

УДК 538.9

Горский П.В., **Михальченко В.П.**



Горский П.В.

Інститут термоелектрики НАН
і МОНмолодьспорту України, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна



Михальченко В.П.

**ЗНИЖЕННЯ ГРАТКОВОЇ
ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО
МАТЕРІАЛУ ШЛЯХОМ ОПТИМІЗАЦІЇ
ФОРМОУТВОРЮЮЧОГО ЕЛЕМЕНТА**

В рамках чотирьох різних модельних підходів виконано розрахунок ґраткової теплопровідності для фізичної моделі формуючого елемента структури термоелектричного матеріалу – двох напівсфер, які дотикаються по круговому контакту з урахуванням розсіювання фононів на границі контакту, стосовно Bi_2Te_3 . Результати розрахунків коротко обговорені із загальнофізичної й прикладної точок зору термоелектричного матеріалознавства.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, екструзія, добротність, ґраткова теплопровідність, формотворний елемент, контакт, кордони, фонони, розсіювання, нормальні процеси, процеси перекиду.

Within the four different model approaches the lattice conductivity of Bi_2Te_3 was calculated for a physical model of shape-forming element of thermoelectric material structure, namely two hemispheres contacting in a circle with regard to phonon scattering on the contact boundary as applied to Bi_2Te_3 . The calculated data is briefly discussed from the general physics and applied standpoints of thermoelectric material science.

Key words: thermoelectric material, extrusion, figure of merit, lattice thermal conductivity, shape-forming element, contact, boundaries, phonons, scattering, normal processes, U-processes.

Вступ

У наш час найбільш широко використовуваними термоелектричними матеріалами (ТЕМ) є сплави на основі *Bi-Te* (сполуки Bi_2Te_3). Вони виготовляються різними технологічними методами: зонною перекристалізацією, методом Чохральського, методом спрямованої кристалізації. Ці три методи дозволяють отримати значення термоелектричної добротності Z в інтервалі $(2.8 \div 3.1) \cdot 10^{-3} K^{-1}$. Такі величини Z досягаються практично при орієнтаціях теплового потоку й електричного струму в напрямках, перпендикулярних до тригональної осі Bi_2Te_3 . У напрямку ж паралельному до цієї осі значення Z суттєво менші. Ця ситуація обумовлена тим, що Bi_2Te_3 є одновісним анізотропним кристалом, у якого значення провідності σ_{11} у напрямку, перпендикулярному до тригональної вісі становлять $\sigma_{11} = (800 \div 1000) \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ і суттєво вищі ніж σ_{33} – провідність уздовж тригональної вісі. Значення теплопровідності χ також анізотропні й становлять $\chi_{11} = 1.45 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ і $\chi_{33} = 0.58 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Разом з тим коефіцієнти термоЕРС α_{11} і α_{33} мало відрізняються й складають $210 \div 220 \text{ мкВ/К}$. Таким чином,

$Z_{11} = (2.4 \div 2.5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. По цій причині практично використовуються матеріали, орієнтовані перпендикулярно до тригональної осі.

Для виготовлення термоелектричних приладів і пристроїв використовуються також матеріали на основі Bi_2Te_3 , які одержуються методом екструзії, для яких термоелектрична добротність становить біля $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, тобто достатньо близька до добротності монокристалічних матеріалів.

Слід зазначити, що макроскопічна структура екструдованих матеріалів являє собою сукупність довільно орієнтованих частинок порошку, розміри яких ($40 \div 80$) мкм, із властивостями, близькими до властивостей орієнтованих кристалічних термоелектричних матеріалів. Для екструдованих термоелектричних матеріалів $\sigma_{ef} = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{33}}$ і $\chi_{ef} = \sqrt{\chi_{11}\chi_{33}}$. Тому термоелектрична добротність екструдованого матеріалу повинна бути менше, ніж у монокристала. Беручи до уваги, що анізотропія електропровідності Bi_2Te_3 залежно від типу провідності становить 2.7 для p -типу й $4 \div 6$ для n -типу, а анізотропія теплопровідності становить $2 \div 3$, добротність може зменшитися в $\sqrt{2} : \sqrt{3}$ раз, тобто на 30–40%. Однак у найкращому випадку для матеріалу p -типу вона може навіть зрости приблизно на 5%. На практиці зменшення добротності не спостерігається. Отже, повинен існувати механізм, що приводить до збільшення термоелектричної добротності при переході від структури монокристала до структури екструдованого матеріалу за рахунок зміни характеру розсіювання фононів і носіїв струму. Вивчення цього механізму дало б корисну інформацію щодо шляхів радикального збільшення термоелектричної добротності згаданих матеріалів.

Фізичний принцип підвищення термоелектричної добротності екструдованого матеріалу полягає в тому, що теплопровідність при переході від моноліту до пористої або дрібнодисперсної структури значно зменшується, а електропровідність – істотно слабкіша.

Автори роботи [1], одними з перших, хто звернув увагу на цю обставину, зробили оціночні розрахунки електропровідності й теплопровідності модельної структури із брусків термоелектричного матеріалу, розділених вакуумними щілинами. З оціночних формул випливає, що якщо характерні розміри брусків малі, то електропровідність і теплопровідність структури пропорційні цим розмірам. При великих же розмірах брусків зазначені характеристики прагнуть до характеристик масивного матеріалу. Крім того, при оцінюванні термоелектричної добротності в цій роботі вважалося, що ґраткова теплопровідність такої структури дорівнює нулю. Електропровідність і теплопровідність структури, зумовлені вільними носіями заряду, суттєво залежать від коефіцієнта проходження електронів через вакуумну щілину, що не впливає, однак, на термоелектричну добротність. Згаданий підхід не дозволив одержати кількісних оцінок для оптимальних з погляду термоелектричної добротності розмірів брусків і щілин між ними.

У роботі [2] показано, що при переході від монокристалічного германію до дрібнодисперсного із середнім радіусом зерен $2.0 \div 2.5$ мкм (з якого виготовлялися зразки з пористістю 70%) відношення електропровідності до теплопровідності збільшилося в 100 раз у порівнянні з монокристалом, а термоелектрична добротність – тільки в 4–6 раз, що, на думку авторів, пояснюється неповним відновленням негативної термоЕРС після відпалу. У роботі [3] були отримані формули для визначення електропровідності й теплопровідності дисперсного середовища, що містить сферичні частинки термоелектричного матеріалу, але при цьому розсіювання електронів і фононів на границях сфер і контактів між ними не розглядалося.

У роботі [4] теоретично досліджена теплопровідність об'ємних наноструктурованих зразків телуриду вісмуту, але при цьому не враховувалося, що розсіювання фононів на границях окремих наночастинок відбувається при всіх частотах фононів, а не при «вибраних».

У патенті [5] запропоновано використовувати для ефективного гальмування фононів контакти малої площі між порівняно великими частинами термоелектричного матеріалу. При цьому згадані контакти повинні мати розміри порядку декількох нанометрів.

Розглядалися також можливості створення таких термоелектричних матеріалів, які були б «фононним склом», залишаючись при цьому «електронними кристалами», завдяки тому, що ґраткова теплопровідність при великій концентрації структурних дефектів зменшується сильніше, ніж електропровідність, завдяки особливості електронної густині станів [6]. Привертають увагу дослідників також ниткоподібні кристали органічних провідників типу TTF-TCNQ та їм подібні [7, 8]. Вважається, що в цих кристалах досягнутий високий ступінь виродження газу вільних носіїв заряду, внаслідок чого ґраткова теплопровідність не може суттєво вплинути на термоелектричну добротність матеріалу, і останню можна розглядати як інтегральну характеристику підсистеми вільних носіїв заряду в матеріалі [9]: тобто нижня межа теплопровідності в цих кристалах вже досягнута, і єдиною можливістю підвищення термоелектричної добротності є підвищення числа Лоренца.

При виготовленні термоелектричних модулів з порошків традиційних матеріалів методом гарячого пресування або екструзії виникає питання про оптимальні з погляду термоелектричної добротності розмірів зерен порошку й контактів між ними. Згідно [10] частинки вихідного порошку можна з достатньою точністю вважати сферичними. У процесі пресування вони можуть набувати форми напівсфер, між якими виникає круговий контакт. Формоутворюючий елемент такої структури можна апроксимувати двома напівсферами рівних радіусів, що контактують по колу. Дослідження узагальнених провідностей такого формоутворюючого елемента повинно передувати дослідженню згаданих характеристик структури в цілому. Це й визначає актуальність задачі, яка розв'язується в даній роботі.

Метою даної роботи є розрахунки зміни ґраткової теплопровідності формоутворюючого елемента структури екструдованного термоелектричного матеріалу за рахунок розсіювання фононів на границях контакту між двома напівсферами, що дотикаються й оцінка радіуса контакту, необхідного для зниження ґраткової теплопровідності формоутворюючого елемента на 30 – 40 %.

Розгляд задачі розсіювання фононів на границях формоутворюючого елемента в наближенні постійного часу релаксації

Як буде показано нижче, до розгляду даної задачі доцільно залучити модель одиничної сфери, яку поміщають в тепловий потік, що дозволить зробити більш прозору фізичну інтерпретацію кількісних оцінок. За постійного часу релаксації фононів справедливий наступний вираз для результуючої довжини вільного пробігу фонона в обмеженому зразку [11]:

$$l_p = \frac{l_p L}{l_p + L}. \quad (1)$$

У цій формулі l_p – довжина вільного пробігу фонона в матеріалі, зумовлена всіма механізмами розсіювання, крім границь контактної плями, або зразка в цілому, L – ефективна довжина вільного пробігу фонона, що зумовлена границями зразка. Оскільки не для всіх фононів зумовлені границями ефективні довжини вільного пробігу в зразку однакові, то теплопровідність матеріалу при розсіюванні на границях рівна:

$$\chi_l^{ef} = \frac{1}{3} \rho v c_V l_p \left\langle \frac{L}{L + l_p} \right\rangle. \quad (2)$$

У цій формулі ρ – густина матеріалу, v – швидкість звуку в ньому, c_V – питома теплоємність матеріалу при постійному об'ємі. Кутові дужки означають усереднення відповідного виразу по можливих ефективних довжинах L вільного пробігу фонона в зразку, включаючи найкоротші, тому що саме вони вносять основний вклад у загальну ймовірність розсіювання фононів [11]. У випадку кругового контакту, який малий у порівнянні з діаметрами напівсфер, можна вважати, що гальмування фононів відбувається тільки в його околі. Крім того, усі точки границі контакту в силу його симетрії рівноправні. Тому з формули (2) випливає таке відношення теплопровідності формоутворюючого елемента до теплопровідності масивного зразка:

$$\chi_l^{ef} / \chi_l = \pi^{-1} \int_0^1 \int_0^{2\pi} x \frac{k \sqrt{1+x^2-2x \cos \varphi}}{1+k \sqrt{1+x^2-2x \cos \varphi}} d\varphi dx, \quad (3)$$

У цій формулі $k = r/l_p$, l_p – довжина вільного пробігу фонона. Як і повинно бути при $k = 0$ формула (3) дає нуль, а при $k \rightarrow \infty$ – теплопровідність масивного зразка. Результати цих розрахунків зображені на рис. 1.

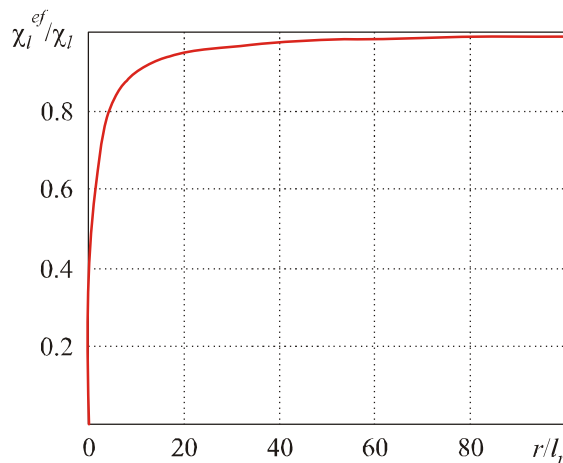


Рис. 1. Залежність теплопровідності системи двох напівсфер, що контактують по круглій площадці, від її радіуса.

З результатів розрахунків випливає, що для зниження теплопровідності, наприклад, на 30–40 % радіус контакту повинен становити не більш $(1.3 \div 2.5)l_p$. Враховуючи, що згідно [12] довжини вільного пробігу фонона, відповідна до більшого значення теплопровідності, рівна 4.16 нм, одержимо, що радіус контакту повинен становити не більш $(5 \div 10)$ нм. Довжина ж вільного пробігу, відповідна до меншого значення теплопровідності, становить 1.4 нм. Тому для такого ж зниження меншого значення теплопровідності радіус контакту повинен становити не більш $(1.8 \div 3.3)$ нм. Аналогічно ця задача може бути вирішена для одиничної сфери, відповідна формула має вигляд:

$$\chi_l^{ef} / \chi_l = 1.5 \int_0^1 \int_0^{2\pi} x^2 \frac{k \sqrt{1+x^2-2xy}}{1+k \sqrt{1+x^2-2xy}} dy dx. \quad (4)$$

Подвійний інтеграл у цій формулі виникає внаслідок усереднення виразу для

теплопровідності по ефективних довжинах вільного пробігу фонона усередині сфери. У цій формулі $k = R/l_p$, де R – радіус сфери. Відповідний графік зображений на рис. 2.

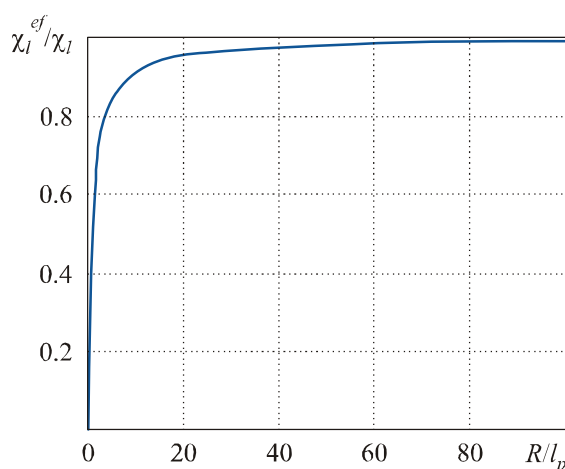


Рис. 2. Залежність відносного зниження ґраткової теплопровідності внаслідок розмірного ефекту гальмування фононів від радіуса сфери.

Видно, що для обговореного вище зниження теплопровідності радіус сфери повинен становити не більш $(1.2 \div 2.2) l_p$. Для більшого значення теплопровідності це становить $(5.1 \div 9.3)$ нм, а для меншого – $(1.6 \div 2.9)$ нм.

Розгляд задачі з урахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти

Усі попередні розрахунки вірні в наближенні постійного часу релаксації фононів. Далі ми розглянемо задачу з урахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти.

Якщо нормувати час релаксації фононів на час нормальних процесів, то, враховуючи [11], компоненти тензора теплопровідності масивного зразка шаруватого матеріалу, яким є телурид вісмуту, можна записати у вигляді:

$$\chi_{\parallel, \perp} = \frac{3\hbar M v_{\parallel, \perp}^4 k_B}{32\gamma^2 a_{\parallel, \perp}^3 (k_B T_D)^2} \theta^3 \pi \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{\parallel, \perp}(x)} + \frac{2}{Q_{\perp, \perp}(x)} \right) dx. \quad (5)$$

У цих формулах χ_l – ґраткова теплопровідність, ρ – густина матеріалу, v – швидкість звуку в ньому, k_B – постійна Больцмана, γ – параметр Грюнайзена, T_D – температура Дебая матеріалу, $\theta = T/T_D$, $Q_{\parallel}(x)$ і $Q_{\perp}(x)$ – введені одним з авторів (Г.П.В.) частотні поліноми, що мають степінь не вище четвертої й обумовлені механізмами розсіювання для поздовжніх і поперечних фононів, індекси \perp й \parallel відносяться до теплопровідності й швидкості звуку перпендикулярно й паралельно шарам.

За кімнатних температур і вище теплопровідність термоелектричного матеріалу визначається в основному процесами перекиду (U -процесами). Тому поліноми $Q_{\parallel}(x)$ і $Q_{\perp}(x)$ визначаються як:

$$Q_{\parallel, \perp}(x) = Q_{\perp, \perp}(x) = \mu_{\parallel, \perp} x. \quad (6)$$

Коефіцієнт μ в аналітичному вигляді, обчислений Лейбфридом і Шлеманом [11] для кубічної ґратки, однак, як показують експериментальні дані [11], величина μ не універсальна.

Тому ми «добудемо» коефіцієнти μ_{\parallel} і μ_{\perp} з реальних значень компонентів тензора теплопровідності телурида вісмуту [12], висунувши умову збігу їх з теоретичними значеннями (5) і (6). При $\chi_{L\perp} = 0.58 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $\chi_{L\parallel} = 1.45 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, $M=158.8$ а.о.м., $a_{\perp} = 3\cdot 10^{-9}$ м, $v_{\perp} = 1867$ м/с, $a_{\parallel} = 7\cdot 10^{-10}$ м, $v_{\parallel} = 2952$ м/с, $T_D = 155$ К і $T = 300$ К одержимо $\mu_{\parallel} = 0.131$, $\mu_{\perp} = 6.657\cdot 10^{-4}$.

Виходячи із цих коефіцієнтів, легко обчислити відносне зниження теплопровідності за рахунок розсіювання на границях кругового контакту й сфери. За аналогією з формулою (3) у випадку кругового контакту

$$\chi_{L\parallel,\perp}^{ef} / \chi_{L\parallel,\perp} = \pi^{-1} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^{2\pi} \frac{zx^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{k_{\parallel,\perp}^* \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}}{1 + k_{\parallel,\perp}^* Q_{L\parallel,\perp}(x) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}} + \frac{2k_{\parallel,\perp}^* \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}}{1 + k_{\parallel,\perp}^* Q_{L\parallel,\perp}(x) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}} \right) d\varphi dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{L\parallel,\perp}(x)} + \frac{2}{Q_{L\parallel,\perp}(x)} \right) dx \right\}^{-1} \quad (7)$$

$$\text{При цьому } k_{\parallel,\perp}^* = \frac{r_{\parallel,\perp} \gamma^2}{a_{\parallel,\perp}} \left(\frac{k_B T_D a_{\parallel,\perp}}{\hbar v_{\parallel,\perp}} \right)^4 \left(\frac{k_B T_D}{M v_{\parallel,\perp}^2} \right).$$

Зазначені вище показники зниження теплопровідності для її більшого значення отримуються при $k^* = 17.37 \div 33.02$. За раніше оговорених параметрах задачі одержуємо $r_{\parallel} = (3.5 \div 6.7)\cdot 10^{-9}$ м. Такі ж показники зниження теплопровідності для її меншого значення отримуються при $k^* = 3419 \div 6498$. Тому $r_{\perp} = (0.6 \div 1.2)\cdot 10^{-9}$ м. Такі радіуси контактів між частками діаметром $60 \div 80$ мкм навряд чи здійсненні.

У випадку ж сфери за аналогією з формулою (4) маємо:

$$\chi_{L\parallel,\perp}^{ef} / \chi_{L\parallel,\perp} = 1.5 \int_0^1 \int_{-1}^1 \int_0^1 \frac{z^2 x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{k_{\parallel,\perp}^* \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + k_{\parallel,\perp}^* Q_{L\parallel,\perp}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} + \frac{2k_{\parallel,\perp}^* \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + k_{\parallel,\perp}^* Q_{L\parallel,\perp}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} \right) dy dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{L\parallel,\perp}(x)} + \frac{2}{Q_{L\parallel,\perp}(x)} \right) dx \right\}^{-1} \quad (8)$$

$$\text{причому } k_{\parallel,\perp}^* = \frac{R_{\parallel,\perp} \gamma^2}{a_{\parallel,\perp}} \left(\frac{k_B T_D a_{\parallel,\perp}}{\hbar v_{\parallel,\perp}} \right)^4 \left(\frac{k_B T_D}{M v_{\parallel,\perp}^2} \right).$$

Отже, у випадку сфери для одержання зазначеного зниження більшого значення теплопровідності повинно бути $k^* = 15.57 \div 29.07$, звідки $R_{\parallel} = (3.2 \div 5.9)\cdot 10^{-9}$ м. Для одержання такого ж зниження меншого значення теплопровідності повинно бути $k^* = 3420 \div 6500$, звідки $R_{\perp} = (0.6 \div 1.2)\cdot 10^{-9}$ м. Такі розміри часток реалізовані тільки в наноструктурованих термоелектричних матеріалах. Таким чином, підхід, пов'язаний з урахуванням тільки процесів перекиду ще не може пояснити малої зміни термоелектричної добротності при переході від монокристала до екструдованого термоелектричного матеріалу.

У силу всього сказаного має сенс розглянути розсіювання фононів на границях кругового контакту й сфери з врахуванням не тільки процесів перекиду, але й нормальних процесів. Для цього запишемо частотні поліноми $Q_{\parallel}(x)$ й $Q_{\perp}(x)$ у наступному вигляді:

$$Q_{\parallel,\perp}(x) = x^4 + \mu_{\parallel,\perp}x, \quad (9)$$

$$Q_{\parallel,\perp}(x) = (\mu_{\parallel,\perp} + 3.125\theta^3)x. \quad (10)$$

Звідси одержуємо $\mu_{\parallel} = 4.142 \cdot 10^{-5}$, $\mu_{\perp} = 5.917 \cdot 10^{-12}$. У цьому випадку для одержання зазначеного зниження більшого значення теплопровідності при розсіюванні фононів на границях кругового контакту повинно бути $k^* = (1.52 \div 4.37) \cdot 10^5$. Отже, радіус контакту $r_{\parallel} = 31 \div 89$ мкм. Для одержання такого ж зниження меншого значення теплопровідності повинно бути $k^* = (1.839 \div 5.454) \cdot 10^{14}$, звідки $r_{\perp} = 32 \div 97$ м. Повністю аналогічно, у випадку розсіювання фононів на границях сфери для одержання зазначеного зниження більшого значення теплопровідності повинно бути $k^* = (1.37 \div 3.90) \cdot 10^5$, звідки $R_{\parallel} = 28 \div 80$ мкм. Для такого ж зниження меншого значення теплопровідності повинно бути $k^* = (1.66 \div 4.88) \cdot 10^{14}$, звідки $R_{\perp} = 29 \div 87$ м.

Із очікуваних абсурдних на перший погляд результатів для параметрів r_{\perp} і R_{\perp} випливає, що анізотропія теплопровідності макроскопічних (наприклад, метрових) зразків, вирізаних з монокристала Bi_2Te_3 , повинна суттєво залежати від їх розмірів, чого насправді немає. Тому й такий підхід потребує модифікації. Основний його недолік, що вносить надто велику похибку, полягає в вимушеній заміні реальної кристалічної гратки матеріалу простою кубічною граткою з одним атомом в елементарній комірці. Але в цьому випадку ясно, що ні a_{\parallel} ні a_{\perp} не можуть служити ребрами куба, оскільки величини M/a_{\parallel}^3 й M/a_{\perp}^3 дають явно занижені значення для густини матеріалу.

На завершення розглянемо підхід, заснований на заміні реальної кристалічної гратки Bi_2Te_3 модельною простою кубічною граткою з тією же густиною. За таким підходом значення безрозмірного параметра k^* для випадку кругового контакту слід перевизначити як:

$$k_{\parallel,\perp}^* = \frac{r_{\parallel,\perp} \gamma^2 \left(\frac{k_B T_D}{\hbar v_{\parallel,\perp}} \right)^4 \left(\frac{k_B T_D}{v_{\parallel,\perp}^2} \right)}{\rho}, \quad (11)$$

а для випадку сфери як:

$$k_{\parallel,\perp}^* = \frac{R_{\parallel,\perp} \gamma^2 \left(\frac{k_B T_D}{\hbar v_{\parallel,\perp}} \right)^4 \left(\frac{k_B T_D}{v_{\parallel,\perp}^2} \right)}{\rho}. \quad (12)$$

Формули ж (5) слід переписати у вигляді:

$$\chi_{\parallel,\perp} = \frac{3\hbar\rho v_{\parallel,\perp}^4 k_B}{32\gamma^2 (k_B T_D^2) \theta^3 \pi} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{\parallel,\perp}(x)} + \frac{2}{Q_{\parallel,\perp}(x)} \right) dx. \quad (13)$$

Так само як і раніше, з урахуванням формул (10) і (11) одержуємо $\mu_{\parallel} = 0.022$, $\mu_{\perp} = 2.177 \cdot 10^{-3}$. За такого підходу виходить, що для зниження обох значень теплопровідності на 30 – 40 % у випадку розсіювання фононів на границях кругового контакту k^* повинно становити $69.6 \div 167.7$ для більшого значення теплопровідності й $1008 \div 2691$ для її меншого

значення. Тому радіус контакту повинен становити $0.4 \div 1.1$ мкм. У випадку ж розсіювання фононів на границях сфери k^* повинно становити $62.5 \div 149.1$ для більшого значення теплопровідності й $908 \div 2400$ для її меншого значення. Тому радіус сфери – $0.35 \div 1$ мкм.

Контакти зазначених розмірів можуть виникати між частками діаметром $40 \div 80$ мкм при екструзії, що й може пояснити відсутність значного зменшення термоелектричної добротності при переході від монокристала до екструдованого матеріалу.

Висновки і рекомендації

1. На моделі формуючого елементу структури термоелектричного матеріалу у вигляді двох напівсфер, що контактують по колу, показано, що один з можливих механізмів зниження ґраткової теплопровідності термоелектричного матеріалу при переході від монокристала до екструдованого матеріалу може полягати в додатковому розсіюванні фононів на границях контактів або самих сферичних часток.
2. У наближенні постійного часу релаксації фононів показано, що для зниження ґраткової теплопровідності формуючого елемента на $30 - 40\%$ у порівнянні з такою масивного матеріалу необхідно, щоб радіус контакту між частками становив не більше $1.3 \div 2.5$ довжини вільного пробігу фонона в матеріалі. При використанні гальмування на границях самих сферичних часток радіус їх повинен становити не більш $1.2 \div 2.2$ довжини вільного пробігу фонона в матеріалі.
3. При заміні реальної кристалічної ґратки телуриду вісмуту модельною простою кубічною ґраткою при незмінній густині матеріалу й урахуванні як процесів перекиду, так і нормальних процесів, оговорене вище зниження обох компонентів тензора теплопровідності отримується при радіусах контактів або часток у межах $0.3 \div 1$ мкм. Оскільки такі контакти можуть виникати між частками в процесі екструзії, саме розсіюванням фононів на їх границях можна пояснити малу зміну термоелектричної добротності при переході від монокристалу до екструдованого матеріалу.

Автори роботи вдячні акад. Л.І. Анатичуку за постановку задачі й вагомим критичним зауваженням.

Література

1. О влиянии туннелирования на эффективность термоэлектрических устройств / [Лидоренко Н.С., Андрияко В.А., Дудкин Л.Д. и др.] – ДАН СССР, 1969. – 1295 с.
2. Стельбанс Л.С. Некоторые вопросы явлений переноса в гетерогенных системах. В кн.: «Термоэлектрические материалы и пленки. Материалы Всесоюзного Совещания по деформационным и размерным эффектам в термоэлектрических материалах и пленках, технологии и применению пленок» / Л.С. Стельбанс, А.Д. Терехов, Э.М. Шер – Ленинград, 1976, – 199 с.
3. Терехов А.Д. Структура дисперсной среды и эффективные значения коэффициентов тепло- и электропроводности. Материалы Всесоюзного Совещания по деформационным и размерным эффектам в термоэлектрических материалах и пленках, технологии и применению пленок» / А.Д. Терехов, Э.М. Шер – Ленинград, 1976. – 211 с.

4. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ / [Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев и др.] // ФТТ – 2010. – № 52. – С. 1712 – 1716.
5. M. Green, Semiconductor Devices, *Patent of USA No 3524771*. Patented Aug. 19, 1970, Int.Cl.H011 7/00, H01v 1/28.
6. Дмитриев А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // УФН – Т. 180, № 8. – 2010. – С. 821 – 838.
7. A. Casian, V. Duscias, I. Coropceanu, Huge Carrier Mobilities Expected in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals, *Phys. Rev. B* 66, 165404, 1 – 5 (2002).
8. Касиян А.И. Уменьшение числа лоренца как новое направление повышения ZT в квазиодномерных органических кристаллах / А.И. Касиян, И.И. Балмуш, В.Г. Душак // Термоэлектричество. – 2011. – №3. – С. 20 – 29.
9. Душак В. Термоэлектрические возможности квазиодномерных органических полупроводников / В. Душак // Термоэлектричество. – 2004. – №1. – С. 5 – 19.
10. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций / А. Миснар – М.: Мир, 1968. – 464 с.
11. P.G. Klemens, Lattice Thermal Conductivity. – In: *Solid State Physics. Advances in Research and Applications*. Vol.7, pp. 1 – 98 (New York: Academic Press. Inc. Publishers, 1958), 526 p.
12. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов – М.: Наука, 1972. – 320 с.

Надійшла до редакції 23.01.2013.