

Горский П.В.

Горский П.В.

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины,
ул. Науки, 1, Черновцы, 58029, Украина**ОПТИМИЗАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ПОРОШКОВ $Bi-Te$ ДЛЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ**

Исходя из температурных и концентрационных зависимостей кинетических коэффициентов термоэлектрического материала (ТЭМ), определены концентрационные зависимости термоэлектрической добротности ТЭМ на основе порошков в условиях миниатюризации для режимов термоэлектрического охлаждения и генерирования при различных средних радиусах частиц порошка. При этом необходимые для учета влияния размерных эффектов микроскопические параметры ТЭМ определялись непосредственно на основании аппроксимационных моделей их кинетических коэффициентов. Влияние размерных эффектов на электропроводность ТЭМ учитывалось в приближении постоянной относительно энергии длины свободного пробега носителей заряда, а на решеточную теплопроводность – с учетом частотной зависимости времени релаксации фононов при их рассеянии друг на друге за счет ангармонизма тепловых колебаний решетки. В последнем случае рассматривались как процессы переброса, так и нормальные процессы, способные модифицировать рассеяние электронов на границах слоя. Показано, что при использовании порошка ТЭМ со средним радиусом частиц 50 мкм выигрыш в добротности по сравнению с монокристаллом не превышает 2–11 %. Для меньших радиусов частиц можно получить более существенный выигрыш. В частности, при применении субмикронных порошков ТЭМ со средним радиусом частиц 0.1 мкм максимум термоэлектрической добротности увеличивается в 1.18–2.15 раза по сравнению с монокристаллом. При этом применение порошков ТЭМ со средним радиусом частиц 50 мкм и более практически не влияет на оптимальную концентрацию легирующих однозарядных примесей, в то время как переход к меньшим средним радиусам частиц порошка снижает ее. Например, при среднем радиусе частиц 0.1 мкм она уменьшается в 1.04–1.57 раза по сравнению с монокристаллом.

Ключевые слова: электропроводность, термоЭДС, теплопроводность, фононы, носители заряда, время релаксации, нормальные процессы, процессы переброса, длина свободного пробега, термоэлектрическая добротность.

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.

Введение

Повышение добротности термоэлектрических материалов, и, следовательно, улучшение выходных параметров и характеристик термоэлектрических преобразователей энергии при одновременном упрощении и удешевлении процесса их изготовления является одной из актуальных задач современной функциональной электроники.

Теоретические и экспериментальные исследования термоэлектрических материалов на основе порошков, проведенные различными авторами [1 – 5], дают определенные основания полагать, что использование порошков при надлежащем выборе среднего радиуса составляющих их частиц даст не только чисто технологические преимущества при изготовлении термоэлектрических модулей, но и улучшит их качественные показатели по сравнению с показателями модулей на основе массивных монокристаллов.

Также общеизвестно, что добротность ТЭМ зависит от концентрации носителей заряда, а, следовательно, и легирующих примесей [6]. Более того, для каждой температуры существует такая оптимальная концентрация носителей заряда, при которой добротность максимальна.

Но при переходе от монокристаллов к материалам на основе порошков становятся существенными эффекты, связанные с рассеянием носителей заряда и фононов на границах

частиц порошка. При этом изменяются кинетические коэффициенты ТЭМ, и, следовательно, могут меняться как величина максимума добротности, так и соответствующая ему оптимальная концентрация носителей заряда.

Поэтому *целью настоящей работы* является оптимизация ТЭМ на основе порошка по концентрации носителей заряда в условиях влияния среднего радиуса частиц, составляющих этот материал, на его кинетические коэффициенты.

Способ оценки зависимости добротности порошковых ТЭМ от среднего радиуса частиц и концентрации носителей заряда

Учитывая, что рассеяние на границах частиц порошка не влияет на термоЭДС, а электронная теплопроводность и электропроводность в случае независимости длины свободного пробега электрона от энергии зависят от среднего радиуса частиц порошка через один и тот же множитель [7, 8], нетрудно получить следующее выражение для термоэлектрической добротности Z тонкого слоя относительно монокристалла Z_{mono} :

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

В этой формуле

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

В формулах (1–2) введены следующие обозначения: $\kappa_{n,p(mono)}$ – электронная либо дырочная составляющие полной теплопроводности монокристалла, $\kappa_{l(mono)}$ – его решеточная составляющая, $k_{n,p} = r_0/l_{n,p}$ r_0 – средний радиус частиц порошка, $l_{n,p}$ – длина свободного пробега электронов (дырок) в монокристалле, $k_{||}^* = (r_0 \gamma^2 \theta / \rho) (k_B T_D / \hbar v_{||})^4 (k_B T_D / \rho v_{||}^2)$, $\theta = T/T_D$, T – абсолютная температура, T_D – температура Дебая материала, γ , ρ и $v_{||}$ – соответственно параметр Грюнайзена, плотность и скорость звука в ТЭМ, k_B – постоянная Больцмана, прочие обозначения общеприняты. Индекс "||" означает, что соответствующий параметр берется в направлении, параллельном плоскости слоев ТЭМ. Частотные полиномы $Q_{||}(x)$ и $Q_{\perp}(x)$ соответственно имеют вид:

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

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

В формулах (3) и (4) учтены как нормальные процессы, так и процессы переброса для продольной (l), и поперечной (t) фононных мод. Слагаемое μx отвечает за процессы переброса. Также учтено, что рассеяние фононов за счет нормальных процессов происходит по-разному для продольных и поперечных мод, что описывается соответственно другими слагаемыми в (3) и (4).

Соотношение (2) при учете (3) и (4) выведено с использованием подходов, развитых в работах [7, 8] для случаев сферических частиц и контактов между ними.

Итак, из соотношений (1–4) мы видим, что для расчета термоэлектрической добротности и эффективности ТЭМ на основе порошков предварительно необходимо, используя экспериментальные данные, разбить полную теплопроводность монокристалла на составляющую, обусловленную электронами (дырками) и решеточную составляющую. Также, исходя из экспериментальных данных о зависимостях электропроводности, термоЭДС и теплопроводности монокристалла от температуры и концентрации носителей заряда, необходимо определить температурные и концентрационные зависимости длины свободного пробега электронов (дырок) $l_{n,p}$, и параметра μ , отвечающего за рассеяние фононов, и, следовательно, за величину решеточной теплопроводности ТЭМ.

Определение микроскопических параметров ТЭМ на основе аппроксимации их кинетических коэффициентов

Для определения указанных микроскопических параметров используются аппроксимационные модели экспериментальных зависимостей кинетических коэффициентов ТЭМ, построенные, например, методом наименьших квадратов [9]. Определение микроскопических параметров ТЭМ на основе этих моделей осуществляется следующим образом.

Вначале в предположении независимости длины свободного пробега носителей заряда от энергии по зависящей от концентрации и температуры термоЭДС из уравнения [10]

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

определяется приведенный химический потенциал $\eta = \zeta/k_B T$. После этого в предположении примесного характера проводимости из уравнения постоянства числа частиц [10]

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

по известной массе плотности состояний электронов (дырок) $m_{n,p}^*$, например, при температуре 300 К, определяется концентрация носителей заряда n_0 . Далее при каждой фиксированной концентрации n_0 определяется температурная зависимость эффективной массы плотности состояний $m_{n,p}^*$. Возможен также и другой способ, который реализуется при наличии данных по подвижности носителей заряда. Вначале по проводимости и подвижности определяется концентрация носителей заряда, а затем из уравнения (6) – эффективная масса плотности состояний.

После этого по экспериментальным температурной и концентрационной зависимостям электропроводности определяется зависимость длины свободного пробега электронов (дырок) $l_{n,p}$ от температуры и концентрации носителей заряда. Для этого используется соотношение для случая независимой от энергии длины свободного пробега электронов (дырок) [4]:

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

В формулах (5)–(7) $F_r(\eta)$ – интегралы Ферми соответствующих индексов, определяемые соотношением:

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

По поводу использования соотношения (6) для определения концентрации носителей необходимо отметить, что эффективная масса плотности состояний электронов (дырок) является функцией не только температуры, но и концентрации носителей заряда. Но в случае материалов для охладителей аргументом аппроксимационных моделей выступает не концентрация носителей заряда, а электропроводность при 300 К. Для этого случая сделано упрощающее предположение о том, что при 300 К эффективная масса не зависит от концентрации носителей заряда.

Зная η , можно, исходя из соотношения Видемана-Франца, определить составляющую теплопроводности кристалла, обусловленную свободными носителями заряда:

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

При этом число Лоренца равно:

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

Зная теплопроводность, обусловленную свободными носителями, а также экспериментальную теплопроводность ТЭМ, которая описывается соответствующей аппроксимационной моделью, нетрудно определить ее решеточную составляющую. Зная температурную и концентрационную зависимость решеточной составляющей теплопроводности ТЭМ, нетрудно по методике, развитой в [8] при учете соотношений, приведенных в [11], определить коэффициент μ полиномов (3), (4), характеризующих частотную зависимость вероятности рассеяния фононов друг на друге.

Результаты оптимизации материалов для охладителей

Расчет зависимостей добротности материалов на основе порошков от концентрации носителей заряда выполнялся для материалов n -типа проводимости $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3} + (0.09...0.03) \% CdCl_2$ и p -типа $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3 + 4 \% Te$, используемых для охлаждающих модулей.

Применялись приведенные в [6, 9] усредненные экспериментальные зависимости кинетических коэффициентов α_{mono} , σ_{mono} , κ_{mono} , этих материалов от температуры и значений электропроводности при 300 К, которая пропорциональна концентрации носителей заряда. При расчетах использовались параметры фоновых спектров и эффективные массы плотности состояний электронов и дырок, приведенные в [12].

Расчеты проводились на основании соотношений (1) – (4) компьютерными методами в среде Mathcad-14.

Полученные концентрационные зависимости добротности ZT материалов на основе порошков для различных температур и радиусов частиц приведены на рис. 1 – 4.

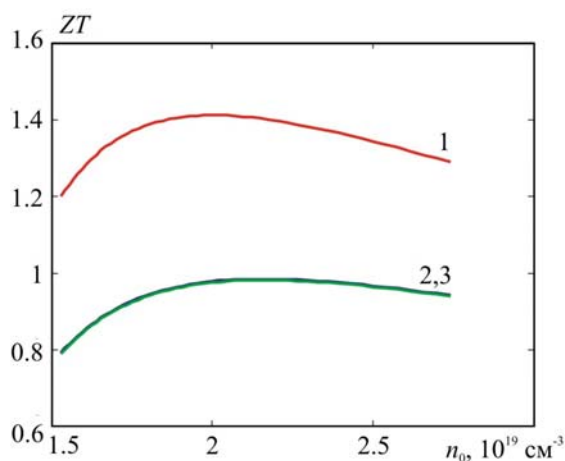


Рис. 1. Концентрационные зависимости добротности ZT порошков ТЭМ n -типа проводимости на основе $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ при температуре 300 К и средних радиусах частиц, $\mu\text{м}$: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – массивный кристалл.

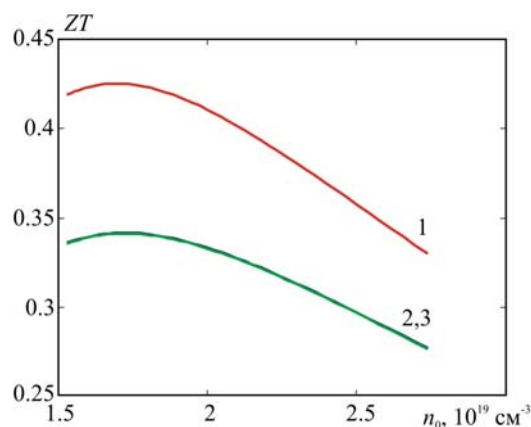


Рис. 2. Концентрационные зависимости ZT порошков ТЭМ n -типа проводимости на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ при температуре 150 К и средних радиусах частиц, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – массивный кристалл.

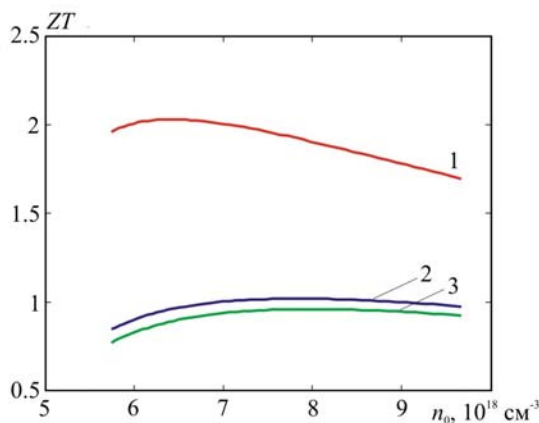


Рис. 3. Концентрационные зависимости ZT порошков ТЭМ p -типа проводимости на основе $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ при температуре 300 К и средних радиусах частиц, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – массивный кристалл.

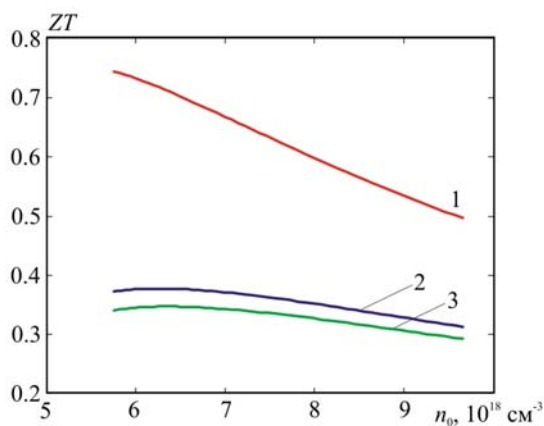


Рис. 4. Концентрационные зависимости ZT порошков ТЭМ p -типа проводимости на основе $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ при температуре 150 К и средних радиусах частиц, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – массивный кристалл.

Из рисунков видно, что для рассмотренных материалов при всех температурах при переходе от монокристалла к порошкам ТЭМ получается выигрыш в добротности. Увеличение добротности объясняется влиянием размерных эффектов, связанных с сопоставимостью длин свободного пробега носителей заряда и фононов с радиусом частиц. Во всех случаях существует зависящая от радиуса оптимальная концентрация носителей заряда, при которой достигается максимум термоэлектрической добротности.

Однако, поскольку длины свободного пробега носителей заряда и фононов измеряются нанометрами, существенного выигрыша в термоэлектрической добротности при переходе от монокристалла к порошкам ТЭМ со средним радиусом частиц 50 мкм и более не наблюдается.

Существенный выигрыш, а именно в 1.25 – 2.15 раза по сравнению с монокристаллом получается, например, при использовании порошков ТЭМ со средним радиусом частиц 0.1 мкм. Тем не менее, полученные результаты означают, что переход от монокристалла к порошкам ТЭМ может быть осуществлен без ухудшения выходных параметров холодильников, и, следовательно, можно добиться существенного упрощения и удешевления процесса изготовления термоэлектрических модулей, в том числе миниатюрных. Более подробные данные о влиянии среднего радиуса частиц порошка ТЭМ на термоэлектрическую добротность и эффективность материалов для охладителей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Прогнозируемые добротности порошковых материалов для охладителей

Средний радиус частицы, мкм	Оптимальная концентрация при 300 К	Проводимость при 300 К, См/см	Термоэлектрическая эффективность ZT при температуре применения	Выигрыш по сравнению с монокристаллом, %
Холодильный материал n -типа при 300 К				
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
10	$2.1 \cdot 10^{19}$	884	0.929	1.4
50	$2.1 \cdot 10^{19}$	884	0.919	0.3
Монокристалл		884	0.916	0
Холодильный материал n -типа при 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

Продолжение таблицы 1

10	$1.67 \cdot 10^{19}$	620	0.343	0.6
50	$1.67 \cdot 10^{19}$	620	0.341	0
Монокристалл	$1.67 \cdot 10^{19}$	620	0.341	0
Холодильный материал <i>p</i> -типа при 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
Монокристалл	$7.89 \cdot 10^{18}$	984	0.961	0
Холодильный материал <i>p</i> -типа при 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
Монокристалл	$6.14 \cdot 10^{18}$	696	0.346	0

Из таблицы, помимо прочего, видно, что в случае материалов для охладителей переход от монокристалла к порошкам ТЭМ слабо влияет на оптимальную концентрацию носителей заряда, и, следовательно, легирующих примесей, в материалах *n*-типа, и гораздо сильнее – в материалах *p*-типа.

Результаты оптимизации материалов для генераторов

Расчет зависимостей добротности порошковых ТЭМ от концентрации носителей заряда выполнялся для материалов *n*-типа проводимости на основе $(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ и *p*-типа на основе $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, которые используются для генераторных модулей.

Применялись приведенные в [9] усредненные экспериментальные зависимости кинетических коэффициентов α_{mono} , σ_{mono} , κ_{mono} , этих материалов от температуры и значений электропроводности при 300 К. При расчетах использовались параметры фононных спектров и эффективные массы плотности состояний электронов и дырок, приведенные в [10, 13].

Полученные концентрационные зависимости добротности *ZT* порошков этих материалов для различных радиусов частиц и температур приведены на рис. 5 – 8.

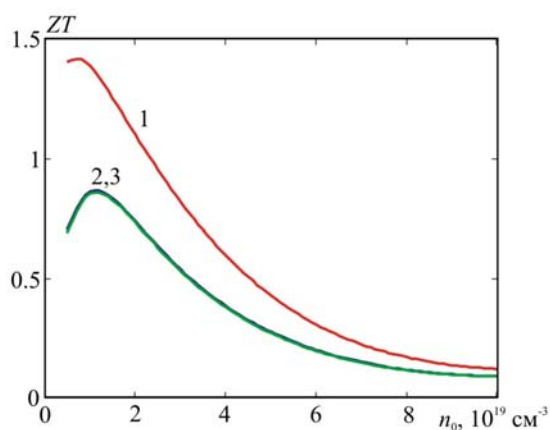


Рис. 5. Концентрационные зависимости ZT порошка ТЭМ n -типа проводимости $(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ при температуре 300K и средних радиусах частиц, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – массивный кристалл.

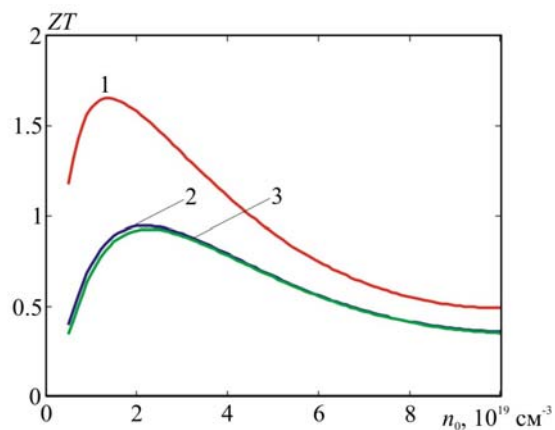


Рис. 6. Концентрационные зависимости ZT порошка ТЭМ n -типа проводимости $(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ при температуре 450K и средних радиусах частиц, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – массивный кристалл.

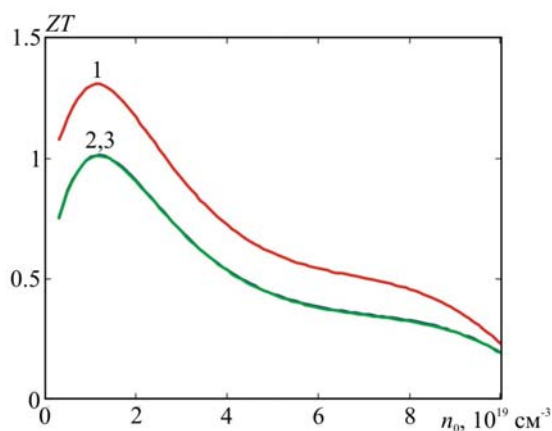


Рис. 7. Концентрационные зависимости ZT порошка ТЭМ p -типа проводимости на основе $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$ при температуре 300K и средних радиусах частиц, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – массивный кристалл.

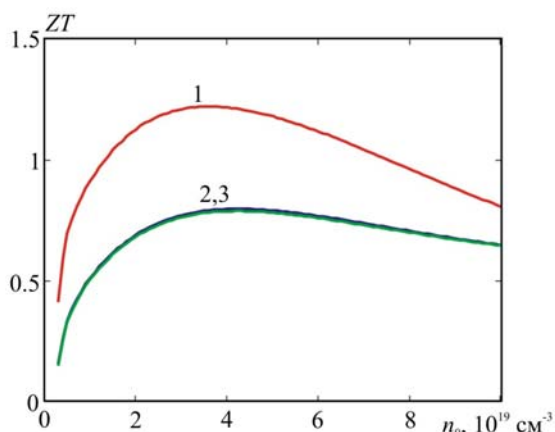


Рис. 8. Концентрационные зависимости ZT порошка ТЭМ р-типа проводимости на основе $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$ при температуре 450 К и средних радиусах частиц, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – массивный кристалл.

Также как и в случае материалов для охладителей, при каждом среднем радиусе частиц порошка существует оптимальная концентрация носителей заряда, при которой достигается максимум термоэлектрической добротности, причем в случае материалов для генераторов он выражен сильнее, чем в случае материалов для охладителей. Существенный выигрыш в термоэлектрической добротности, а именно в 1.30 – 1.78 раза по сравнению с монокристаллом получается при среднем радиусе частиц, равном 0.1 мкм. При среднем радиусе частиц, равном 50 мкм выигрыш уменьшается и составляет не более 2 % по сравнению с монокристаллом. Более подробные данные о влиянии среднего радиуса частиц SPS-ТЭМ на термоэлектрическую добротность и эффективность материалов для охладителей приведены в табл. 2.

Таблица 2

Прогнозируемые добротности порошковых материалов для генераторов

Средний радиус частицы, мкм	Оптимальная концентрация при 300 К	Проводимость при 300 К, См/см	Термоэлектрическая эффективность ZT при температуре применения	Выигрыш по сравнению с монокристаллом, %
Генераторный материал n-типа при 300 К				
0.1	$7.0 \cdot 10^{18}$	857	1.424	66
1	$1.0 \cdot 10^{19}$	1128	1.011	18
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

Продолжение таблицы 2

Монокристалл	$1.1 \cdot 10^{19}$	1203	0.859	0
Генераторный материал <i>n</i> -типа при 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
Монокристалл	$2.2 \cdot 10^{19}$	1817	0.928	0
Генераторный материал <i>p</i> -типа при 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
Монокристалл	$1.2 \cdot 10^{19}$	743	1.010	0
Генераторный материал <i>p</i> -типа при 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
Монокристалл	$4.1 \cdot 10^{19}$	1790	0.788	0

Из таблицы, помимо прочего, видно, что с уменьшением среднего радиуса частиц порошка ТЭМ уменьшается необходимая для достижения максимума термоэлектрической эффективности оптимальная концентрация носителей заряда. Например, при среднем радиусе частиц, равном 0.1 мкм она уменьшается в 1.09 – 1.57 раза по сравнению с монокристаллом.

Замечание по поводу роли туннелирования фононов через вакуумные щели в термоэлектричестве

По поводу термина, употребленного в названии данного раздела статьи, следует заметить, что никакого туннелирования фононов в собственном смысле, т.е. квантов звуковых колебаний через вакуум существовать не может, ибо классический опыт со звонком, помещенным под колокол воздушного насоса, пока еще никем не опровергнут ни с классических, ни с квантовых позиций. Как же тогда следует понимать этот термин? В

свободной Интернет-энциклопедии (Википедии) можно встретить утверждение, что это своего рода «сленг», обозначающий на самом деле туннелирование свободных носителей заряда под влиянием их взаимодействия с поверхностными фононами в твердых телах, находящихся по обе стороны вакуумной щели. Но такое толкование несостоятельно потому, что корпускулярно-волновая природа электронов (дырок) и, следовательно, принципиальная возможность их прохождения через вакуумную щель никак не связана с их взаимодействием с фононами, поверхностными или объемными. Уместно лишь утверждение о том, что это взаимодействие при определенных условиях способно изменить в ту или иную сторону вероятность прохождения носителей заряда через щель. Тем не менее, термин «туннелирование фононов» имеет право на существование, если его рассматривать в свете физического механизма передачи тепла через вакуумную щель между двумя пьезоэлектрическими и при этом не обязательно проводящими электричество телами. Этот механизм теоретически проанализировали авторы работы [14], которые, кстати, и ввели в обиход данный термин. Суть механизма состоит в следующем. Пусть имеются два пьезоэлектрических тела 1 и 2, разделенные вакуумной щелью. Тепловые колебания решетки в теле 1 вследствие прямого пьезоэлектрического эффекта порождают волны зарядовой плотности переменного знака. Изменяющийся во времени и пространстве заряд, наведенный на примыкающей к вакуумной щели поверхности тела 1, порождает в этой щели затухающее с расстоянием переменное электрическое поле, которое, в свою очередь, наводит также переменный во времени и пространстве заряд на поверхности, а, следовательно, по индукции, и в объеме тела 2. Этот заряд в силу обратного пьезоэлектрического эффекта порождает переменные во времени и пространстве деформации, т.е. колебания, в объеме тела 2. Таким образом, получается, что фононы как бы «перетекают» или «туннелируют» через вакуумную щель от тела 1 к телу 2. Если эти тела находятся при разных температурах, то такое «перетекание» сопровождается передачей тепла через вакуумный зазор, которая приводит к отклонениям от закона Стефана-Больцмана. Считается, что если пьезоэлектрические модули тел достаточно велики, разность температур также велика, а вакуумный зазор мал по сравнению с длиной волны теплового фонона в твердом теле, то и теплопередача через такую щель может быть большой. При этом данный механизм может действовать и тогда, когда одно из тел – пьезоэлектрик (обязательно!), а второе – проводник, в том числе даже металл. Тогда поле, созданное в вакуумной щели наведенным зарядом, порождает в приповерхностном слое проводника переменный ток, а этот последний в силу взаимодействия свободных носителей заряда с фононами приводит к деформации, т.е. возбуждению колебаний в приповерхностном слое проводника, т.е. опять мы имеем дело со своеобразным «туннелированием фононов». Видимо, именно этот вариант действия рассмотренного механизма и породил своеобразное его толкование, приведенное в Википедии. Но автору данной статьи неизвестны (во всяком случае, среди широко применяемых!) такие

полупроводниковые термоэлектрические материалы, которые были бы одновременно и ярко выраженными пьезоэлектриками. Поэтому нет оснований опасаться резкого роста теплопроводности, а, следовательно, и падения термоэлектрической добротности и эффективности ТЭМ на основе порошков вследствие аномально большой теплопередачи через поры. Нет также необходимости и в какой-либо радикальной ревизии сложившихся теоретических представлений, изложенных, например, в работе [15] об обобщенных проводимостях и термоЭДС наноструктурных, в том числе SPS-ТЭМ.

Выводы

1. Влияние рассеяния фононов и носителей заряда на границах частиц, составляющих SPS-ТЭМ, на электропроводность и решеточную теплопроводность является наиболее существенным фактором, обеспечивающим сохранение термоэлектрической добротности при переходе от монокристалла к SPS-ТЭМ со средним радиусом частиц от 50 мкм. Увеличение добротности можно ожидать при меньших средних радиусах частиц.
2. Использование ТЭМ на основе порошков вместо монокристаллов позволяет добиться упрощения и удешевления технологического процесса изготовления термоэлектрических модулей без снижения их выходных параметров и характеристик.
3. Более сильное снижение решеточной теплопроводности по сравнению с электропроводностью создает предпосылки для повышения добротности ТЭМ при переходе от массивных монокристаллов к SPS-ТЭМ.
4. Наибольший выигрыш в термоэлектрической добротности, а именно в 2.15 раза в случае материалов для охладителей и в 1.78 раза для генераторных материалов достигается при радиусе частицы 0.1 мкм.
5. При радиусах частиц, превышающих 50 мкм, и температурах 150 – 450 К ожидаемое увеличение добротности рассмотренных материалов относительно соответствующих монокристаллов не превышает 11 % в случае материалов для охладителей и 1.1 % в случае генераторных материалов.
6. Нет необходимости опасаться резкого падения термоэлектрической добротности и эффективности SPS-ТЭМ вследствие аномально большой теплопередачи через поры.

Литература

1. О влиянии туннелирования на эффективность термоэлектрических устройств. / Н.С. Лидоренко, В.А. Андрияко, Л.Д. Дудкин, [и.д.р.] // 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 // . – Л., 1976 – С. 211.

3. 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.д.р.] // 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. Влияние размерных эффектов на свойства термоэлектрических материалов. / Л.И. Анатычук, П.В. Горский, В.П. Михальченко //Термоэлектричество. – 2014, №1. – С. 5 – 13.
6. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Л.И. Анатычук // Справочник. – К.: Наукова думка, 1976. – С. 726
7. Горский П.В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента. / П.В. Горский, В.П. Михальченко //Термоэлектричество. – 2013, №1. – С. 19 – 27.
8. Горский П.В. Электропроводность контактирующих частиц термоэлектрического материала. / П.В. Горский, В.П.Михальченко // Термоэлектричество. – 2013, №2. – С. 12 – 18.
9. Анатычук Л.И. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор // – Институт термоэлектричества: Киев-Черновцы, 2012. – С. 180
10. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . / Б.М.Гольцман, В.А.Кудинов, И.А.Смирнов // – М: Наука, 1972. – С. 320.
10. 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.
11. Da Silva L.W., Kaviany M. Micro-thermoelectric cooler: interfacial effect on thermal and electrical transport. // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2004. – Vol.478. – P. 2417 – 2435.
12. CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M. Rowe, CRC Press, London, New York, 1995.
13. Prunilla M., Meltaus J. Acoustic phonon tunneling and heat transport due to evanescent electric fields. // Phys. Rev. Let. – 2010. – PRL 105, 125501. – P. – 4.
14. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, [и.д.р.] // ФТП. – 2012. –Т.46. – С. 677 – 683.

Поступила в редакцию 03.09.2015.