

УДК 621.362; 621.315.562

НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ КАК СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ

ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИКОВ

Л.П. Булат^a, Л.В. Бочков^a, И.А. Нефедова^a, Р. Ахыска^b^a Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, bulat@irbt-itmo.ru^b Университет Гази, Анкара, Турция

Аннотация. Обоснована актуальность термоэлектрического преобразования энергии. Показана перспективность использования наноструктур в качестве термоэлектрических материалов. Систематизированы и обобщены методы и результаты исследования объемных наноструктурных термоэлектриков на основе твердых растворов Bi-Sb-Te. Продемонстрированы способы получения наночастиц и их последующего спекания в объемный образец, результаты исследования структуры полученных материалов методами электронной микроскопии и рентгеновской спектроскопии, исследования механических свойств. Обсуждаются предложенные с участием авторов методы изготовления и свойства термоэлектрических наноконструктов, полученных с добавлением фуллерена, термически расщепленного графита, графена и дисульфида молибдена. Рассмотрены методы предотвращения рекристаллизации, методы измерения термоэлектрических свойств данных нанотермоэлектриков: электро-, теплопроводности, термоэдс и добротности. Теоретически исследованы факторы, влияющие на термоэлектрическую добротность, в том числе туннелирование носителей через зазор между нанозернами, дополнительное рассеяние фононов на границах нанозерен и энергетическая фильтрация носителей через барьеры. Установлены механизмы и пути увеличения добротности. Экспериментально подтвержден рост термоэлектрической добротности. Показаны физические механизмы увеличения термоэлектрической добротности за счет использования наноструктур. Увеличение термоэлектрической добротности означает расширение областей рационального применения термоэлектрической генерации энергии и термоэлектрического охлаждения.

Ключевые слова: термоэлектричество, термоэлектрики, наноструктуры, термоэлектрическое преобразование энергии, термоэлектрическая добротность, наноконструкты, теплопроводность, туннелирование, рассеяние фононов на границах, энергетическая фильтрация.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-08-00283-а) и при поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01).

NANOSTRUCTURING AS A WAY FOR THERMOELECTRIC EFFICIENCY IMPROVEMENT

L.P. Bulat^a, L.V. Bochkov^a, I.A. Nefedova^a, R. Ahiska^b^a ITMO University, Saint Petersburg, Russia, bulat@irbt-itmo.ru^b Gazi University, Ankara, Turkey, rahiska@rambler.ru

Abstract. The urgency of thermoelectric energy conversion is proved. Perspectives of nanostructures usage as thermoelectric materials are shown. The authors have systematized and generalized the methods and investigation results of bulk nanostructure thermoelectrics based on Bi-Sb-Te solid solutions. Ways of nanoparticles fabrication and their subsequent sintering into a bulk sample, results of structure study of the received materials are shown by methods of electronic microscopy and X-ray spectroscopy, results of mechanical properties investigation. Methods of manufacturing suggested with the authors' participation and properties of thermoelectric nanocomposites, fabricated with addition of fullerene, thermally split graphite, graphene and molybdenum disulphide are discussed. Methods for prevention of recrystallization, measurement methods of thermoelectric properties of studied nanothermoelectrics are considered, including electric and thermal conductivities, thermoemf and the figure of merit. Factors that influence on thermoelectric figure of merit, including the tunneling of carriers through interfaces between nanograins, the additional phonon scattering on nanograin borders and the energy filtration of carriers through barriers have been theoretically investigated. Mechanisms and ways for improvement of the figure of merit are determined. Experimental confirmation for thermoelectric figure of merit increase is received. Physical mechanisms of thermoelectric figure of merit increase are shown by perceptivity of nanostructures utilization. The growth of thermoelectric figure of merit means an expansion of areas for rational application of thermoelectric energy generation and thermoelectric cooling.

Keywords: thermoelectricity, thermoelectrics, nanostructures, direct energy conversion, thermoelectric figure of merit, nanocomposites, thermal conductivity, tunneling, phonon scattering on borders, energy filtration.

Acknowledgements. The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant №12-08-00283-а) and partially by the Government of the Russian Federation (grant 074-U01).

Введение

Энергопотребление в мире ежегодно возрастает, быстро растет и спрос на органическое топливо. К росту цен на нефть приводит не только истощение ископаемых ресурсов, но и выявившиеся проблемы с безопасностью атомной энергетики. Так, авария на АЭС «Фукусима» вызвала активное неприятие атомной энергетики на уровне мировой общественности и заставила ряд правительств пересмотреть вопрос

об использовании атомной энергии. В сложившейся ситуации рост цен на нефть уже приводит к экономической и политической нестабильности. Особое значение имеет и опасное изменение климата в результате неограниченного сжигания углеводородного топлива. Все это остро ставит вопрос о поиске альтернативных и возобновляемых источников энергии. Одним из решений этой проблемы является использование термоэлектрического преобразования энергии [1, 2]. Даже для утилизации солнечной энергии могут быть использованы гибридные фото-термоэлектрические генераторы [3–5].

С другой стороны, объектом все более пристального внимания разработчиков систем охлаждения и термостабилизации становятся альтернативные методы охлаждения. Такой интерес объясняется в первую очередь существенными трудностями, возникшими в области традиционной (парокомпрессионной) холодильной техники. Монреальский протокол, подписанный правительствами многих стран, запретил использование большинства хладагентов, разрушающих озоновый слой и играющих значительную роль в формировании парникового эффекта, ответственного за глобальное потепление. Ряд других хладагентов, основу которых также составляют фторхлоруглеводороды, подлежит поэтапному выводу из эксплуатации в соответствии с жестким графиком. По этой причине все более востребованным становится термоэлектрическое охлаждение. Термоэлектрическое охлаждение – это лучшее техническое решение для задач понижения температуры и термостабилизации элементов микроэлектроники, оптоэлектроники и светотехники. Исключительно термоэлектрический метод охлаждения может обеспечить локальный отвод тепла от конкретных точек чипов [1, 6].

Таким образом, термоэлектрическая генерация энергии и термоэлектрическое охлаждение [7, 8] могут обеспечить существенное уменьшение нагрузки на окружающую среду.

Основной проблемой в решении задач термоэлектричества является поиск соответствующих термоэлектрических материалов (термоэлектриков), которые должны иметь относительно высокую термоэлектрическую добротность [1]

$$Z = \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa}, \quad (1)$$

где σ , α , κ – коэффициенты электропроводности, термоэдс и теплопроводности термоэлектрика.

С середины XX и до начала XXI в.в., несмотря на активные усилия различных исследователей, добротность лучших материалов возросла не более чем на 25%. Но, благодаря использованию нанотехнологий, за последнее десятилетие безразмерную термоэлектрическую добротность ZT , по-видимому, удалось увеличить в лучших образцах с 1,0 до 2,5, где T – абсолютная температура (см., например, [9–12]). К сожалению, эксперименты, демонстрирующие высокую добротность в упорядоченных низкоразмерных наноструктурах, являются уникальными и исключительно дорогостоящими. Видимо, поэтому за 10 лет ни одна из лабораторий мира не смогла воспроизвести лучшие результаты по добротности термоэлектриков с квантовыми ямами (2D), квантовыми нитями (1D) и квантовыми точками (0D). В связи с этим необходимо найти общедоступные и дешевые технологии создания эффективных термоэлектриков.

Относительно дешевой технологией наноструктурирования является метод, состоящий в механоактивационной обработке исходного материала с последующим горячим прессованием [13–17] или искровым плазменным спеканием (SPS – spark plasma sintering) [18–20]. При этом получают объемные поликристаллические наноструктуры [13–20].

Известно, что наибольшей термоэлектрической добротностью при не очень высоких температурах обладают термоэлектрики на основе твердых растворов Bi-Sb-Te, которые в настоящее время производятся серийно в различных странах. Исходя из этого, эти материалы наиболее интересны с точки зрения возможного повышения их термоэлектрической добротности при наноструктурировании. Целью настоящей работы является систематизация и обобщение основных результатов по созданию и исследованию термоэлектрических свойств объемных наноструктурных материалов на основе теллурида висмута, причем в первую очередь анализируются результаты, в получении которых авторы данной работы принимали активное участие.

Создание объемных нанокристаллических термоэлектриков

В настоящее время в качестве основного материала для положительной ветви термоэлементов эффективно используется твердый раствор на основе тройной системы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$. При этом наибольший интерес представляют составы, обогащенные теллуридом сурьмы, среди которых самый распространенный состав, соответствующий формуле $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, содержит 25 мол.% Bi_2Te_3 и 75 мол.% Sb_2Te_3 . Избранная схема изготовления объемных термоэлектрических материалов с нанокристаллической структурой предполагает использование методов порошковой металлургии, а именно, последовательное осуществление в едином технологическом цикле операций получения нанопорошка исходного синтезированного материала и превращение его путем горячего прессования или искрового плазменного спекания в компактный материал с заданными геометрическими размерами и структурой [14, 16, 17, 21].

Итак, в качестве исходного кристаллического материала используется термоэлектрик $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ p -типа, полученный методом зонной плавки и имеющий термоэлектрическую добротность $ZT \approx 1,0$ при

комнатной температуре. После измельчения в атмосфере аргона и очистки образцы подвергаются механоактивационной обработке в высокоскоростной планетарной шаровой мельнице (рис. 1). Ускорение при соударении стальных шаров достигает 90 g. Размеры полученных наночастиц составляли около 8–10 нм.

Далее проводилось спекание порошковых смесей под давлением для создания объемного наноструктурного термоэлектрика. Для горячего прессования нанопорошков использовалось давление в диапазоне от 35 МПа до 3,3 ГПа при температуре от 250°C до 500°C.



Рис. 1. Контейнер планетарной шаровой мельницы (а) и схема движения в ней (б). Внешний диаметр цилиндра на рис. 1, а, составляет 50 мм

Структура, механические и термоэлектрические свойства

Применимость того или иного материала в качестве термоэлектрика зависит от целого ряда факторов, в первую очередь – от его термоэлектрических и механических свойств, а также особенностей структуры.

Для определения упругих модулей был применен модифицированный эхоимпульсный метод с применением фокусирующей системы акустического микроскопа [13, 21]. Был использован режим ультракоротких зондирующих импульсов, что позволило регистрировать отдельные сигналы, обусловленные отражением импульса от стенок образца, и в конечном итоге рассчитать для каждого образца полный набор упругих характеристик – объемный модуль, модуль сдвига, модуль Юнга и коэффициент Пуассона.

Микроструктура образцов исследовалась на шлифах, изготовленных на шлифовально-полировальном приборе фирмы «Struers» [21]. Для измерения предела прочности при растяжении использовался метод диаметрального сжатия дисковых образцов. Оказалось, что прочность при растяжении объемных наноструктур, полученных методом горячего прессования, достигает 40 МПа, и их механические свойства в 3 раза лучше, чем у исходных термоэлектриков, полученных зонной плавкой [13, 21]. Плотность полученных материалов составила 6,70–6,72 г/см³.

Структура порошков и компактных образцов исследовалась методами растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [13, 21]. Рентгенодифрактометрические измерения включали фазовый анализ методом дифракции рентгеновских лучей, определение параметров решетки путем съемки дифрактограмм, определение размера областей когерентного рассеяния микродеформаций, а также анализ текстуры с помощью построения обратных полюсных фигур [13, 21].

На рис. 2 представлена структура наночастиц порошков состава $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$. Средний размер частиц – около 8–10 нм, минимальный составляет 2 нм, а максимальный иногда достигает значений 40 нм [13, 21].

В результате горячего прессования были получены компактные наноструктурированные образцы состава $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ [13, 21]. Примеры изображения поверхности образцов во вторичных электронах, полученные после прессования, показаны на рис. 3. На поверхности образцов видны следы полировки. Поры и границы зерен не просматриваются, и структура является однородной и изотропной. После травления видны структурные элементы размером 50–200 нм, которые, в свою очередь, состоят из более мелких образований [21].

Измерительная методика, позволяющая исследовать термоэлектрические свойства наноструктурированных и нанокompозитных материалов, должна обеспечивать измерение термоэлектрических параметров на образцах относительно небольших размеров (около 1 мм). Наибольшую трудность на малых образцах представляет измерение теплопроводности, потому что все традиционные методики основаны на пропускании через образец калиброванного теплового потока, измерить который с достаточной точностью и учесть все его потери на малых образцах невозможно. В связи с этим был использован метод Хармана [22], который позволяет определять непосредственно термоэлектрическую добротность (1) пу-

тем измерения только электрических величин, не затрагивая тепловые потоки. Кроме того, методика позволяет в одном цикле измерений получать также значения коэффициента термоэдс α и коэффициента электропроводности σ . Значение коэффициента теплопроводности κ определяется расчетом по известной величине термоэлектрической добротности Z . Следует учесть, что реальные условия измерения никогда не являются строго адиабатическими, поэтому в результате расчетов получается не истинное значение Z , а некоторое эффективное значение Z_{eff} , которое должно быть пересчитано в Z с учетом всех тепловых потерь [22]. Кроме того, необходимо учесть вклад от джоулева тепла, выделяющегося в проводах, подводящих электрический ток. Все эти проблемы нетривиальны. Отметим работы [23, 24], в которых обсуждаются вопросы измерения энергетических параметров термоэлектрических батарей.

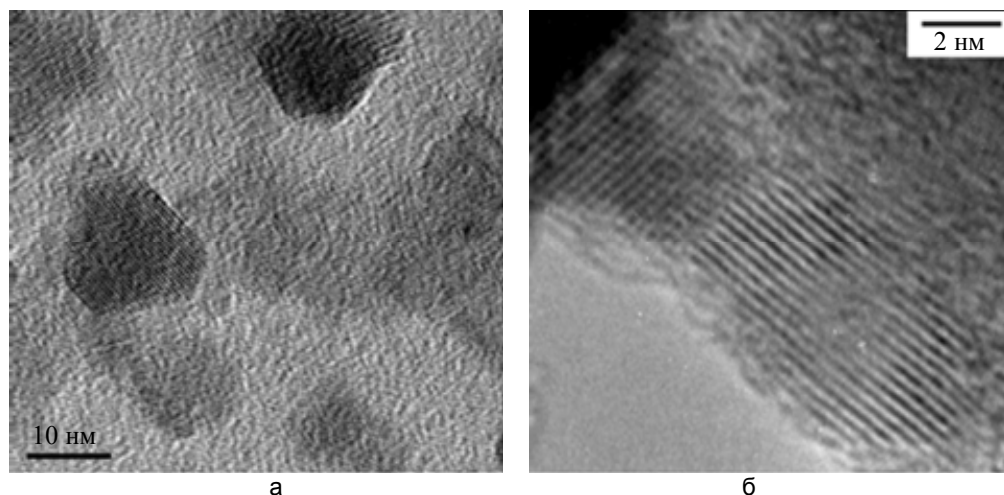


Рис. 2. Изображение частиц порошка в просвечивающем электронном микроскопе в различных масштабах

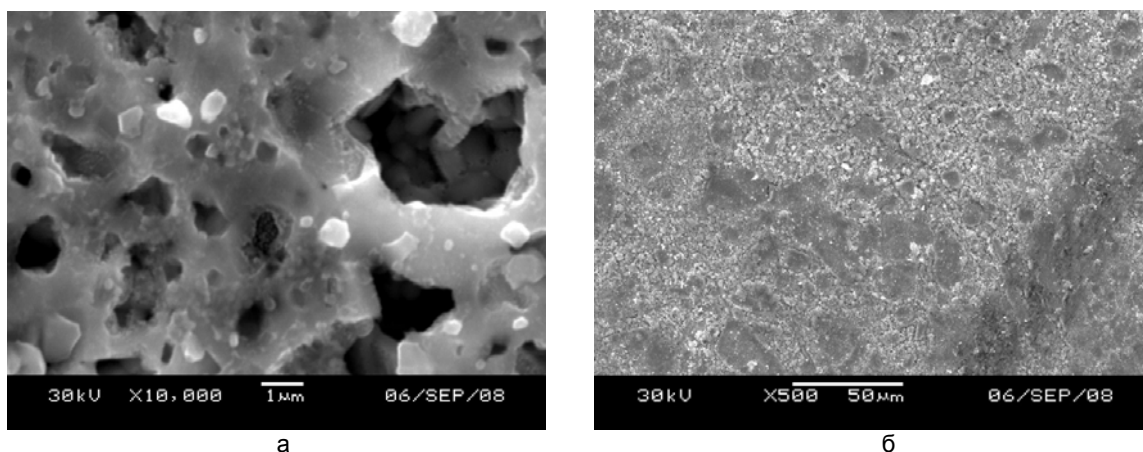


Рис. 3. Примеры поверхности образцов, полученных во вторичных электронах в различных масштабах

Подчеркнем следующее важное обстоятельство. Как правило, в современных лабораториях измерение теплопроводности производят посредством измерения температуропроводности методом лазерной вспышки (flash-метод). Было проведено сравнение погрешностей определения термоэлектрических параметров материала методом Хармана и раздельным измерением электропроводности, термоэдс и теплопроводности на разных образцах (с измерением температуропроводности методом лазерной вспышки) [18, 19, 25]. Установлено, что в последнем случае имеет место систематическая ошибка, приводящая к завышенным значениям ZT вследствие специфики измерения температуропроводности методом лазерной вспышки.

Предотвращение процессов рекристаллизации

Серьезной проблемой, связанной с получением компактных объемных нанокристаллических образцов, является рекристаллизация, препятствующая сохранению наноструктурного состояния материала [13]. Рекристаллизация увеличивает размеры зерен с 10–20 нм, которые имеют наночастицы до процесса спекания, до 100–300 нм после спекания. Для предотвращения этого эффекта использовались два метода [13, 17–21]:

1. Создание нанокомпозитов, т.е. включение в исходную матрицу из нанопорошка Bi-Sb-Te малых добавок фуллерена или наночастиц со слоистой структурой (типа дисульфида молибдена MoS_2 , терми-

чески расщепленного графита, графена). После горячего прессования инородные частицы располагались по границам частиц основного твердого раствора, препятствуя рекристаллизации [13]. Структура такого обволакивания частиц [21] представлена на рис. 4, 5.

2. Использование SPS-метода для компактирования нанопорошков [17–21, 25].

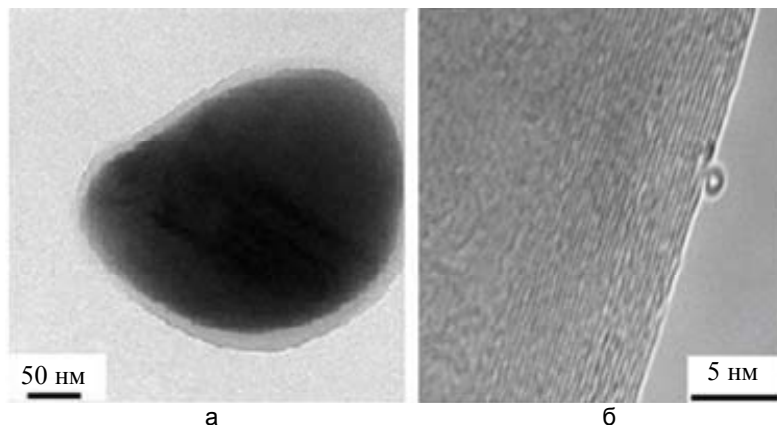


Рис. 4. Углеродное покрытие наночастиц состава $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$: графен (а); неупорядоченная структура на основе углерода (б)

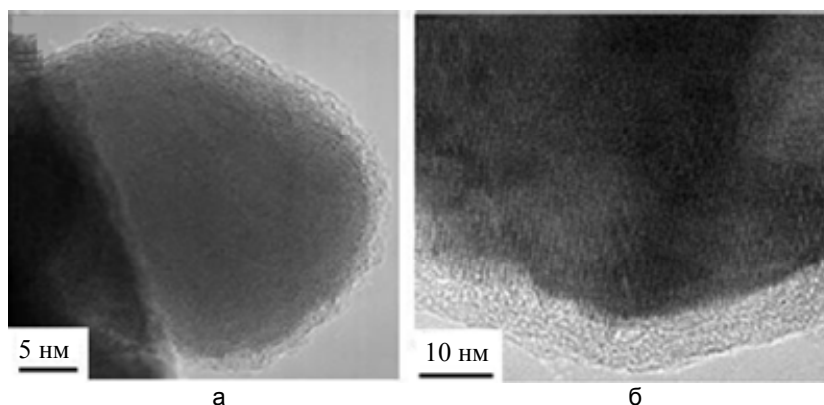


Рис. 5. Наночастицы полупроводника в оболочке из фуллерена C_{60} : состав $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ (а); состав $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ (б)

Оба метода – обволакивание исходных наночастиц и SPS – приводят к уменьшению размеров зерен в несколько раз. Таким образом, оба метода позволяют сохранить наноструктуру объемного образца, что в итоге вызывает рост термоэлектрической добротности. Максимальная безразмерная добротность наноструктурных образцов $\text{Bi}_{0,4}\text{Sb}_{1,6}\text{Te}_3$ достигалась при 90°C и составляла $ZT = 1,2$ (подробнее см. [18, 25]).

Механизмы влияния наноструктурирования на термоэлектрическую добротность объемных термоэлектриков

Ясно, что наноструктурирование термоэлектриков позволяет использовать новый управляемый параметр – размеры наноструктурных элементов – как дополнительный фактор воздействия на добротность. Это означает существование новых механизмов, которые могут привести к увеличению термоэлектрической добротности в объемных нанокристаллических термоэлектрических материалах. Рассмотрим подробнее эти механизмы.

Туннелирование носителей заряда через межзеренные границы. Для исследования влияния туннелирования носителей заряда на термоэлектрическую добротность в объемных наноструктурированных образцах была построена модель кристаллических зерен в виде двух усеченных конусов с общим основанием, разделенных друг от друга туннельными барьерами [26, 27]. При расчете теплопереноса при наличии вакуумного зазора, когда фононы не могут туннелировать через зазор, было принято во внимание рассогласование температур электронов и фононов. Прямоугольная форма потенциального барьера является хорошим приближением для материалов на основе теллурида висмута. В этом случае вероятность туннелирования была рассчитана точно (без использования квазиклассического приближения) [26, 27]. Для туннельного барьера были вычислены коэффициент термоэдс, коэффициент электропроводности и число Лоренца, после чего были определены тепловой поток и эффективные кинетические коэф-

фициенты нанозерен. Для исследования распределения электронной и фононной температур использовались уравнения энергетического баланса электронов и фононов, а также уравнение непрерывности для электрического тока. Оказалось [26], что безразмерная добротность ZT при наличии вакуумных зазоров довольно велика и при некоторых условиях может достигать значений 2,5–4,0. Это обусловлено малой теплопроводностью барьеров и их высокой термоэдс. При расчетах [26] рассматривался предельный случай вакуумного зазора между наночастицами, когда фононы не могут туннелировать через барьерный слой. Иначе говоря, эти результаты следует рассматривать как предельные, причем при вычислениях были использованы минимальные значения размеров наночастиц 10–20 нм. По-видимому, использование плотных материалов с ультранизкой теплопроводностью [27] в принципе позволяет достигать существенного увеличения термоэлектрической добротности и без вакуумных зазоров [27].

Дополнительное рассеяние фононов и носителей заряда. Известно, что рассеяние фононов на границах зерен и других неоднородностей в твердых телах приводит к уменьшению решеточной теплопроводности, следовательно, при этом будет возрастать термоэлектрическая добротность (1), в знаменатель которой входит коэффициент теплопроводности, включающий электронную и фононную составляющие, $\kappa = \kappa_e + \kappa_{ph}$. В наноструктурированном объемном материале имеется гигантское число границ между наночастицами, поэтому в термоэлектрических наноструктурах естественно ожидать существенного уменьшения фононной теплопроводности по сравнению с исходными кристаллическими материалами. Именно этот механизм, по-видимому, является основным фактором увеличения термоэлектрической добротности в объемных наноструктурах на основе теллурида висмута. В работах [28, 29] было учтено рассеяние фононов на примесях, изотопах и на границах нанозерен при расчете решеточной теплопроводности в модели Дебая. Показано, что рассеяние фононов на границах нанозерен с размерами в диапазоне 10–20 нм в объеме наноструктурного твердого раствора на основе Bi_2Te_3 может уменьшить теплопроводность кристаллической решетки на 20–30% по сравнению с исходным материалом.

В работе [30] теоретически исследованы кинетические коэффициенты и термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных материалов на основе $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, содержащих как аморфные, так и нанокристаллические области с различным размером частиц. Оценки термоэлектрической добротности аморфной фазы показали, что добротность может превысить ZT исходного твердого раствора в 2–3 раза в основном за счет сильного снижения теплопроводности. Исследованы также эффективные кинетические коэффициенты среды в целом в зависимости от параметров каждой фазы, и указана область концентрации аморфной фазы, позволяющая получить эффективное значение ZT , превышающее единицу. Представляет интерес изменение решеточной теплопроводности объемных наноструктурированных материалов на основе твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ в зависимости от распределения зерен по размерам [31]. Эти материалы имеют поликристаллическую структуру с размерами зерен от нескольких десятков нанометров до нескольких микрометров. Крупные зерна могут иметь включения или состоять из нескольких более мелких частей, соответствующих областям когерентного рассеяния при дифракции рентгеновских лучей. В работе [31] выполнен расчет изменения решеточной теплопроводности за счет дополнительного рассеяния на включениях и межзеренных границах и проведено сравнение величины решеточной теплопроводности при рассеянии на межзеренных границах. Использовались три различных подхода: постоянная длина свободного пробега, метод эффективной среды и метод Монте-Карло. Последние два метода дают очень близкие результаты для снижения решеточной теплопроводности при рассеянии на границах. Показано, что уменьшение разброса размеров наночастиц способствует повышению термоэлектрической добротности [31].

Энергетическая фильтрация носителей. Наличие потенциальных барьеров между различными фазами структуры с резкими неоднородностями может проявиться в сильной зависимости длины свободного пробега носителей заряда от энергии вблизи уровня химического потенциала [32]. Тогда в наноструктуре может реализоваться селективное рассеяние носителей заряда вследствие наличия потенциальных барьеров между нанозернами (energy filtering) [32, 33]. Суть селективного рассеяния состоит в том, что носители с энергией выше энергии Ферми проходят через границу между нанозернами, практически не рассеиваясь, тем самым увеличивается термоэдс, которая определяется разностью между энергией носителя заряда и энергией Ферми.

Сепарация носителей заряда по энергиям сильно зависит от высоты потенциального барьера между нанозернами. Соответственно, электропроводность и коэффициент термоэдс также зависят от высоты потенциальных барьеров, а также от размеров нанозерен. Из [33] следует, что сепарация носителей тока по энергиям приводит к росту коэффициента термоэдс и к уменьшению электропроводности с уменьшением размеров нанозерен материала по сравнению с неструктурированным исходным кристаллом. В итоге фактор мощности $\sigma\alpha^2$ в наноструктурированном материале на основе Bi_2Te_3 существенно не изменяется. Для типичных параметров твердых растворов на основе теллурида висмута максимальное увеличение фактора мощности составляет примерно 10% при высоте потенциального барьера $1,4k_0T$ (k_0 – постоянная Больцмана).

С другой стороны, рост термоэдс с уменьшением размеров нанозерен подтверждается теоретическими расчетами в различных моделях и экспериментальными результатами. Так, при уменьшении размеров нанозерен от нескольких сотен нанометров до 50 нм термоэдс возрастает на 10%. Поскольку уменьшение электропроводности с уменьшением размеров нанозерен приведет к пропорциональному уменьшению электронной теплопроводности, сепарация носителей по энергиям даст увеличение термоэлектрической добротности на 20% даже при размерах зерен около 50 нм. Дальнейшее уменьшение размеров зерен приведет к еще большему росту добротности за счет данного механизма [13, 33].

В таблице систематизированы теоретические результаты исследования возможных механизмов увеличения термоэлектрической добротности и приведены условия реализации этих механизмов. Из таблицы видно, что для реализации всех трех механизмов увеличения добротности необходимо обеспечить малость нанозерен $L \sim 10\text{--}20$ нм. Это требование вызывает ряд технологических трудностей [13], поэтому, как отмечалось выше, необходимо обеспечить предотвращение рекристаллизации. Создание вакуумных зазоров между нанозернами, составляющих 1–2 нм для реализации механизма увеличения добротности, связанного с туннелированием носителей и отсечением транспорта фононов, трудно осуществить технологически, тем более что электронно-микроскопическое исследование не обнаружило никаких зазоров между нанозернами. Выполнение всех указанных в таблице требований к структуре нанотермоэлектриков на основе Bi_2Te_3 привело бы к увеличению безразмерной термоэлектрической добротности ZT до 3,0–3,5 при комнатных температурах. Если же создать структуру с нанозернами 10–20 нм, но без вакуумных зазоров 1–2 нм, можно добиться увеличения эффективности ZT до значений 1,3–1,5.

Механизм увеличения добротности	Условия реализации	Возможная величина увеличения эффективности
Дополнительное рассеяние фононов	$L < 10\text{--}20$ нм	Рост ZT на 15–25%
Туннелирование носителей	1. $L < 10\text{--}20$ нм 2. Вакуумные зазоры между нанозернами 1–2 нм	Рост ZT в 3,0–3,5 раза
Сепарация носителей по энергиям	1. $L < 10\text{--}20$ нм 2. Уменьшение σ и κ_{ph} компенсируют друг друга	Рост фактора мощности $\sigma\alpha^2$ на 10%

Таблица. Механизмы увеличения термоэлектрической добротности

Отметим, что при размерах наноструктурных элементов менее 1 нм вопрос о применимости обычных теоретических методов вычисления кинетических коэффициентов в полупроводниках не является бесспорным. Действительно, в таких условиях характерные длины, свойственные полупроводнику, а также длины нелинейности и нелокальности температуры и ее градиента становятся сопоставимыми с размерами неоднородностей [34–36]. В таких условиях применимость кинетического уравнения Больцмана и правомочность использования самого понятия температуры должны обосновываться в каждом конкретном случае.

Заключение

Можно констатировать, что достигнуты существенные успехи в увеличении термоэлектрической добротности в наноструктурах. Изготовление объемных наноструктурированных термоэлектриков на основе твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Sb}_2\text{Te}_3$ путем механоактивационной обработки исходных кристаллических материалов с последующим горячим прессованием или искровым плазменным спеканием представляет собой достаточно дешевый способ получения материалов с улучшенной термоэлектрической добротностью. Экспериментальные и теоретические результаты, в первую очередь полученные авторами, подтверждают, что в наноструктурированных объемных термоэлектриках добротность действительно возрастает по сравнению с добротностью исходных кристаллических материалов. Экспериментальное подтверждение роста термоэлектрической добротности и наглядные физические механизмы ее увеличения также свидетельствуют в пользу перспективности использования наноструктур.

Увеличение термоэлектрической добротности означает расширение областей рационального применения термоэлектрической генерации энергии и термоэлектрического охлаждения, что в конечном итоге приведет к уменьшению техногенной нагрузки на окружающую среду.

References

1. *Thermoelectric Handbook: Macro to Nano*. Ed. D.M. Row. CRC Press, 2006, 1014 p.
2. Bulat L.P. Thermoelektricheskoe preobrazovanie: sostoyanie i perspektivy [Thermoelectric conversion: status and prospects]. *Avtonomnaya energetika*, 2009, no. 26, pp. 54–57.
3. Vorobiev Yu., Gonzalez-Hernandez J., Vorobiev P., Bulat L. Thermal-photovoltaic solar hybrid system for efficient solar energy conversion. *Solar Energy*, 2006, vol. 80, no. 2, pp. 170–176. doi: 10.1016/j.solener.2005.04.022

4. Vorobiev Y.V., Gonzalez-Hernandez J., Gorley P., Horley P., Bulat L. A new approach to hybrid systems of renewable energy utilization. In: Rivers P.N.(ed.) *Leading Edge Research in Solar Energy*. NY, Nova Science Publishers, 2008, pp. 147–164.
5. Chavez-Urbiola E.A., Vorobiev Y., Bulat L.P. Solar hybrid systems with thermoelectric generators. *Solar Energy*, 2012, vol. 86, no. 1, pp. 369–378. doi: 10.1016/j.solener.2011.10.020
6. Bulat L.P., Vedernikov M.V., Vyalov A.P. et. al. *Termoelektricheskoe Okhlazhdenie* [Thermoelectric Cooling]. St. Petersburg, SPbGUNIPT Publ., 2002, 147 p.
7. Sergienko O.I., Bulat L.P., Kopyltsova S.E., Shestopalova A.I., Guzhva M.E., Vinogradov A.S. Environmental aspects of thermoelectric cooling. *Journal of Thermoelectricity*, 2010, no. 4, pp. 5–10.
8. Bulat L., Nefedova I., Ahiska R. Thermoelectricity based on novel materials: effective and environmentally safety method of direct energy conversion. *Proc. 10th International Conference on Sustainable Energy Technologies*. Istanbul, 2011, pp. 1–5.
9. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J.-P., Gogna P. New directions for low-dimensional thermoelectric materials. *Advanced Materials*, 2007, vol. 19, no. 8, pp. 1043–1053. doi: 10.1002/adma.200600527
10. Minnich A.J., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy and Environmental Science*, 2009, vol. 2, no. 5, pp. 466–479. doi: 10.1039/b822664b
11. Lan Y., Minnich A.J., Chen G., Ren Z. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach. *Advanced Functional Materials*, 2010, vol. 20, no. 3, pp. 357–376. doi: 10.1002/adfm.200901512
12. Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. Current trends in the physics of thermoelectric materials. *Physics-Uspexhi*, 2010, vol. 53, no. 8, pp. 789–803. doi: 10.3367/UFNe.0180.201008b.0821
13. Bulat L., Pshenai-Severin D., Karatayev V., Osvenskii V., Parkhomenko Y., Lavrentev M., Sorokin A., Blank V., Pivovarov G., Bublik V., Tabachkova N. Bulk nanocrystalline thermoelectrics based on Bi-Sb-Te solid solution. In: Hashim A.A. (ed.) *The Delivery of Nanoparticles*. InTech, 2012, pp. 454–486. doi: 10.5772/34829
14. Bulat L.P., Osvensky V.B., Pivovarov G.I., Snarskii A.A., Tatyaniin E.V., Tay A.A.O. On the effective kinetic coefficients of thermoelectric nanocomposites. *Proc. 6th European Conference on Thermoelectrics*. Paris, 2008, pp. 12–1–12–6.
15. Bulat L.P., Drabkin I.A., Pivovarov G.I., Osvensky V.B. On thermoelectric properties of materials with nanocrystalline structure. *Journal of Thermoelectricity*, 2008, no. 4, pp. 26–31.
16. Bulat L.P., Bublik V.T., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvensky V.B., Pivovarov G.I., Pshenai-Severin D.A., Tatyaniin E.V., Tabachkova N.Yu. Bulk nanostructured thermoelectrics based on bismuth telluride. *Journal of Thermoelectricity*, 2009, no. 3, pp. 67–72.
17. Bulat L.P., Bublik V.T., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Pivovarov G.I., Pshenai-Severin D.A., Tabachkova N.Yu. Bulk nanostructured polycrystalline p-Bi-Sb-Te thermoelectrics obtained by mechanical activation method with hot pressing. *Journal of Electronic Materials*, 2010, vol. 39, no. 9, pp. 1650–1653. doi: 10.1007/s11664-010-1250-0
18. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Lavrentev M.G., Sorokin A.I., Pshenai-Severin D.A., Blank V.D., Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. Structure and transport properties of bulk nanothermoelectrics based on $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ fabricated by SPS method. *Journal of Electronic Materials*, 2013, vol. 42, no. 7, pp. 2110–2113. doi: 10.1007/s11664-013-2536-9
19. Drabkin I.A., Osvenskii V.B., Sorokin A.I., Bulat L.P., Pivovarov G.I. Anizotropiya termoelektricheskikh svoystv ob'emnogo nanostrukturirovannogo materiala na osnove $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, poluchennyi metodom iskrovogo plazmennogo spekaniya (SPS) [Anisotropy of the thermoelectric properties of the bulk nanostructured material based on $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, obtained by spark plasma sintering (SPS)]. *Proc. Intergovernmental Seminar of Thermoelectrics and Their Applications*. St. Petersburg, 2013, pp. 29–34.
20. Bublik V.T., Drabkin I.A., Karataev V.V., Lavrent'ev M.G., Osvenskii V.B., Bulat L.P., Pivovarov G.I., Sorokin A.I., Tabachkova N.Yu. Ob'emnyi nanostrukturirovannyi termoelektricheskii material na osnove $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, poluchennyi metodom iskrovogo plazmennogo spekaniya (SPS) [Volumetric nanostructured thermoelectric material based on $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, obtained by spark plasma sintering (SPS)]. *Proc. Intergovernmental Seminar of Thermoelectrics and Their Applications*. St. Petersburg, 2013, pp. 23–28.
21. Bulat L.P., Pshenai-Severin D.A., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Blank V.D., Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. Mechanisms of improvement of thermoelectric efficiency in bulk nanostructured polycrystals. *Journal of Thermoelectricity*, 2011, no. 1, pp. 13–18.
22. Abryutin V.N., Drabkin I.A., Maronchuk I.I., Osvenskii V.B. Izmerenie termoelektricheskikh obratstov metodom Kharmana [Measurement of thermoelectric samples by Harman method]. *Proc. Intergovernmental Seminar of Thermoelectrics and Their Applications*. St. Petersburg, 2004, pp. 303–306.
23. Ahiska R., Dislitas S. Computer controlled test system for measuring the parameters of the real thermoelectric module. *Energy Conversion and Management*, 2011, vol. 52, no. 1, pp. 27–36. doi: 10.1016/j.enconman.2010.06.023
24. Bulat L.P., Akhyska R. Novyi metod i pribor TEPAS dlya izmereniya parametrov real'noi termobatarei [New method and device for measuring parameters TEPAS real thermopile]. *Proc. XII Intergovernmental Seminar of Thermoelectrics and Their Applications*. St. Petersburg, 2010, pp. 373–378.
25. Drabkin I.A., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Sorokin A.I., Pivovarov G.I., Bulat L.P. Anisotropy of thermoelectric properties of p-type nanostructured material based on $(\text{Bi, Sb})_2\text{Te}_3$. *Journal of Thermoelectricity*, 2013, no. 3, pp. 35–46.
26. Bulat L.P., Pshenai-Severin D.A. Effect of tunneling on the thermoelectric efficiency of bulk nanostructured materials. *Physics of the Solid State*, 2010, vol. 52, no. 3, pp. 485–492.
27. Bulat L.P., Kossakovski D., Pshenai-Severin D.A. The influence of phonon thermal conductivity on thermoelectric figure of merit of bulk nanostructured materials with tunneling contacts. *Journal of Thermoelectricity*, 2013, no. 2, pp. 30–41.

28. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvenskii V.B., Pshenai-Severin D.A. Effect of boundary scattering on the thermal conductivity of a nanostructured semiconductor material based on the $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ solid solution. *Physics of the Solid State*, 2010, vol. 52, no. 9, pp. 1836–1841. doi: 10.1134/S1063783410090088
29. Bulat L.P., Osvenskii V.B., Parkhomenko Y.N., Pshenai-Severin D.A. Influence of nanoinclusions on scattering of holes and phonons and transport coefficients in $\text{Bi}_x\text{Sb}_{1-x}\text{Te}_3$ bulk nanostructures. *Journal of Solid State Chemistry*, 2012, vol. 193, pp. 122–126. doi: 10.1016/j.jssc.2012.04.049
30. Bulat L.P., Osvenskii V.B., Parkhomenko Y.N., Pshenai-Severin D.A. Investigation of the possibilities for increasing the thermoelectric figure of merit of nanostructured materials based on Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 solid solution. *Physics of the Solid State*, 2012, vol. 54, no. 11, pp. 2168–2172. doi: 10.1134/S1063783412110054
31. Bulat L.P., Osvenskii V.B., Pshenai-Severin D.A. Influence of grain size distribution on the lattice thermal conductivity of Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 -based nanostructured materials. *Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 12, pp. 2442–2449. doi: 10.1134/S1063783413120081
32. Handbook of Thermoelectrics. Ed. D.M. Rowe. CRC Press, 1995, 720 p.
33. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Y.N., Pshenai-Severin D.A., Pivovarov G.I., Tabachkova N.Y. Energy filtration of charge carriers in a nanostructured material based on bismuth telluride. *Physics of the Solid State*, 2011, vol. 53, no. 1, pp. 29–34. doi: 10.1134/S1063783411010082
34. Anatyshchuk L.I., Bulat L.P. *Poluprovodniki v Ekstremal'nykh Temperaturnykh Usloviyakh* [Semiconductors in Extreme Temperature Conditions]. St. Petersburg, Nauka Publ., 2001, 224 p.
35. Bulat L.P., Nefedova I.A. O nelineinykh termoelektricheskikh yavleniyakh [About nonlinear thermoelectric phenomena]. *Vestnik Mezhdunarodnoi akademii kholoda*, 2012, no. 4, pp. 54–56.
36. Bulat L.P., Nefedova I.A. Nonlocal transport phenomena in semiconductors. *Journal of Thermoelectricity*, 2013, no. 2, pp. 5–11.

Булат Лев Петрович	— доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, bulat@irbt-itmo.ru
Бочков Леонид Викторович	— ведущий электроник, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия; аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, boch245@rambler.ru
Нефедова Ирина Александровна	— аспирант, Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия, nefedosita@rambler.ru
Ахыска Рашиит	— PhD, профессор, Университет Гази, Анкара, Турция, rahiska@rambler.ru
Lev P. Bulat	— D.Sc., Professor, Department Head, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, bulat@irbt-itmo.ru
Leonid V. Bochkov	— leading electronic, Ioffe Physical Technical Institute; postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, boch245@rambler.ru
Irina A. Nefedova	— postgraduate, ITMO University, Saint Petersburg, Russia, nefedosita@rambler.ru
Rashit Ahiska	— PhD, Professor, Gazi University, Ankara, Turkey, rahiska@rambler.ru

*Принято к печати 31.03.14
Accepted 31.03.14*