

РАСЧЁТ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ Bi_2Te_3

Парахин А.С.¹, Бочегов В.И.^{1,2}, Суслов М.В.²

¹Курганский государственный университет, Курган

²Российский государственный педагогический университет им.

А.И.Герцена, С.-Петербург,

E-mail: paskgn@mail.ru

Введение

Теллуриды висмута являются в настоящее время основными материалами для изготовления термоэлектрических охладителей и генераторов в области средних температур. Для прогнозирования и оптимизации свойств этих материалов необходимо рассчитывать их термоэлектрические параметры. В работе представлена программа, которую условно можно назвать программой функциональной интерполяции. По нескольким кривым температурной зависимости термоэлектрических параметров материала, таких как электропроводность, термоэдс и теплопроводность, с применением программы определяются некоторые характеристики энергетического спектра и механизмов рассеяния носителей заряда. С использованием найденных характеристик программа позволяет рассчитать значения термоэлектрических параметров материалов при заданной концентрации легирующих примесей и подобрать ее оптимальное значение для конкретных целей.

Для вычисления термоэлектрических параметров материала необходимо рассчитать кинетические коэффициенты. Выражения для кинетических коэффициентов представляют собой интегралы, одной из подынтегральных функций в которых является закон дисперсии носителей заряда. В тоже время детали подынтегральных функций существенно не влияют на численное значение интегралов. Поэтому в данной работе кинетические коэффициенты определяются на основе кинетического уравнения Больцмана с использованием самого простого – квадратичного закона дисперсии носителей заряда.

1. Исходные положения.

Для расчёта термоэлектрических параметров материала необходимо знать неравновесную функцию распределения носителей заряда. Она находится из уравнения Больцмана:

$$(\vec{\nabla}f, \vec{v}) + (\vec{\nabla}_k f, \vec{F}) = -\frac{f_k}{\tau}. \quad (1)$$

При действии градиента температуры и электрического поля, при малых возмущениях стационарная неравновесная функция распределения задается выражением [1]:

$$f_1 = -\tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} (e\vec{E} - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \vec{\nabla}T, \vec{v}). \quad (2)$$

Зная неравновесную функцию распределения, можно найти плотности потока заряда и энергии для одного вида носителей заряда:

$$j = \frac{1}{4\pi^3} \iiint_k e f_1 v d\tau_k, \quad (3)$$

$$\omega = \frac{1}{4\pi^3} \iiint_k \varepsilon f_1 v d\tau_k. \quad (4)$$

Подставив (2) в выражения (3, 4), получим:

$$\vec{j} = -\frac{1}{4\pi^3} \iiint_k e \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} (e\vec{E} - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \vec{\nabla}T, \vec{v}) \vec{v} d\tau_k, \quad (5)$$

$$\vec{\omega} = -\frac{1}{4\pi^3} \iiint_k \varepsilon \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} (e\vec{E} - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \vec{\nabla}T, \vec{v}) \vec{v} d\tau_k. \quad (6)$$

В кристаллографических осях координат эти формулы будут выглядеть следующим образом:

$$j_i = -\frac{1}{4\pi^3} \iiint_k e \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} (e E_i - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla_i T) v_i^2 d\tau_k, \quad (7)$$

$$\omega_i = -\frac{1}{4\pi^3} \iiint_k \varepsilon \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} (e E_i - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla_i T) v_i^2 d\tau_k. \quad (8)$$

Раскрыв скобки и перейдя к интегрированию по энергии, получим формулы:

$$j_i = -e^2 E_i \int_0^\infty \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} g_i(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{e \nabla_i T}{T} \int_0^\infty \tau \varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} g_i(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{e \mu \nabla_i T}{T} \int_0^\infty \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} g_i(\varepsilon) d\varepsilon, \quad (9)$$

$$\omega_i = -e E_i \int_0^\infty \tau \varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} g_i(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\nabla_i T}{T} \int_0^\infty \varepsilon^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} g_i(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{\mu}{T} \nabla_i T \int_0^\infty \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} g_i(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (10)$$

Здесь $g_i(\varepsilon)$ – так называемая транспортная плотность состояний.

Для простого изотропного квадратичного закона дисперсии, который использовался в данной работе, она равна:

$$g_i(\varepsilon) = \frac{2\varepsilon \sqrt{2m_i \varepsilon}}{\pi^2 \hbar^3} \quad (11)$$

Введём обозначения [1]:

$$-\int_0^\infty \tau^i \varepsilon^{m-1} \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} g_i(\varepsilon) d\varepsilon = K_i^{im}. \quad (12)$$

С помощью обозначений (12) формулы (9, 10) для плотностей потоков заряда и энергии примут вид:

$$j_i = e^2 E_i K_i^{11} - \frac{eV_i E}{T} K_i^{12} + \frac{e\omega V_i E}{T} K_i^{13}, \quad (13)$$

$$\omega_i = eE_i K_i^{22} - \frac{V_i E}{T} K_i^{23} + \frac{\omega}{T} V_i T K_i^{24}. \quad (14)$$

Для расчёта кинетических коэффициентов необходимо знать время релаксации носителей заряда, которое обратно пропорционально вероятности рассеяния носителей в единицу времени [1]. Возможны несколько механизмов рассеяния. Вероятность рассеяния на акустических фоновых прямо пропорционально количеству фононов с данной частотой, количеству свободных состояний в точках пространства волнового вектора, куда рассеивается носитель. В результате, можно записать:

$$W_{ak}(\varepsilon, \varepsilon') = A_{ak} \int_0^{\infty} \frac{(\varepsilon - \varepsilon')^2}{|\varepsilon - \varepsilon'|} (1 - f_0(\varepsilon')) g(\varepsilon') d\varepsilon'. \quad (15)$$

Вероятность рассеяния на оптических фоновых также пропорциональна количеству фононов, но в отличие от акустических фононов, оптические фононы характеризуется узкой частотной полосой, так что можно считать, что оптические фононы характеризуются только одной частотой. Поэтому:

$$W_{op}(\varepsilon, \varepsilon') = A_{op} \frac{(\varepsilon + \hbar\omega)^2}{\varepsilon \hbar\omega} (1 - f_0(\varepsilon + \hbar\omega)) g(\varepsilon + \hbar\omega), \quad (17)$$

и соответствующее время релаксации определяется формулой:

$$\tau = \frac{1}{W_{ak}(\varepsilon, \varepsilon) + W_n(\varepsilon, \varepsilon) + W_{op}(\varepsilon, \varepsilon)}. \quad (18)$$

Вероятность рассеяния на нейтральных примесях и ионах не зависит от температуры, но зависит от количества примесей, поэтому:

$$W_n(\varepsilon, \varepsilon') = A_n n_i. \quad (16)$$

Здесь n_i – концентрация примесей, равная концентрации примесных носителей заряда.

Анизотропия кинетических коэффициентов определяется анизотропией эффективных масс носителей заряда, которые входят в формулы расчёта плотности состояний g и транспортной плотности состояний g_i [1]

$$g = \frac{\sqrt{2m_1 m_2 m_3} \varepsilon}{\pi^2 \hbar^3} \quad g_i = \frac{\sqrt{2m_1 m_2 m_3}}{m_i} \frac{2\varepsilon^{3/2}}{3\pi^2 \hbar^3}$$

В первом случае массы носителей заряда входят симметрично и не влияют на анизотропию кинетических коэффициентов, а во втором случае можно использовать некоторое усреднённое значение эффективной массы m_i , зависящее от конкретного вида электронного энергетического спектра, которое будет одинаковым для кинетических коэффициентов, измеренных для данного кристаллографического направления.

2. Результаты расчёта термоэлектрических параметров.

В качестве экспериментальных данных были взяты результаты из работы [2], относящиеся к направлению, перпендикулярному оси третьего порядка, которому соответствует наибольшее значение термоэлектрической эффективности кристаллов Bi_2Te_3 . Параметры механизмов рассеяния подбирались методом наименьших квадратов отклонения расчётных и экспериментальных результатов.

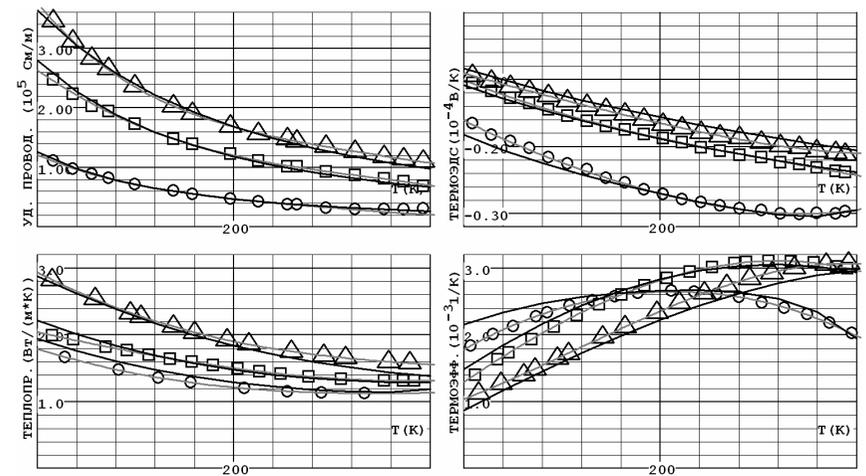


Рис. 1. Сравнение экспериментальных и расчётных данных температурной зависимости удельного сопротивления, термоэдс, теплопроводности и термоэлектрической эффективности материала на основе Bi_2Te_3 .

На рисунке 1 представлены графики расчётных и экспериментальных кривых. Серыми линиями указаны графики

аппроксимационных функций экспериментальных зависимостей параметров материала [2]. Чёрными линиями представлены расчётные графики этих зависимостей. Из рисунка видно, что достигается удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчётных кривых с погрешностью до 9 %. Программа позволяет среди прочих параметров подбирать концентрацию носителей заряда, обусловленную легирующими примесями. Определённым из экспериментальных данных значениям концентрации донорной примеси соответствуют следующие величины и обозначения на графиках: $3.12 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ – окружности, $8.26 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ – квадраты, $12.32 \cdot 10^{22} \text{ м}^{-3}$ – треугольники.

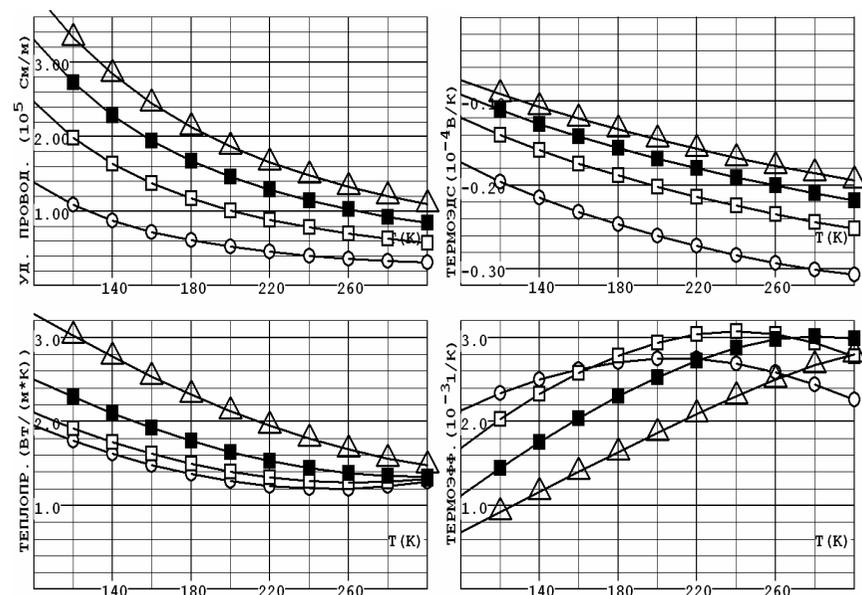


Рис. 2. Расчётные температурные зависимости термоэлектрических параметров материала на основе Bi_2Te_3 для различных значений концентрации легирующей примеси донорного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Киреев П.С. Физика полупроводников. М., Высшая школа, 1975, 582 с.
2. Иванова Л.Д. и др. Термоэлектрики и их применение. Санкт-Петербург, 2008 г., с. 246-251.