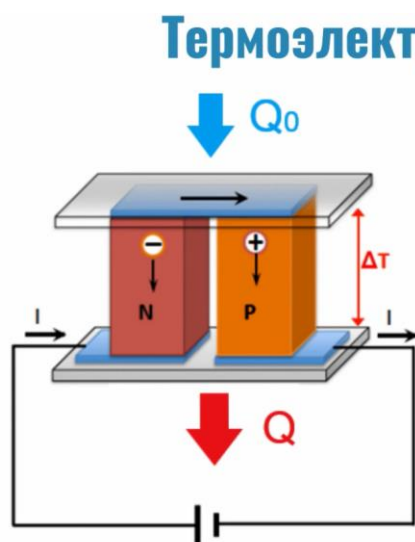


ЛЕКЦИЯ 9: ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Ранее был рассмотрен Эффект Пельтье, открытый ученым в 1834 г.. В его опытах фигурировала термопара. Для практического применения это изделие с целью отвода тепла не пригодно, следует развернуть рабочую поверхность и перейти от термопары к термоэлементу.

Термоэлемент представляет из себя в простейшем виде две веточки, то есть два образца материала n и p-типа, соединенных коммутационными пластинами. При использовании в конечных устройствах термоэлемент мультиплицируется.

На рисунке 1 представлен элемент, состоящий из двух частей, соответственно, эти элементы можно размножить в термоэлектрическом изделии до определенного количества, которые обеспечивает необходимые параметры работы данного устройства.



Термоэлектрический охладитель

2

Уравнение теплового баланса:

$$Q_0 = \alpha T_c I - \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c)$$

$$Q = \alpha T_h I + \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c)$$

Холодильный коэффициент:

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{A} = \frac{\alpha T_c I - \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c)}{I^2 R + \alpha I(T_h - T_c)}$$

$\varepsilon \uparrow$ при $\alpha \uparrow, R \downarrow$ и $K \downarrow$

$$\varepsilon_{max} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z(T_h + T_c)} - \frac{T_h}{T_c}}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z(T_h + T_c)} + 1}$$

Рисунок 1. Термоэлектрический охладитель

На рисунке 1 приведены две веточки термоэлектрического материала. В термоэлектрических модулях это значение может достигать 127-144 и более веточек для оптимальной работы данных устройств.

Самое главное в описании термоэлектрических свойств – это понять физику процесса, а именно конкуренцию трех разных эффектов.

Также на рисунке 1 представлено уравнение теплового баланса данного термоэлемента, в данном случае мы рассматриваем именно термоэлемент Пельтье. При работе данного термоэлемента можно выделить три эффекта:

- первый – эффект Пельтье с отводом тепла, первый множитель;
- второй – эффект Джоуля с выделением тепла во всем объеме. В данном уравнении, при описании теплового баланса на холодном спае термоэлемента и горячем спае термоэлемента, стоит множитель $\frac{1}{2}$. Этот множитель появляется согласно теории аддитивности тепловых явлений, то есть половина тепла Джоуля поступает горячему спаю, а половина – холодному;
- третий – множитель, связанный с теплопроводностью, то есть передача тепла от системы с более высокой температурой к системе с более низкой температурой.

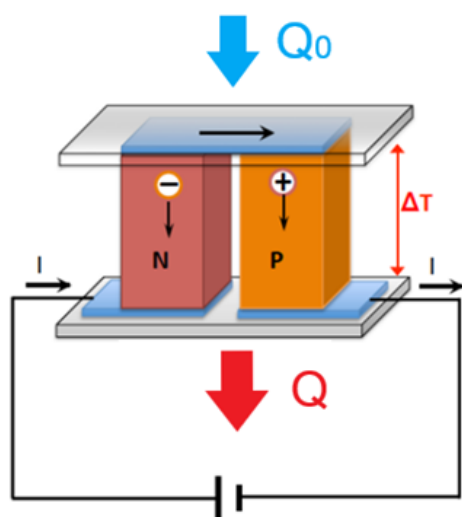
Наилучшую эффективность данный термоэлемент будет показывать, когда Q_0 будет равно 0 (в данном случае тепловая нагрузка, которая поступает на холодный спай минимальна, и исходя из этого режима, который называется режим dt_{max} , можно определить максимальную разность температур, которую данный модуль может создать. Это значение и будет пределом возможностей эффекта охлаждения данного изделия). Отметим, что данный режим, когда Q_0 равно 0, не представляет практического интереса, так как в данном случае модуль будет охлаждать сам себя. Обычно данное изделия применяются для отвода тепла, то есть тепловых потоков, например, в электронике (Q_0 не будет равно 0).

Если рассмотреть вариант при режиме максимального dt_{max} , то из этого значения можно понять холодильный коэффициент данного термоэлемента, а

именно отношения холодопроизводительности к совершаемым данным термоэлементом работы. Данный холодильный коэффициент максимален при следующих значениях коэффициента Зеебека, сопротивления и теплопроводности: чем больше коэффициент Зеебека и ниже сопротивление и коэффициент теплопроводности, тем эффективнее будет работать данное устройство. Это значение можно преобразовать в следующую величину: максимальный холодильный коэффициент, который может достигаться данным термоэлементом.

В данном случае эффект Пельтье является рабочим эффектом, а теплота Джоуля и теплопередача являются паразитными явлениями, соответственно, чем меньше эти значения, тем лучше данный термоэлемент работает (рис. 2).

Рисунок 2. Термоэлектрический генератор



Уравнение теплового баланса:

$$Q_0 = \alpha T_c I - \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c)$$

$$Q = \alpha T_h I + \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c)$$

Холодильный коэффициент:

$$\varepsilon = \frac{Q_0}{A} = \frac{\alpha T_c I - \frac{1}{2} I^2 R - K(T_h - T_c)}{I^2 R + \alpha I(T_h - T_c)}$$

ε при α , R и K

$$\varepsilon_{max} = \frac{T_c}{T_h - T_c} \frac{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z(T_h + T_c)} - \frac{T_h}{T_c}}{\sqrt{1 + \frac{1}{2} Z(T_h + T_c)} + 1}$$

В случае термоэлемента Зеебека – термоэлектрического генератора, все наоборот - движущей силой является эффект теплопроводности, эффекты Пельтье и теплота Джоуля играют отрицательную роль. Однако в отличие от термоэлемента Пельтье, в котором создается тепловой баланс, в данном случае о тепловом балансе речи не идет, так как эффект теплопередачи превалирует

над эффектами Пельтье и Джоуля, они суммарно составляют порядка 10% от эффекта, определяющего разность температур.

Коэффициент полезного действия данного термоэлемента состоит из двух составляющих: первая составляющая – КПД тепловой машины, классического цикла Карно, а вторая – эффективность термоэлектрического материала, то есть фактически эта функция Z – функция потерь. Для термоэлектрического генератора наибольшее значение имеет как раз-таки создаваемая разность температур. Она вносит в величину ϵ_{\max} наибольшее значение, однако если брать одинаковые температуры горячего и холодного концов видно, что второй член в данной формуле начинает вносить определяющий характер. Термоэлектрическая эффективность материала, а именно величина Z , носит определяющий характер.

Рассмотрим отдельно описанные выше величины. Начнем с коэффициента Зеебека (рисунок 3).

Коэффициент Зеебека

4

$$\alpha = \frac{dV}{dT} \quad [\alpha] = \text{мкВ/К}$$

В приближении одиночной параболической зоны коэффициент Зеебека:

$$\alpha(\eta) = \pm \frac{k}{e} \left(\frac{(r+\frac{5}{2})F_{r+\frac{3}{2}}(\eta)}{(r+\frac{3}{2})F_{r+\frac{1}{2}}(\eta)} - \eta \right), \quad F_i(\eta) = \int_0^\infty \frac{\epsilon^i}{1+e^{\epsilon-\eta}} d\epsilon$$

где $\eta = \frac{E_c - E_F}{kT}$, $l = l_0 E^r$, r – параметр рассеяния.

При преимущественном рассеянии на акустических фононах ($r=1/2$):

$$\alpha(\eta) = \pm \frac{k}{e} \left(2 \frac{F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right)$$

Рисунок 3. Коэффициент Зеебека

При описании термоэлектрических явлений можно сказать, что это определяющая величина, так как она является движущей силой и вносит наибольший вклад в величину термоэлектрической эффективности.

Коэффициент Зеебека иначе называют коэффициентом термоЭДС. Он показывает, какая электродвижущая сила генерируется в термоэлементе или материале при разности температур в 1°C. Данная величина обычно находится из решения кинетического уравнения Больцмана при достаточно определенном приближении. В учебниках, которые изучают данные эффекты, обычно приводится уравнение коэффициента Зеебека в приближении одиночной параболической зоны, когда закон дисперсии, то есть зависимость энергии от волнового вектора, представляет собой параболу. В данном случае мы рассматриваем один преобладающий механизм рассеяния, и коэффициент Зеебека определяется с помощью интегралов Ферми, где фигурируют параметры рассеяния.

В большинстве случаев все термоэлектрические материалы для описания обычно принимают то, что преимущественно рассеяние происходит на акустических фононах и величина r составляет $-1/2$, поэтому данная формула преобразуется в следующую формулу, представленную на рисунке 4.



Рисунок 4. Коэффициент Зеебека: упрощенная формула

В случае полупроводников существует два предельных случая – вырожденный и невырожденный термоэлектрический материал (ТЭМ), то есть в зависимости от концентрации носителей заряда и расположения уровня Ферми вблизи на зону проводимости для материала n-типа и потолка валентной зоны для материала p-типа, в зависимости от условия коэффициент Зеебека можно считать по следующим формулам, представленным на рисунке 4. В данных формулах главное, что для вырожденного ТЭМ и невырожденного ТЭМ – это характер зависимости коэффициента Зеебека от концентрации, а именно, что коэффициент Зеебека повышается при уменьшении концентрации. Такая зависимость сохраняется именно в данном приближении одиночной параболической зоны. Если зонная структура сложная, например, многодолинная, или в ней присутствуют зоны тяжелых и легких дырок, то характер зависимости коэффициента Зеебека будет меняться. Обычно при рассмотрении термоэлектрических материалов, которые используются в конечных устройствах для промышленности, именно интервал коэффициента Зеебека позволяет описать данное приближение зонной структуры.

В коэффициенте Зеебека присутствует параметр эффективной массы плотности состояний. Он позволяет из экспериментального значения коэффициента Зеебека находить параметры эффективных масс плотности состояний. На рисунке 5 приведены формулы, которые описывают данный параметр.

Плотность состояний

Плотность состояний:

$$g(E) = \frac{(m_d^*)^{3/2} \sqrt{2E}}{\hbar^3 \pi^2}$$

$$m_d^* = N_v^{2/3} m_b^* = N_v^{2/3} \sqrt[3]{m_x^* m_y^* m_z^*}$$

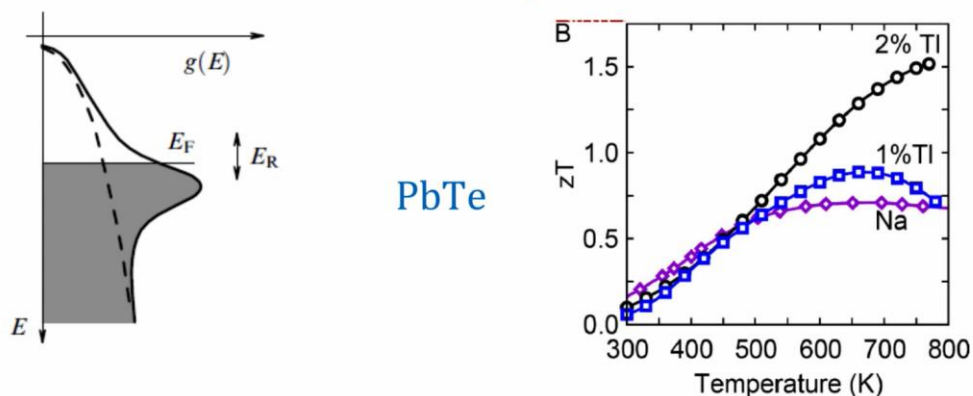


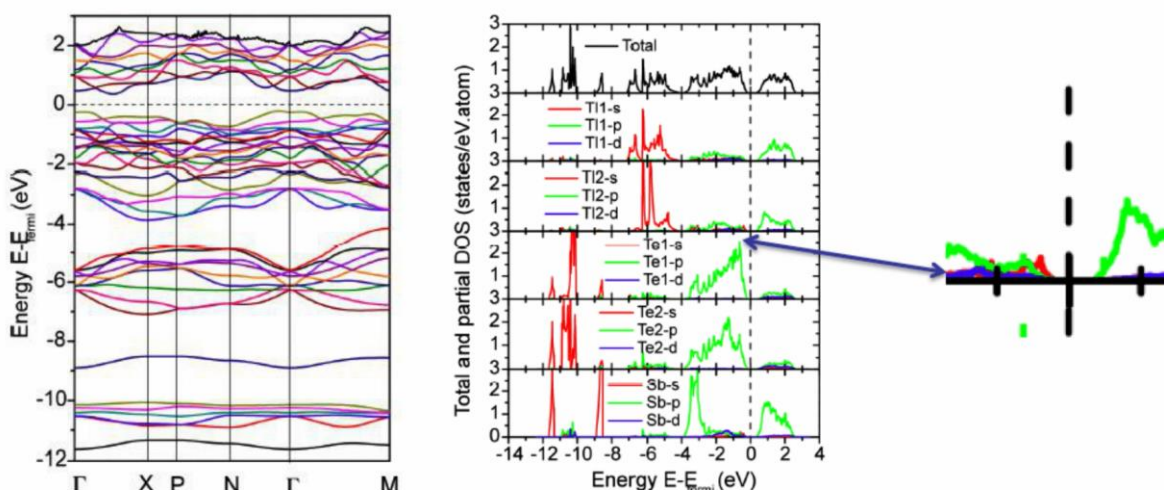
Рисунок 5. Плотность состояний

Плотность состояний – это количество уровней на единичный интервал энергии в единичном объеме. Исходя из данного определения можно сказать, что, изменяя плотность состояний, изменяя зонную структуру, можно влиять на коэффициент Зеебека. На графиках рисунка 5 это наглядно заметно. На них представлены данные для теллурида свинца PbTe – одного из самых распространенных среднетемпературных термоэлектрических материалов, которые используются в термоэлектрических генераторах. Показано, как меняется термоэлектрическая эффективность данного материала при легировании натрием Na, либо таллием Tl. Если мы легируем материал натрием, получается низкая термоэлектрическая эффективность, не превышающая 0,75. При замене легирующей добавки на таллий наблюдается двукратный рост термоэлектрической эффективности за счет создания резонансного уровня вблизи уровня Ферми, который резко повышает коэффициент термоЭДС.

На рисунке 6 представлена плотность состояний и зонная структура данного материала. Видно, как при легировании таллием в данной структуре появляется резонансный уровень.

Плотность состояний

7



Добавление TI приводит к образованию примесного уровня вблизи уровня Ферми. Резкие изменения плотности состояний приводят существенному возрастанию α

Рисунок 6. Плотность состояний

Далее рассмотрим удельную электропроводность. На рисунке 7 представлены формулы для расчета данного показателя.

Электропроводность

8

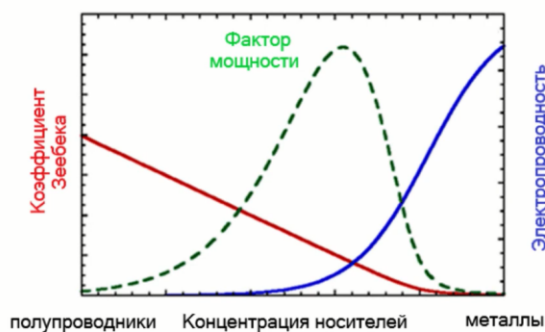
$$\sigma = \frac{1}{\rho} = en\mu$$

$$[\sigma] = \frac{1}{\text{Ом} \cdot \text{см}}$$

$$\mu = \frac{e\tau}{m^*}, [\mu] = \text{см}^2/\text{Вс}$$

τ - время релаксации;

m^* - эффективная масса носителей.



$\alpha \uparrow$ при $\sigma \downarrow$

$\mu \uparrow$ при $m^* \downarrow$

Рисунок 7. Электропроводность

Удельная электропроводность зависит от двух основных параметров – от концентрации носителей заряда и их подвижности. Ее размерность $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

На рисунке 7 в правой части приведена зависимость коэффициента Зеебека, электропроводности и фактора мощности от концентрации носителей заряда. В числителе данной формулы два параметра, которые зависят от концентрации противоположным образом - коэффициент Зеебека с ростом концентрации носителей заряда падает, а удельная электропроводность увеличивается. Поиск или усовершенствование термоэлектрических материалов – это поиск оптимума - в данном случае поиск оптимальных концентраций носителей заряда, оптимального расположения уровня Ферми.

Вторым важным параметром, определяющим удельную электропроводность, является подвижность носителей заряда (рис. 8). Чем выше подвижность, тем лучше.

Подвижность

9

$$V_d = \frac{q\tau}{m^*} E = \mu_d E$$

При влиянии нескольких механизмов рассеяния:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_1} + \frac{1}{\mu_2} + \dots = \sum_i \frac{1}{\mu_i}$$

Связь с холловской подвижностью:

$$\mu_H = r_H \mu_d$$

$r_H = 1,93$ – рассеяние на ионах примеси;

$r_H = 1,18$ – рассеяние на фононах;

$r_H = 1$ – в вырожденных полупроводниках и металлах

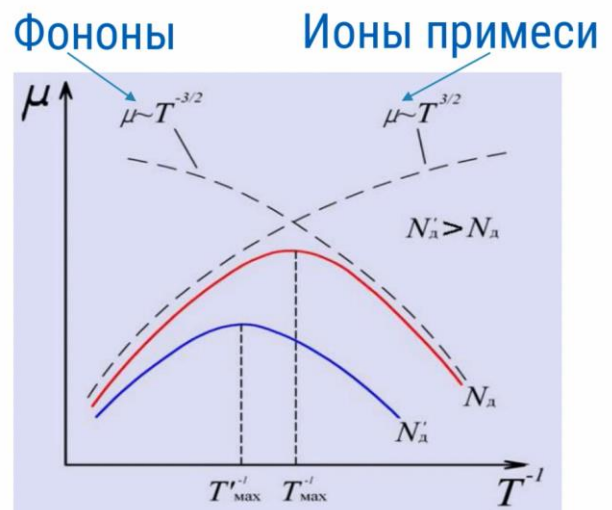


Рисунок 8. Подвижность

Очень важно учитывать зависимость подвижности от температуры. Она обусловлена комбинацией нескольких механизмов рассеяния. При низких

температурах преобладающим является рассеяние на ионах примеси, а в области высоких температур основную роль играет рассеяние на кристаллических колебаниях решетки, то есть фононах (чаще всего это акустические фононы). Зависимость подвижности в области низких температур пропорциональна $\sim T^{3/2}$, а в области высоких температур $\sim T^{-3/2}$.

Однако у значительной части термоэлектрических материалов, являющихся твердыми растворами, существует еще один механизм рассеяния – это рассеяние на нейтральных примесях. Вследствие этого характер температурной зависимости термоэлектрических материалов может варьироваться. Например, в области низких температур может быть не $T^{3/2}$, а T^2 . То же самое касается и конечной температурной зависимости подвижности носителей заряда в области высоких температур. Чаще всего в реальных материалах это значение не составляет $T^{-3/2}$ - туда примешивается рассеяние на оптических фононах, и это значение чаще всего приближается к T^{-2} .

При комбинации нескольких механизмов рассеяния конечная подвижность носителей заряда определяется так называемым правилом аддитивности, то есть обратной пропорциональности.

На рисунке 8 представлена два графика, на которых видно, что при увеличении концентрации носителей заряда подвижность термоэлектрического материала падает, и мы опять возвращаемся к основе термометрического материаловедения, а именно получению оптимума (то есть к оптимальному значению всех термоэлектрических параметров). Отметим, что в данном случае речь идет именно о дрейфовой подвижности. Ее связь с холловской подвижностью определяется из измерений параметра Холла. В зависимости от механизма рассеяния Холл-фактор будет принимать различные значения.

Далее перейдем к числителю формулы термоэлектрической эффективности, а именно к коэффициенту удельной теплопроводности. На рисунке 9 приведено уравнение Фурье, то есть связь теплового потока и градиента температур, и показано из каких составляющих оно состоит.

Общий коэффициент теплопроводности определяется двумя параметрами: первый параметр – теплопроводность решетки или фононная теплопроводность и второй параметр – электронная теплопроводность.

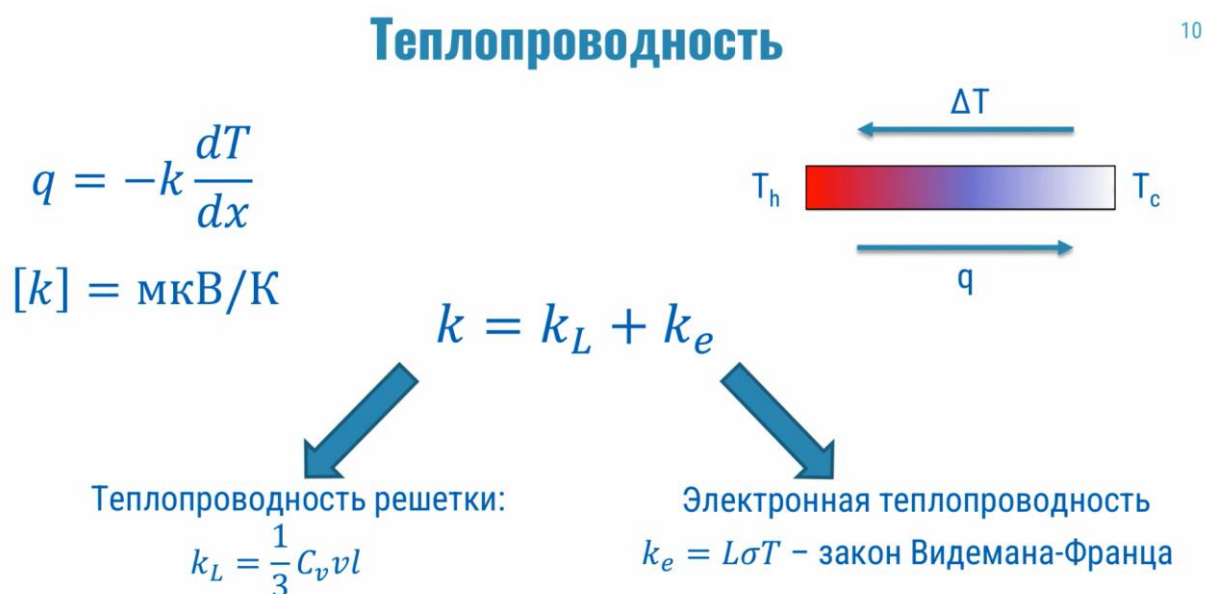


Рисунок 9. Теплопроводность

В большинстве термоэлектрических материалов решеточная теплопроводность превалирует над электронной. Например, для материала на основе теллурида висмута величина электронной теплопроводности составляет 30-40% от величины решеточной теплопроводности. Однако, если рассматривать материалы в которых решеточная теплопроводность очень низкая за счет сложной структур (колебания фононов существенно рассеиваются), все может быть в корне наоборот.

Теплопроводность решетки, в первом приближении, определяется величиной теплоемкости, средней скоростью распространения фононов и длиной свободного пробега. Чем меньше длина свободного пробега и скорость распространения фононов, тем ниже решеточная теплопроводность. Исходя из этого можно предположить, что с уменьшением размера длины свободного пробега, например при переходе к наноразмерным структурам, эта величина будет существенно уменьшаться.

Вторым параметром, входящим в данную формулу, является электронная теплопроводность. Она описывается законом Видемана-Франца.

В этой формуле взаимосвязаны все параметров, входящие в формулу термоэлектрической эффективности. С ростом электропроводности растет удельная теплопроводность, что приводит к сложностям при подборе оптимального материала.

В формуле удельной теплопроводности, а именно ее электронной части, фигурирует величина L , то есть число Лоренца. Оно также может быть определено исходя из решений кинетических уравнений с помощью интеграла Ферми, и для двух предельных случаев – вырожденного и невырожденного ТЭМ, она составляет $2,45 \cdot 10^{-8}$ и $1,49 \cdot 10^{-8}$ соответственно (рисунок 10).

Теплопроводность

11

Закон Видемана-Франца:

$$k_e = L\sigma T$$

$$L(\eta) = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \left(\frac{(r + 7/2)F_{r+5/2}(\eta)}{(r + 3/2)F_{r+1/2}(\eta)} - \left[\frac{(r + 5/2)F_{r+3/2}(\eta)}{(r + 3/2)F_{r+1/2}(\eta)} \right]^2 \right)$$

$$L = \left(\frac{\pi^2}{3}\right) \left(\frac{k}{e}\right)^2 = 2,45 \cdot 10^{-8} \frac{B^2}{K^2} \text{ - для вырожденных ТЭМ}$$

$$L = 2 \left(\frac{k}{e}\right)^2 = 1,49 \cdot 10^{-8} \frac{B^2}{K^2} \text{ - для невырожденных ТЭМ}$$

$$L = 1,5 + e^{-\frac{|\alpha|}{116}}$$

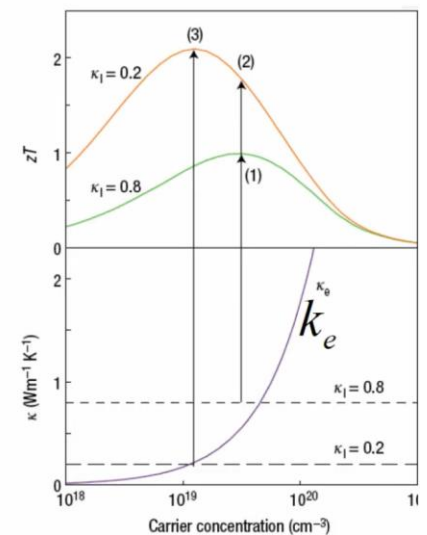


Рисунок 10. Теплопроводность: закон Видемана-Франца

Параметр Лоренца зависит от приведенного уровня Ферми и химического потенциала. Можно выявить зависимость числа Лоренца от коэффициента Зеебека, который также зависит от приведенного химического потенциала. Она была определена группой Снайдера, и по формуле на рисунке 10 при наличии коэффициента Зеебека легко определить число Лоренца и, соответственно, рассчитать электронную теплопроводность.

На рисунке 10 справа изображен график, который демонстрирует, как меняется коэффициент термоэлектрической эффективности в зависимости от значения решеточной теплопроводности. При уменьшении решеточной теплопроводности с 0,8 до 0,2, коэффициент термоэлектрической эффективности увеличивается в несколько раз. Так как решеточная теплопроводность фактически не связана с концентрацией носителей заряда, то можно понять, что основное направление для дальнейшей оптимизации материалов - оптимизация значения решеточной теплопроводности.

Далее перейдем к возможности влияния на решеточную теплопроводность. Для этого обычно создают так называемую дефектную структуру - фононы легче рассеиваются на разного рода дефектах (рисунок 11).

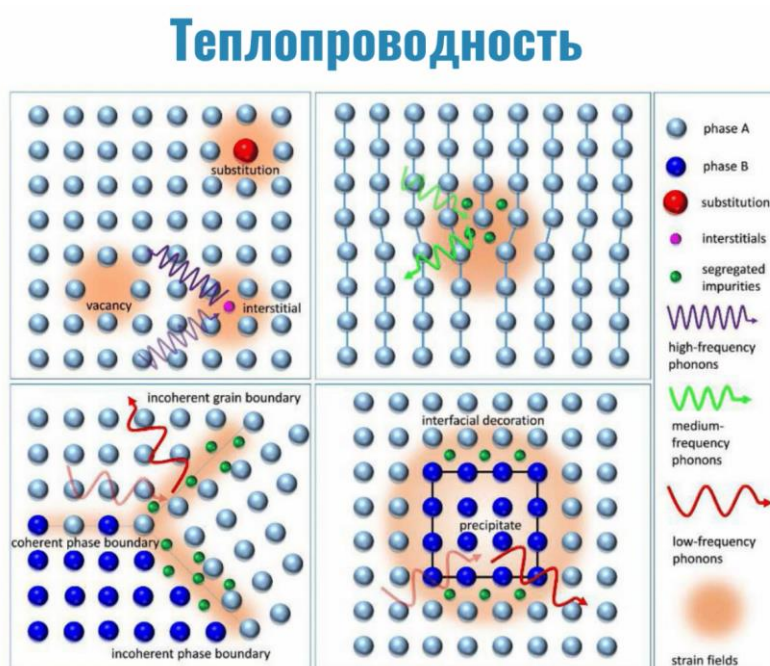


Рисунок 11. Изменение теплопроводности

На рисунке 11 показано, как фононы рассеиваются на вакансиях, дефектах внедрения, междоузлиях, дислокациях. Фононы с разной частотой на разных дефектах рассеются по-разному. При создании оптимальной дефектной структуры можно это использовать параметр, тем самым влиять на

теплопроводность. Также на рисунке 11 показано рассеяние на границах зерен и включениях. Показано, как можно влиять на решеточную теплопроводность, например, внедрением в термоэлектрический материал различного рода нанокompозитов для создания дефектов.

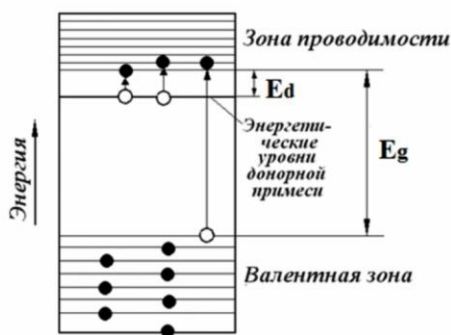
Все термоэлектрические материалы, которые используются, работают в зоне примесной проводимости. Когда происходит переход от зоны примесной проводимости к зоне собственной проводимости, при увеличении температуры начинается заброс из валентной зоны напрямую через запрещенную зону носителей заряда, появляется так называемый член теплопроводности или член биполярной диффузии (рисунок 12). О чем он говорит?

Теплопроводность

13

При собственной проводимости существенный вклад в теплопроводность вносит биполярная диффузия:

$$k_e = k_{ep} + k_{en} + k_{bip} = k_{ep} + k_{en} + (\alpha_p - \alpha_n)^2 \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma} T$$



$$k_{bip} = L_{bip} \sigma T$$

$$L_{bip} = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \frac{\sigma_n \sigma_p}{(\sigma_n + \sigma_p)^2} \left(4 + \frac{E_g}{kT}\right)^2$$

Рисунок 12. Теплопроводность: биполярная диффузия

О том, что носители заряда отделены от зоны проводимости энергетическим зазором, равным ширине запрещенной зоны. Для большинства термоэлектрических материалов эта величина меньше 1 эВ. Для активно применяющегося теллурида висмута это значение при комнатной температуре составляет 0,17 эВ.

Когда происходит заброс из валентной зоны в зону проводимости, в зоне проводимости появляется электрон, а в валентной зоне образуется дырка. Вследствие появления так называемых пар «электрон-дырка» величина Z начинает уменьшаться.

Таким образом, при высоких температурах на горячем спае образца начинает происходить генерация пар «электрон-дырка», которые служат переносчиками тепла. В результате чего с горячего на холодный спай переносится не только тепловая энергия, электронные дырки, но и вся энергия, соответствующая ширине запрещенной зоны. Вследствие этого в зоне собственной проводимости член, описывающий биполярную диффузию, является основным.

На температурных зависимостях коэффициента термоэлектрической эффективности наглядно видно, что с наступлением собственной проводимости начинает падать значение термоэлектрической эффективности, поэтому основной задачей термоэлектрического материаловедения является расширение температурного диапазона использования термоэлектрических материалов, а именно подбор оптимальных составов для того, чтобы биполярная диффузия и собственно проводимость начинались как можно позже.

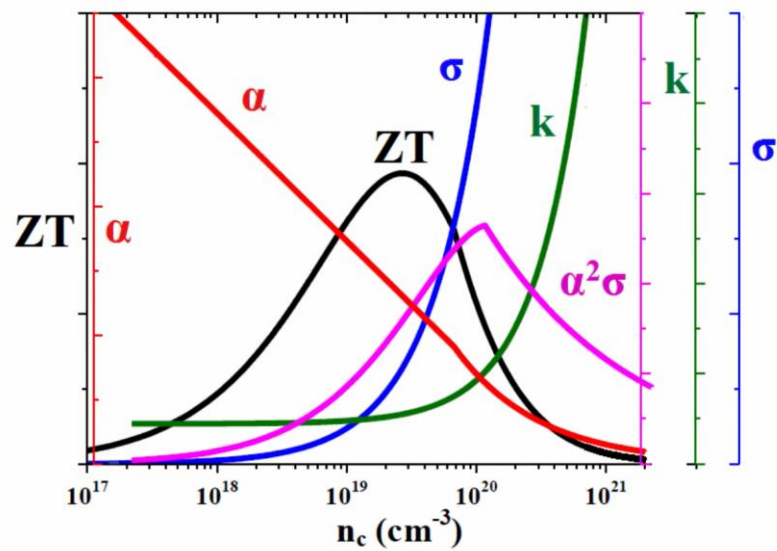
На рисунке 13 приведены концентрационные зависимости основных параметров. Наблюдается, что параметр фактора мощности $\alpha^2\sigma$ и параметр термоэлектрической эффективности Z разнесены, но их максимумы находятся в интервале концентрации от 10^{19} до 10^{21} . Для большинства термоэлектрических материалов эта величина концентрации является

оптимальной. При достижении оптимальной концентрации носителей заряда величина термоэлектрической эффективности будет максимальной.

Рисунок 13. Концентрационные зависимости основных параметров термоэлектриков

Концентрационные зависимости основных параметров термоэлектриков

14



Далее рассмотрим, как выглядят температурные зависимости термоэлектрических параметров (рисунок 14) для материала р-типа $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$.

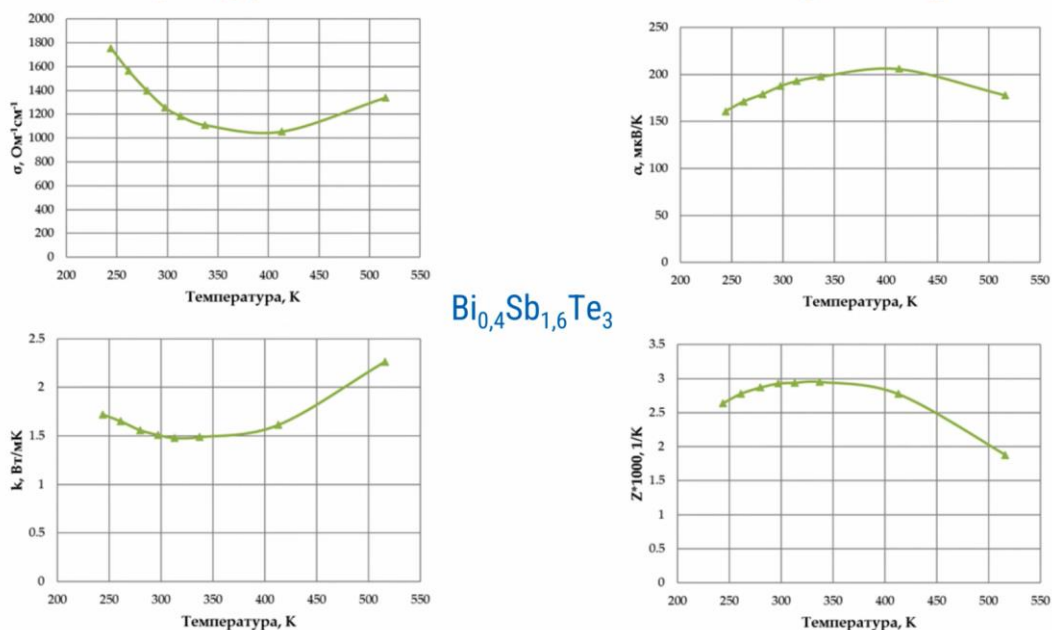


Рисунок 14. Температурные зависимости т/э параметров

На графике удельной теплопроводности видно, что он имеет характерный минимум, то есть при повышении температуры из зоны низких температур, термоэлектрическая эффективность уменьшается до определенного минимума. В области где-то 400 кельвинов, начинается переход к собственной проводимости (в полупроводнике есть три зоны – зона примесной проводимости, зона истощения и зона собственной проводимости) и начинается рост удельной теплопроводности. С увеличением температуры удельная теплопроводность начинает расти гораздо сильнее, вследствие этого коэффициент термоэлектрической эффективности начинает быстро падать. В области высоких температур степень падения коэффициента термоэлектрической эффективности составляет T^2 . Фактически, переход от примесной к собственной проводимости является границей рабочих температур данных материалов, потому что с началом собственной проводимости термоэлектрическая эффективность существенно падает.

Коэффициент Зеебека также наглядно демонстрирует этот переход - он начинает уменьшаться, что связано с появлением неосновных носителей. При

появлении электрон-дырочных пар появляются носители второго знака, которые и уменьшают значение коэффициенты Зеебека.

Перейдем от макропараметров к микропараметрам. Параметры, входящие в величину термоэлектрической эффективности все взаимосвязаны, и при этом подбор оптимальных значений ограничен, потому что в числителе находятся величины коэффициента Зеебека и удельной теплопроводности, но с ростом коэффициента Зеебека, электропроводность падает, при этом теплопроводность растет с ростом удельной электропроводности. Вследствие этого А.Ф. Иоффе предложил использовать для характеристики термоэлектрических материалов параметр бета β . В данную величину входят три основных параметра – подвижности, решеточной теплопроводности и эффективной массы (рисунок 15).

Параметр β

16

Для невырожденного полупроводника:

$$ZT = \frac{[\eta - r + 5/2]^2}{(\beta \exp(\eta))^{-1} + r + 5/2}$$

η – энергия Ферми; r – параметр рассеяния; β – параметр материала.

$$\beta = \left(\frac{k}{e}\right)^2 \frac{\sigma_0 T}{k_L} \quad \sigma_0 = 2e\mu \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2}$$

$$\beta \sim \left(\frac{\mu}{k_L}\right)^2 \left(\frac{m^*}{m}\right)^{3/2}$$

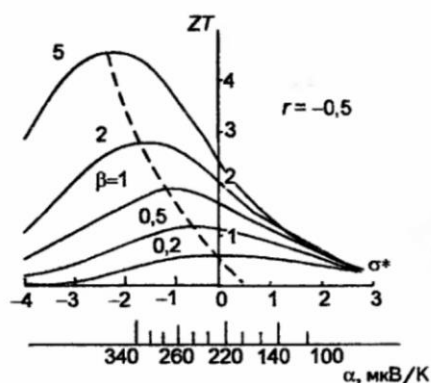


Рисунок 15. Параметр β

В случае материалов с простой зонной структурой, чем больше подвижность, тем меньше эффективная масса. Остается вариант создавать сложные зонные структуры, например за счет легирования. Поэтому основным параметром, который позволяет оптимизировать термоэлектрический материал и повышать эффективность, является

отношение подвижности носителей заряда к величине решеточной теплопроводности.

На рисунке 15 в правой части графика приведены значения, какую Z термоэлектрических материалов можно получить при достижении определенных значений параметра β . Например, если удастся получить материал с бета около 5, величина термоэлектрической эффективности будет составлять больше 4. В текущих реалиях работают с материалами с ZT около 1.

На рисунке 16 приведены основные термоэлектрические материалы и значение их параметра бета при температуре 300 К.

Параметр β

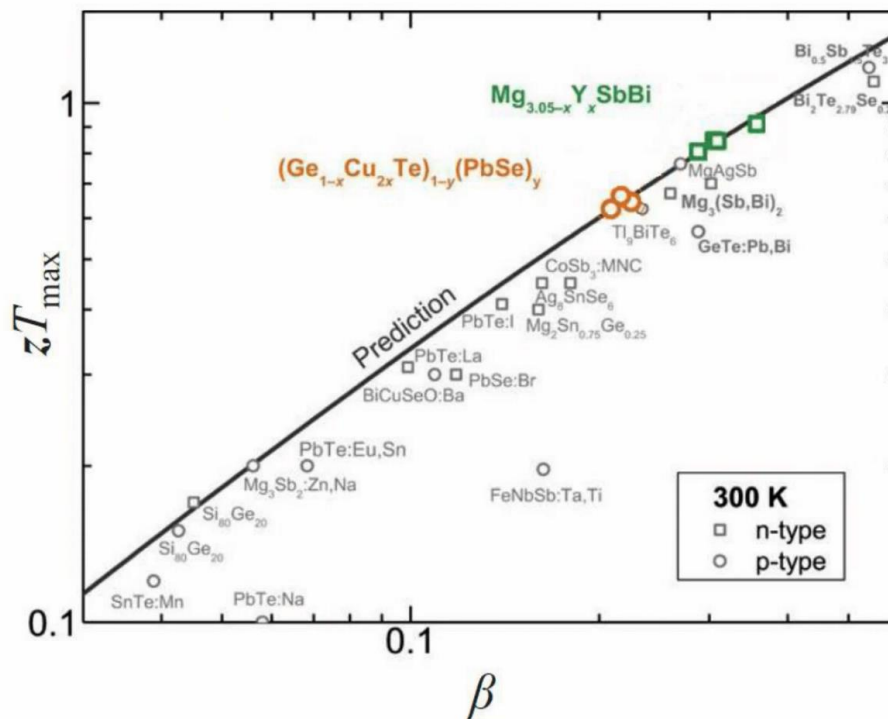


Рисунок 16. Параметр β

Вверху графика находятся наиболее применяемые твердые растворы, поэтому показана прямая зависимость параметра β от величины Z .

На рисунке 17 приведены основные соотношения между термоэлектрическими параметрами, показаны их взаимосвязи (красным

выделены взаимно исключаютые связи, в том плане, что повышение одного параметра ведет к уменьшению другого).

Соотношения между основными термоэлектрическими параметрами

18

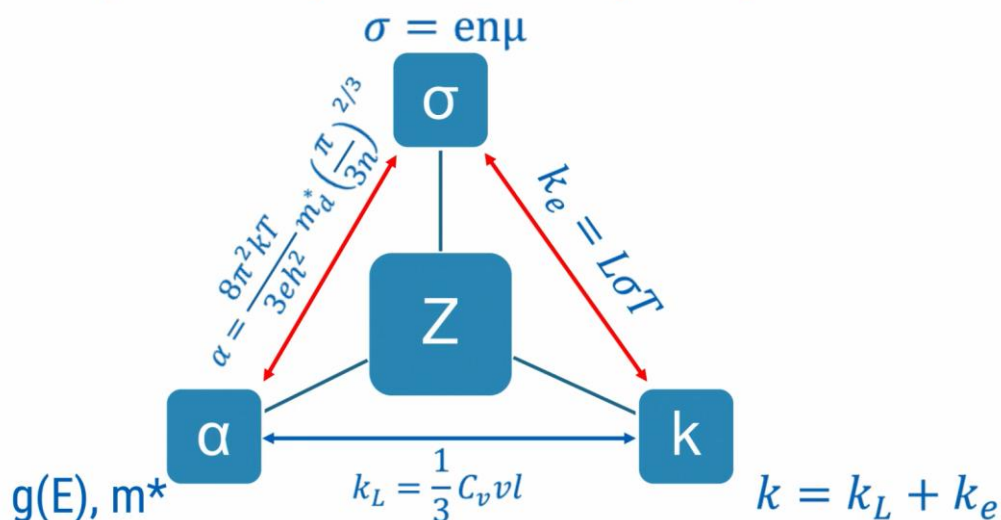


Рисунок 17. Соотношение между основными термоэлектрическими параметрами

Таким образом, основой всего в термоэлектрическом материаловедении является поиск оптимума, т.е. поиск оптимальных параметров, причем иногда взаимоисключающих. Вследствие этого большинство исследований сосредоточено именно на подборе новых материалов с помощью расчетов, с помощью анализа зонной структуры, подбора оптимальных параметров.