

Термоелектричні матеріали

Ю. Гринь

Yu. Grin

Інститут хімічної фізики твердого тіла, Товариство Макса Планка, Дрезден

Max-Planck-Institut für Chemische Physik fester Stoffe, Dresden

Термоелектрика належить до тих галузей науки та техніки, які потребують для свого успішного розвитку поєднання знань та досвіду хімії, фізики, матеріалознавства та інженерних наук. З точки зору фізики, основні термоелектричні явища, які описуються ефектами Зеебека, Пельтьє та Томпсона, детально вивчені та вважаються добре зрозумілими як на експериментальному, так і на теоретичному рівні. На основі цього розуміння окреслено область значень основних термоелектричних характеристик - електро- і теплопровідності та коефіцієнта термо-ЕРС, які очікуються для ефективного термоелектричного матеріалу. Якщо хімічний склад та кристалічна структура речовини відомі, то сучасна теоретична база дозволяє розрахувати значення термоелектричних властивостей, зокрема, електричної провідності та коефіцієнта термо-ЕРС, з точністю достатньою для початкової оцінки придатності цієї речовини у якості термоелектричного матеріалу. Якщо ж - з хімічної точки зору - сформулювати зворотнє питання, наприклад, з яких елементів та у яких співвідношеннях повинна складатися речовина із необхідними термоелектричними характеристиками, то однозначну відповідь важко дати на основі наявного на сьогодні розуміння взаємозв'язку між хімічним складом, кристалічною структурою та термоелектричними властивостями.

Необхідність пошуку нових термоелектричних матеріалів обумовлена кількома факторами, серед яких два нижченаведені є, на нашу думку, найбільше очевидні. По-перше, кожна речовина виявляє найвищу термоелектричну активність в обмеженому температурному інтервалі. Практичне застосування термоелектричних приладів вимагає їхньої роботи у різноманітних температурних умовах. По-друге, у термоелектричній машині різні за хімічною природою матеріали знаходяться у безпосередньому контакті, що може призвести до їхньої взаємодії, що - у свою чергу - може негативно впливати на ефективність та довготривалість роботи машини. Для системного вирішення цієї проблеми необхідними є розробка та дослідження не лише окремих термоелектричних матеріалів, а й групи матеріалів, які відповідають вимозі "хімічного

співіснування" в умовах експлуатації. Тому портфоліо термоелектричних матеріалів повинно бути якомога ширшим.

Для пошуку речовин, які можна використати для створення нових термоелектричних матеріалів, використовуються принципи, які були сформульовані ще у середині минулого століття. Згідно висновків А. І. Іоффе, ефективний термоелектричний матеріал повинен бути напівпровідником з високою рухливістю носіїв струму та низькою теплопровідністю. Низька іонність міжатомних взаємодій та дифузний характер ковалентних зв'язків між атомами з великою атомною масою позитивно впливають на рухливість носіїв струму. Флуктуації теплового коливання атомів та дефекти у кристалічній структурі сприяють пониженню теплопровідності. Складові частини речовини-термоелектрика повинні відносно легко заміщуватися для регулювання концентрації носіїв струму (гетероелектронне заміщення) та пониження теплопровідності (ізоелектронне заміщення) [1]. Два додаткові критерії були досліджені та сформульовані у 90-их роках. Висока рухливість носіїв струму була пов'язана з малою різницею у електронегативності між компонентами речовини. Невпорядковане розташування атомів та (або) орієнтація молекул у кристалічній структурі сприяють зменшенню теплопровідності [2]. Звертає на себе увагу той факт, що ці "хімічні" критерії були розроблені та сформульовані вченими-фізиками. До того ж, вищезгадані твердження базуються на поняттях, які зазвичай використовуються для опису хімічного зв'язку. Саме це і стало вихідною точкою для пошуку нових взаємозв'язків між характеристиками міжатомних взаємодій та термоелектричними властивостями речовин.

Для досліджень хімічного зв'язку використовувався квантово-механічний підхід, який базується на розрахунку квантово-механічних функцій у прямому просторі. Комбінований топологічний аналіз електронної густини (electron density, ED [3]) та індикатора локалізованості електронів (electron localizability indicator, ELI [4,5]) дозволяє одержати з одного джерела низку характеристик міжатомної взаємодії - ефективні заряди учасників зв'язку, кількість центрів та число електронів для кожної міжатомної взаємодії, полярність зв'язку, тощо [6-10] - для опису хімічного зв'язку, зокрема, у термоелектричних матеріалах.

З хімічної точки зору, напівпровідниковий характер електропровідності можна пов'язати із наявністю хімічної системи із зв'язками, які описуються правилом октету (8-N rule [11]). З точки зору квантової хімії, всі зв'язки у такій системі є двоцентровими,

двоелектронними (2с-2е), як наприклад у Si, Ge, III-V-напівпровідниках та ін. Елементи у таких речовинах або зовсім не відрізняються, або відрізняються незначно за електронегативністю. Подальший аналіз вказав на можливість напівпровідникової поведінки і при інших характеристиках хімічного зв'язку [12]. Наприклад, давно відомі своїми термоелектричними властивостями халькогеніди свинцю та змішані халькогеніди міді теж описуються правилом октету, але іонність зв'язку у цих матеріалах є значно вищою у порівнянні із III-V-напівпровідниками.

Фази Цінтля привернули до себе велику увагу після впровадження $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ у якості термоелектричного матеріалу [13]. У цій групі сполук правилом октету описується лише аніонна частина сполуки, тоді як електрони катіонів використовуються для забезпечення дії цього правила у аніонній частині. Хімічний склад та структурні особливості описуються електронним балансом за Цінтлем, наприклад, $\text{Na}_4\text{Si}_4 = [\text{Na}^{1+}]_4[(3b)\text{Si}^{1-}]_4$, де (nb) - кількість гомоатомних зв'язків, утворених даним атомом. Картина хімічного зв'язку ускладнюється у порівнянні з вищенаведеними прикладами. Проте, розрахунки зонної структури для цих матеріалів вказують на наявність або забороненої зони, або виразного мінімуму електронної густини станів біля рівня Фермі, як необхідної умови для появи термоелектричних властивостей (див. напр. [14]).

Міжатомні взаємодії стають ще складнішими, коли кількість наявних валентних електронів є недостатньою для утворення лише 2с-2е-зв'язків. Типовим прикладом може бути сполука Ga_3Fe , якій притаманні незвично великі значення коефіцієнта термо-ЕРС (10^2 мкВ K^{-1} при підвищених та $10^3 - 10^4$ мкВ K^{-1} при низьких температурах). Кристалічна структура Ga_3Fe стабілізується системою двоцентрових (неполярних) Fe-Fe та трицентрових (невеликої полярності) Ga-Fe-Ga зв'язків. (ефективні заряди - $\text{Fe}^{-0.3}$, $\text{Ga}^{+0.1}$). Незважаючи на це, у електронній густині станів утворюється невелика заборонена зона [15,16].

Ґрунтуючись на результатах вищенаведених досліджень, було висунуте припущення про можливість утворення напівпровідного стану при комбінації багатоцентрових зв'язків з великою різницею у електронегативності компонентів. Першим непрямим доказом цього був синтез сполуки $\text{Be}_{21}\text{Pt}_5$, для якої вперше описано існування 8с- і 14с-зв'язків. Незважаючи на складність кристалічної побудови (416 атомів у елементарній комірці) електронна структура $\text{Be}_{21}\text{Pt}_5$ має вузьку псевдо-заборонену зону трохи вище рівня Фермі [12]. Остаточна наявність напівпровідникового стану для такої комбінації хімічних зв'язків продемонстровано на прикладі сполуки Be_5Pt із восьми- та десятицентровими

кластерними зв'язками та двоцентровими зв'язками між Pt між та Be. Висока іонність міжатомних взаємодій (ефективні заряди -4.0 для Pt та $+0.7$ і $+1.4$ для Be) у комбінації з складною картиною хімічних зв'язків сприяє утворенню вузької забороненої зони (85 meV) [17].

Дослідження хімічного зв'язку допомагає не лише у пошуку нових напівпровідників, але і дозволяє віднайти нові підходи до розуміння теплопровідності термоелектричних матеріалів. Перші кроки у цьому напрямку були зроблені здійснені при виявленні роздільного впливу складових частин інтерметалічних клатратів на їх теплопровідність. В той час коли коливання катіонів у порожнинах аніонного каркасу впливає на ґраткову складову теплопровідності, регулювання кількості носіїв заряду у каркасі визначає її електронну складову [18]. Перше пов'язано із іонною взаємодією між катіонами та каркасом, тоді як друге - з ковалентними 2s-зв'язками у каркасі. Дослідження хімічного зв'язку у трикомпонентних клатратах за участю електронегативних перехідних металів, наприклад золота, виявило новий тип взаємодії між перехідним металом та катіонами у порожнинах [19]. Наявність цих додаткових взаємодій суттєво знижує теплопровідність цих речовин [20]. Більше того, електронно-мікроскопічне дослідження монокристалів $\text{Ba}_{7.81}\text{Ge}_{40.67}\text{Au}_{5.33}$ у комбінації з нейтронною спектроскопією високої роздільної здатності показало, що нові зв'язки порушують періодичність кристалічної ґратки таким чином, що акустичні фонони з довгим періодом життя є вирішальними для теплопровідності цієї речовини [21]. Ці результати дозволили сформулювати поняття негомогенності хімічного зв'язку (співіснування та чергування різних типів хімічної взаємодії) та її впливу на ґраткову складову теплопровідності. Систематичне дослідження хімічного зв'язку у типових термоелектричних матеріалах виявило, що негомогенність хімічного зв'язку може бути ізотропною (різні типи зв'язків чергуються однаково в усіх напрямках у кристалічній структурі) або анізотропною (зміни хімічного зв'язку у різних напрямках різні). Анізотропія негомогенності зв'язків сприяє пониженню ґраткової складової теплопровідності в залежності від кристалографічного напрямку [22].

Дослідження хімічного зв'язку виявили вплив міжатомних взаємодій на поведінку як електронів, так і фононів у термоелектричних матеріалах. В залежності від наявної кількості (валентних) електронів, різні механізми хімічного зв'язку сприяють утворенню забороненої зони або мінімуму густини електронних станів на рівні Фермі. Особливу роль при цьому відіграє перенос заряду між компонентами речовини. Просторовий розподіл областей з різними типами хімічного зв'язку - негомогенність та анізотропія

зв'язку - впливає на перенос тепла більше, ніж інші хімічні фактори. Розуміння деталей цього впливу допомагає як у пошуку хімічних шляхів до нових напівпровідників, наприклад таких, які складаються лише з металів, так і нових підходів до пониження теплопровідності речовин. Подальші дослідження у обох напрямках дозволять і надалі розширювати портфоліо термоелектричних матеріалів.

Література

- [1] А. Ф. Иоффе. Полупроводниковые термоэлементы. Изд. АН СССР, Москва-Ленинград, 1960, с. 82.
- [2] G. A. Slack. In: Thermoelectric Handbook. Ed. D. M. Rowe, CRC, Boca Raton, FL, 1995, с. 407.
- [3] R. F. W. Bader, Atoms in molecules: A quantum theory. Oxford University Press, Oxford 1999.
- [4] M. Kohout, Faraday Discuss. 135 (2007) 43.
- [5] Yu. Grin, A. Savin, B. Silvi, In: The Chemical Bond: Chemical Bonding Across the Periodic Table. Wiley-VCH, 2014, v.1, с. 345.
- [6] F. R. Wagner, V. Bezugly, M. Kohout, Yu. Grin. Chem. Eur. J. 13 (2007) 5724.
- [7] I. Veremchuk, T. Mori, Yu. Prots, W. Schnelle, A. Leithe-Jasper, M. Kohout, Yu. Grin. J. Solid State Chem. 181 (2008) 1983.
- [8] D. Bende, F. R. Wagner, Yu. Grin. Inorg. Chem. 54 (2015) 3970.
- [9] F. R. Wagner, D. Bende, Yu. Grin. Dalton Trans. 45 (2016) 3236.
- [10] D. Bende, Yu. Grin, F. R. Wagner. Chem. Eur. J. 20 (2014) 9702.
- [11] E. Mooser, W. B. Pearson, Phys. Rev. 101 (1956) 1608.
- [12] A. Amon, A. Ormeci, M. Bobnar, L. Akselrud, M. Avdeev, R. Gumeniuk, U. Burkhardt, Y. Prots, Ch. Hennig, A. Leithe-Jasper, Yu. Grin. Acc. Chem. Res. 51 (2018) 214.
- [13] S. R. Bown, S. L. Kauzlarich, F. Gascoin, G. J. Snyder. Chem. Mat. 18. (2006) 1873.
- [14] Q.-G. Cao, H. Zhang, M.-B. Tang, H.-H. Chen, X.-X. Yang, Yu. Grin, J.-T. Zhao, J. Appl. Phys. 107 (2010) 053714.
- [15] M. Wagner-Reetz, D. Kasinathan, W. Schnelle, R. Cardoso-Gil, H. Rosner, Yu. Grin. Phys. Rev. B 90 (2014) 195206.
- [16] F. R. Wagner, R. Cardoso-Gil, B. Boucher, M. Wagner-Reetz, J. Sichelschmidt, P. Gille, M. Baenitz, Yu. Grin. Inorg. Chem. 57 (2018) 12908.

- [17] A. Amon, E. Svanidze, A. Ormeci, M. König, D. Kasinathan, D. Takegami, Y. Prots, Y.-F. Liao, K.-D. Tsuei, L. H. Tjeng, A. Leithe-Jasper, Yu. Grin. *Angew. Chem. Int. Ed.* 58 (2019) 15928.
- [18] G. S. Nolas, G. A. Slack. *Am. Scientist* 89 (2001) 136.
- [19] H. Zhang, H. Borrmann, N. Oeschler, C. Candolfi, W. Schnelle, M. Schmidt, U. Burkhardt, M. Baitinger, J.-T. Zhao, Yu. Grin. *Inorg. Chem.* 50 (2011) 1250.
- [20] A. Ormeci, Yu. Grin. *J. Thermoelectricity* № 6 (2015) 16.
- [21] P.-F. Lory, S. Pailhès, V. M. Giordano, H. Euchner, H. D. Nguyen, R. Ramlau, H. Borrmann, M. Schmidt, M. Baitinger, M. Ikeda, P. Tomeš, M. Mihalkovi, C. Allio, M. R. Johnson, H. Schober, Y. Sidis, F. Bourdarot, L. P. Regnault, J. Ollivier, S. Paschen, Yu. Grin, M. de Boissieu. *Nature Comm.* 8 (2017) 491.
- [22] Yu. Grin. *J. Solid State Chem.* 271 (2019) 329.