

УДК 538.9

Горский П.В., **Михальченко В.П.**



Горский П.В.

Институт термоэлектричества НАН
и МОНмолодежиспорта Украины, ул. Науки, 1,
Черновцы, 58029, Украина



Михальченко В.П.

**СНИЖЕНИЕ РЕШЕТОЧНОЙ
ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ
ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
МАТЕРИАЛА ПУТЕМ ОПТИМИЗАЦИИ
ФОРМООБРАЗУЮЩЕГО ЭЛЕМЕНТА**

В рамках четырех различных модельных подходов выполнен расчет решеточной теплопроводности Bi_2Te_3 для физической модели формообразующего элемента структуры термоэлектрического материала – двух соприкасающихся по круговому контакту полусфер с учетом рассеяния фононов на границе контакта применительно к Bi_2Te_3 . Результаты расчета кратко обсуждены с общезначимой и прикладной точек зрения термоэлектрического материаловедения.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, экструзия, добротность, решеточная теплопроводность, формообразующий элемент, контакт, границы, фононы, рассеяние, нормальные процессы, процессы переброса.

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.

Введение

В настоящее время наиболее широко используемыми термоэлектрическими материалами (ТЭМ) являются сплавы на основе $Bi-Te$ (соединения Bi_2Te_3). Они изготавливаются различными технологическими методами: зонной перекристаллизацией, методом Чохральского, методом направленной кристаллизации. Эти три метода позволяют получить значения термоэлектрической добротности Z в интервале $(2.8 \div 3.1) \cdot 10^{-3} K^{-1}$. Такие величины Z достигаются практически при ориентациях теплового потока и электрического тока в направлениях, перпендикулярных к тригональной оси Bi_2Te_3 . В направлении же параллельном тригональной оси значения Z существенно меньше. Эта ситуация обусловлена тем, что Bi_2Te_3 является одноосным анизотропным кристаллом, у которого значения проводимости σ_{11} в направлении, перпендикулярном тригональной оси составляют $\sigma_{11} = (800 \div 1000) Om^{-1}cm^{-1}$ и существенно выше чем σ_{33} – проводимость вдоль тригональной оси. Значения теплопроводности χ_l также анизотропны и составляют $\chi_{11} = 1.45$ Вт/м·К и $\chi_{33} = 0.58$ Вт/м·К.

Вместе с тем коэффициенты термоЭДС α_{11} и α_{33} различаются незначительно и составляют $210 \div 220$ мкВ/К. Таким образом, $Z_{11} = (2.4 \div 2.5) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. По этой причине практически используются материалы, ориентированные перпендикулярно к тригональной оси.

Для изготовления термоэлектрических приборов и устройств используются также материалы на основе Bi_2Te_3 , получаемые методом экструзии, для которых термоэлектрическая добротность составляет около $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, т.е. достаточно близка к добротности монокристаллических материалов.

Следует отметить, что макроскопическая структура экструдированных материалов представляет собой совокупность произвольно ориентированных частиц порошка, размеры которых составляют $40 \div 80$ мкм, со свойствами, близкими к таковым ориентированных кристаллических термоэлектрических материалов. Для экструдированных термоэлектрических материалов $\sigma_{ef} = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{33}}$ и $\chi_{ef} = \sqrt{\chi_{11}\chi_{33}}$. Поэтому термоэлектрическая добротность экструдированного материала должна быть меньше, чем у монокристалла. Принимая во внимание, что анизотропия электропроводности Bi_2Te_3 в зависимости от типа проводимости составляет 2.7 для p -типа и $4 \div 6$ для n -типа, а анизотропия теплопроводности составляет $2 \div 3$, добротность может уменьшиться в $\sqrt{2} - \sqrt{3}$ раз, т.е. на 30 – 40 %. Однако в наилучшем случае для материала p -типа она может даже возрасти приблизительно на 5 %. На практике уменьшение добротности не наблюдается. Следовательно, должен существовать механизм, приводящий к увеличению термоэлектрической добротности при переходе от структуры монокристалла к структуре экструдированного материала за счет изменения характера рассеяния фононов и носителей тока. Изучение этого механизма дало бы полезную информацию о путях радикального увеличения термоэлектрической добротности упомянутых материалов.

Физический принцип повышения термоэлектрической добротности экструдированного материала может состоять в том, что теплопроводность при переходе от монолита к пористой или мелкодисперсной структуре уменьшается сильно, а электропроводность – существенно слабее.

Авторы работы [1], одними из первых обратившие внимание на это обстоятельство, произвели оценочный расчет электропроводности и теплопроводности модельной структуры из брусков термоэлектрического материала, разделенных вакуумными щелями. Из оценочных формул следует, что если характерные размеры брусков малы, то электропроводность и теплопроводность структуры пропорциональны этим размерам. При больших же размерах брусков указанные характеристики стремятся к характеристикам массивного материала. Кроме того, при оценке термоэлектрической добротности в этой работе считалось, что решеточная теплопроводность такой структуры равна нулю. Электропроводность и теплопроводность структуры, обусловленные свободными носителями заряда, существенно зависят от коэффициента прохождения электронов через вакуумную щель, не влияющего, однако, на термоэлектрическую добротность. Упомянутый подход не позволил получить количественных оценок для оптимальных с точки зрения термоэлектрической добротности размеров брусков и щелей между ними. В работе [2] показано, что при переходе от монокристаллического германия к мелкодисперсному со средним радиусом зерен $2.0 \div 2.5$ мкм (из которого изготавливались образцы с пористостью 70 %) отношение электропроводности к теплопроводности увеличилось в 100 раз в сравнении с монокристаллом, а термоэлектрическая добротность – только в 4 – 6 раз, что, по мнению авторов, объясняется неполным восстановлением отрицательной термоЭДС после отжига. В работе [3] были получены формулы для определения электропроводности и теплопроводности дисперсной среды,

содержащей сферические частицы термоэлектрического материала, но при этом рассеяние электронов и фононов на границах сфер и контактов между ними не рассматривалось.

В работе [4] теоретически исследована теплопроводность объемных наноструктурированных образцов теллурида висмута, но при этом не учитывалось, что рассеяние фононов на границах отдельных наночастиц происходит при всех частотах фононов, а не при «избранных».

В патенте [5] предложено использовать для эффективного торможения фононов контакты малой площади между сравнительно крупными частями термоэлектрического материала. При этом упомянутые контакты должны иметь размеры порядка нескольких нанометров.

Рассматривались также возможности создания таких термоэлектрических материалов, которые были бы «фононными стеклами», оставаясь при этом «электронными кристаллами», за счет того, что решеточная теплопроводность при большой концентрации структурных дефектов уменьшается сильнее, чем электропроводность из-за особенностей электронной плотности состояний [6]. Привлекают внимание исследователей также нитевидные кристаллы органических проводников типа TTF-TCNQ и им подобных [7, 8]. Считается, что в этих кристаллах достижима высокая степень вырождения газа свободных носителей заряда, в силу чего решеточная теплопроводность не может оказать сколько-нибудь заметного влияния на термоэлектрическую добротность материала, и последнюю можно рассматривать как интегральную характеристику подсистемы свободных носителей заряда в материале [9], т.е. нижний предел теплопроводности в этих кристаллах уже достигнут, и единственной возможностью повышения термоэлектрической добротности является снижение числа Лоренца.

При изготовлении термоэлектрических модулей из порошков традиционных материалов методом горячего прессования или экструзии возникает вопрос об оптимальных, с точки зрения термоэлектрической добротности, размерах зерен порошка и контактов между ними. Согласно [10] частицы исходного порошка можно с достаточной точностью считать сферическими. В процессе прессования они могут приобретать форму полусфер, между которыми возникает круговой контакт. Формообразующий элемент такой структуры можно аппроксимировать двумя полусферами равных радиусов, контактирующими по кругу. Исследование обобщенных проводимостей такого формообразующего элемента должно предшествовать исследованию упомянутых характеристик структуры в целом. Это и определяет актуальность задачи, решаемой в данной работе.

Целью настоящей работы является расчет изменения решеточной теплопроводности формообразующего элемента структуры экструдированного термоэлектрического материала за счет рассеяния фононов на границах контакта между двумя соприкасающимися полусферами и оценка радиуса контакта, необходимого для снижения решеточной теплопроводности формообразующего элемента на 30 – 40 %.

Рассмотрение задачи рассеяния фононов на границах формообразующего элемента в приближении постоянного времени релаксации

Как будет показано ниже, к рассмотрению данной задачи целесообразно привлечь модель единичной сферы, помещенной в тепловой поток. Это позволит сделать более прозрачной физическую интерпретацию количественных оценок. При постоянном времени релаксации фононов справедливо такое выражение для результирующей длины свободного пробега фонона в ограниченном образце [11]:

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

В этой формуле l_p – длина свободного пробега фонона в материале, обусловленная всеми механизмами рассеяния, кроме границ контактного пятна, или образца в целом; L – эффективная длина свободного пробега фонона, обусловленная границами образца. Поскольку не для всех фононов обусловленные границами эффективные длины свободного пробега в образце одинаковы, то теплопроводность материала при рассеянии на границах равна:

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

В этой формуле ρ – плотность материала, v – скорость звука в нем, c_V – удельная теплоемкость материала при постоянном объеме. Угловые скобки обозначают усреднение соответствующего выражения по возможным эффективным длинам L свободного пробега фонона в образце, включая кратчайшие, ибо именно они вносят основной вклад в общую вероятность рассеяния фононов [11]. В случае кругового контакта радиуса r , который мал в сравнении с диаметрами полусфер, можно считать, что торможение фононов происходит только в его окрестности. Кроме того, все точки границы контакта в силу его симметрии равноправны. Поэтому из формулы (2) следует такое отношение теплопроводности формообразующего элемента к теплопроводности массивного образца:

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

где $k = r/l_p$. Как и должно быть, при $k = 0$ формула (3) дает нуль, а при $k \rightarrow \infty$ – теплопроводность массивного образца. Результаты соответствующего расчета представлены на рис. 1.

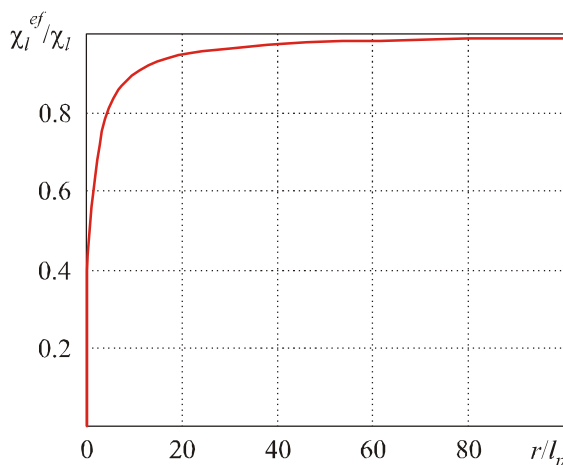


Рис. 1. Зависимость теплопроводности системы двух полусфер, контактирующих по круглой площадке, от ее радиуса.

Из результатов расчета следует, что для снижения теплопроводности, например, на 30 – 40 % радиус контакта должен составлять не более $(1.3 \div 2.5) l_p$. Учитывая, что согласно [12] длина свободного пробега фонона, соответствующая большему значению теплопроводности, равна

4.16 нм, получим, что радиус контакта должен составлять не более (5 ÷ 10) нм. Длина же свободного пробега, соответствующая меньшему значению теплопроводности, составляет 1.4 нм. Поэтому для такого же снижения меньшего значения теплопроводности радиус контакта должен составлять не более (1.8 ÷ 3.3) нм. Аналогично эта задача может быть решена для единичной сферы. Соответствующая формула имеет вид:

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

Двойной интеграл в этой формуле возникает вследствие усреднения выражения для теплопроводности по эффективным длинам свободного пробега фонона внутри сферы. В этой формуле $k = R/l_p$, где R – радиус сферы. Соответствующий график изображен на рис. 2.

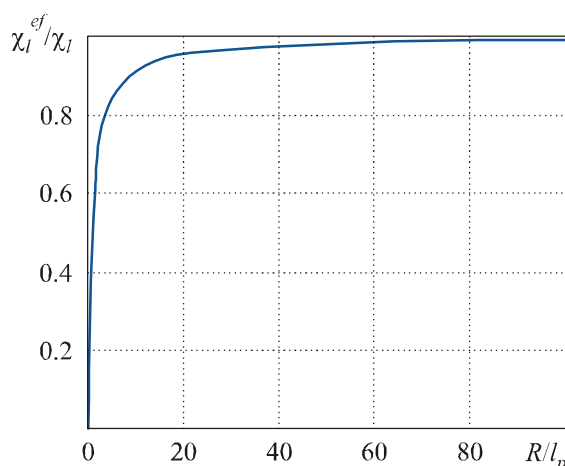


Рис. 2. Зависимость относительного снижения решеточной теплопроводности вследствие размерного эффекта торможения фононов от радиуса сферы.

Видно, что для оговоренного выше снижения теплопроводности радиус сферы должен составлять не более (1.2 ÷ 2.2) l_p . Для большего значения теплопроводности это составляет (5.1 ÷ 9.3) нм, а для меньшего – (1.6 ÷ 2.9) нм.

Рассмотрение задачи с учетом зависимости времени релаксации фононов от частоты

Все предыдущие расчеты верны в приближении постоянного времени релаксации фононов. Далее мы рассмотрим задачу с учетом зависимости времени релаксации фононов от частоты.

Если нормировать время релаксации фононов на время нормальных процессов, то, следуя [11], компоненты тензора теплопроводности массивного образца слоистого материала, каковым является теллурид висмута, можно записать в виде:

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

В этих формулах χ_l – решеточная теплопроводность; M – средняя масса атома в теллуриде висмута; v – скорость звука в нем; k_B – постоянная Больцмана; γ – параметр Грюнайзена; a – постоянная решетки гексагональной ячейки; T_D – температура Дебая материала; $\theta = T/T_D$, $Q_{\perp}(x)$ и $Q_{\parallel}(x)$ – введенные одним из авторов (Г.П.В.) частотные полиномы, имеющие степень не выше четвертой и определяемые механизмами рассеяния для продольных и поперечных фононов индексы \perp и \parallel относятся к теплопроводности, скорости звука и постоянной решетки перпендикулярно и параллельно слоям.

При комнатных температурах и выше теплопроводность термоэлектрического материала определяется в основном процессами переброса (U -процессами). Поэтому полиномы $Q_{\perp}(x)$ и $Q_{\parallel}(x)$ определяются как:

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

Коэффициент μ в аналитическом виде вычислен Лейбфридом и Шлеманом [11] для кубической решетки, однако, как показывают экспериментальные данные [11], величина μ не универсальна. Поэтому мы «извлечем» коэффициенты μ_{\parallel} и μ_{\perp} из реальных значений компонент тензора теплопроводности теллурида висмута [12], выдвинув условие совпадения их с теоретическими значениями (5). При $\chi_{l,\perp} = 0.58$ Вт/м·К, $\chi_{l,\parallel} = 1.45$ Вт/м·К, $M = 158.8$ а.е.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 и $T = 300$ К получим $\mu_{\parallel} = 0.131$, $\mu_{\perp} = 6.657 \cdot 10^{-4}$.

Исходя из этих коэффициентов, легко вычислить относительное снижение теплопроводности за счет рассеяния на границах кругового контакта и сферы. По аналогии с формулой (3) в случае кругового контакта:

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

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

Указанные выше показатели снижения теплопроводности для ее большего значения получаются при $k_{\parallel}^* = 17.37 \div 33.02$. При ранее оговоренных параметрах задачи получаем $r_{\parallel} = (3.5 \div 6.7) \cdot 10^{-9}$ м. Такие же показатели снижения теплопроводности для ее меньшего значения получаются при $k_{\perp} = 3419 \div 6498$. Поэтому $r_{\perp} = (0.6 \div 1.2) \cdot 10^{-9}$ м. Такие радиусы контактов между частицами диаметром $60 \div 80$ мкм вряд ли осуществимы.

В случае же сферы по аналогии с формулой (4) имеем:

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

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

Следовательно, в случае сферы для получения указанного снижения большего значения теплопроводности должно быть $k_{\parallel}^* = 15.57 \div 29.07$, откуда $R_{\parallel} = (3.2 \div 5.9) \cdot 10^{-9}$ м. Для получения такого же снижения меньшего значения теплопроводности должно быть $k_{\perp}^* = 3420 \div 6500$, откуда $R_{\perp} = (0.6 \div 1.2) \cdot 10^{-9}$ м. Такие размеры частиц реализуемы только в наноструктурированных термоэлектрических материалах. Таким образом, подход, связанный с учетом только процессов переброса, еще не может объяснить малого изменения термоэлектрической добротности при переходе от монокристалла к экструдированному термоэлектрическому материалу.

В силу всего сказанного имеет смысл рассмотреть рассеяние фононов на границах кругового контакта и сферы с учетом не только процессов переброса, но и нормальных процессов. Для этого запишем частотные полиномы $Q_{\parallel}(x)$ и $Q_{\perp}(x)$ в следующем виде:

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

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

Отсюда получаем $\mu_{\parallel} = 4.142 \cdot 10^{-5}$, $\mu_{\perp} = 5.917 \cdot 10^{-12}$. В этом случае для получения указанного снижения большего значения теплопроводности при рассеянии фононов на границах кругового контакта должно быть $k_{\parallel}^* = (1.52 \div 4.37) \cdot 10^5$. Следовательно, радиус контакта $r_{\parallel} = 31 \div 89$ мкм. Для получения такого же снижения меньшего значения теплопроводности должно быть $k_{\perp}^* = (1.839 \div 5.454) \cdot 10^{14}$, откуда $r_{\perp} = 32 \div 97$ м. Полностью аналогично, в случае рассеяния фононов на границах сферы для получения указанного снижения большего значения теплопроводности должно быть $k_{\parallel}^* = (1.37 \div 3.90) \cdot 10^5$, откуда $R_{\parallel} = 28 \div 80$ мкм. Для такого же снижения меньшего значения теплопроводности должно быть $k_{\perp}^* = (1.66 \div 4.88) \cdot 10^{14}$, откуда $R_{\perp} = 29 \div 87$ м.

Из кажущихся на первый взгляд абсурдными результатов для параметров r_{\perp} и R_{\perp} следует, что анизотропия теплопроводности макроскопических (например, метровых) образцов, вырезанных из монокристалла Bi_2Te_3 , должна существенно зависеть от их размеров, чего на самом деле нет. Поэтому и такой подход нуждается в модификации. Основной его недостаток, вносящий чересчур большую погрешность, заключается в вынужденной замене реальной кристаллической решетки материала простой кубической решеткой с одним атомом в элементарной ячейке. Но в этом случае ясно, что ни a_{\parallel} ни a_{\perp} не могут служить ребрами куба, поскольку величины M/a_{\parallel}^3 и M/a_{\perp}^3 дают явно заниженные значения для плотности материала.

В заключение рассмотрим подход, основанный на замене реальной кристаллической решетки Bi_2Te_3 модельной простой кубической решеткой с той же плотностью. При таком подходе значения безразмерного параметра $k_{\parallel,\perp}^*$ для случая кругового контакта следует переопределить как:

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

а для случая сферы как:

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

Формулу же (5) следует переписать в виде:

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

Так же как и ранее, при учете формул (9) и (10) получаем $\mu_{\parallel} = 0.022$, $\mu_{\perp} = 2.177 \cdot 10^{-3}$. При таком подходе получается, что для снижения обоих значений теплопроводности на 30 – 40 % в случае рассеяния фононов на границах кругового контакта k_{\parallel}^* должно составлять $69.6 \div 167.7$, а $k_{\perp} - 1008 \div 2691$. Поэтому радиус контакта должен составлять $0.4 \div 1.1$ мкм. В случае же рассеяния фононов на границах сферы k_{\parallel}^* должно составлять $62.5 \div 149.1$, а $k_{\perp} - 908 \div 2400$. Поэтому радиус сферы – $0.35 \div 1$ мкм.

Контакты указанных размеров могут возникать между частицами диаметром $40 \div 80$ мкм при экструзии, что и может объяснить отсутствие значительного уменьшения термоэлектрической добротности при переходе от монокристалла к экструдированному материалу.

Выводы и рекомендации

1. На модели формообразующего элемента структуры термоэлектрического материала в виде двух полусфер, контактирующих по кругу, показано, что один из возможных механизмов снижения решеточной теплопроводности термоэлектрического материала при переходе от монокристалла к экструдированному материалу может состоять в дополнительном рассеянии фононов на границах контактов либо самих сферических частиц.
2. В приближении постоянного времени релаксации фононов показано, что для снижения решеточной теплопроводности формообразующего элемента на 30 – 40 % в сравнении с таковой массивного материала необходимо, чтобы радиус контакта между частицами составлял не более $1.3 \div 2.5$ длины свободного пробега фонона в материале. При использовании торможения на границах самих сферических частиц радиус их должен составлять не более $1.2 \div 2.2$ длины свободного пробега фонона в материале.
3. При замене реальной кристаллической решетки теллурида висмута модельной простой кубической решеткой при неизменной плотности материала и учете как процессов переброса, так и нормальных процессов, оговоренное выше снижение обеих компонент тензора теплопроводности получается при радиусах контактов или частиц в пределах $0.3 \div 1$ мкм. Поскольку такие контакты могут возникать между частицами в процессе экструзии, именно рассеянием фононов на их границах можно объяснить малое изменение термоэлектрической добротности при переходе от монокристалла к экструдированному материалу.

Авторы работы признательны академику НАН Украины Л.И. Анатычуку за постановку задачи и весомые критические замечания.

Литература

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. Дробикин, 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.

Поступила в редакцию 23.01.2013.