

НОВЫЙ КЛАСС ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

К. ф.-м. н. П. В. Горский

Институт термоэлектричества НАН и МОН Украины
Украина, г. Черновцы
gena.grim@gmail.com

Предложен новый класс функционально-градиентных термоэлектрических материалов на основе порошков термоэлектрических материалов системы $Bi-Te$ переменного гранулометрического состава. Приведен пример расчета оптимального гранулометрического состава материала.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, порошок, гранулометрический состав.

Функционально-градиентные термоэлектрические материалы (ФГТМ), в отличие от однородных термоэлектрических материалов (ТЭМ), позволяют получить гораздо лучшие параметры термоэлектрических устройств, например генераторов и холодильников. Известны ФГТМ на основе неравномерного распределения примесей по длине рабочего элемента (термоэлектрической ветви). В основе их создания лежит факт существования для каждой температуры оптимальной концентрации легирующих примесей, обеспечивающей максимум термоэлектрической добротности ТЭМ [1]. Следовательно, подбирая и реализуя оптимальную для данного устройства функцию распределения легирующих примесей по длине каждой из термоэлектрических ветвей, можно добиться наилучших параметров устройства. Однако существенным недостатком таких материалов является нивелирование их преимуществ с наработкой вследствие диффузии примесей.

Эту проблему решает использование материалов на основе микро- либо нанопорошков, либо оптимальной смеси тех и других [2]. При этом обычно крупность порошка не согласуется с температурным режимом работы устройства, хотя такое согласование возможно. Таким образом, целью работы является обоснование возможности получения нового класса ФГТМ на основе порошков переменного гранулометрического состава.

Возможность такого решения обусловлена тем, что в материале на основе порошка действует рассеяние фононов и носителей заряда на границах «порошинок», вследствие чего фононная теплопроводность материала ограничивается сильно, а электропроводность – слабее. Поэтому при переходе от монокристалла к порошку термоэлектрическая добротность ТЭМ не только сохраняется, но даже возрастает.

При теоретическом исследовании данной проблемы принималось во внимание, что в актуальной для термоэлектрических применений температурной области электропроводность ТЭМ определяется рассеянием носителей заряда на деформационном потенциале акустических фононов, для которого длина свободного пробега не зависит от энергии. Поэтому влияние рассеяния на границах «порошинок» на электропроводность сводится к перенормировке длины свободного пробега в соответствии с правилом суммирования обратных длин, и отношение электропроводности $\sigma_n(r)$ сферической «порошинки» радиуса r к электропроводности σ_0 массивного материала p -типа составляет:

$$\sigma_n(r)/\sigma_0 = 1,5 \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_h) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} y^2 dz dy}{(r/l_h) \sqrt{y^2 + 2zy + 1}}. \quad (1)$$

Аналогично, отношение теплопроводности $\kappa_n(r)$ сферической «порошинки» радиуса r к теплопроводности κ_0 массивного материала составляет:

$$\begin{aligned} \kappa_n(r)/\kappa_0 = & 1,5 \int_{-1}^1 \int_{-1}^1 \frac{z^2 x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_l(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} + \right. \\ & \left. + \frac{2(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_l(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} \right) dy dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_l(x)} + \frac{2}{Q_l(x)} \right) dx \right\}^{-1}. \quad (2) \end{aligned}$$

При выводе формулы (2) принималось во внимание, что решеточная (фононная) теплопроводность ТЭМ в актуальной для термоэлектрических применений области определяется как процессами переброса, так и нормальными процессами, модифицирующими рассеяние фононов на границах «порошинок». В формулах (1) и (2): l_h — длина свободного пробега дырок, $\theta=T/T_D$, T_D — температура Дебая материала, $L^*=\rho h^4 v^6/\gamma^2 \theta (kT_D)^5$, ρ — плотность материала, v — скорость звука в нем, γ — параметр Грюнайзена. Функции, определяющие характер рассеяния продольных и поперечных фононов друг на друга, имеют следующий вид:

$$Q_l(x) = x^4 + \mu x, \quad (3)$$

$$Q_t(x) = (\mu + 3,125\theta^3)x. \quad (4)$$

Здесь μ — подгоночный параметр, зависящий от интенсивности рассеяния с перебросом, и определяемый из требования совпадения теоретической теплопроводности массивного ТЭМ с экспериментально наблюдаемой.

При таком подходе оказывается, что для каждого значения температуры существует оптимальный радиус «порошинки», обеспечивающий максимум термоэлектрической добротности материала. Далее считаем распределение порошинок по размерам однопараметрическим распределением Рэлея с наиболее вероятным радиусом r_0 , и плотностью вероятности вида

$$w(r) = (r/r_0^2) \exp(-r^2/2r_0^2). \quad (5)$$

Рассчитанные для случая теллурида висмута p -типа температурные зависимости наиболее вероятного радиуса «порошинки» и соответствующей ему безразмерной термоэлектрической эффективности материала приведены на рис. 1.

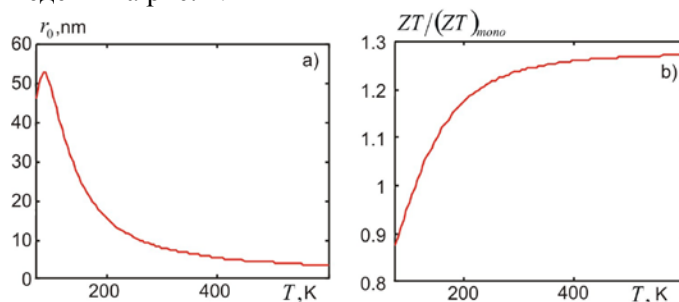


Рис.1. Температурные зависимости оптимального наиболее вероятного радиуса «порошинки» (a) и соответствующей ему безразмерной термоэлектрической эффективности материала (b)

Из рисунков видно, что для получения наилучших параметров устройства крупность порошка на основе теллурида висмута p -типа должна изменяться вдоль термоэлектрической ветви в соответствии с зависимостью, изображенной на рис 1, а, убывая от 15 нм при 200 К до 3 нм при 600 К.

Таким образом, в работе теоретически обоснована возможность создания нового класса ФГТМ на основе порошков переменного гранулометрического состава и в качестве примера рассчитан оптимальный гранулометрический состав ФГТМ на основе теллурида висмута p -типа.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Анатычук Л. И., Вихор Л. Н. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы.— Черновцы-Киев: Институт термоэлектричества, 2012.

2. Pat. 0108774A1, США. Thermoelectric nanocomposite, method for making the nanocomposite and application of the nanocomposite. / Blank V. D., Pivovarov G. I., Popov M. Y., Tatyaniin E. V. — 2012.

P. V. Gorskyi

The new class of functionally graded thermoelectric materials.

The new class of the functionally graded thermoelectric materials on the basic of variable grain size composition powders is proposed. The example of optimal grain size calculation for the material based on bismuth telluride is given.

Keywords: *thermoelectric material, powder, variable grain size composition.*