

# О предельных значениях добротности термоэлектрических композитов

© А.А. Снарский<sup>¶</sup>, М.И. Женировский<sup>+</sup>, И.В. Безсуднов<sup>\*</sup>

Национальный технический университет „КПИ“,  
03056 Киев, Украина

<sup>+</sup> Институт теоретической физики им. Н.Н. Боголюбова,  
03143 Киев, Украина

<sup>\*</sup> ООО „Наука-Сервис“,  
103473 Москва, Россия

(Получена 13 февраля 2007 г. Принята к печати 19 апреля 2007 г.)

Показано, что учет влияния термоэлектрических явлений на эффективные проводимость и теплопроводность может приводить к „жестким“ ограничениям на эффективную термоэлектрическую добротность. В ряде случаев существует предельное значение добротности, сколь бы высоко ни было значение добротности фаз.

PACS: 72.15.Jf, 72.20.Pa, 73.50.Lw, 74.25.Fy

## 1. Введение

Три кинетических коэффициента — электропроводность  $\sigma$ , теплопроводность  $\kappa$  и термоэдс  $\alpha$  — характеризуют свойства однородного термоэлектрического материала (например, полупроводника). Эти коэффициенты позволяют естественным образом ввести безразмерную температуру (характерную температуру для данного материала)

$$\tilde{T} = \frac{\sigma\alpha^2}{\kappa} T. \quad (1)$$

Эта температура и, естественно, комбинация

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

впервые введенная А.Ф. Иоффе [1] и называемая добротностью, являются определяющими для характеристики энергетических процессов термоэлектрических устройств, например таких как кпд, холодопроизводительность и т.п.

В настоящее время проводится активный поиск новых термоэлектрических материалов с большими значениями  $ZT$  (см., например, [2]). В последнее время созданы материалы со сравнительно большими добротностями, например для  $\text{Bi}_2\text{Ti}_{2.85}\text{Se}_{0.15} + \text{Cu}$   $ZT \approx 1$  (при температуре  $T \approx 300$  K) [3], для  $\text{Mg}_2\text{Si}_{0.6}\text{Sn}_{0.4}$   $ZT \approx 1$  ( $T \approx 800$  K) [4], для  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$   $ZT \approx 1.35$  ( $T \approx 673$  K) [5], для  $\text{PbSe-PbTe}$   $ZT \approx 1.6$  [6]. Определенные надежды возлагаются на материалы с наноструктурой, теоретические предсказания дают для  $\text{Bi}$ -нанопроволок значения  $ZT$  порядка 10 и более [7].

С расчетом на перспективу в литературе рассматриваются предполагаемые термоэлектрические устройства со значительными добротностями материалов ( $ZT \geq 20$ ) и соответственно с большими кпд, холодильными коэффициентами (см., например, [8]). Следует, однако, ясно

осознавать, что любое реальное термоэлектрическое устройство является макроскопическим устройством и, более того, макроскопически неоднородным устройством. Теоретические предсказания для возможных максимальных значений кпд и холодильных коэффициентов, полученные ранее, как правило, производились без учета влияния термоэлектрических явлений на проводимость и теплопроводность, что справедливо для малых значений добротности фаз и перестает быть справедливым в неоднородных средах при больших значениях  $ZT$ .

Возникает закономерный и, как нам представляется, достаточно современный вопрос — как влияет макроскопическая неоднородность материала, отдельные части (фазы) которой обладают значительной добротностью, на добротность всего материала (устройства) в целом. В работе рассмотрен более узкий вопрос об эффективной добротности ряда двухфазных макроскопически неоднородных структур в том случае, когда одна из фаз может обладать большой (в теоретическом пределе сколь угодно большой) добротностью.

Отметим, что вопрос об ограничениях эффективных проводимости,  $\sigma_e$ , или теплопроводности,  $\kappa_e$ , в отсутствие термоэлектрических явлений давно решен. Для  $\sigma_e$  и  $\kappa_e$  случайно неоднородных сред получены так называемые двусторонние ограничения (вилки) Фойгта–Ройса–Винера, Хашина–Штрикмана и т.п. (см., например, [9]). Общий принцип построения таких вилок [10] обобщен в [11] на термоэлектрические явления. Согласно полученным в [11] результатам, вилки получаются достаточно широкими — эффективная добротность ограничена максимальной добротностью фаз, т.е. растет с ростом последних. Однако достижимость предельных значений не доказана.

В настоящей работе получен неожиданный ответ на заданный выше вопрос: для ряда случаев эффективная добротность не может быть выше некоторой определенной величины даже при сколь угодно большой добротности одной из фаз.

<sup>¶</sup> E-mail: asnarskii@gmail.com

В разд. 2 и 3 статьи рассматриваются плоскостойкие и самодуальные среды — для них известно точное решение задачи об эффективных кинетических коэффициентах, в разд. 4 — трехмерные случайно неоднородные среды. В Заключение обсуждаются физические причины существования предельных значений эффективной добротности неоднородного материала.

## 2. Эффективные характеристики макроскопически неоднородных сред

Основной характеристикой макроскопически неоднородных сред (но однородных в среднем) являются эффективные кинетические коэффициенты, связывающие по определению средние по объему термодинамические потоки и силы. Для термоэлектрических явлений потоками являются плотность электрического тока  $j$  и плотность потока тепла  $q$ , силами — напряженность электрического поля  $E$  и градиент температуры  $\nabla T$ , которые связаны между собой как

$$\begin{aligned} \mathbf{j} &= \sigma \mathbf{E} - \sigma \alpha \nabla T, \\ \mathbf{q} &= -\kappa \left( 1 + \frac{\sigma \alpha^2}{\kappa} T \right) \nabla T + \sigma \alpha T \mathbf{E}. \end{aligned} \quad (3)$$

Соответственно для эффективных проводимости, теплопроводности и термоэдс имеем

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{j} \rangle &= \sigma_e \langle \mathbf{E} \rangle - \sigma_e \alpha_e \langle \nabla T \rangle, \\ \mathbf{q} &= -\kappa_e \left( 1 + \frac{\sigma_e \alpha_e^2}{\kappa_e} T \right) \langle \nabla T \rangle + \sigma_e \alpha_e T \langle \mathbf{E} \rangle, \end{aligned} \quad (4)$$

где угловые скобки означают усреднение по объему. Необходимо отметить, что второе уравнение в (4) верно лишь при малых градиентах температуры, т.е. здесь предполагается  $|\nabla T|L \ll Z^{-1}$ , где  $L$  — размер образца.

В зависимости от геометрии расположения фаз эффективные кинетические коэффициенты  $\sigma_e$ ,  $\kappa_e$  и  $\alpha_e$  могут быть как скалярами, так и тензорами даже в случае изотропии фаз.

Эффективная добротность определяется как

$$Z_e = \frac{\sigma_e \alpha_e^2}{\kappa_e}; \quad (5)$$

именно о возможных ограничениях  $Z_e T$  при всевозможных значениях локальных кинетических коэффициентов  $\sigma$ ,  $\kappa$  и  $\alpha$  будет идти речь в статье.

## 3. Плоскостойкие среды

Эффективные кинетические коэффициенты для плоскостойких сред были получены в [12,13]. Здесь мы рассмотрим двухфазную среду из чередующихся слоев со значениями локальных кинетических коэффициентов  $\sigma_1, \kappa_1, \alpha_1$  в первой и  $\sigma_2, \kappa_2, \alpha_2$  во второй фазах. Для дальнейшего удобно записать компоненты терзоров эффективных проводимости, теплопроводности и термоэдс

в следующем виде:

$$\begin{aligned} \sigma_{xx}^e(p) &= \frac{\sigma_1 \sigma_2}{p \sigma_2 + (1-p) \sigma_1} \frac{1}{1 + \tilde{Z}(p)T}, \\ \sigma_{zz}^e(p) &= p \sigma_1 + (1-p) \sigma_2, \\ \kappa_{xx}^e(p) &= \frac{\kappa_1 \kappa_2}{p \kappa_2 + (1-p) \kappa_1}, \\ \kappa_{zz}^e(p) &= [p \kappa_1 + (1-p) \kappa_2] [1 + \tilde{Z}(1-p)T], \\ \alpha_{xx}^e(p) &= \frac{\kappa_2 \alpha_1 p + \kappa_1 \alpha_2 (1-p)}{p \kappa_2 + (1-p) \kappa_1}, \\ \alpha_{zz}^e(p) &= \frac{\alpha_1 \sigma_1 p + \alpha_2 \sigma_2 (1-p)}{p \sigma_1 + (1-p) \sigma_2}, \end{aligned} \quad (6)$$

где ось  $x$  расположена перпендикулярно, а ось  $z$  параллельно слоям,  $p$  — концентрация первой фазы,

$$\tilde{Z}(p)T = p(1-p) \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\alpha_1 - \alpha_2)^2}{[p \sigma_2 + (1-p) \sigma_1] [p \kappa_2 + (1-p) \kappa_1]} T. \quad (7)$$

Введенная в [14] так называемая внутренняя добротность  $\tilde{Z}(p)$  характеризует влияние термоэлектрических явлений на эффективные тепло- и электропроводность. Отметим, что в  $\sigma_{xx}^e(p)$  и в  $\kappa_{zz}^e(p)$  это влияние определяется одной и той же функцией (7).

Определим эффективную добротность вдоль и поперек слоев соответственно как

$$\begin{aligned} Z_{\parallel}^e &= \sigma_{xx}^e (\alpha_{xx}^e)^2 / \kappa_{xx}^e, \\ Z_{\perp}^e &= \sigma_{zz}^e (\alpha_{zz}^e)^2 / \kappa_{zz}^e. \end{aligned} \quad (8)$$

Подставляя в (8) выражение для эффективных кинетических коэффициентов из (6), легко увидеть, что как  $Z_{\parallel}^e$ , так и  $Z_{\perp}^e$  даже при сколь угодно большой добротности, например, второй фазы  $Z_2 T$  ограничены, т.е. не превышают некоторых предельных значений. Особенно просто эти предельные выражения выглядят в том случае, когда термоэлектрическими свойствами первой фазы можно пренебречь, т.е. когда  $\alpha_1 = 0$ ,

$$\begin{aligned} \lim_{\alpha_2 \rightarrow \infty} Z_{\parallel}^e(p)T &= \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \frac{1-p}{p}, \quad Z_2 T \rightarrow \infty, \\ \lim_{\alpha_2 \rightarrow \infty} Z_{\perp}^e(p)T &= \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{1-p}{p}, \quad Z_2 T \rightarrow \infty. \end{aligned} \quad (9)$$

Более точно — для  $Z_{\parallel}^e$  достаточно выполнения  $\alpha_2 \gg \alpha_1$ ,  $\kappa_1 \alpha_2 (1-p) \gg \kappa_2 \alpha_1 p$ , а для  $Z_{\perp}^e$   $\alpha_2 \gg \alpha_1$  и  $\sigma_2 \alpha_2 (1-p) \gg \sigma_1 \alpha_1 p$ .

Таким образом, эффективная добротность плоскостойких сред ограничена некоторыми предельными значениями, и никакое сколь угодно большое значение добротности одной из фаз не позволяет их превысить.

## 4. Самодуальные среды

Под двухфазными самодуальными средами понимают такие двумерные изотропные среды, для которых взаимная замена фаз не изменяет значений их эффективных кинетических коэффициентов [15]. В частности, к таким относятся среды типа шахматной доски (черные

клетки обозначают одну фазу, а белые другую), а также случайно неоднородные среды на пороге протекания, когда концентрация обеих фаз  $p = 1/2$ . Многочисленные примеры таких сред приведены в [16,17].

Для самодуальных сред известны точные, годные для сколь угодно большой неоднородности, выражения для эффективных кинетических коэффициентов. Эффективная проводимость без учета термоэлектрических явлений была получена в [15]:  $\sigma_D^e = \sqrt{\sigma_1 \sigma_2}$ . Выражения для  $\sigma_e$ ,  $\kappa_e$  и  $\alpha_e$  с учетом термоэлектрических явлений приводятся в [18], для  $\sigma_e$  и  $\kappa_e$  явные выражения содержатся в [19]. В удобном для дальнейшего виде их можно записать как

$$\sigma_e = \frac{\sigma_D^e}{\sqrt{1 + \tilde{Z}T}}, \quad \kappa_e = \kappa_D^e \sqrt{1 + \tilde{Z}T},$$

$$\alpha_e = \frac{\alpha_1 \sqrt{\sigma_1 \kappa_2} + \alpha_2 \sqrt{\sigma_2 \kappa_1}}{\sqrt{\sigma_1 \kappa_2} + \sqrt{\sigma_2 \kappa_1}}, \quad (10)$$

где влияние термоэлектрических явлений на  $\sigma_e$  и  $\kappa_e$ , так же как и в случае плоскостойких сред, определяется одной и той же комбинацией локальных кинетических коэффициентов — внутренней добротностью, которая для самодуальных сред имеет вид

$$\tilde{Z}T = \frac{\sigma_D^e}{\kappa_D^e} \frac{(\alpha_1 - \alpha_2)^2}{(\sqrt{\sigma_2/\sigma_1}/\sqrt{\kappa_2/\kappa_1} + \sqrt{\kappa_2/\kappa_1}/\sqrt{\sigma_2/\sigma_1})} T, \quad (11)$$

$$\kappa_D^e = \sqrt{\kappa_1 \kappa_2}.$$

Эффективная добротность самодуальных сред, как следует из (10) и (11), имеет вид

$$Z_e T = \left( \frac{\sigma_D^e}{\kappa_D^e} \right) \left( \frac{\alpha_1 \sqrt{\sigma_1/\kappa_1} + \alpha_2 \sqrt{\sigma_2/\kappa_2}}{\sqrt{\sigma_1/\kappa_1} + \sqrt{\sigma_2/\kappa_2}} \right)^2$$

$$\times \frac{T}{1 + (\sigma_D^e/\kappa_D^e)^3 (\alpha_1 - \alpha_2)^2 / (\sigma_1/\kappa_1 + \sigma_2/\kappa_2)^2}. \quad (12)$$

Из (12) видно, что при сколь угодно большом значении добротности второй фазы ( $Z_2 T \rightarrow \infty$ ) значение  $Z_e T$  ограничено. Особенно отчетливо это видно для случая, когда термоэдс первой фазы можно пренебречь, положив  $\alpha_1 = 0$  (металл), и  $\sigma_1/\kappa_1 = \sigma_2/\kappa_2$ :

$$Z_e T = \frac{(1/4)Z_2 T}{1 + (1/4)Z_2 T}. \quad (13)$$

Из (13) следует, что в данном случае

$$Z_e T \leq 1. \quad (14)$$

В том случае, когда  $\sigma_1/\kappa_1 \neq \sigma_2/\kappa_2$ , но  $\alpha_2$ , как и ранее, большое ( $\alpha_2 \gg \alpha_1$ ,  $\alpha_2 \gg \alpha_1 \sqrt{(\sigma_1/\sigma_2)(\kappa_2/\kappa_1)}$  и  $\alpha_2^2 \gg (\sigma_1/\kappa_1 + \sigma_2/\kappa_2)^2 / T (\sigma_D^e/\kappa_D^e)^3$ ), предельное значение есть

$$Z_e T = \frac{\sigma_D^e}{\kappa_D^e} \left[ \left( 1 + \frac{\kappa_1 \sigma_2}{\kappa_2 \sigma_1} \right) / \left( 1 + \sqrt{\frac{\kappa_1 \sigma_2}{\kappa_2 \sigma_1}} \right) \right]^2,$$

$$Z_2 T \rightarrow \infty. \quad (15)$$

Таким образом, при сколь угодно большом  $\alpha_2$ , т.е. при сколь угодно большой добротности второй фазы, эффективная добротность  $Z_e T$  насыщается.

## 5. Трехмерные случайно неоднородные среды

Для случайно неоднородных сред решение задачи об эффективных кинетических коэффициентах во всем диапазоне изменения концентраций возможно получить только в приближенном виде. В [20] был предложен так называемый метод изоморфизма, который позволяет в ряде случаев свести задачу об эффективных кинетических коэффициентах термоэлектрического композита к более простой задаче об эффективной проводимости в отсутствие термоэлектрических явлений. В [21] этот метод развит и применен, в частности, к термоэлектрическим композитам с учетом влияния термоэлектрических явлений на проводимость и теплопроводность. Согласно этому методу [21],

$$\left. \begin{aligned} \sigma_e &= \frac{(\mu\sigma_1 - \sigma_2)f_\lambda - (\lambda\sigma_1 - \sigma_2)f_\mu}{\mu - \lambda} \\ \alpha_e &= \frac{(\mu\sigma_1\alpha_1 - \sigma_2\alpha_2)f_\lambda - (\lambda\sigma_1\alpha_1 - \sigma_2\alpha_2)f_\mu}{(\mu\sigma_1 - \sigma_2)f_\lambda - (\lambda\sigma_1 - \sigma_2)f_\mu} \\ \kappa_e &= \frac{\sigma_1\kappa_1(\mu - \lambda)f_\lambda f_\mu}{(\mu\sigma_1 - \sigma_2)f_\lambda - (\lambda\sigma_1 - \sigma_2)f_\mu} \end{aligned} \right\}, \quad (16)$$

где

$$\left\{ \begin{array}{l} \mu \\ \lambda \end{array} \right\} = \frac{1}{4\sigma_1\kappa_1} \times \left\{ \left[ (\sqrt{\sigma_1\kappa_2} + \sqrt{\sigma_2\kappa_1})^2 + \sigma_1\sigma_2T(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \right]^{1/2} \pm \left[ (\sqrt{\sigma_1\kappa_2} - \sqrt{\sigma_2\kappa_1})^2 + \sigma_1\sigma_2T(\alpha_1 - \alpha_2)^2 \right]^{1/2} \right\}^2. \quad (17)$$

В (17) знак (+) относится к  $\mu$ , а знак (-) к  $\lambda$ . Функции  $f_\lambda$  и  $f_\mu$  определяются следующим образом. Запишем эффективную электропроводность  $\sigma_e$  (без учета термоэлектрических явлений) рассматриваемой системы в виде  $\sigma_e = \sigma_1 f(p, h)$ , где  $h = \sigma_2/\sigma_1$ ,  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  — проводимости первой и второй компонент,  $p$  — концентрация первой компоненты. Тогда функции  $f_\lambda$  и  $f_\mu$  получаются из  $f(p, h)$  заменой  $h \rightarrow \lambda$  и  $h \rightarrow \mu$ . Таким образом,

$$f_\lambda = f(p, \lambda), \quad f_\mu = f(p, \mu). \quad (18)$$

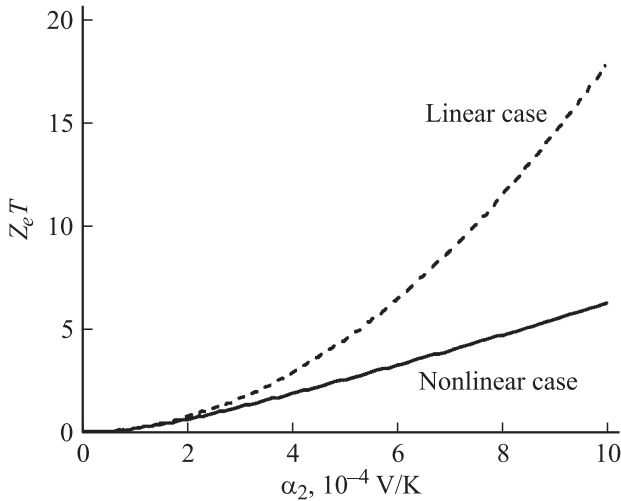
Выражения (16) справедливы как для двумерных, так и для трехмерных изотропных двухкомпонентных систем произвольной структуры. Вся информация о форме включений и их расположении содержится в функции  $f$ . Если для какой-либо двухкомпонентной проводящей системы без термоэлектрических явлений  $f(p, h)$  известна при всех значениях  $p$  и  $h$ , то формула (16) дает полное решение задачи о термоэлектрических свойствах такой системы.

Для нахождения функции  $f(p, h)$  используем приближение среднего поля [22,23], которое является хорошим приближением во всем диапазоне изменения концентраций. Для трехмерной случайно неоднородной среды в

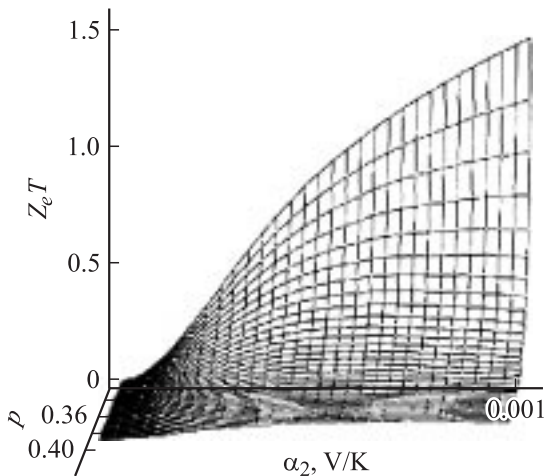
этом приближении

$$f(p, h) = \frac{\sigma_e}{\sigma_1} = \frac{1}{4} \left\{ [3p(1-h) + 2h - 1] + \sqrt{[3p(1-h) + 2h - 1]^2 + 8h} \right\}. \quad (19)$$

На рис. 1 показан рост  $Z_e T$  при увеличении коэффициента термоэдс второй фазы  $\alpha_2$ . Для сравнения приведена та же зависимость, но для линейного случая, когда в (16), (17) локальная добротность опущена,



**Рис. 1.** Зависимость эффективной добротности от термоэдс второй фазы. Показано резкое „отставание“ зависимости эффективной добротности от термоэдс второй фазы в сравнении с линейным случаем. Параметры расчета:  $\sigma_1 = 5 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\sigma_2 = 3.2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\alpha_1 = 10^{-9} \text{ В/К}$ ,  $\kappa_1 = 119 \text{ В}^2/\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{К}$ ,  $\kappa_2 = 0.637 \text{ В}^2/\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{К}$ ,  $p = 0.3$ ,  $T = 673 \text{ К}$ .



**Рис. 2.** Зависимость эффективной добротности от термоэдс второй фазы  $\alpha_2$  и концентрации первой  $p$ . Хорошо виден выход на насыщение эффективной добротности с ростом  $\alpha_2$  при  $p > p_c$ . Для примера выбраны параметры расчета:  $\sigma_1 = 5 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\sigma_2 = 3.2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\alpha_1 = 10^{-9} \text{ В/К}$ ,  $\kappa_1 = 119 \text{ В}^2/\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{К}$ ,  $\kappa_2 = 0.637 \text{ В}^2/\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{К}$ ,  $p = 0.3$ ,  $T = 673 \text{ К}$ .

$(\sigma_i \alpha_i^2 / \kappa_i) T \ll 1$ . Хорошо видно резкое „отставание“  $Z_e T$  от линейного случая. На рис. 2 показан выход на насыщение эффективной добротности при увеличении  $\alpha_2$  в диапазоне  $p > p_c = 1/3$ .

Чтобы лучше показать влияние больших локальных добротностей, рассмотрим формальный переход к бесконечной добротности второй фазы путем устремления ее коэффициента термоэдс к бесконечности, т.е.  $\alpha_2 \rightarrow \infty$ . В этом случае мы получаем

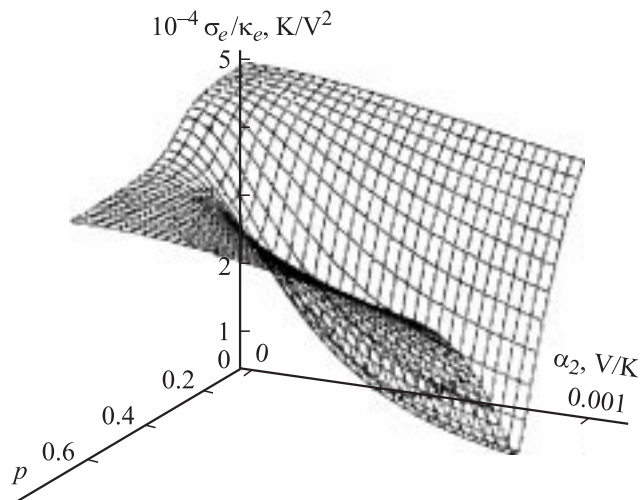
$$\lim_{\alpha_2 \rightarrow \infty} (Z_e T) = \begin{cases} \frac{9}{2} \frac{\sigma_2 \alpha_2^2}{\kappa_2} T \left(p - \frac{2}{3}\right) \left(p - \frac{1}{3}\right), & p < p_c, \\ \frac{\sigma_2}{\sigma_1} \frac{2/3 - p}{p - 1/3}, & p_c < p < 1 - p_c, \\ \frac{9}{2} \frac{\sigma_1 \alpha_1^2}{\kappa_1} T \left(p - \frac{2}{3}\right) \left(p - \frac{1}{3}\right), & p > 1 - p_c. \end{cases} \quad (20)$$

Из (20) непосредственно видно, что в области  $p > p_c$  при сколь угодно большой локальной добротности второй фазы эффективная добротность остается конечной. Необходимо отметить, что при получении (20) предполагалось выполнение следующих неравенств:  $\alpha_2^2(p - p_c) \gg 1$  и  $\alpha_2^2[p - (1 - p_c)] \gg 1$ .

## 6. Заключение

Возможное насыщение  $Z_e T$  при росте  $\alpha_2$  напрямую связано с тем, что в эффективную добротность входит отношение  $\sigma_e / \kappa_e$ . В отсутствие термоэлектрических явлений это отношение не зависит от величины локальных коэффициентов термоэдс, а в том случае, когда  $\sigma_1 / \kappa_1 = \sigma_2 / \kappa_2$ , не зависит и от концентрации фаз. Учет термоэлектрических явлений для рассмотренных выше случаев понижает эффективную проводимость и повышает эффективную теплопроводность, что приводит к уменьшению отношения  $\sigma_e / \kappa_e$  и тем самым к уменьшению  $Z_e T$ . В случайно неоднородных средах минимальное по концентрации отношение  $\sigma_e / \kappa_e$  достигается на пороге протекания (рис. 3). Как известно из исследования распределения плотности тока и его моментов (см., например, [24]), именно на пороге протекания в среде существуют области с их максимальным значением.

Изменение  $\sigma_e / \kappa_e$  за счет термоэлектрических явлений непосредственно связано с внутренней добротностью  $\tilde{Z}T$ ; последняя отлична от нуля только в том случае, когда среда неоднородна по термоэдс —  $\alpha_2 \neq \alpha_1$ , см. (7) и (11). Отсюда и следует качественное объяснение того, что  $Z_e T$  растет медленнее (и имеет насыщение) по сравнению с линейным случаем, когда влиянием термоэлектрических явлений на  $\sigma_e / \kappa_e$  пренебрегают. Неоднородность по термоэдс означает, что макроскопически неоднородная среда может быть качественно представлена как набор замкнутых между собой термодар. Чем выше добротность фаз, тем „активнее“ происходит преобразование тепловой энергии в электрическую внутри среды. Возникающие вихревые токи



**Рис. 3.** Отношение  $\sigma_e/\kappa_e$  как функция концентрации первой фазы  $p$  и термоэдс второй фазы  $\alpha_2$  для трехмерной случайно неоднородной среды. Использовано приближение среднего поля. Для примера выбраны параметры расчета:  $\sigma_1 = 5 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\sigma_2 = 3.2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ ,  $\alpha_1 = 10^{-9} \text{ В/К}$ ,  $\kappa_1 = 119 \text{ В}^2/\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{К}$ ,  $\kappa_2 = 0.637 \text{ В}^2/\text{Ом} \cdot \text{м} \cdot \text{К}$ ,  $p = 0.3$ ,  $T = 673 \text{ К}$ .

не выводятся наружу и диссипируют энергию внутри среды, тем самым снижая „внешнюю“ добротность  $Z_e T$ . При  $\alpha_2 = \alpha_1$  градиент температур уже не создает внутри неоднородной по электро- и теплопроводности среде термоэлектрические токи и внутренняя добротность равна нулю. Для возникновения замкнутых вихревых токов обе фазы должны быть проводящими (например, одна — полупроводник, вторая — металл или полупроводник с другим значением коэффициента термоэдс). В том случае, когда одна из фаз имеет малую (в пределе нулевую) проводимость, возникающие в случайно неоднородной среде термоэлектрические поля ( $\alpha \nabla T$ ) не могут создать вихревые токи, перенормировки  $\sigma_e/\kappa_e$  нет, и в конечном счете нет насыщения  $Z_e T$ .

Таким образом, при большой локальной добротности макроскопические неоднородности могут существенно ограничить термоэлектрическую добротность материала.

Данная работа является расширенным вариантом доклада на X Межгосударственном семинаре „Термоэлектрики и их применения“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия, 2006).

Авторы признательны участникам семинара за обсуждение затронутых вопросов.

## Список литературы

- [1] А.Ф. Иоффе. *Энергетические основы термоэлектрических батарей из полупроводников. Избранные труды* (Л., Наука, 1975) т. 2.
- [2] D.M. Rowe. In: *Thermoelectric handbook*, ed. by D.M. Rowe (Taylor and Francis, London, 2006) 1-1.

- [3] V.A. Kutasov, L.N. Lukyanova, M.V. Vedernikov. In: *Thermoelectric handbook*, ed. by D.M. Rowe (Taylor and Francis, London, 2006) 37-1.
- [4] V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, I.S. Eremin, E.A. Gurieva. In: *Thermoelectric handbook*, ed. by D.M. Rowe (Taylor and Francis, London, 2006) 29-1.
- [5] G. Jeffrey Snyder. In: *Thermoelectric handbook*, ed. by D.M. Rowe (Taylor and Francis, London, 2006) 9-1.
- [6] T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, B.E. LaForge. *Science*, **297**, 2229 (2002).
- [7] H.J. Goldsmid. In: *Thermoelectric handbook*, ed. by D.M. Rowe (Taylor and Francis, London, 2006) 10-1.
- [8] Х.Д. Голдсмит. *Термоэлектричество*, **4**, 14 (2005).
- [9] А.П. Виноградов. *Электродинамика композитных материалов* (М., УРСС, 2001).
- [10] А.М. Дыхне. *ЖЭТФ*, **59**, 110 (1970).
- [11] А.А. Снарский, А.Е. Морозовский. *ФТП*, **19**, 305 (1985).
- [12] В.П. Бабин, Т.С. Гудкин, З.М. Дашевский и др. *ФТП*, **8** (4), 748 (1974).
- [13] Б.Я. Балагуров. *ФТП*, **19**, 968 (1985).
- [14] А.А. Снарский, Г.В. Аджигай, И.В. Безсуднов. *Термоэлектричество*, **4**, 76 (2005).
- [15] А.М. Дыхне. *ЖЭТФ*, **52**, 264 (1967).
- [16] А.А. Snarskii. *Laser Phys.*, **14**, 337 (2004).
- [17] А.М. Дыхне, А.А. Снарский, М.И. Женировский. *УФН*, **174**, 887 (2004).
- [18] Б.Я. Балагуров. *ЖЭТФ*, **81**, 665 (1981).
- [19] Б.Я. Балагуров. *ФТП*, **16**, 259 (1982).
- [20] J.P. Straley. *J. Phys. D*, **14**, 2101 (1981).
- [21] Б.Я. Балагуров. *ЖЭТФ*, **85**, 568 (1983).
- [22] D.A.G. Bruggeman. *Ann. Physik*, **24**, 636 (1935).
- [23] R. Landauer. *J. Appl. Phys.*, **23**, 779 (1952).
- [24] А.А. Snarskii, А.Е. Morozovsky, A. Kolek, A. Kusy. *Phys. Rev. E*, **53**, 5596 (1996).

Редактор Л.В. Шаронова

## On quality factor limit values of thermoelectric composites

A. Snarskii, M. Zhenirovskyy<sup>†</sup>, I. Bezsudnov\*

National Technical University of Ukraine „KPI“, 03056 Kiev, Ukraine

<sup>†</sup> Bogolyubov Institute for Theoretical Physics, National Academy of Sciences of Ukraine, 03680 Kiev, Ukraine

\* „Nauka-Servis“, 103473 Moscow, Russia

**Abstract** It is shown that taking account of an influence of the thermoelectric phenomena on effective conductivity and heat conductivity can lead to „rigid“ restrictions on effective thermoelectric quality factor. In some cases a limiting value of good quality exists, regardless of how high a value of good quality of phases is.