

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 621.362

МЕХАНИЗМЫ ТЕПЛОПЕРЕНОСА В ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ

© 2021 г. М. С. Рогачев¹, М. Ю. Штерн¹, Ю. И. Штерн^{1,*}

¹ *Национальный исследовательский университет “МИЭТ”, Москва, Россия*

**E-mail: hptt@miee.ru*

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 04.12.2020 г.

Принята к публикации 21.12.2020 г.

Проведен анализ методов расчета составляющих теплопроводности твердых материалов. Определены проблемы использования этих методов и дана их оценка с точки зрения получения достоверных результатов. Приведены экспериментальные данные по температурным зависимостям термоэлектрических параметров основных термоэлектрических материалов (ТЭМ), используемых для изготовления термоэлементов Пельтье и Зеебека. С использованием полученных данных проведен расчет основных составляющих теплопроводности ТЭМ (фононной, электронной и биполярной) в интервале температур от 250 до 1200 К для твердых растворов на основе халькогенидов Bi, Sb, Pb, Ge, а также SiGe, полученных различными методами направленной кристаллизации. Установлена взаимосвязь механизмов теплопереноса в ТЭМ с температурными зависимостями электропроводности и термоэдс. Показана перспективность использования наноструктурированных ТЭМ для увеличения термоэлектрической добротности.

DOI: 10.1134/S199272232103016X

ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектричество в последние годы является одним из наиболее активно развивающихся направлений в науке и технике [1–4]. Сдерживающим фактором широкого применения термоэлектрических устройств является их низкая эффективность, определяемая, в первую очередь, невысокой термоэлектрической добротностью (Z) полупроводниковых материалов, используемых для изготовления термоэлементов Пельтье и Зеебека. При этом отсутствуют какие-либо теоретические ограничения, препятствующие увеличению Z термоэлектрических материалов (ТЭМ), и работы в этом направлении интенсивно ведутся во многих лабораториях мира [4–9].

В последнее время с использованием нанотехнологий открылись новые возможности в создании перспективных ТЭМ и структур на их основе. В результате активных научных исследований в конце прошлого века сформировалось новое направление повышения эффективности ТЭМ, связанное с созданием низкоразмерных термоэлектрических структур. Многочисленные экспериментальные исследования подтверждают возможность значительного увеличения Z в структурах на основе сверхрешеток, квантовых проволок и квантовых точек по сравнению с объемными

структурами на основе классических ТЭМ [10–15].

Однако с точки зрения практической реализации более актуальным является создание объемных наноструктурированных ТЭМ с низкой теплопроводностью. Повышение Z достигается за счет увеличения рассеяния фононов на границах потенциальных барьеров без существенного снижения подвижности носителей заряда. То есть фононы гораздо сильнее рассеиваются, чем носители заряда. Физическая причина этого эффекта связана с тем, что размеры неоднородностей в наноструктурированных ТЭМ меньше длины свободного пробега фононов, дающих основной вклад в теплопроводность. В то же время эти неоднородности остаются больше длины свободного пробега носителей заряда. Это приводит к уменьшению теплопроводности при сохранении высокой проводимости, что обеспечивает увеличение Z . Исследованию таких наноструктурированных материалов посвящено большинство научных работ в области термоэлектрического материаловедения, связанных с нанотехнологиями [16–25]. В связи с этим актуально внимание к экспериментальным исследованиям температурной зависимости теплопроводности, механизмам теплопереноса в ТЭМ.

Цель данной работы – используя опубликованные экспериментальные результаты по темпе-

ратурным зависимостям термоэлектрических параметров, провести расчет составляющих теплопроводности для основных ТЭМ, применяемых для изготовления термоэлементов Пельтье и Зеебека. Установить взаимосвязь механизмов теплопереноса с температурными зависимостями электропроводности и термоэдс.

АНАЛИЗ МЕТОДОВ РАСЧЕТА СОСТАВЛЯЮЩИХ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ

В интервалах рабочих температур механизмы теплопереноса в ТЭМ в основном определяются фононной ($\kappa_{\text{ф}}$), электронной ($\kappa_{\text{э}}$) и биполярной ($\kappa_{\text{бп}}$) составляющими теплопроводности [7, 25–27]:

$$\kappa_{\text{общ}} = \kappa_{\text{ф}} + \kappa_{\text{э}} + \kappa_{\text{бп}}, \quad (1)$$

где $\kappa_{\text{общ}}$ – общая теплопроводность.

Описание расчета $\kappa_{\text{э}}$ наиболее широко представлено в [25, 28–32]. Электронная составляющая определяется согласно закону Видемана–Франца–Лоренца следующей формулой [7, 26–28, 30]:

$$\kappa_{\text{э}} = L\sigma T, \quad (2)$$

где σ – электропроводность, T – температура, L – число Лоренца.

Часто при расчетах используют постоянное значение числа Лоренца, равное 2.44×10^{-8} Вт Ом/К². Однако в ряде случаев оно значительно отличается от этой константы и определяется по формуле для материалов с параболической зоной [29, 30]:

$$L = \left(\frac{\left(r + \frac{7}{2}\right) F_{r+5/2}(\mu^*)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+1/2}(\mu^*)} - \frac{\left(r + \frac{5}{2}\right)^2 F_{r+3/2}^2(\mu^*)}{\left(r + \frac{3}{2}\right)^2 F_{r+1/2}^2(\mu^*)} \right) \left(\frac{k_0}{e}\right)^2, \quad (3)$$

где r – параметр, определяющий механизм рассеяния носителей заряда (при рассеянии на акустических колебаниях решетки $r = -0.5$), μ^* – приведенный химический потенциал, k_0 – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, $F(\mu^*)$ – интегралы Ферми.

Приведенный химический потенциал можно определить из экспериментальных значений термоэдс (s) по формуле [28, 29]:

$$s = \left(\frac{\left(r + \frac{5}{2}\right) F_{r+3/2}(\mu^*)}{\left(r + \frac{3}{2}\right) F_{r+1/2}(\mu^*)} - \mu^* \right) \frac{k_0}{e}. \quad (4)$$

Для упрощения расчетов числа Лоренца в [30] предложена аппроксимация, исключая приведенный химический потенциал:

$$L = 1.49 - 0.49 \exp\left(-\frac{|s|}{21}\right) + 1.40 \exp\left(-\frac{|s|}{85}\right). \quad (5)$$

В случае непараболической зоны (например, у ТЭМ на основе РbTe) число Лоренца определяют по формуле [28–30, 32]:

$$L = \left(\frac{{}^2F_{-2}^1 \cdot {}^0F_{-2}^1 - ({}^1F_{-2}^1)^2}{({}^0F_{-2}^1)^2} \right) \left(\frac{k_0}{e}\right)^2, \quad (6)$$

где ${}^nF_k^m$ – обобщенные интегралы Ферми, таблицы с которыми представлены в [28, 33]:

$${}^nF_k^m(\beta, \mu^*) = \int_0^{\infty} \left(\frac{\partial f_0}{\partial x} \right) x^n (x + \beta x^2)^m (1 + 2\beta x)^k dx, \quad (7)$$

где $x = E/k_0T$, E – энергия носителей заряда, β – параметр, характеризующий непараболическость зоны:

$$\beta = \frac{k_0T}{E_g}, \quad (8)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны.

Приведенный химический потенциал в случае непараболической зоны определяется из формулы для термоэдс [28, 31, 32]:

$$s = \left(\frac{{}^1F_{-2}^1}{{}^0F_{-2}^1} - \mu^* \right) \frac{k_0}{e}. \quad (9)$$

Данные, полученные при расчетах с использованием формул (6)–(9), при $\beta = 0$ (т.е. для параболической зоны) совпадают с результатом расчета по формулам (3)–(5). Это подтверждает корректность рассматриваемых методик расчета.

Расчет $\kappa_{\text{ф}}$ является самой сложной задачей. В [26, 27, 34] решеточную составляющую предлагается определять следующим образом:

$$\kappa_{\text{ф}} = 3.5 \left(\frac{k_0}{h}\right)^3 \frac{MV^{1/3}\theta_D^3}{\gamma^2 T}, \quad (10)$$

где h – постоянная Планка, M – масса атома, V – средний объем атома, θ_D – температура Дебая, γ – параметр Грюнайзена.

В [35] $\kappa_{\text{ф}}$ при температуре Дебая рассчитывали по формуле

$$\kappa_{\text{ф}} = \frac{BMV^{1/3}\theta_D^2}{n^{2/3}\gamma^2}, \quad (11)$$

где n – число атомов в элементарной решетке, $B = 3.04 \times 10^7 \text{ с}^{-3}/\text{К}^3$.

В [34, 36] $\kappa_{\text{ф}}$ рассчитывали по формуле

$$\kappa_{\text{ф}} = \frac{1}{3} C_V v_l, \quad (12)$$

где C_v – удельная теплоемкость на единицу объема, v – скорость звука, l_f – средняя длина свободного пробега фононов.

Кроме того, κ_ϕ может быть вычислена с использованием термического коэффициента объемного расширения α [34]:

$$\kappa_\phi = \frac{C_v a v}{3\alpha \gamma T}, \quad (13)$$

где a – параметр решетки.

Проведенный расчет κ_ϕ при 300 К для твердых растворов на основе теллуридов висмута и сурьмы по указанным выше формулам дал корректные результаты. Различие полученных данных не превышало погрешностей определения физических параметров, используемых в данных формулах.

Однако провести расчет температурных зависимостей κ_ϕ не представляется возможным. Это объясняется тем, что в литературе практически нет температурных зависимостей физических параметров, необходимых для расчета, тем более с учетом конкретного состава и кристаллической структуры ТЭМ. С учетом указанных выше проблем κ_ϕ часто определяют следующим образом. При низких температурах, когда отсутствует биполярный теплоперенос, используя экспериментальные данные по электропроводности и термоэдс, проводят расчет κ_3 . Затем при этих температурах κ_ϕ находят как разность общей теплопроводности, определенной экспериментально, и κ_3 :

$$\kappa_\phi = \kappa_{\text{общ}} - \kappa_3. \quad (14)$$

Далее с учетом температурной зависимости ($\kappa_\phi \sim T^{-1}$) проводят экстраполяцию κ_ϕ в интервале температур, где проявляется биполярный теплоперенос. Главным образом такая методика определения κ_ϕ использовалась в [34, 37–40].

Биполярная составляющая определяется по формуле

$$\kappa_{\text{бп}} = L_{\text{бп}} \sigma T, \quad (15)$$

где $L_{\text{бп}}$ – число Лоренца для биполярного теплопереноса.

Число Лоренца для биполярного теплопереноса определяется следующим образом [25, 28]:

$$L_{\text{бп}} = \left(\frac{k_0}{e}\right)^2 \frac{\sigma_1 \sigma_2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2} \left(4 + \frac{E_g}{k_0 T}\right)^2, \quad (16)$$

где E_g – ширина запрещенной зоны, σ_1 и σ_2 – вклады в электропроводность соответственно электронов и дырок.

В [41] вклад в электроперенос электронов и дырок определен через их подвижность:

$$L_{\text{бп}} = \left(\frac{k_0}{e}\right)^2 \frac{b}{(1+b)^2} \left(4 + \frac{E_g}{k_0 T}\right)^2, \quad b = \frac{\mu_n}{\mu_p}, \quad (17)$$

где μ_n и μ_p – подвижность электронов и дырок соответственно.

В [34, 42, 43] биполярный теплоперенос определяют следующим образом:

$$\kappa_{\text{бп}} = \frac{\sigma_1 \sigma_2}{\sigma_1 + \sigma_2} (s_1 - s_2)^2 T, \quad (18)$$

где s_1 и s_2 – вклады электронов и дырок в термоэдс.

Формула (18) может быть приблизительно описана в области собственной проводимости следующим образом [27, 41, 44]:

$$\kappa_{\text{бп}} = A \exp\left(-\frac{E_g}{2k_0 T}\right), \quad (19)$$

где A – константа, определяемая экспериментально.

Биполярный теплоперенос начинается с ростом парциального вклада неосновных носителей заряда, т.е. когда наступает собственная проводимость. Составляющая $\kappa_{\text{бп}}$ возникает при температуре, достаточной для переброса носителей через запрещенную зону. Сигналом этого явления служат рост электропроводности и падение термоэдс, что представлено ниже на графиках температурных зависимостей этих параметров.

Отметим, что с приемлемой погрешностью биполярная составляющая может быть определена по формуле

$$\kappa_{\text{бп}} = \kappa_{\text{общ}} - \kappa_\phi - \kappa_3. \quad (20)$$

Таким образом, анализируя рассмотренные методы расчета составляющих теплопроводности, позволяющих судить о механизмах теплопереноса в ТЭМ, можно сделать следующие выводы. Для определения температурных зависимостей электронной и биполярной составляющих теплопроводности необходимы данные по электропроводности и термоэдс в исследуемом интервале температур. Это, как правило, не должно вызывать затруднений, так как при создании и исследовании ТЭМ необходимым условием являются данные по температурным зависимостям термоэлектрических параметров, которые определяют термоэлектрическую добротность ТЭМ.

С расчетом температурной зависимости κ_ϕ сложнее. В литературе практически отсутствуют данные о физических параметрах, их температурных зависимостях, необходимых для расчета κ_ϕ , тем более с учетом конкретного состава и кристаллической структуры ТЭМ. В этом случае

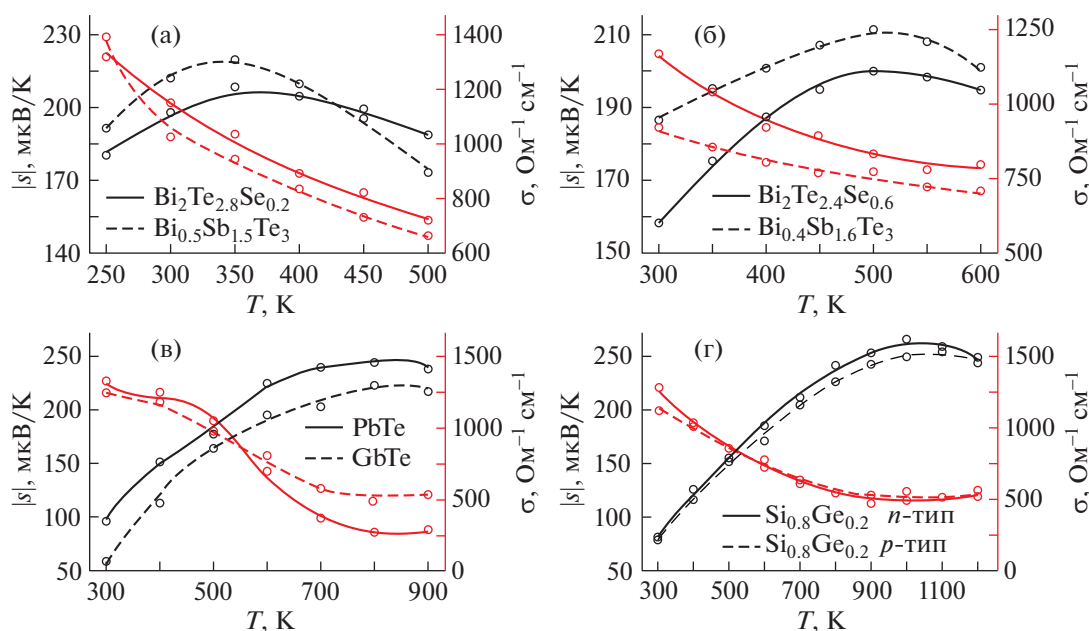


Рис. 1. Температурная зависимость термоэдс и электропроводности для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$, $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (а), $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (б), PbTe , GeTe (в), $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (1.7 мас. % P) и $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (0.5 мас. % B) (г).

предлагается использовать эмпирический метод определения $\kappa_{\text{ф}}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение механизмов теплопереноса осуществляли для следующих ТЭМ:

– низкотемпературные ТЭМ *n*- и *p*-типов проводимости: $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (0.14 мас. % CdCl_2) и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (2 мас. % Te и 0.14 мас. % TeI_4) соответственно, полученные методом вертикальной зонной плавки;

– среднетемпературные ТЭМ: $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (0.18 мас. % CuBr) и $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (0.12 мас. % PbCl_2 и 1.50 мас. % Te), *n*- и *p*-типов соответственно, полученные методом экструзии;

– среднетемпературные наноструктурированные ТЭМ *n*- и *p*-типов: PbTe (0.2 мас. % PbI_2 и 0.3 мас. % Ni) и GeTe (7.4 мас. % Bi) соответственно, полученные методом горячего прессования порошков размером 30–50 нм;

– высокотемпературные наноструктурированные материалы *n*- и *p*-типа: $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (1.7 мас. % P) и $\text{Si}_{0.8}\text{Ge}_{0.2}$ (0.5 мас. % B) соответственно, полученные методом искрового плазменного спекания порошков размером 30–50 нм.

Указанные ТЭМ разработаны для многосекционных термоэлементов с интервалом рабочих температур от 250 до 1200 К. При расчетах составляющих теплопроводности использовали экспериментальные данные по температурным зависимостям теплопроводности, электропроводности

и термоэдс, полученные в [24]. Исследования проводили с помощью методик, представленных в [45, 46]. Измерения теплопроводности осуществляли абсолютным стационарным методом. Термоэлектрические параметры исследовали при температурах, соответствующих интервалам рабочих температур каждого из ТЭМ [24]. Расчет коэффициентов электропроводности, термоэдс и теплопроводности проводили согласно методикам [46].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости электропроводности и термоэдс ТЭМ представлены на рис. 1. Экспериментальные данные использовали не только для расчета составляющих теплопроводности, но и для объяснения механизма теплопереноса.

Расчет составляющих теплопроводности проводили следующим образом. Электронную составляющую рассчитывали по формуле (2), в которой число Лоренца определяли из формулы (6). Фононную теплопроводность рассчитывали по формуле (14) и экстраполировали с учетом температурной зависимости ($\kappa_{\text{ф}} \sim T^{-1}$) на весь температурный диапазон. Биполярную составляющую теплопроводности рассчитывали по формуле (20).

Экспериментальные данные по теплопроводности ($\kappa_{\text{общ}}$) и результаты расчета ее составляю-

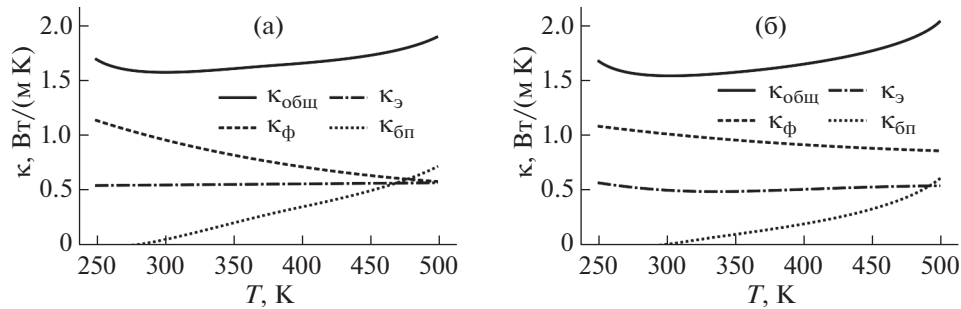


Рис. 2. Температурные зависимости теплопроводности и ее составляющих для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ (а), $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (б).

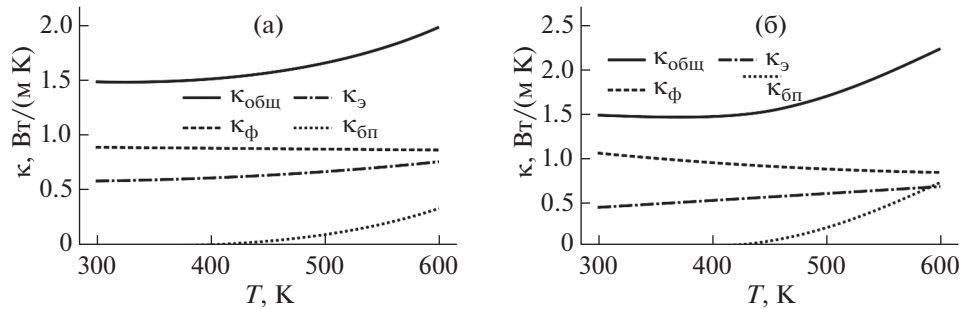


Рис. 3. Температурные зависимости теплопроводности и ее составляющих для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ (а), $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ (б).

щих для низкотемпературных материалов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ представлены на рис. 2.

С ростом температуры теплопроводность падает с минимумом в области температур 290–320 К для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ и 300–320 К для $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ (рис. 2). Это определяется падением $\kappa_{\text{ф}}$ при незначительном изменении $\kappa_{\text{э}}$ и при отсутствии биполярного теплопереноса. Дальнейший рост теплопроводности определяется биполярным теплопереносом, появляющимся у ТЭМ *n*- и *p*-типа при температурах 300 и 310 К соответственно. После чего начинается значительный рост составляющей, которая достигает у $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ 40% и у $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ 30% от общей теплопроводности в конце интервала рабочих температур. Электронная составляющая изменяется не существенно, с тенденцией на увеличение с ростом температуры, и вносит значительный вклад в теплоперенос во всем интервале температур (~30%).

Характер механизма теплопереноса и рост теплопроводности при увеличении температуры за счет $\kappa_{\text{бп}}$ определяются увеличением вклада неосновных носителей заряда, что можно наблюдать на температурных зависимостях термоэдс и электропроводности (рис. 1а).

Полученные экспериментальные значения теплопроводности для рассмотренных ТЭМ согласуются с данными [47–49]. Данные [50, 51] по $\kappa_{\text{бп}}$ несколько превосходят значения, полученные

в настоящей работе. Результаты расчета $\kappa_{\text{э}}$ [52] коррелируют с полученными здесь данными.

Экспериментальные данные по теплопроводности ($\kappa_{\text{общ}}$) и результаты расчета ее составляющих для среднетемпературных материалов $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ и $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ в интервале 300–600 К представлены на рис. 3.

Для $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.4}\text{Se}_{0.6}$ теплопроводность от 300 до 450 К практически не изменяется (рис. 3а). Это связано с тем, что падение $\kappa_{\text{ф}}$ компенсируется ростом $\kappa_{\text{э}}$. При дальнейшем увеличении температуры рост теплопроводности определяется электронным и биполярным механизмами теплопереноса. От 450 до 600 К теплопроводность увеличивается на 30%.

Незначительное снижение теплопроводности с минимумом при 380 К для $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ определяется падением $\kappa_{\text{ф}}$ (рис. 3б). Однако после 450 К наблюдается резкое ее увеличение, что связано с ростом $\kappa_{\text{э}}$ и в большей степени $\kappa_{\text{бп}}$. К концу интервала рабочих температур (600 К) теплопроводность увеличивается в 1.5 раза.

Основным фактором, влияющим на характер изменения теплопроводности с ростом температуры у рассматриваемых ТЭМ, также является рост парциального вклада в процесс электропереноса неосновных носителей заряда. Это подтверждается температурными изменениями термоэдс и электропроводности (рис. 1б). Что, соответствен-

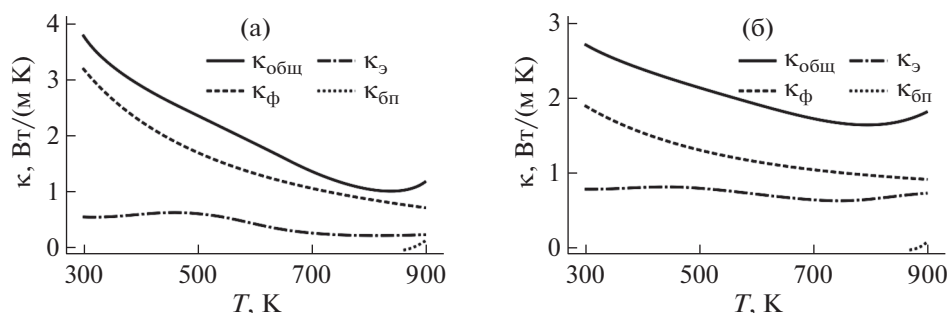


Рис. 4. Температурные зависимости теплопроводности и ее составляющих для PbTe (а) и GeTe (б).

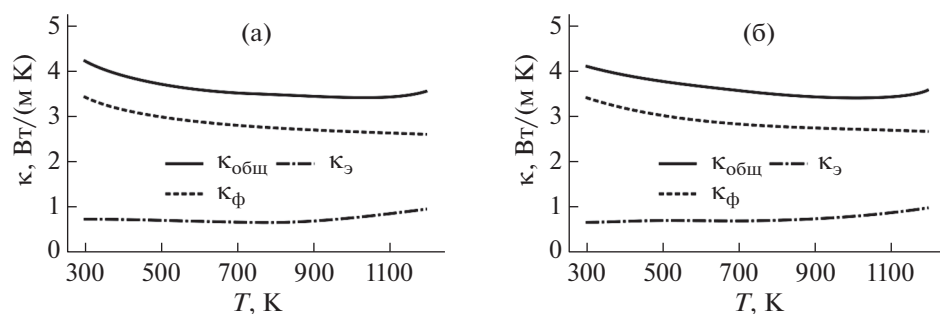


Рис. 5. Температурные зависимости теплопроводности и ее составляющих для Si_{0.8}Ge_{0.2} (1.7 мас. % P) (а), Si_{0.8}Ge_{0.2} (0.5 мас. % B) (б).

но, приводит к снижению Z ТЭМ и определяет максимальные температуры их использования.

Близкие значения общей теплопроводности для ТЭМ p -типа проводимости, изготовленных экструзией, получены в [40, 48, 53, 54].

Результаты измерения теплопроводности ($\kappa_{\text{общ}}$) и расчета ее составляющих для ТЭМ на основе PbTe и GeTe представлены на рис. 4.

Резкое снижение теплопроводности с минимумом при 850 K у PbTe (рис. 4) определяется падением $\kappa_{\text{ф}}$, которая уменьшается к этой температуре более чем в 3 раза. Электронная составляющая, вклад которой в теплоперенос не превышает 25%, также снижается в 2 раза. Затем $\kappa_{\text{э}}$ стабилизируется при 800 K с тенденцией на увеличение. В конце рабочего интервала температур наблюдается некоторое увеличение теплопроводности, определяемое $\kappa_{\text{э}}$ и $\kappa_{\text{бп}}$. Близкие значения общей теплопроводности для PbTe представлены в [55–57].

Теплопроводность GeTe с ростом температуры также снижается с минимумом при 750 K, но значительно меньше, чем для PbTe (на 30%). Характер изменения теплопроводности в качественном и количественном отношении согласуется с поведением фоновой и электронной составляющих. Необходимо отметить значительный удельный вес $\kappa_{\text{э}}$, которая при некоторых температурах до-

стигает 40%. В области температур выше 780 K наблюдается увеличение теплопроводности, определяемое ростом $\kappa_{\text{э}}$ и $\kappa_{\text{бп}}$, что также связано с увеличением парциального вклада неосновных носителей. Это подтверждается данными по электропроводности и термоэдс (рис. 1в) при этих температурах. Начинаются рост электропроводности и падение термоэдс, вызванные неосновными носителями. Значения общей теплопроводности для GeTe коррелируют с данными [58–61].

Экспериментальные данные по теплопроводности ($\kappa_{\text{общ}}$) и расчета ее составляющих для ТЭМ на основе Si_{0.8}Ge_{0.2} представлены на рис. 5. Как и следовало ожидать, характер температурных изменений и численные значения общей теплопроводности и ее составляющих у Si_{0.8}Ge_{0.2} n - и p -типа проводимости практически одинаковые. Различаются на уровне погрешностей определения этих параметров. Значение теплопроводности, определяемое в основном $\kappa_{\text{ф}}$, с ростом температуры изменяется незначительно. Снижается на 13% с минимумом в области 1000 K. Тенденция к увеличению теплопроводности после этой температуры определяется ростом $\kappa_{\text{э}}$, так как биполярный теплоперенос в области рассматриваемых температур практически не проявляется. Близкие значения общей теплопроводности для SiGe представлены [62–64].

Отметим, что экспериментальные данные по теплопроводности наноструктурированных материалов на основе PbTe, GeTe и SiGe при аналогичной температурной зависимости имеют значения на 5–8% ниже по отношению к теплопроводностям ТЭМ с обычной структурой.

Полученные результаты позволяют оценить механизмы теплопереноса в ТЭМ, которые являются основными, с некоторыми изменениями состава, для производства термоэлементов Пельтье и Зеебека. В настоящее время это является актуальным, так как основные попытки увеличения термоэлектрической добротности ТЭМ связаны со снижением их теплопроводности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ методов расчета составляющих теплопроводности и дана оценка достоверности результатов, полученных с помощью этих методов. Установлено, что для определения температурных зависимостей электронной и биполярной составляющих теплопроводности необходимы данные по электропроводности и термоэдс в исследуемом интервале температур. Это, как правило, не вызывает затруднений, поскольку при разработке и получении ТЭМ необходимым условием является исследование термоэлектрических параметров, определяющих термоэлектрическую добротность ТЭМ.

Механизмы теплопереноса определены в интервале температур от 250 до 1200 К для основных ТЭМ, используемых для изготовления термоэлементов Пельтье и Зеебека. Исследованы твердые растворы на основе халькогенидов: Bi, Sb, Pb, Ge, а также SiGe, полученные различными методами направленной кристаллизации.

С использованием полученных экспериментальных результатов по температурным зависимостям термоэлектрических параметров проведен расчет основных составляющих теплопроводности ТЭМ: фононной, электронной и биполярной. Установлена взаимосвязь механизмов теплопереноса с температурными зависимостями электропроводности и термоэдс. Для всех исследованных ТЭМ снижение теплопроводности с ростом температуры определяется фононной составляющей. Теплопроводность, достигая минимума с повышением температуры, увеличивается, как правило, в конце интервала рабочих температур. Рост теплопроводности ТЭМ в значительной степени определяется биполярным теплопереносом. Однако имеет место и некоторое повышение κ_e с ростом температуры. Эти явления связаны с увеличением вклада в процессы тепло- и электропереноса неосновных носителей заряда. Повышение парциального вклада в процессы переноса неосновных носителей заряда

можно наблюдать на температурных зависимостях термоэдс и электропроводности ТЭМ. Вклад неосновных носителей повышает теплопроводность и снижает термоэдс при некотором росте электропроводности, что снижает термоэлектрическую добротность ТЭМ. Это явление в основном определяет максимальные рабочие температуры ТЭМ.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 20-19-00494).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *He R., Schierning G., Nielsch K.* // Adv. Mater. Technol. 2018. V. 3. P. 1700256. <https://doi.org/10.1002/admt.201700256>
2. *Dmitriev A.V., Zvyagin I.P.* // Physics-Uspekhi. 2010. V. 53. P. 789. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0180.201008b.0821>
3. *He W., Zhang G., Zhang X. et al.* // Appl. Energy. 2015. V. 143. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.075>
4. *Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I., Mironov R.E. et al.* // Nanotechnologies in Russia. 2015. V. 10. № 11–12. P. 827. <https://doi.org/10.1134/S1995078015060117>
5. *Shi X., Chen L., Uher C.* // Int. Mater. Rev. 2016. V. 61. P. 379. <https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1183075>
6. *Tan G., Zhao L.-D., Kanatzidis M.G.* // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 12123. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00255>
7. *Aswal D.K., Basu R., Singh A.* // Energy Convers. Manag. 2016. V. 114. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.01.065>
8. *Zhu T., Liu Y., Fu C. et al.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. P. 1605884. <https://doi.org/10.1002/adma.201605884>
9. *Zhou Y., Zhao L.-D.* // Adv. Mater. 2017. V. 29. P. 1702676. <https://doi.org/10.1002/adma.201702676>
10. *Hicks L.D., Dresselhaus M.S.* // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. № 19. P. 12727. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.12727>
11. *Hicks L.D., Harman T.C.* // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1996. V. 53. P. R10493. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.R10493>
12. *Harman T.C., Walsh M.P., LaForge B.E., Turner G.W.* // J. Electron. Mater. 2005. V. 34. P. L19. <https://doi.org/10.1007/s11664-005-0083-8>
13. *Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E.* // Science. 2002. V. 297. P. 2229. <https://doi.org/10.1126/science.1072886>
14. *Rabin O., Lin Y.-M., Dresselhaus M.S.* // Appl. Phys. Lett. 2001. V. 79. P. 81. <https://doi.org/10.1063/1.1379365>
15. *Hsu K.F., Loo S., Guo F. et al.* // Science. 2004. V. 303. P. 818. <https://doi.org/10.1126/science.1092963>

16. Bux S.K., Blair R.G., Gogna P.K. et al. // Adv. Funct. Mater. 2009. V. 19. P. 2445. <https://doi.org/10.1002/adfm.200900250>
17. Bux S.K., Fleurial J.-P., Kaner R.B. // Chem. Commun. 2010. V. 46. P. 8311. <https://doi.org/10.1039/c0cc02627a>
18. Zhu G.H., Lee H., Lan Y.C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 196803. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.196803>
19. Lan Y., Minnich A.J., Chen G., Ren Z. // Adv. Funct. Mater. 2010. V. 20. P. 357. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901512>
20. Wang X.W., Lee H., Lan Y.C. et al. // Appl. Phys. Lett. 2008. V. 93. P. 193121. <https://doi.org/10.1063/1.3027060>
21. Joshi G., Lee H., Lan Y. et al. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 4670. <https://doi.org/10.1021/nl8026795>
22. Sherchenkov A.A., Shtern Y.I., Shtern M.Y., Rogachev M.S. // Nanotechnologies in Russia. 2016. V. 11. P. 387. <https://doi.org/10.1134/S1995078016040157>
23. Булат Л.П., Освенский В.Б., Пиенай-Северин Д.А. // ФТТ. 2013. Т. 55. № 12. С. 2323.
24. Shtern M.Yu., Rogachev M.S., Sherchenkov A.A., Shtern Yu.I. // Materials Today: Proceedings. 2020. V. 20. P. 295. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.10.066>
25. Rowe D.M., Bhandari C.M. Modern thermoelectric. London: Holt, Rinehart and Winston, 1983. 157 p.
26. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid J. Thermoelectrics: Basic Principles and New Materials Developments. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2001. 293 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04569-5>
27. Zhao L.D., Wu H.J., Hao S.Q. et al. // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6. P. 3346. <https://doi.org/10.1039/C3EE42187B>
28. Смирнов И.А., Тамарченко В.И. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л.: Наука, 1977. 151 с.
29. Фистуль В.И. Сильно легированные полупроводники. М.: Наука, 1967. 416 с.
30. Kim H.-S., Gibbs Z.M., Tang Y. et al. // APL Mater. 2015. V. 3. P. 041506. <https://doi.org/10.1063/1.4908244>
31. Ravich Yu.I., Efimova B.A., Smirnov I.A. Semiconducting lead chalcogenides. Springer, 1970. 387 p. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8607-0>
32. Аскеров Б.М. Электронные явления переноса в полупроводниках. М.: Наука, 1985. 320 с.
33. Аскеров Б.М. Кинетические эффекты в полупроводниках. М.: Наука, 1970. 303 с.
34. Tritt T.M. Thermal Conductivity Theory, Properties, and Applications. Springer US, 2004. 290 p. <https://doi.org/10.1007/b136496>
35. Slack G.A., Tsoukala V.G. // J. Appl. Phys. 1994. V. 76. P. 1665. <https://doi.org/10.1063/1.357750>
36. Goldsmid H.J. Introduction to Thermoelectricity. Springer, 2016. 291 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-49256-7>
37. Kitagawa H., Wakatsukia M., Nagaoka H. et al. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. V. 66. P. 1635. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2005.05.077>
38. Liu W.-S., Zhang B.-P., Li J.-F. et al. // J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 103717. <https://doi.org/10.1063/1.2815671>
39. Zhao L., Xiao Y., Wu H. et al. // Energy Environ. Sci. 2018. V. 11. P. 2486. <https://doi.org/10.1039/C8EE01151F>
40. Hu L.-P., Zhu T.-J., Wang Y.-G. et al. // NPG Asia Mater. 2014. V. 6. P. 86. <https://doi.org/10.1038/am.2013.86>
41. Yelgel O.C., Srivastava G.P. // Phys. Rev. B. 2012. V. 85. P. 125207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125207>
42. Wang H., Bahk J.-H., Kang C. et al. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. P. 11269. <https://doi.org/10.1039/C3TA11825H>
43. Pei Y., May A.F., Snyder G.J. // Adv. Energy Mater. 2011. V. 1. P. 291. <https://doi.org/10.1002/aenm.201000072>
44. Bahk J.-H., Shakouri A. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 052106. <https://doi.org/10.1063/1.4892653>
45. Shtern Yu.I. // Inorgan. Mater. 2009. V. 45. № 14. P. 1631. <https://doi.org/10.1134/S0020168509140234>
46. Shtern M.Yu. // Proceedings of the 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering / IEEE, 2019. P. 1920. <https://doi.org/10.1109/EIConRus.2019.8657108>
47. Ivanova L.D., Petrova L.I., Granatkina Yu.V. et al. // Inorgan. Mater. 2009. V. 45. № 2. P. 123. <https://doi.org/10.1134/S0020168509020034>
48. Ivanova L.D., Petrova L.I., Granatkina Yu.V. et al. // Inorgan. Mater. 2011. V. 47. № 5. P. 459. <https://doi.org/10.1134/S0020168511050104>
49. Korzhuev M.A., Ivanova L.D. // Inorgan. Mater. 2006. V. 42. № 7. P. 712. <https://doi.org/10.1134/S0020168506070041>
50. Zheng Y., Tan G., Luo Y. et al. // Materials. 2017. V. 10. P. 617. <https://doi.org/10.3390/ma10060617>
51. Zheng Y., Xie H., Shu S. et al. // J. Electron. Mater. 2014. V. 43. № 6. P. 2017. <https://doi.org/10.1007/s11664-013-2938-8>
52. Zheng Y., Zhang Q., Su X. et al. // Adv. Energy Mater. 2015. V. 5. P. 1401391. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401391>
53. Wang X.-y., Yu J., Zhao R.-f. // J. Phys. Chem. Solids. 2019. V. 124. P. 281. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.09.003>
54. Ivanova L.D., Petrova L.I., Granatkina Yu.V. et al. // Inorgan. Mater. 2008. V. 44. № 7. P. 687. <https://doi.org/10.1134/S0020168508070030>
55. Lee M.H., Park J.H., Park S.-D. et al. // J. Alloys Compd. V. 786. P. 515. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.387>
56. Wang D., Qin Y., Wang S. et al. // Ann. Phys. 2019. P. 1900421. <https://doi.org/10.1002/andp.201900421>

57. Girard S.N., He J., Zhou X. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 16588.
<https://doi.org/10.1021/ja206380h>
58. Gelbstein Y., Davidow J., Girard S.N. et al. // Adv. Energy Mater. 2013. V. 3. P. 815.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201200970>
59. Qiu Y., Jin Y., Wang D. et al. // J. Mater. Chem. A. 2019. V. 7. P. 26393.
<https://doi.org/10.1039/c9ta10963c>
60. Jin Y., Xiao Y., Wang D. et al. // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. P. 7594.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01585>
61. Perumal S., Samanta M., Ghosh T. et al. // Joule. 2019. V. 3. P. 2565.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.017>
62. Basu R., Bhattacharya S., Bhatt R. et al. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. P. 6922.
<https://doi.org/10.1039/C3TA14259K>
63. Li Y., Han J., Xiang Q. et al. // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2019. V. 30. P. 9163.
<https://doi.org/10.1007/s10854-019-01245-9>
64. Claudio T., Stein N., Petermann N. et al. // Phys. Status Solidi. A. 2016. V. 213. № 3. P. 515.
<https://doi.org/10.1002/pssa.201532500>