

УДК 621.3.035.221.73:536.2:549.328

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ДОБРОТНОСТЬ КОМПОЗИТА РВТЕ – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ

¹Кармоков А.М., ¹Молоканова О.О., ¹Калмыков Р.М., ¹Молоканов О.А.,
¹Кармоков М.М., ¹Дышекова А.Х., ²Усаев А.А.

¹Кабардино-Балкарский государственный университет, Нальчик, e-mail: karmokov@kbsu.ru;

²Чеченский государственный университет, Грозный, e-mail: kurchali.n.@mail.ru

На основе теории Максвелла для обобщенной проводимости изотропной среды с включениями частиц получены зависимости удельной электропроводности, удельной теплопроводности и термоэлектрической добротности ZT полупроводникового термоэлектрического материала теллурид свинца от температуры и концентрации включений углеродных наночастиц. В качестве включений рассматриваются углеродные хлопьевидные гранулы, скомпактированные углеродные нанотрубки, нанофрактальный углерод и нанотрубный углерод. Расчетным путем показано: зависимости удельной электропроводности от концентрации включений и от температуры имеют монотонный характер. Для удельной теплопроводности зависимость от температуры также монотонна, но зависимость от концентрации включений имеет более сложный характер и при высоких температурах проходит через минимум. Добавка всех типов рассмотренных наноразмерных углеродных включений приводит к снижению термоэлектрической добротности ZT. С повышением температуры до приблизительно 500 К термоэлектрическая добротность ZT возрастает. При дальнейшем повышении температуры термоэлектрическая добротность уменьшается. При этом для всей рассмотренной области температур зависимость термоэлектрической добротности от концентрации включений имеет монотонный характер.

Ключевые слова: теллурид свинца, теплопроводность, электропроводность, термоЭДС, термоэлектрическая добротность, гетерогенные системы, наночастицы, углеродные нанотрубки, композиционные материалы

THE THERMOELECTRIC FIGURE OF MERIT OF THE PBTE – CARBON NANOPARTICLES COMPOSITE

¹Karmokov A.M., ¹Molokanova O.O., ¹Kalmykov R.M., ¹Molokanov O.A.,
¹Karmokov M.M., ¹Dysheкова A.Kh., ²Usaev A.A.

¹Kabardino-Balkarian State University, Nalchik, e-mail: karmokov@kbsu.ru;

²Chechen State University, Grozny, e-mail: kurchali.n.@mail.ru

The dependences of the specific electrical conductivity, the thermal conductivity and the thermoelectric figure of merit of the ZT of the semiconductor thermoelectric material of lead telluride on the temperature and concentration of inclusions of carbon nanoparticles were obtained on the basis of the Maxwell theory for the generalized conductivity of an isotropic medium with particle inclusions. Carbon flocculent granules, compacted carbon nanotubes, nanofractal carbon and nanotube carbon are considered as inclusions. The dependences of the specific electrical conductivity on the concentration of inclusions and on the temperature are monotonic in nature with according to calculations. The temperature dependence of the specific thermal conductivity is also monotonic. However, the dependence on the concentration of inclusions is more complex and passes through a minimum at high temperatures. The addition of all types of the considered nano-sized carbon inclusions leads to a decrease in the thermoelectric figure of merit ZT. With an increase in temperature to about 500 K the thermoelectric figure of merit increases. With a further increase in temperature the thermoelectric figure of merit decreases. The dependence of the thermoelectric figure of merit on the concentration of inclusions has a monotonous character in the all considered temperature region.

Keywords: lead telluride, thermal conductivity, electrical conductivity, thermoelectric power coefficient, thermoelectric figure of merit, heterogeneous systems, nanoparticles, carbon nanotubes, composite materials

В настоящее время материалы для термоэлектродгенераторов с высоким КПД различают по температурным диапазонам: для низких температур ($T \sim 300$ К), для средних температур и для высоких температур ($T \sim 800$ К и выше). Теллурид свинца является одним из перспективных полупроводниковых материалов, применяемых в термоэлектрических преобразователях энергии в области средних температур [1–2]. Основными методами повышения термоэлектрической эффективности материала являются легирование халькогенидами или металлами, образующими твердые растворы, добавление наноразмерных частиц в исходную

матрицу или использование дисперсных материалов. В настоящее время разработаны новые материалы на основе РbТе с добавками наночастиц SrTe, NaTe и др., которые значительно повышают термоэлектрическую эффективность Z, впервые введенную А.Ф. Иоффе. Чаще используют безразмерную термоэлектрическую добротность, обычно обозначаемую ZT,

$$ZT = \frac{\sigma \alpha^2 T}{\lambda},$$

где σ – удельная электропроводность, α – термоЭДС, T – температура, λ – удельная теплопроводность.

Влияние нерастворимых наноразмерных дисперсных частиц прогнозируют путем расчета электропроводности, теплопроводности, термоЭДС и термоэлектрической добротности. В настоящей работе проводятся расчеты температурных зависимостей указанных термодинамических характеристик PbTe при добавке углеродных наночастиц различных размеров и концентраций.

Для расчета теплопроводности и электропроводности двухкомпонентной системы применена теория Максвелла для обобщенной проводимости изотропной

среды с включениями частиц сферической формы [3]. При этом предполагается, что расстояние между частицами настолько велико, чтобы взаимодействием можно было пренебречь.

Используя уравнения Максвелла, можно рассчитать температурную зависимость электропроводности $\sigma(T)$ и теплопроводности $\lambda(T)$ в случае, если компоненты составной структуры не взаимодействуют между собой. В этом случае для компонентов гетерогенной структуры можно записать:

для электропроводности:

$$\sigma(T) = \sigma_1(T) \frac{2\sigma_1(T) + \sigma_2(T) - 2\nu[\sigma_1(T) - \sigma_2(T)]}{2\sigma_1(T) + \sigma_2(T) + \nu[\sigma_1(T) - \sigma_2(T)]}, \quad (1)$$

где σ_1 – электропроводность непрерывной фазы; σ_2 и ν – электропроводность и объемная концентрация дисперсной фазы соответственно;

для эффективной теплопроводности:

$$\lambda_{\text{эфф}}(T) = \lambda_1(T) \frac{2\lambda_1(T) + \lambda_2(T) - 2\nu[\lambda_1(T) - \lambda_2(T)]}{2\lambda_1(T) + \lambda_2(T) + \nu[\lambda_1(T) - \lambda_2(T)]}, \quad (2)$$

где $\lambda_{\text{эфф}}$ – эффективная теплопроводность гетерогенной системы; λ_1 – теплопроводность непрерывной фазы; λ_2 – теплопроводность дисперсной фазы.

На основе экспериментальных данных работы [4] получена температурная зависимость электропроводности PbTe, которая описывается степенной функцией

$$\sigma_1 = 10^9 T^{-1,798} \text{ См},$$

а температурные зависимости теплопроводности и электродвижущей силы α аппроксимируются полиномами:

$$\lambda = -2 \cdot 10^{-8} T^3 + 5 \cdot 10^{-5} T^2 -$$

$$-0,031T - 8,6508 \text{ Вт/(м К)}$$

и

$$\alpha = -2 \cdot 10^{-12} T^3 + 1 \cdot 10^{-9} T^2 +$$

$$+7 \cdot 10^{-7} T - 7 \cdot 10^{-5}, \text{ В/К}.$$

На рис. 1 и 2 представлены полученные в [5] температурные зависимости электропроводности и термоЭДС для шести разновидностей углеродных материалов.

Из рис. 1 видно, что в исследованной области температур электропроводность моно- и поликристаллического графита мало зависит от температуры и имеет значения

$$\sigma_1 = 4,2 \text{ См и } \sigma_2 = 3,5 \text{ См}$$

соответственно. Температурные зависимости электропроводности различных угле-

родных наночастиц, представленных на рис. 1, аппроксимируются уравнениями: для нанотрубчатого углерода

$$\sigma_3 = 2,8402 \exp(-0,2518/T) \text{ См};$$

для нанотрубчатого углерода

$$\sigma_4 = 3,5796 \exp(-0,5742/T) \text{ См};$$

для скомпактированных углеродных нанотрубок

$$\sigma_5 = 0,4717 \exp(-0,56/T) \text{ См};$$

для хлопьевидных гранул из связок нанотрубок.

$$\sigma_6 = 3,6133 \exp(-1,2753/T) \text{ См}.$$

Как видно из рис. 2, термоЭДС этих углеродных материалов практически не зависит от температуры и имеет значения: 2,7 и 6 мкВ/К для моно- и поликристаллического графита соответственно; 18,7 и 22,7 мкВ/К для нанотрубчатого и нанотрубчатого углерода соответственно; 33,3 мкВ/К для скомпактированных углеродных нанотрубок; 58 мкВ/К для углеродных хлопьевидных гранул из связок нанотрубок, имеющих фрактальную структуру.

Теплопроводность углеродных нанотрубок также мало зависит от температуры и имеет значение $\sim 3000 \text{ Вт/(м·К)}$ [6].

С использованием этих экспериментально полученных зависимостей нами проведены расчеты электропроводности, теплопроводности, термоЭДС и термоэлектрической добротности композиционного

материала PbTe с включениями углеродных наночастиц различных видов. Расчеты проводились для различных содержаний углеродных наночастиц от 0,001 до 0,2 долей. Результаты расчетов для термоэлектрической добротности PbTe с добавками углеродных наночастиц различных объемных концентраций приведены в таблице. На рис. 3–5 показаны зависимости электропроводности, теплопроводности и термоэлек-

трической добротности соответственно от температуры и концентрации углеродных хлопьевидных гранул в PbTe.

Как видно из рис. 3, удельная электропроводность теллурида свинца с углеродными хлопьевидными гранулами монотонно понижается как с увеличением концентрации включений, так и с повышением температуры во всей исследованной области концентраций и температур.

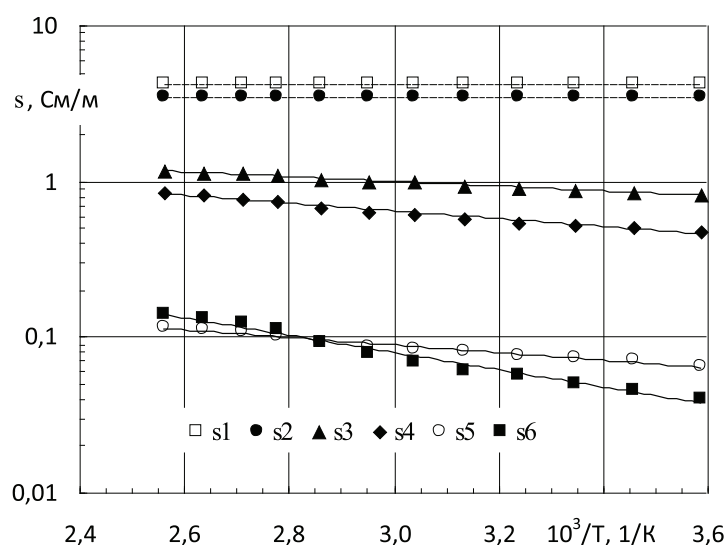


Рис. 1. Политермы электропроводности для различных структурных состояний углерода: 1, 2 – моно- и поликристаллический графит соответственно; 3, 4 – нанодифракционный и нанотрубный углерод; 5 – скомпактированные углеродные нанотрубки; 6 – углеродные хлопьевидные гранулы из связок нанотрубок фрактальной структуры [5]

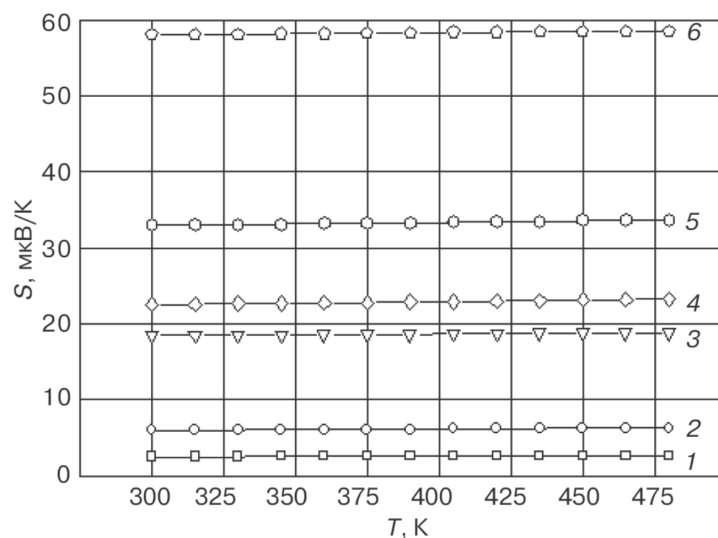


Рис. 2. Политермы термоЭДС для различных структурных состояний углерода: 1 и 2 – моно- и поликристаллический графит соответственно; 3 и 4 – нанодифракционный и нанотрубный углерод соответственно; 5 – скомпактированные углеродные нанотрубки; 6 – углеродные хлопьевидные гранулы [5]

Расчетные значения термоэлектрической добротности PbTe с добавками углеродных наночастиц различных объемных концентраций x (в долях) при различных температурах

T, K		300	400	450	500	550	600	700	800	900
Углеродные хлопьевидные гранулы										
x	0,005	0,668	1,472	1,754	1,846	1,734	1,459	0,705	0,116	0,059
	0,01	0,648	1,427	1,700	1,789	1,681	1,414	0,683	0,112	0,057
	0,015	0,628	1,383	1,648	1,734	1,629	1,371	0,663	0,109	0,055
	0,02	0,610	1,341	1,597	1,681	1,579	1,329	0,642	0,106	0,053
Скомпактированные углеродные нанотрубки										
x	0,005	0,668	1,472	1,754	1,846	1,734	1,459	0,705	0,116	0,059
	0,01	0,648	1,427	1,700	1,789	1,681	1,414	0,683	0,112	0,057
	0,015	0,628	1,383	1,648	1,734	1,629	1,371	0,663	0,109	0,055
	0,02	0,610	1,341	1,597	1,681	1,579	1,329	0,642	0,106	0,053
Нанотруба́льный углерод										
x	0,005	0,667	1,471	1,753	1,845	1,733	1,458	0,704	0,116	0,059
	0,01	0,647	1,425	1,698	1,787	1,679	1,413	0,682	0,112	0,057
	0,015	0,627	1,380	1,645	1,731	1,626	1,369	0,661	0,109	0,055
	0,02	0,607	1,337	1,593	1,677	1,575	1,326	0,641	0,105	0,053
Нанотруба́ный углерод										
x	0,005	0,668	1,471	1,753	1,845	1,734	1,753	0,705	0,116	0,059
	0,01	0,647	1,425	1,699	1,788	1,680	1,699	0,683	0,112	0,057
	0,015	0,627	1,381	1,646	1,732	1,627	1,646	0,662	0,109	0,055
	0,02	0,608	1,338	1,595	1,678	1,577	1,595	0,641	0,106	0,053

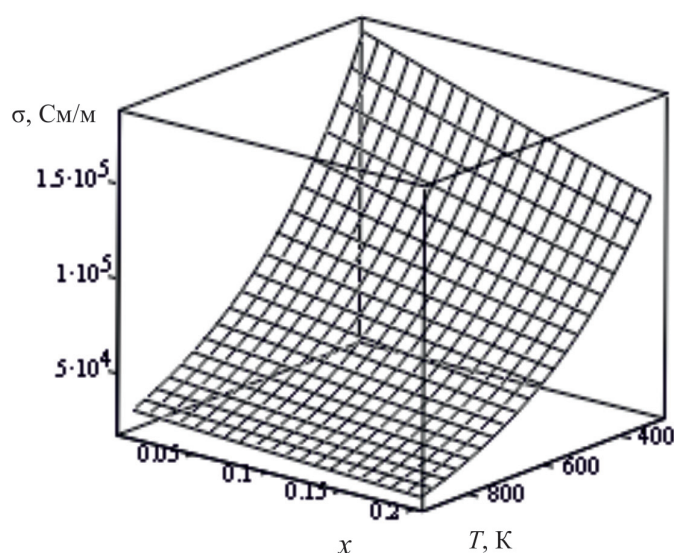


Рис. 3. Рассчитанная зависимость электропроводности σ от температуры T и концентрации x углеродных хлопьевидных гранул в PbTe

Удельная теплопроводность (см. рис. 4) теллурида свинца с углеродными хлопьевидными гранулами имеет более сложный характер. Она возрастает практически ли-

нейно с ростом температуры во всем исследованном диапазоне температур. А с изменением концентрации включений имеет минимум при концентрации около 0,05.

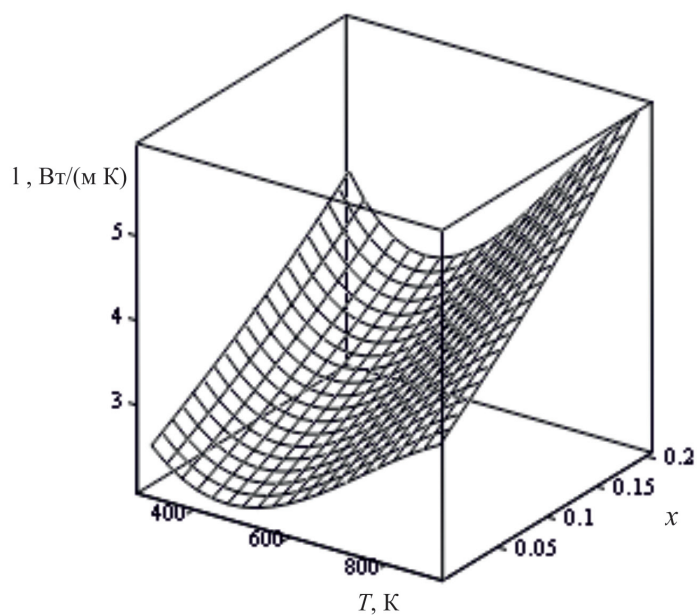


Рис. 4. Рассчитанная зависимость теплопроводности λ от температуры T и концентрации x углеродных хлопьевидных гранул в PbTe

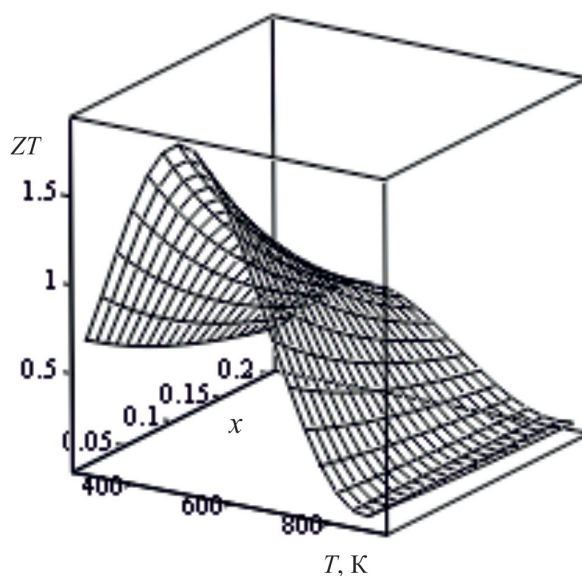


Рис. 5. Рассчитанная зависимость термоэлектрической добротности ZT от температуры T и концентрации x углеродных хлопьевидных гранул в PbTe

Расчет термоэлектрической добротности (см. рис. 5) теллурида свинца с углеродными хлопьевидными гранулами показывает монотонное уменьшение добротности с ростом концентрации включений. Зависимость добротности от температуры проходит через максимум при температурах около 500 К и наибольшее значение около 1,9.

Таким образом из проведенных расчетов видно, что для перспективного в области

средних температур термоэлектрического материала теллурида свинца, имеющего включения частиц углеродных наноматериалов, с повышением температуры до 500 К термоэлектрическая добротность возрастает, а затем снижается. Термоэлектрическая добротность с увеличением концентрации всех видов углеродных наночастиц во всей исследованной области температур снижается. Кроме этого, добавление в небольших

концентрациях углеродных наночастиц приводит к изменению типа электропроводности полупроводникового материала с дырочного на электронный.

Список литературы

1. Дмитриев А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // УФН. – 2010. – Т. 180, № 8. – С. 821–838.

2. Снарский А.А. О предельных значениях добротности термоэлектрических композитов / А.А. Снарский, М.И. Женировский, И.В. Безсуднов // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, № 1. – С. 82–86.

3. Трактат об электричестве и магнетизме / Д.К. Максвелл. – М.: Наука, 1989. – Т. 1. – С. 349–361.

4. Число Лоренца и фактор Холла в вырожденных полупроводниках при резонансном рассеянии носителей тока / Л.В. Прокофьева и др. // Физика и техника полупроводников. – 2008. – Т. 42, № 10. – С. 1180–1189.

5. ТермоЭДС углеродных наноструктур. Углеродные наноструктуры для альтернативной энергетики. Наносистемы: синтез, свойства, применение / И.В. Золотухин и др. // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – АЭЭ, 2005. – № 6 (26). – С. 75–77.

6. Углеродные нанотрубки. – URL: <http://www.nanocyl.com/ru/content/view/full/155/> (дата обращения: 18.08.2017).