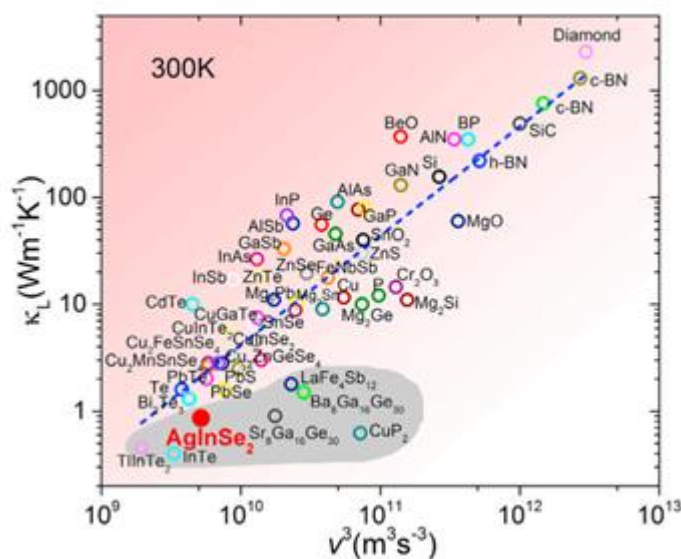
Исходя из рис. 3 нам необходимы полупроводники или полуметаллы - полупроводники, близкие по числу носителей заряда к металлам. При сравнении с другими полупроводниковыми соединениями такие известные термоэлектрические материалы, как теллурид висмута ( $Bi_2Te_3$ ) или кремний-германий (SiGe), практически на порядок по критерию Иоффе превосходят

остальные полупроводники, что говорит о справедливости выбора данного параметра.

Таким образом, параметр определения хороших термоэлектрических материалов состоит из эффективной массы и подвижности носителей заряда, что пропорционально электропроводности и термо-ЭДС и обратно пропорционально решеточному вкладу в теплопроводность. Соответственно, нам необходимо, чтобы значение знаменателя было большим, а числителя – малым.

С точки зрения снижения решеточной теплопроводности, наиболее предпочтительными являются материалы с тяжелыми элементами в составе.

На рис. 4 показана зависимость скорости звука от решеточной теплопроводности для некоторых материалов.

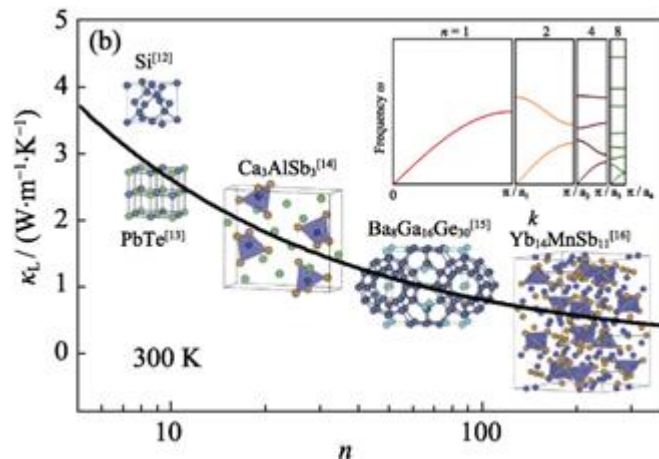


**Рисунок 4. Взаимосвязь скорости звука и решеточной теплопроводности**

Мы видим, что в области с низкой решеточной теплопроводностью присутствуют материалы, содержащие элементы с очень высокой атомарной массой. В этой области мы видим такие хорошо известные термоэлектрические материалы, как теллурид висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), теллурид свинца ( $\text{PbTe}$ ).

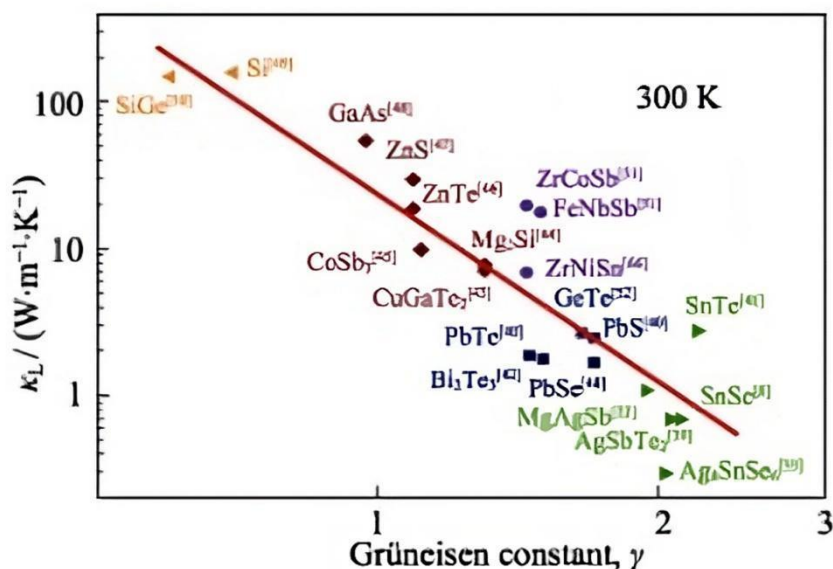
Интересны материалы со смешанной природой межатомных связей, позволяющей увеличивать рассеяние фононов в материале, а также материалы со сложной кристаллической структурой.

На рис. 5 видно, как решеточная теплопроводность снижается с усложнением структуры и с увеличением числа атомов в элементарной ячейке. Чем сложнее структура, тем меньше ее решеточная теплопроводность.



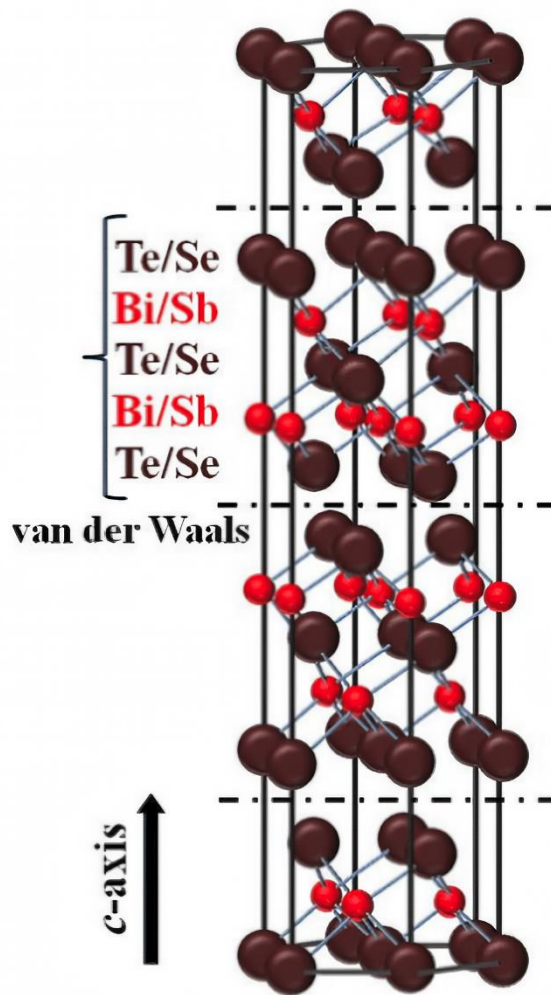
**Рисунок 5. Взаимосвязь сложности структуры и решеточной теплопроводности**

Интересны материалы с высокой ангармоничностью решетки. На рис.6 показано, что достаточно низкая решеточная теплопроводность у известных термоэлектрических материалов (например, теллурида висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), теллурида свинца ( $\text{PbTe}$ ), селенида олова ( $\text{SnSe}$ )) связана с константой Грюнайзена - чем выше ангармоничность, тем ниже параметр решетки.



**Рисунок 6. Взаимосвязь константы Grüнайзена и решеточной теплопроводности**

Первым способом понижения решеточной теплопроводности стал метод твердых растворов, который подразумевает использование изоморфных элементов одной группы для создания непрерывных твердых растворов. Это материалы, которые обладают хорошей взаимной растворимостью и при создании твердых растворов из этих элементов решеточная составляющая теплопроводности сильно снижается из-за различия атомного веса, при этом электронное строение компонентов остается близким и фактор мощности  $\alpha^2\sigma$  падает незначительно. В качестве примера на рис. 7 приведена структура теллурид висмута ( $Bi_2Te_3$ ). Мы можем видеть, какие позиции занимают атомы теллура (Te), селена (Se), висмута (Bi) и сурьмы (Sb), а также присутствие в материале химических связей разного характера.

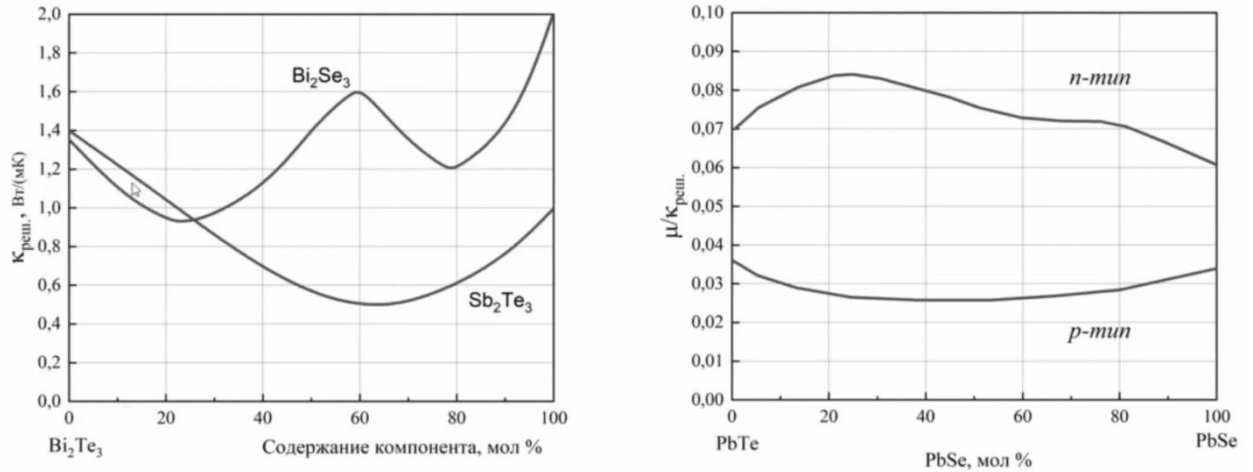


*Рисунок 7. Структура теллурид висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ )*

Мы видим плоскости спайности - позиции, где связь между атомами теллура (Te) или селена (Se) является Ван-дер-ваальсовой. В квинтетах связь имеет ионную составляющую, что способствует низкой решеточной теплопроводности.

Обычно твердые растворы можно описать на основе уже известных термоэлектрических материалов. На рис. 8 представлено изменение решеточной теплопроводности в зависимости от содержания компонентов А и В. Теллурид висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) – это компонент А, селенид висмута ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и теллурид сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) – компоненты В. При создании твердого раствора между теллуридом висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) и селенидом висмута ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) образуется полупроводник  $n$ -типа, а при создании твердого раствора между теллуридом

висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) и теллуридом сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) образуется твердый раствор р-типа, который сейчас, в основном, используется в холодильной и генераторной технике при низких температурах.



**Рисунок 8. Влияние содержания компонентов на характеристики материалов**

На данном графике мы видим, что с увеличением содержания селенида висмута ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) решеточная теплопроводность изменяется «волной». В пиковой точке структура твердого раствора упорядочивается и образуется соединение  $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ . Видим, что теплопроводность увеличивается с упорядочением. Наибольшая термоэлектрическая эффективность наблюдается при наиболее низкой решеточной теплопроводности. Если мы говорим об n-типе, то наиболее высокие значения  $ZT$  наблюдаются при составе 4-10% мол.

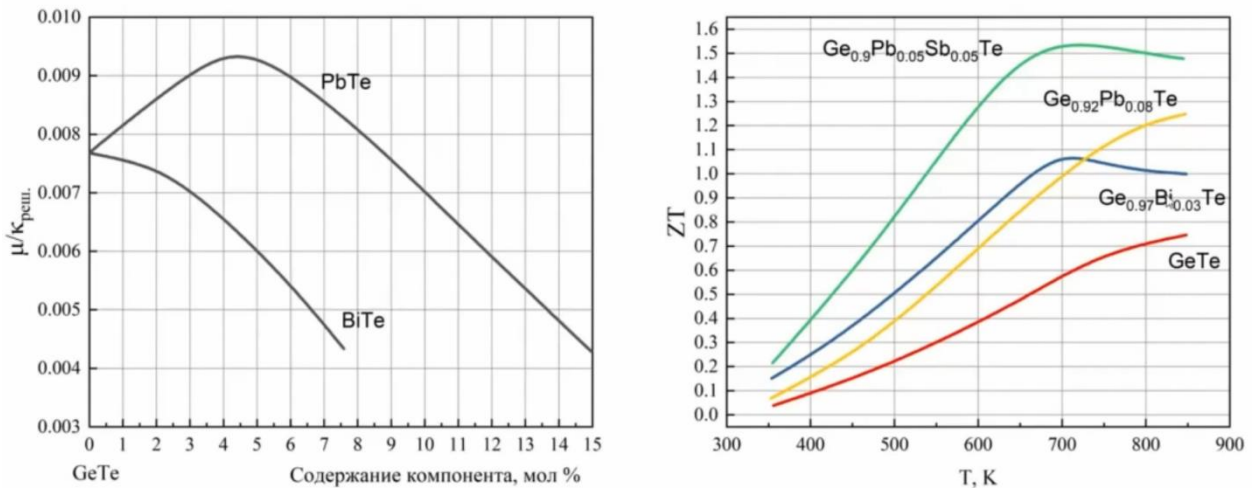
Собственная проводимость материалов начинает влиять на значения  $ZT$  при более высоких температурах. Для материалов р-типа ряда теллурид висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) - теллурид сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) наиболее привлекательным является содержания  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  60-75%.

Примерно аналогичная зависимость наблюдается и для твердых растворов на примере теллурида свинца ( $\text{PbTe}$ ). Но зависимость будет не такая выраженная. Мы видим, что материал имеет пик электронной проводимости



при 20 % мол. теллурида свинца (PbTe), в то время как у дырочного материала нет ярко выраженной зависимости и в данном случае применение твердых растворов выглядит неэффективным. Т.е. твердые растворы – это не универсальный метод.

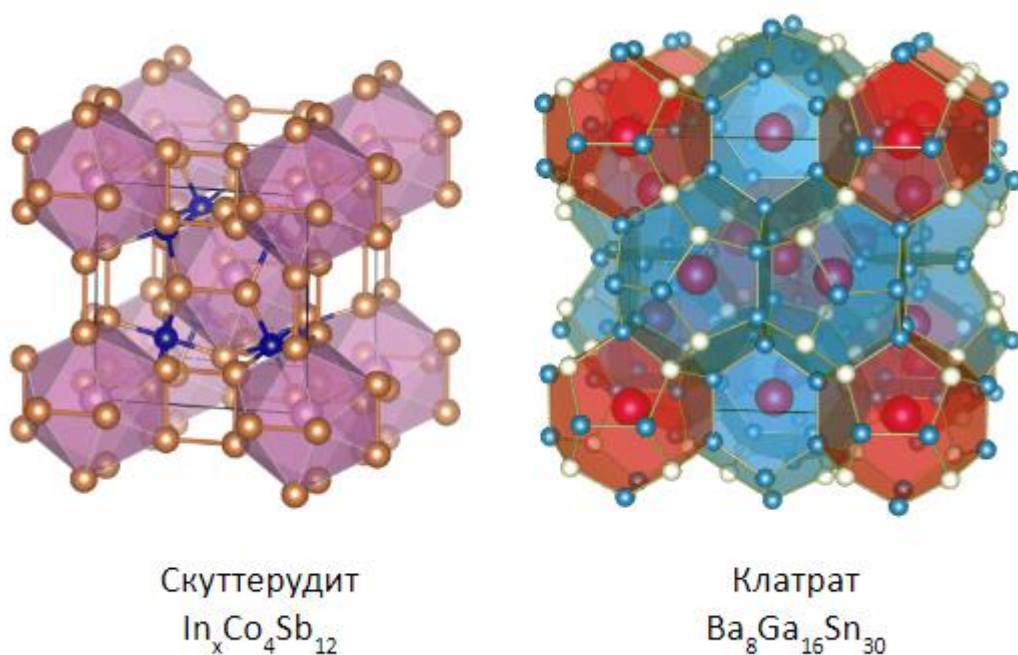
Что касается среднетемпературных материалов, метод твердых растворов применим к теллуриду германия (GeTe). Добавление небольшого количества теллурида свинца (PbTe) в теллурид германия (GeTe) позволяет увеличить параметр подвижности носителей заряда по отношению к решеточной теплопроводности. И, в то же время, добавление теллурида висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) этот параметр снижает. Но, если посмотреть на оба графика (рис. 9), то видно, что относительно чистого теллурида германия (GeTe) добавление теллурида висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) все же дает какой-то прирост. Это говорит о том, что есть еще какой-то механизм, и он относится не к решеточной теплопроводности, а к эффективной массе в соответствии с уравнением Иоффе. В данном случае добавление теллурида висмута ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) увеличивает эффективную массу, а также добротность материала.



**Рисунок 9. Влияние содержания компонентов и температуры на характеристики материалов**

Таким образом, в рамках твердых растворах возможно не только уменьшать решеточную теплопроводность, но также увеличивать эффективную массу добавлением компонентов, увеличивающих плотность состояния вблизи уровня Ферми.

Г. Слэк предложил концепцию, согласно которой хорошими термоэлектрическими материалами являются материалы, у которых теплопроводность такая же, как у стекла (фононное стекло), а электропроводность - как у кристаллического проводника (электронный кристалл). Данная концепция называется концепции фононного стекла - электронного кристалла. Ей отвечают такие классы материалов, как скуттерудиты и клатраты (рис. 10).



**Рисунок 10. Структуры материалов классов скуттерудиты и клатраты**

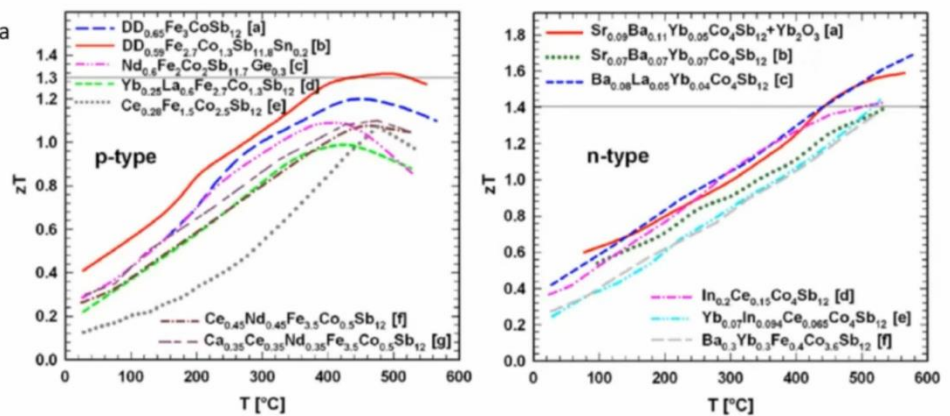
Эти материалы обладают сложной структурой. Они характеризуются элементарной ячейкой большого объема, в которую можно внедрить атомы или даже молекулы, которые будут слабо связаны с основным каркасом и будут играть роль осцилляторов (которые будут свободно колебаться в большой элементарной ячейке и увеличивать рассеяние фононов, при этом не

оказывая существенного влияния на электрофизические свойства, определяемые кристаллической решеткой, т.е. на электропроводность и термо-ЭДС).

Клатраты являются более сложными материалами, чем скуттерудиты. Они не могут существовать без внедренных атомов, в то время как в скуттерудит можно внедрять различные атомы (предпочтительно внедрение как можно более тяжелых атомом, т.к. это способствует снижению решеточной теплопроводности). Скуттерудиты исследовались более активно, чем клатраты, т.к. они дешевле и интереснее с точки зрения возможности внедрения различных атомов.

Материалы группы скуттерудита обладают кристаллической структурой минерала скуттерудита  $Ni_{1-x}Co_xAs_3$ . Их общая формула:  $MX_3$  (рис. 11).

Кристаллическая структура минерала скуттерудита  $Ni_{1-x}Co_xAs_3$   
 Общая формула:  $MX_3$   
 $CoP_3$   
 $CoAs_3$   
 $CoSb_3$   
 $RhP_3$  и др.



**Рисунок 11. Материалы группы скуттерудита**

Элементарная ячейка данных материалов образована 32 атомами. Она может быть разбита на 8 подъячеек, из которых 2 – вакантные, их можно заполнить другими атомами.

Наиболее интересными материалами стали скуттерудиты на основе  $CoSb_3$  ввиду относительно широкой запрещенной зоны и высокой подвижности носителей заряда. Атомы сурьмы (Sb) образуют полости наибольшего размера по сравнению с Co-As или Co-P, что позволяет внедрять

атомы большего размера, и способствует большой амплитуде колебаний гостевых атомов.

Поскольку теплопроводность антимонида кобальта достаточно высока, критерий размера ячейки и возможной амплитуды колебаний имеет важное значение. Поиск подходящих наполнителей дал очень перспективные результаты. Некоторые из этих материалов использовали в проектах по созданию термоэлектрических генераторов, работающих в составе выхлопной системы автомобилей. Они показали очень хорошую термостабильность и эффективность.

Материалом-наполнителем может быть щелочной или щелочноземельный металл (литий (Li), натрий (Na), кальций (Ca)), редкоземельный элемент (церий (Ce), празеодим (Pr)), а также индий (In), олово (Sn) или даже титан (Ti). Более того, наполнителем может быть такое соединение, как DD – минерал дидимий (природная смесь празеодима и неодима). Также есть данные о наполнителях типа миш-металла (сплав редкоземельных элементов на основе церия, лантана, неодима, празеодима и др.). Это говорит о том, что внедрять в эти пустоты можно как чистые элементы, так и смеси тяжелых элементов, и это будет давать положительный эффект.

Следующий тип материалов, относящихся к типу «фононное стекло-электронный кристалл» - это половинные сплавы Гейслера (рис.12), отвечающие формуле  $AB_2X$ .

# Фононное стекло - Электронный кристалл

Половинные сплавы Гейслера

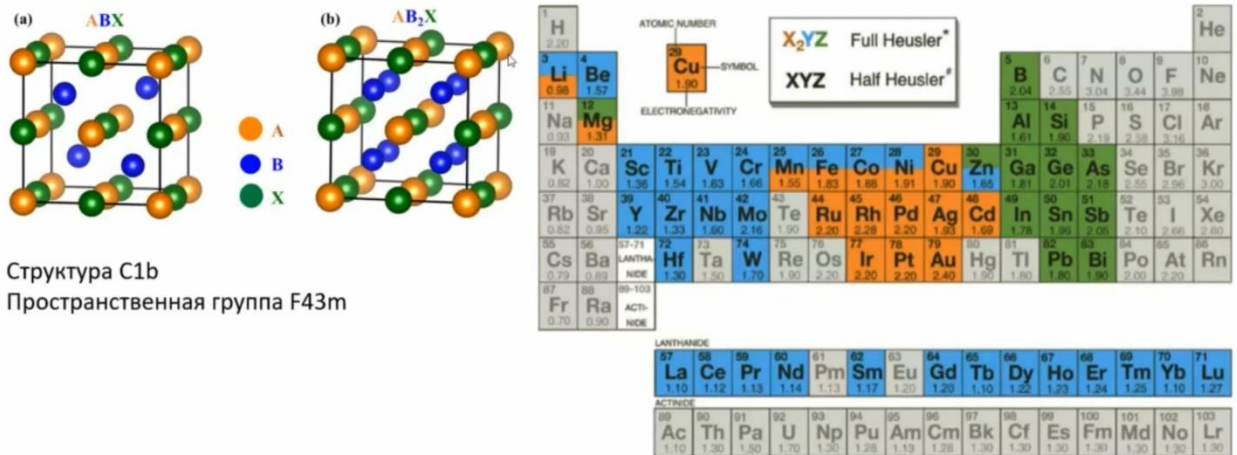


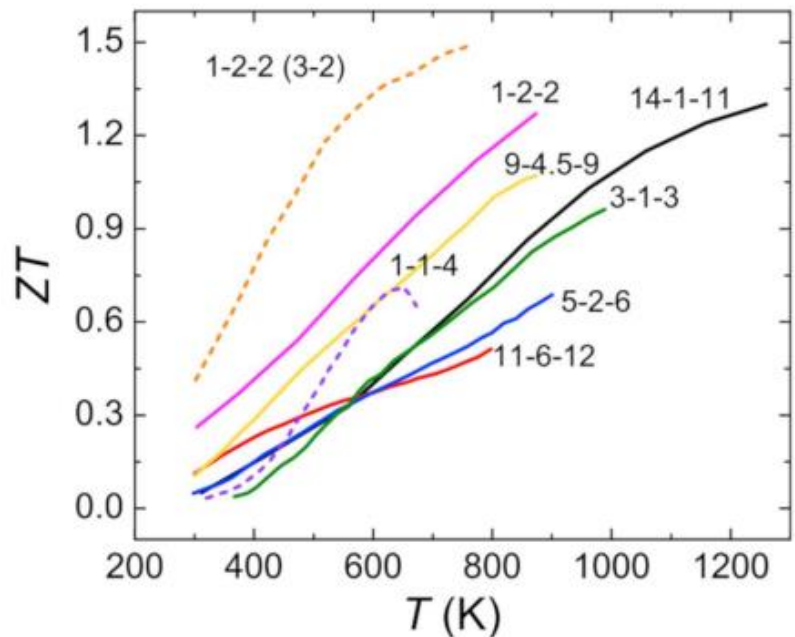
Рисунок 12. Половинные сплавы Гейслера

Выяснилось, что можно формировать очень сложные по составу материалы с интересными свойствами. В частности, сплавы Гейслера известны как материалы с эффектом памяти. В настоящее время, половинные сплавы Гейслера, отвечающие составу  $ABX$ , исследуются как перспективные термоэлектрические материалы. Практическое применение этих материалов наблюдается при средних и высоких рабочих температурах для генераторов.

Как правило, сплавы Гейслера являются узкозонными полупроводниками, имеющими большой коэффициент Зеебека и высокие значения электрической проводимости. Основным их недостатком является большая теплопроводность. На протяжении последних двух десятилетий основные усилия были направлены на снижение теплопроводности этих материалов, как правило, с помощью наноструктурирования или комплексного легирования.

Следующий тип материалов относится к типу «фононное стекло-электронный кристалл» - это фазы Цинтля (рис. 13).

14-1-11 –  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$   
 11-6-12 –  $\text{Eu}_{11}\text{Cd}_6\text{Sb}_{12}$   
 5-2-6 –  $\text{Ca}_5\text{Al}_2\text{Sb}_6$   
 3-1-3 –  $\text{Sr}_3\text{Ga}_{0.93}\text{Zn}_{0.07}\text{Sb}_3$   
 9-4+x-9 –  $\text{Ca}_9\text{Zn}_{4+x}\text{Sb}_9$   
 1-2-2 –  $\text{CaZn}_2\text{Sb}_2$   
 1-2-2 (3-2) –  $\text{Mg}_3\text{Sb}_2$



**Рисунок 13. Фазы Цинтля**

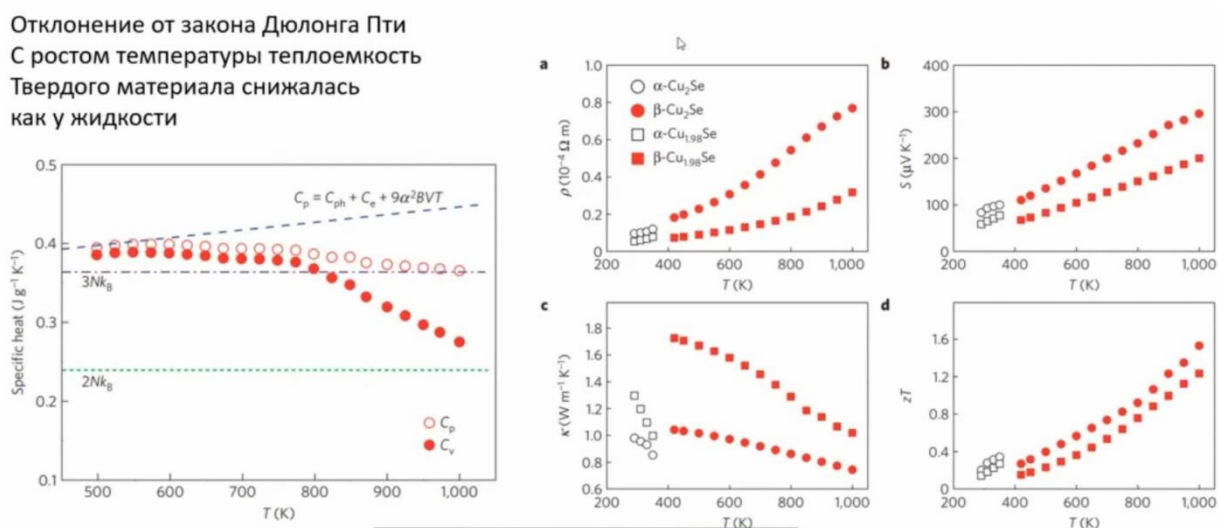
Изначально фазы Цинтля считались сплавами, которые образуются катионами щелочных и щелочноземельных металлов, и элементами подгрупп ШВ-VB. Определение фаз Цинтля было адаптировано и для тройных соединений, в связи с чем количество вариаций материалов сильно увеличилось, и для удобства в литературе данные сплавы могут обозначаться индексами основных элементов.

Наиболее известным материалом в термоэлектричестве из фаз Цинтля является  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  с очень высокой степенью разупорядоченности структуры, низкой теплопроводностью. Известен как нетоксичный высокоэффективный термоэлектрический материал. Однако его практическое применение затруднено в связи с его низкой химической стабильностью. Химическая стабильность – это одна из основных проблем многокомпонентных материалов. Их сложно синтезировать, и под воздействием температуры их структура и свойства не всегда сохраняются.



Тем не менее, фазы Цинтля достаточно интересны для разработки термоэлектрических материалов, ведь их термоэлектрическая добротность достаточно высока.

Совсем недавно была сформирована еще одна концепция - «фононная жидкость-электронный кристалл» (рис. 14). Она была разработана на основе такого материала как селенид меди ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ).



**Рисунок 14. Отклонения от закона Дюлонга Пти для системы «фононная жидкость-электронный кристалл» на примере селенида меди**

Было показано, что с ростом температуры его теплоемкость начинает убывать, что характерно для жидкого, а не для твердого состояния (отклонения от закона Дюлонга Пти). Одновременно с этим у материала наблюдалась очень низкая теплопроводность. В результате чего при высоких температурах, обладая хорошим коэффициентом Зеебека и хорошей электропроводностью, наблюдалась высокая термоэлектрическая эффективность.

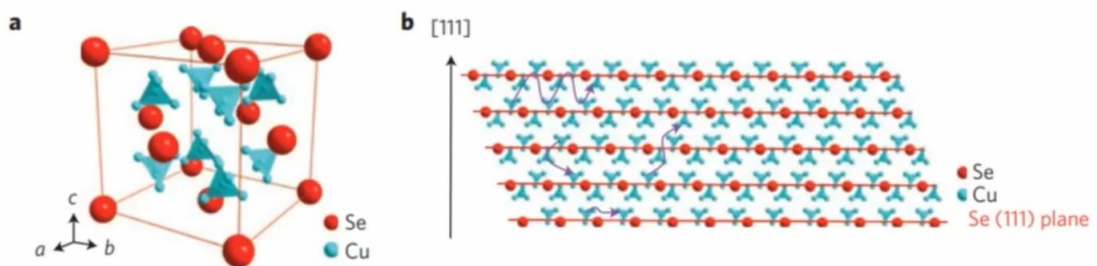
Причиной аномально низкой теплопроводности и отклонения от закона Дюлонга Пти является перераспределение ионов меди в решетке селенида меди ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) при высоких температурах. При 140° С у селенида меди ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) происходит фазовый переход, его структура меняется, и медь

перераспределяется по решетке. Таким образом, достаточно активная и подвижная медь начинает вести себя в материале как жидкая фаза.

С одной стороны, появляются вклады в потоки частиц заряда и тепла из-за активных ионов меди, с другой стороны, происходит модификация фононного спектра и рассеяние фононов, что влияет на теплопроводность и теплоемкость. Такое поведение ионов меди в жестком каркасе из атомов селена решили описать как «сосуществование жидкой фазы», и определили как новый класс термоэлектрических материалов - «фононная жидкость-электронный кристалл» (рис.15).

## Фононная жидкость - Электронный кристалл

Селенид меди



- С ростом температуры происходил фазовый переход и перераспределение ионов меди в подрешетке селена
- В супер ионной фазе атомы меди обладают достаточно высокой подвижностью как в жидкой фазе
- Подвижная медь влияет на изменение решеточной теплопроводности и теплоемкости за счет модификации фононного спектра и рассеяния фононов

***Рисунок 15. Поведение ионов меди в жестком каркасе из атомов селена в материале типа «фононная жидкость-электронный кристалл»***

В дальнейших работах, путем наноструктурирования, удалось улучшить свойства селенида меди. Стоит отметить, что очень подвижная медь в составе этого материала приводит к тому, что при длительной эксплуатации он деградирует - на поверхности материала начинают выделяться медные проволочки («медные усы»). Получается, что медь действительно ведет себя



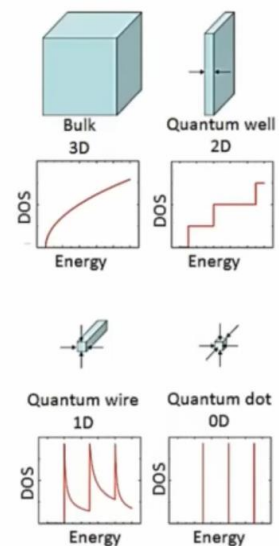
как жидкая фаза, выдавливаясь из материала под воздействием градиента температур и пропускания тока.

В конце 20-го века начали создавать объемные материалы с наноразмерными элементами в структуре. В начале 1993 г. Л.Д. Хикс и М.С. Дрессельхаус высказали идею, что эффективную массу можно повысить путем изменения плотности электронных состояний за счет создания наноструктур (рис. 16): 2D-структур (например, тонких пленок), 1D-структур – (например, тонких одномерных проволок), 0D-структур (например, квантовых точек).

Идея, предложенная в работах Л.Д. Хикса и М.С. Дрессельхаус в 1993 году.

Повышение эффективной массы  $m^*$  путем изменения плотности электронных состояний за счет создания наноструктур

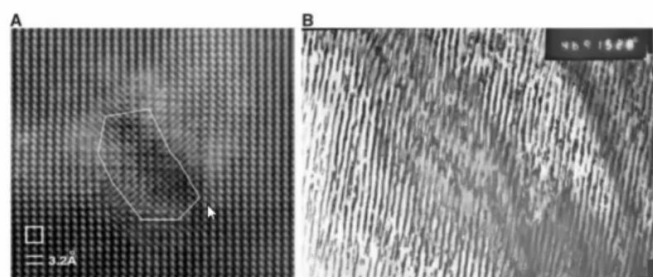
- 2D-структуры – тонкие двумерные пленки, в которых третьим изменением можно пренебречь
- 1D-структуры – тонкие одномерные проволоки, в которых можно принимать во внимание только одно изменение
- 0D-структуры – точечные нульмерные структуры



**Рисунок 16. Повышение эффективной массы за счет создания наноструктур**

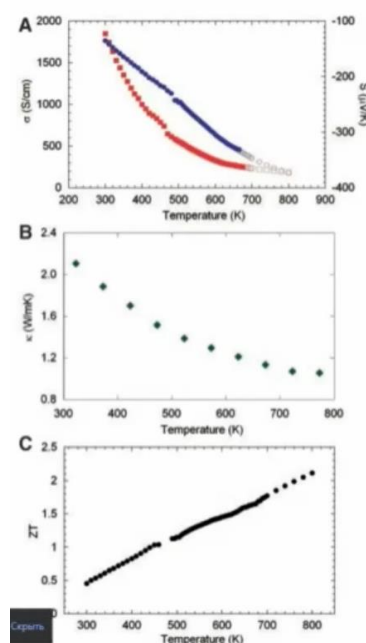
В рамках ряда исследований было показано, что за счет неоднородностей структуры можно снизить решеточную составляющую теплопроводности. Эти работы заложили основу направления исследования объемных структур с пониженной размерностью. Она заключается в том, что путем создания структур с наноразмерными элементами в объеме материала будет множество потенциальных барьеров, на которых будут рассеиваться фононы.

В частности, с практической точки зрения, перспективным оказалась разработка таких соединений, как LAST –  $Pb_nAg_nSb_nTe_{m+2n}$ . На их примере можно показать влияние наноструктур на свойства материалов (рис.17). На нановключениях сильно рассеиваются фононы, в результате чего увеличивается термоэлектрическая добротность материала.



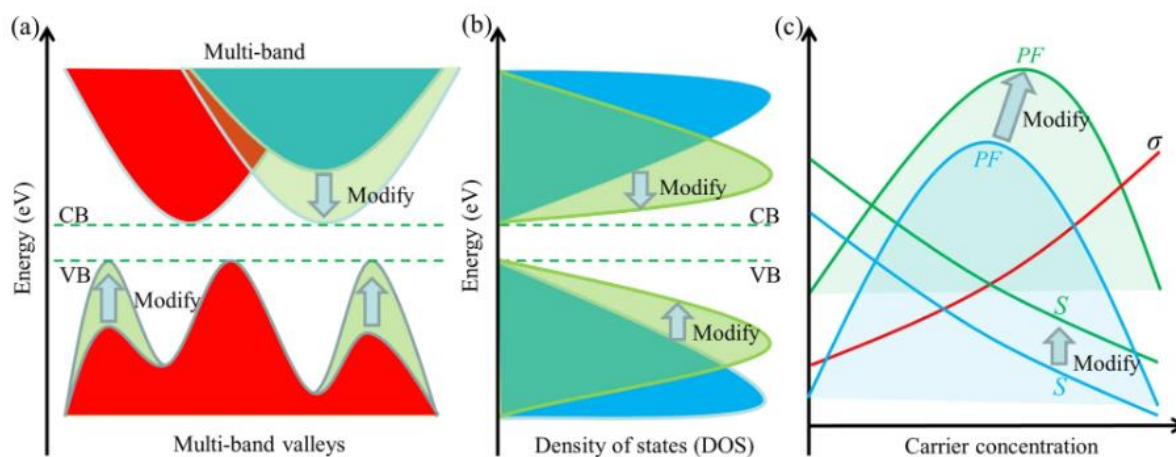
LAST –  $Ag_nPb_nSb_nTe_{m+2n}$   
 Образование нановключений при выпадении второй фазы обогащенной Ag и Sb сильно снижают теплопроводность материала

Hsu, K. F. Science. 2004



**Рисунок 17. Влияние наноструктур на свойства материалов на примере LAST**

Далее поговорим о другом аспекте разработки новых материалов - об инжиниринг зонной структуры. Он заключается во влиянии на электронные свойства полупроводника (фактор мощности, электропроводность) путем изменения зонной структуры термоэлектрического материала (рис. 18).



**Рисунок 18. Инжиниринг зонной структуры**

Данный подход, в целом, очень простой. Как правило, стараются увеличить количество зон, участвующих в транспорте и подтянуть какие-то зоны ближе к уровню Ферми – для этого, в основном, пользуются легированием примесью, которая может даже не вносить новых носителей в систему, т.е. не влиять на концентрацию носителей заряда существенно, но при этом вносить изменения в электронный спектр.

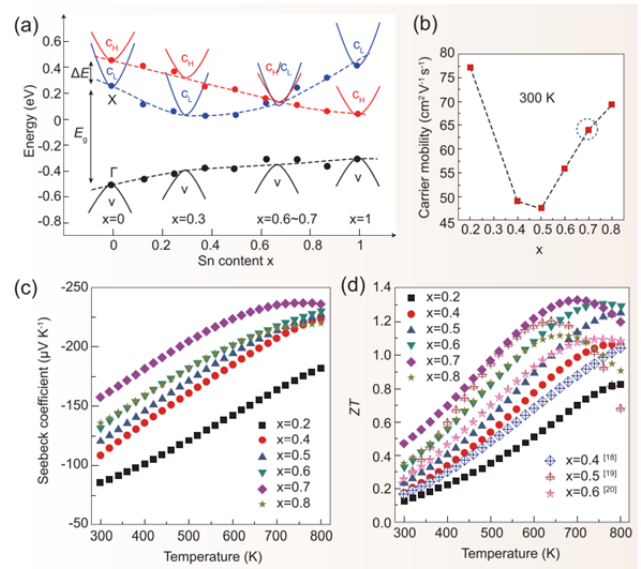
В качестве примера можно привести соединения на основе силицида магния с оловом. На (рис. 19) показано, как меняются его свойства в зависимости от концентрации олова в составе. При его разработке было обнаружено, что в области составов ( $\text{Sn} = 0,6-0,7$ ) происходит наложение зон. В этой области наблюдается наиболее высокая термоэлектрическая эффективность материала.

# Инжиниринг зонной структуры

Соединения на основе силицида магния

- Дешевые и доступные элементы в составе
- Низкая плотность
- Отсутствие токсичных элементов в составе

Повышенные значения термо-ЭДС наблюдаются в области составов при наложении зон легких и тяжелых дырок



Liu W, Tan X and Yin K et al. Physical Review Letters. 2012

**Рисунок 19. Инжиниринг зонной структуры на примере соединения на основе силицида магния с оловом**

В настоящее время разрабатываются различные способы влияния на зонную структуру с целью оптимизации свойств материалов.