



Горський П.В.

Горський П.В.

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

**ОПТИМІЗАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
ПОРОШКІВ *Bi-Te* ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ
ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ**

Виходячи з температурних і концентраційних залежностей кінетичних коефіцієнтів термоелектричного матеріалу (ТЕМ), визначено концентраційні залежності термоелектричної добротності ТЕМ на основі порошків в умовах мініатюризації для режимів термоелектричного охолодження й генерування за різних середніх радіусів часток порошку. При цьому необхідні для врахування впливу розмірних ефектів мікроскопічні параметри ТЕМ визначалися безпосередньо на підставі апроксимаційних моделей їх кінетичних коефіцієнтів. Вплив розмірних ефектів на електропровідність ТЕМ урахувався в наближенні постійної щодо енергії довжини вільного пробігу носіїв заряду, а на ґраткову теплопровідність – з урахуванням частотної залежності часу релаксації фононів при їхньому розсіюванні один на другому за рахунок ангармонізму теплових коливань ґратки. В останньому випадку розглядалися як процеси перекидання, так і нормальні процеси, здатні модифікувати розсіювання електронів на границях шару. Показано, що з використанням порошку ТЕМ із середнім радіусом часток 50 мкм виграти у добротності порівняно з монокристалом не перевищує 2–11%. Для менших радіусів часток можна одержати більш істотний виграти. Зокрема із застосуванням субмікронних порошків ТЕМ із середнім радіусом часток 0.1 мкм максимум термоелектричної добротності збільшується в 1.18–2.15 рази порівняно з монокристалом. При цьому застосування порошків ТЕМ із середнім радіусом часток 50 мкм і більш практично не впливає на оптимальну концентрацію легуючих однозарядних домішок, у той час як перехід до менших середніх радіусів часток порошку знижує її. Наприклад, за середнього радіуса часток 0.1 мкм вона зменшується в 1.04–1.57 рази в порівнянні з монокристалом.

Ключові слова: електропровідність, термоЕРС, теплопровідність, фонони, носії заряду, час релаксації, нормальні процеси, процеси перекидання, довжина вільного пробігу, термоелектрична добротність.

Proceeding from the temperature and concentration dependences of the kinetic coefficients of thermoelectric material (TEM), the concentration dependences of thermoelectric figure of merit of powder based TEM were determined under the conditions of miniaturization for thermoelectric cooling and generation modes with different mean radii of powder particles. In so doing, the microscopic parameters of TEM necessary for taking into account the impact of size effects were directly determined on the basis of approximation models of their kinetic coefficients. The impact of size effects on the

electrical conductivity of TEM was taken into account in the approximation of constant with respect to energy mean free path of charge carriers, and their impact on the lattice thermal conductivity – with regard to frequency dependence of the relaxation time of phonons scattered on each other due to anharmonicity of lattice thermal vibrations. In the latter case, both Umklapp and normal processes were considered capable of modifying scattering of electrons at layer boundaries. It was shown that with the use of TEM powder with the mean particle radius $50\mu\text{m}$ a gain in the figure of merit as compared to single crystal does not exceed 2 – 11 %. For smaller particle radii a gain can be greater. In particular, with the use of submicron TEM powders with the mean particle radius $0.1\mu\text{m}$ the maximum thermoelectric figure of merit is increased by a factor of 1.18 – 2.15 as compared to single crystal. In so doing, the use of TEM powders with the mean particle radius $50\mu\text{m}$ and more scarcely affects the optimal concentration of doping single-charge impurities, whereas transition to smaller mean radii of powder particles reduces it. For instance, with the mean particle radius $0.1\mu\text{m}$ it is reduced by a factor of 1.04 – 1.57 as compared to single crystal.

Key words: electrical conductivity, thermoEMF, thermal conductivity, phonons, charge carriers, relaxation time, normal processes, Umklapp processes, mean free path, thermoelectric figure of merit.

Вступ

Підвищення добротності термоелектричних матеріалів, і, отже, поліпшення вихідних параметрів і характеристик термоелектричних перетворювачів енергії з одночасним спрощенням і здешевленням процесу їх виготовлення є одним з актуальних завдань сучасної функціональної електроніки. Теоретичні й експериментальні дослідження термоелектричних матеріалів на основі порошків, здійснені різними авторами [1 – 5], дають певні підстави вважати, що використання порошків за належного вибору середнього радіуса складових їхніх часток дасть не тільки чисто технологічні переваги під час виготовлення термоелектричних модулів, але й поліпшить їхні якісні показники порівняно з показниками модулів на основі масивних монокристалів.

Також загальновідомо, що добротність TEM залежить від концентрації носіїв заряду, а, отже, домішок, що легують [6]. Більше того, для кожної температури мається така оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої добротність максимальна. Але з переходом від монокристалів до матеріалів на основі порошків стають істотними ефекти, пов'язані з розсіюванням носіїв заряду й фононів на границях часток порошку. При цьому змінюються кінетичні коефіцієнти TEM, і, отже, можуть мінятися як величина максимуму добротності, так і відповідна їй оптимальна концентрація носіїв заряду. Тому мета пропонованої роботи – оптимізація TEM на основі порошку по концентрації носіїв заряду в умовах впливу середнього радіуса часток, що становлять цей матеріал, на його кінетичні коефіцієнти.

Спосіб оцінки залежності добротності порошкових TEM від середнього радіуса часток і концентрації носіїв заряду

Враховуючи, що розсіювання на границях часток порошку не впливає на термоЕРС, а електронна теплопровідність і електропровідність у випадку незалежності довжини вільного пробігу

електрона від енергії залежать від середнього радіуса часток порошку через той самий множник [7, 8], неважко одержати наступний вираз для термоелектричної добротності Z тонкого шару щодо монокристала Z_{mono} :

$$Z/Z_{mono} = \frac{1 + \kappa_{n,p(mono)}/\kappa_{l(mono)}}{Z_a^{-1} + \kappa_{n,p(mono)}/\kappa_{l(mono)}}. \quad (1)$$

У цій формулі

$$Z_a = \left[\int_0^1 \int_{-1}^1 y^2 \frac{k_{n,p}^* \sqrt{y^2 - 2zy + 1}}{k_{n,p}^* \sqrt{y^2 - 2zy + 1} + 1} dz dy \right] \left[\int_0^1 \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) y^2}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{k_{||}^* \sqrt{y^2 - 2zy + 1}}{1 + k_{||}^* Q_{||}(x) \sqrt{y^2 - 2zy + 1}} + \frac{2k_{||}^* \sqrt{y^2 - 2zy + 1}}{1 + k_{||}^* Q_{||}(x) \sqrt{y^2 - 2zy + 1}} \right) dz dy dx \right]^{-1} \times \\ \times \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{||}(x)} + \frac{2}{Q_{\perp}(x)} \right) dx \right\} \quad (2)$$

У формулах (1–2) введені такі позначення: $\kappa_{n,p(mono)}$ – електронна або діркова складові повної теплопровідності монокристала, $\kappa_{l(mono)}$ – його ґраткова складова, $k_{n,p} = r_0/l_{n,p}$ r_0 – середній радіус часток порошку, $l_{n,p}$ – довжина вільного пробігу електронів (дірок) у монокристалі, $k_{||}^* = (r_0 \gamma^2 \theta / \rho) (k_B T_D / \hbar v_{||})^4 (k_B T_D / \rho v_{||}^2)$, $\theta = T/T_D$, T – абсолютна температура, T_D – температура Дебая матеріалу, γ , ρ та $v_{||}$ – відповідно параметр Грюнаїзена, густина і швидкість звуку в ТЕМ, k_B – постійна Больцмана, інші позначення загальноприйняті. Індекс "||" означає, що відповідний параметр береться в напрямку, паралельному площині шарів ТЕМ. Частотні поліноми $Q_{||}(x)$ та $Q_{\perp}(x)$ відповідно мають вигляд:

$$Q_{||}(x) = x^4 + \mu x, \quad (3)$$

$$Q_{\perp}(x) = (\mu + 3.125\theta^3) x. \quad (4)$$

У формулах (3) і (4) враховані як нормальні процеси, так і процеси перекидання для поздовжньої (l) і поперечної (t) фононних мод. Доданок μx відповідає за процеси перекидання. Також враховано, що розсіювання фононів за рахунок нормальних процесів відбувається по-різному для поздовжніх і поперечних мод, що описується відповідно іншими доданками в (3) і (4).

Співвідношення (2) при врахуванні (3) і (4) виведено з використанням підходів, розвинених у роботах [7, 8] для випадків сферичних часток і контактів між ними.

Отже, зі співвідношень (1 – 4) ми бачимо, що для розрахунків термоелектричної добротності й ефективності ТЕМ на основі порошків попередньо необхідно, використовуючи експериментальні дані, розбити повну теплопровідність монокристала на складову, обумовлену електронами (дірками), і ґраткову складову. Також, виходячи з експериментальних даних про залежності електропровідності, термоЕРС і теплопровідності монокристала від температури й концентрації носіїв заряду, необхідно визначити температурні й концентраційні залежності довжини вільного пробігу електронів (дірок) $l_{n,p}$ і параметра μ , відповідального за розсіювання фононів, і, отже, за величину ґраткової теплопровідності ТЕМ.

Визначення мікроскопічних параметрів ТЕМ на основі апроксимації їх кінетичних коефіцієнтів

Для визначення зазначених мікроскопічних параметрів використовуються апроксимаційні моделі експериментальних залежностей кінетичних коефіцієнтів ТЕМ, побудовані, наприклад, методом найменших квадратів [9]. Визначення мікроскопічних параметрів ТЕМ на основі цих моделей здійснюється в такий спосіб.

Спочатку в припущенні незалежності довжини вільного пробігу носіїв заряду від енергії по залежній від концентрації й температури термоЕРС із рівняння [10]

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right] \quad (5)$$

визначається наведений хімічний потенціал $\eta = \zeta/k_B T$. Після цього в припущенні домішкового характеру провідності з рівняння сталості числа часток [10]

$$n_0 = \frac{4(2\pi m_{n,p}^* k_B T)^{3/2}}{\sqrt{\pi} h^3} F_{1/2}(\eta) \quad (6)$$

за відомої маси густини станів електронів (дірок) $m_{n,p}^*$, наприклад, за температури 300 К, визначається концентрація носіїв заряду n_0 . Далі при кожній фіксованій концентрації n_0 визначається температурна залежність ефективної маси густини станів $m_{n,p}^*$. Можливий також і інший спосіб, який реалізується за наявності даних з рухливості носіїв заряду. Спочатку за провідністю й рухливістю визначається концентрація носіїв заряду, а потім з рівняння (6) – ефективна маса густини станів.

Після цього за експериментальними температурної і концентраційної залежностями електропровідності визначається залежність довжини вільного пробігу електронів (дірок) $l_{n,p}$ від температури й концентрації носіїв заряду. Для цього використовується співвідношення для випадку незалежної від енергії довжини вільного пробігу електронів (дірок) [4]:

$$\sigma_{mono} = \frac{4n_0 e^2 l_{n,p} F_0(\eta)}{\sqrt{2m_{e,h}^* k_B T} F_{1/2}(\eta)} \quad (7)$$

У формулах (5)–(7) $F_r(\eta)$ – інтеграли Фермі відповідних індексів обумовлені співвідношенням:

$$F_r(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^r dx}{\exp(x - \eta) + 1}. \quad (8)$$

Із приводу використання співвідношення (6) для визначення концентрації носіїв необхідно відзначити, що ефективна маса густини станів електронів (дірок) є функцією не тільки температури, але й концентрації носіїв заряду. Але у випадку матеріалів для охолоджувачів аргументом апроксимаційних моделей виступає не концентрація носіїв заряду, а електропровідність за 300 К. Для цього випадку зроблено спрощуючі припущення, про те, що за 300 К ефективна маса не залежить від концентрації носіїв заряду.

Знаючи η , можна, виходячи зі співвідношення Відемана-Франца, визначити складову теплопровідності кристала, обумовлену вільними носіями заряду:

$$\kappa_{n,p(mono)} = L\sigma T. \quad (9)$$

При цьому число Лоренца дорівнює:

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \frac{4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right]. \quad (10)$$

Знаючи теплопровідність, обумовлену вільними носіями, а також експериментальну теплопровідність ТЕМ, яка описується відповідною апроксимаційною моделлю, неважко визначити її ґраткову складову. Знаючи температурну й концентраційну залежність ґраткової складової теплопровідності ТЕМ, неважко за методикою, розвинутою в [8] з урахуванням співвідношень, наведених у [11], визначити коефіцієнт поліномів (3), (4), що характеризують частотну залежність імовірності розсіювання фононів один на другому.

Результати оптимізації матеріалів для охолоджувачів

Розрахунки залежностей добротності матеріалів на основі порошків від концентрації носіїв заряду виконувались для матеріалів *n*-типу провідності $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3} + (0.09...0.03) \% CdCl_2$ і *p*-типу $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3 + 4 \% Te$, які використовуються для холодильних модулів. Застосовувалися наведені в [6,9] усереднені експериментальні залежності кінетичних коефіцієнтів α_{mono} , σ_{mono} , κ_{mono} цих матеріалів від температури й значень електропровідності за 300 К, яка пропорційна концентрації носіїв заряду. При розрахунках використовувалися параметри фононних спектрів і ефективні маси густини станів електронів і дірок, наведені в [12]. Розрахунки здійснювалися на підставі співвідношень (1 – 4) комп'ютерними методами в середовищі Mathcad-14.

Отримані концентраційні залежності добротності *ZT* матеріалів на основі порошків для різних температур і радіусів часток наведено на рис. 1 – 4.

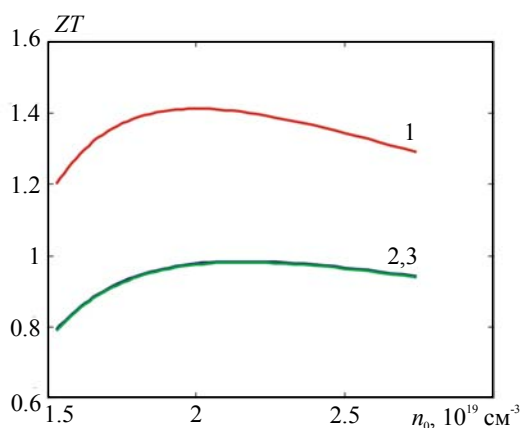


Рис. 1. Концентраційні залежності добротності ZT порошків ТЕМ n -типу провідності на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ за температури 300 К й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

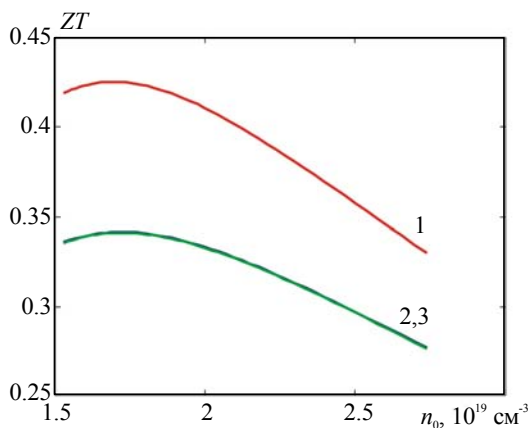


Рис. 2. Концентраційні залежності ZT порошків ТЕМ n -типу провідності на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ за температури 150 К й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

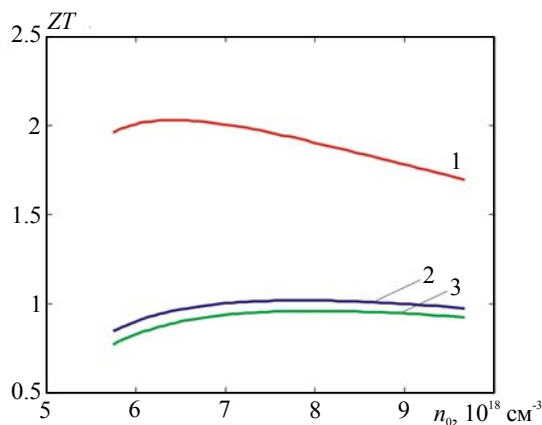


Рис.3. Концентраційні залежності ZT порошків ТЕМ p -типу провідності на основі $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ за температури 300 К й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

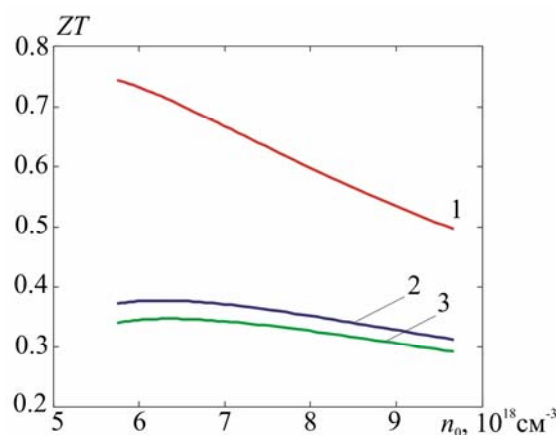


Рис. 4. Концентраційні залежності ZT порошків TEM p -типу провідності на основі $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ за температури 150 K й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

З рисунків видно, що для розглянутих матеріалів за всіх температур з переходом від монокристала до порошків TEM виходить вигреш у добротності. Збільшення добротності пояснюється впливом розмірних ефектів, пов'язаних із порівняністю довжин вільного пробігу носіїв заряду й фононів з радіусом часток. У всіх випадках наявна залежна від радіуса оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої досягається максимум термоелектричної добротності. Однак, оскільки довжини вільного пробігу носіїв заряду й фононів вимірюються нанометрами, істотного виграшу в термоелектричній добротності з переходом від монокристала до порошків TEM із середнім радіусом часток 50 мкм і більше не виходить. Істотний вигреш, а саме в 1.25 – 2.15 раза в порівняно з монокристалом виходить, наприклад, при використанні порошків TEM із середнім радіусом часток 0.1 мкм. Проте отримані результати означають, що перехід від монокристала до порошків TEM може бути здійснений без погіршення вихідних параметрів холодильників, і, отже, можна добитися істотного спрощення й здешевлення процесу виготовлення термоелектричних модулів, у тому числі мініатюрних. Більш докладні дані про вплив середнього радіуса часток порошку TEM на термоелектричну добротність і ефективність матеріалів для охолоджувачів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Прогнозовані добротності порошкових матеріалів для охолоджувачів

Середній радіус частки, мкм	Оптимальна концентрація за 300 K	Провідність за 300 K, См/см	Термоелектрична ефективність ZT за температури застосування	Вигреш у порівнянні з монокристалом, %
Холодильний матеріал n -типу за 300 K				
0.1	$2 \cdot 10^{19}$	824	1.299	42
1	$2.1 \cdot 10^{19}$	872	1.006	10
5	$2.1 \cdot 10^{19}$	884	0.940	2.6

Продовження таблиці 1

10	$2.1 \cdot 10^{19}$	884	0.929	1.4
50	$2.1 \cdot 10^{19}$	884	0.919	0.3
Монокристал		884	0.916	0
Холодильний матеріал <i>n</i> -типу за 150 К				
0.1	$1.6 \cdot 10^{19}$	596	0.425	25
1	$1.7 \cdot 10^{19}$	632	0.358	5
5	$1.67 \cdot 10^{19}$	620	0.345	1.2
10	$1.67 \cdot 10^{19}$	620	0.343	0.6
50	$1.67 \cdot 10^{19}$	620	0.341	0
Монокристал	$1.67 \cdot 10^{19}$	620	0.341	0
Холодильний матеріал <i>p</i> -типу за 300 К				
0.1	$6.31 \cdot 10^{18}$	744	2.031	111
1	$6.92 \cdot 10^{18}$	840	1.508	57
5	$7.30 \cdot 10^{18}$	900	1.224	27
10	$7.38 \cdot 10^{18}$	912	1.138	18
50	$7.81 \cdot 10^{18}$	972	1.085	11
Монокристал	$7.89 \cdot 10^{18}$	984	0.961	0
Холодильний матеріал <i>p</i> -типу за 150 К				
0.1	$5.74 \cdot 10^{18}$	600	0.744	115
1	$5.79 \cdot 10^{18}$	612	0.548	58
5	$5.93 \cdot 10^{18}$	648	0.443	28
10	$5.98 \cdot 10^{18}$	660	0.414	20
50	$6.14 \cdot 10^{18}$	696	0.377	9
Монокристал	$6.14 \cdot 10^{18}$	696	0.346	0

З таблиці, крім іншого, видно, що у випадку матеріалів для охолоджувачів перехід від монокристала до порошків ТЕМ слабо впливає на оптимальну концентрацію носіїв заряду, і, отже, легуючих домішок, у матеріалах *n*-типу, і набагато сильніше – у матеріалах *p*-типу.

Результати оптимізації матеріалів для генераторів

Розрахунки залежностей добротності порошкових ТЕМ від концентрації носіїв заряду виконувалися для матеріалів *n*-типу провідності на основі $(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ і *p*-типу на основі $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, які використовуються для генераторних модулів. Застосовувалися наведені в [9] усереднені експериментальні залежності кінетичних коефіцієнтів $\alpha_{\text{моно}}$, $\sigma_{\text{моно}}$, $\kappa_{\text{моно}}$ цих матеріалів від температури й значень електропровідності за 300 К. При розрахунках використовувалися параметри фононних спектрів і ефективні маси густини станів електронів і дірок, наведені в [10, 13].

Отримані концентраційні залежності добротності ZT порошків цих матеріалів для різних радіусів часток і температур наведено на рис. 5 – 8.

Також, як і у випадку матеріалів для охолоджувачів, при кожному середньому радіусі часток порошку мається оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої досягається максимум термоелектричної добротності, причому у випадку матеріалів для генераторів він виражений сильніше, ніж у випадку матеріалів для охолоджувачів. Істотний вигравш у термоелектричній добротності, а саме в 1.30 – 1.78 раза в порівняно з монокристалом виходить із середнім радіусом часток, рівним 0.1 мкм. За середнього радіусу часток, рівного 50 мкм, вигравш зменшується й становить не більше 2 % порівняно з монокристалом. Більш докладні дані про вплив середнього радіуса часток SPS-TEM на термоелектричну добротність і ефективність матеріалів для охолоджувачів наведено в табл. 2.

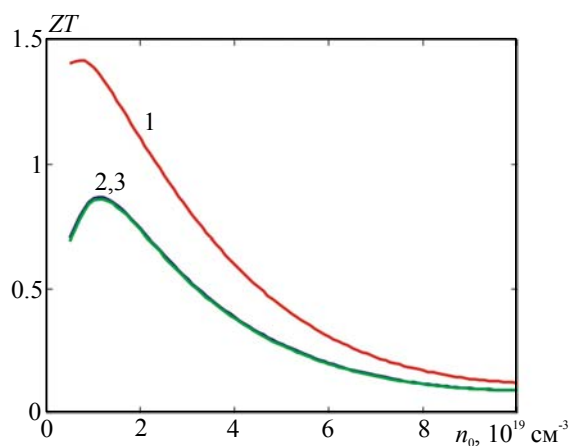


Рис. 5. Концентраційні залежності ZT порошку TEM n -типу провідності $(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ за температури 300 K й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

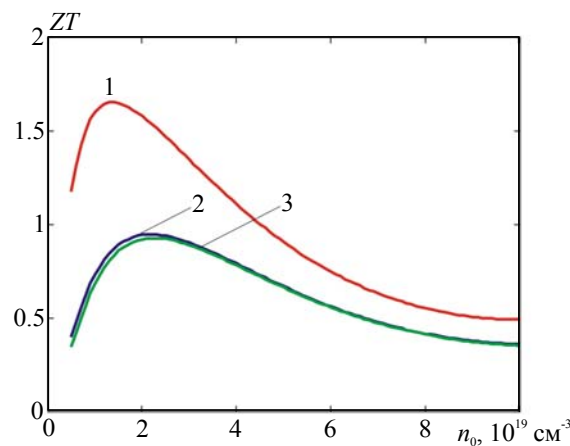


Рис. 6. Концентраційні залежності ZT порошку TEM n -типу провідності $(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ за температури 450 K й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

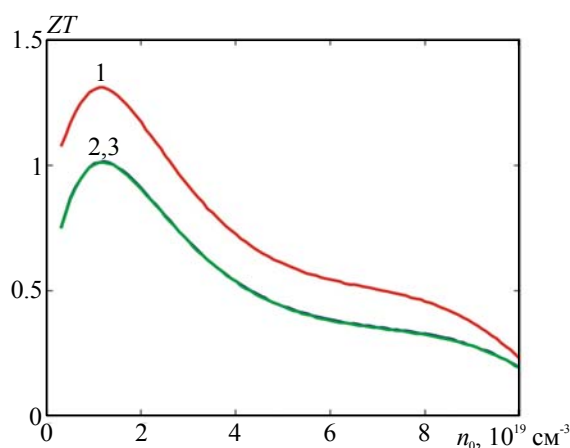


Рис. 7. Концентраційні залежності ZT порошку ТЕМ p -типу провідності на основі $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$ за температури 300 К й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

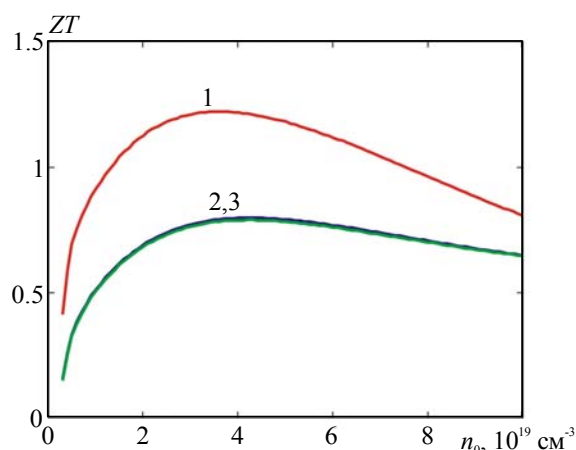


Рис. 8. Концентраційні залежності ZT порошку ТЕМ p -типу провідності на основі $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$ при температурі 450 К й середніх радіусах часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

Таблиця 2

Прогнозовані добротності порошкових матеріалів для генераторів

Середній радіус частки, мкм	Оптимальна концентрація за 300 К	Провідність за 300 К, См/см	Термоелектрична ефективність ZT за температури застосування	Виграш у порівнянні з монокристалом, %
Генераторний матеріал n -типу за 300 К				
0.1	$7.0 \cdot 10^{18}$	857	1.424	66
1	$1.0 \cdot 10^{19}$	1128	1.011	18

Продовження таблиці 2

5	$1.1 \cdot 10^{19}$	1203	0.909	5.8
10	$1.1 \cdot 10^{19}$	1203	0.887	3.3
50	$1.1 \cdot 10^{19}$	1203	0.865	0.7
Монокристал	$1.1 \cdot 10^{19}$	1203	0.859	0
Генераторний матеріал <i>n</i> -типу за 450 К				
0.1	$1.4 \cdot 10^{19}$	1402	1.653	78
1	$1.6 \cdot 10^{19}$	1517	1.243	34
5	$1.9 \cdot 10^{19}$	1674	1.051	13
10	$2.0 \cdot 10^{19}$	1723	1.003	8
50	$2.2 \cdot 10^{19}$	1817	0.948	2
Монокристал	$2.2 \cdot 10^{19}$	1817	0.928	0
Генераторний матеріал <i>p</i> -типу за 300 К				
0.1	$1.1 \cdot 10^{19}$	704	1.308	30
1	$1.2 \cdot 10^{19}$	743	1.083	7.2
5	$1.2 \cdot 10^{19}$	743	1.024	1.4
10	$1.2 \cdot 10^{19}$	743	1.019	0.9
50	$1.2 \cdot 10^{19}$	743	1.011	0.1
Монокристал	$1.2 \cdot 10^{19}$	743	1.010	0
Генераторний матеріал <i>p</i> -типу за 450 К				
0.1	$3.5 \cdot 10^{19}$	1593	1.220	55
1	$4.0 \cdot 10^{19}$	1758	0.956	21
5	$4.0 \cdot 10^{19}$	1758	0.847	7.5
10	$4.1 \cdot 10^{19}$	1790	0.824	4.6
50	$4.1 \cdot 10^{19}$	1790	0.797	1.1
Монокристал	$4.1 \cdot 10^{19}$	1790	0.788	0

З таблиці, крім іншого, видно, що зі зменшенням середнього радіуса часток порошка ТЕМ зменшується необхідна для досягнення максимуму термоелектричної ефективності оптимальна концентрація носіїв заряду. Наприклад, за середнього радіусу часток, рівного 0.1 мкм, вона зменшується в 1.09 – 1.57 раза в порівняно з монокристалом.

Зауваження з приводу ролі тунелювання фононів через вакуумні щілини в термоелектриці

Із приводу терміна, ужитого в назві даного розділу статті слід помітити, що ніякого тунелювання фононів у власному змісті, тобто квантів звукових коливань через вакуум бути не може, тому що класичний досвід із дзвінком, поміщеним під дзвін повітряного насоса, поки ще

ніким не спростовано ні з класичних, ні з квантових позицій. Як же тоді слід розуміти цей термін? У вільній Інтернет-Енциклопедії (Вікіпедії) можна натрапити на твердження, що це свого роду «сленг», що позначає насправді тунелювання вільних носіїв заряду під впливом їх взаємодії з поверхневими фононами у твердих тілах, які перебувають по обидва боки вакуумної щілини. Але таке тлумачення неспроможне тому, що корпускулярно-хвильова природа електронів (дірок) і, отже, принципова можливість їх проходження через вакуумну щілину ніяк не пов'язана з їхньою взаємодією з фононами, поверхневими або об'ємними. Доречно лише твердження про те, що ця взаємодія за певних умов здатна змінити в той або інший бік ймовірність проходження носіїв заряду через щілину. Проте термін «тунелювання фононів» має право «на існування», якщо його розглядати у світлі фізичного механізму передачі тепла через вакуумну щілину між двома п'єзоелектричними й при цьому не обов'язково провідними електрики тілами. Цей механізм теоретично проаналізували автори роботи [14], які, до речі, й узвичаїли цей термін. Суть механізму полягає ось у чому. Нехай є два п'єзоелектричні тіла 1 і 2, розділені вакуумною щілиною. Теплові коливання ґратки в тілі 1 внаслідок прямого п'єзоелектричного ефекту породжують хвилі зарядової густини змінного знаку. Мінливий у часі й просторі заряд, наведений на пов'язаній з вакуумною щілиною поверхні тіла 1, породжує в цій щілині згасаюче з відстанню змінне електричне поле, яке, у свою чергу, наводить також змінний у часі й просторі заряд на поверхні, а, через, що індукції і в об'ємі тіла 2. Цей заряд у силу зворотного п'єзоелектричного ефекту породжує змінні в часі й просторі деформації, тобто коливання, в об'ємі тіла 2. Таким чином, виходить, що фонони як би «перетікають» або «тунелюють» через вакуумну щілину від тіла 1 до тіла 2. Якщо ці тіла перебувають при різних температурах, то таке «перетікання» супроводжується передачею тепла через вакуумну щілину, яке приводить до відхилень від закону Стефана-Больцмана. Вважається, що якщо п'єзоелектричні модулі тіл досить великі, різниця температур також велика, а вакуумна щілина мала у порівнянні з довжиною хвилі теплового фонона у твердому тілі, то й теплопередача через таку щілину може бути великою. При цьому даний механізм може діяти й тоді, коли одне з тіл – п'єзоелектрик (обов'язково!), а друге – провідник, у тому числі навіть метал. Тоді поле, створене у вакуумній щілині наведеним зарядом, породжує в приповерхневому шарі провідника змінний струм, а цей останній у силу взаємодії вільних носіїв заряду з фононами приводить до деформації, тобто порушення коливань у приповерхневому шарі провідника, тобто знову ми маємо справу зі своєрідним «тунелюванням фононів». Очевидно, саме цей варіант дії розглянутого механізму й породив своєрідне його тлумачення, наведене у Вікіпедії. Але авторів даної статті невідомі (у всякому разі, серед широко застосовуваних!) такі напівпровідникові термоелектричні матеріали, які були б одночасно і яскраво вираженими п'єзоелектриками. Тому немає підстав побоюватися різкого росту теплопровідності, а, отже, і падіння термоелектричної добротності й ефективності ТЕМ на основі порошків внаслідок аномально великої теплопередачі через пори. Немає також необхідності й у якій-небудь радикальній ревізії усталених теоретичних представлень, викладених, наприклад, у роботі [15] про узагальнені провідності і термоЕРС наноструктурних, у тому числі SPS-ТЕМ.

Висновки

1. Вплив розсіювання фононів і носіїв заряду на границях часток, що складають SPS-ТЕМ, на електропровідність і ґраткову теплопровідність є найбільш істотним фактором, що забезпечує збереження термоелектричної добротності з переходом від монокристала до SPS-ТЕМ із середнім радіусом часток від 50 мкм. Збільшення добротності можна чекати за менших середніх радіусів часток.
2. Використання ТЕМ на основі порошків замість монокристалів дає можливість добитися спрощення й здешевлення технологічного процесу виготовлення термоелектричних модулів без зниження їх вихідних параметрів і характеристик.
3. Більш сильне зниження ґраткової теплопровідності порівняно з електропровідністю створює передумови для підвищення добротності ТЕМ за переходом від масивних монокристалів до SPS-ТЕМ.
4. Найбільший вигравш у термоелектричній добротності, а саме в 2.15 раза у випадку матеріалів для охолоджувачів і в 1.78 раза для генераторних матеріалів досягається з радіусом частки 0.1 мкм.
5. З радіусом часток, що перевищують 50 мкм, і за температур 150–450 К очікуване збільшення добротності розглянутих матеріалів щодо відповідних монокристалів не перевищує 11 % у випадку матеріалів для охолоджувачів і 1.1 % у випадку генераторних матеріалів.
6. Немає необхідності побоюватися різкого падіння термоелектричної добротності й ефективності SPS-ТЕМ внаслідок аномально великої теплопередачі через пори.

Література

1. Лидоренко Н.С., Андрияко В.А., Дудкин Л.Д., Нагаев Э.Л. О влиянии туннелирования на эффективность термоэлектрических устройств. // ДАН СССР. – 1969. – С.1295.
2. Терехов А.Д. Структура дисперсной среды и эффективные значения коэффициентов тепло- и электропроводности. В кн.: «Термоэлектрические материалы и пленки. 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 – С.211.
3. Булат Л.П., Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Сорокин А.И. – Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ //ФТТ. – 2010. –Т.52. – С.1712-1716.
4. Fan S., Zhao J., Guo J., Yan Q., Ma J., Hang H.H. Influence of Nanoinclusions on Thermoelectric Properties of n -type Bi_2Te_3 Nanocomposites. // Journal of Electronic Materials. – 2011. – 40, No.5. – P.1018-1023.
5. Анатычук Л.И., Горский П.В., Михальченко В.П. Влияние размерных эффектов на свойства термоэлектрических материалов. //Термоэлектричество. – 2014, №1. – С.5-13.

6. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. – К.: Наукова думка. – 1976. -726 с.
7. Горский П.В., Михальченко В.П. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента. // Термоэлектричество. – 2013, №1. – С.19 – 27.
8. Горский П.В., Михальченко В.П. Электропроводность контактирующих частиц термоэлектрического материала. // Термоэлектричество. – 2013, №2. – С.12 – 18.
9. Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. – Институт термоэлектричества: Киев-Черновцы – 2012. – 180 с.
10. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . – М: Наука, 1972. – 320с.
11. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1-98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
12. Da Silva L.W., Kaviani M. Micro-thermoelectric cooler: interfacial effect on thermal and electrical transport. // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2004. –Vol.478. – P.2417-2435.
13. CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M.Rowe, CRC Press, London, New York, 1995.
14. Prunilla M., Meltaus J. Acoustic phonon tunneling and heat transport due to evanescent electric fields. // Phys. Rev. Let. – 2010. – PRL 105, 125501. – P.1-4.
15. Снарский А.А., Сарычев А.К., Безсуднов И.В., Лагарьков А.Н. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами // ФТП. – 2012. –Т.46. – С. 677-683.

Надійшла до редакції 03.09.2015