



ISSN 1726-7714

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

Міжнародний журнал

- Загальні проблеми
- Теорія
- Матеріалознавство
- Технології
- Конструювання
- Метрологія і стандартизація
- Надійність
- Термоелектричні вироби
- Новини
- Дискусії

2013

2

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Заснований у грудні 1993 р.,
видається 6 разів на рік

№ 2

2013

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

В.Я. Михайловський

І.В. Гуцул

О.І. Рогачова

С.В. Мельничук

А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л.П. Булат, *Росія*

М.І. Федоров, *Росія*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

Засновники – Національна академія наук України,
Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України

Свідоцтво про державну реєстрацію – серія КВ № 15496-4068 ПР

Зав. редакцією Д.Д. Тащук

Редактори

Л.М. Вихор, Л.А. Косяченко, А.О. Фаріон, В.М. Крамар, В.М. Катеринчук

Друкується за ухвалою Вченої ради Інституту термоелектрики
Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

Адреса редакції:

Україна, 58002, м.Чернівці, Головоштамт, а/с 86

Тел. : + (380-3722) 7 58 60.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: jt@inst.cv.ua

<http://www.jt.cv.ua>

Підписано до друку: 25.04.13. Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

Віддруковано з готового оригінал-макету в друкарні видавництва “Букрек”,
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

© Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України, 2013

ЗМІСТ

Теорія

<i>Булат Л.П.</i> , Нефьодова І.А. Нелокальні явища переносу в напівпровідниках	5
<i>Горский П.В.</i> , <u><i>Михальченко В.П.</i></u> Електропровідність контактуючих часток термоелектричного матеріалу	12
<i>Баранський П.І.</i> , <i>Гайдар Г.П.</i> Теорія анізотропного розсіяння й актуальні задачі кінетики електронних процесів у багатодолинних напівпровідниках	19
<i>Булат Л.П.</i> , <i>Коссаковський Д.</i> , <i>Пшенай-Северін Д.А.</i> Вплив фононної теплопровідності на термоелектричну добротність наноструктурних матеріалів з тунельними контактами	31

Матеріалознавство

<i>Фреїк Д.М.</i> , <i>Криськов Ц.А.</i> , <i>Горічок І.В.</i> , <i>Люба Т.С.</i> , <i>Криницький О.С.</i> , <i>Рачковський О.М.</i> Синтез, властивості і механізми легування сурмою термоелектричного телуриду свинцю PbTe:Sb	44
<i>Ромака В.А.</i> , <i>Стадник Ю.В.</i> , <i>Рогль П.</i> , <i>Ромака В.В.</i> , <i>Крайовський В.Я.</i> , <i>Лах О.І.</i> , <i>Горинь А.М.</i> Оптимізація параметрів термоелектричного матеріалу на основі інтерметалічного напівпровідника n-ZrNiSn	53
<i>Рогачова О.І.</i> , <i>Водоріз О.С.</i> Особливості концентраційних залежностей структурних та термоелектричних властивостей твердих розчинах PbTe-PbSe	63

Конструювання

<i>Вихор Л.М.</i> , <i>Михайловський В.Я.</i> , <i>Білинський-Слотило В.Р.</i> Секційні та каскадні структури на основі PbTe/Zn ₄ Sb ₃ для термоелектричних генераторних модулів	76
<i>Анатичук Л.І.</i> , <i>Гіба Р.Г.</i> , <i>Кобилянський Р.Р.</i> Особливості використання медичних тепломірів при дослідженні локальних тепловиділень людини	84
<i>Лобунець Ю.М.</i> Сонячний ставок з термоелектричним перетворювачем енергії	91

Термоелектричні вироби

<i>Гищук В.С.</i> Модернізований прилад для вимірювання теплових потоків людини	95
---	----

Новини

<i>Фреїк Д.М.</i> (До 70-річчя від дня народження)	103
--	-----

УДК 621.565.83

Булат Л.П., Нефьодова І.А.



Булат Л.П.

Санкт-Петербурзький національний
дослідницький університет ІТМО,
вул. Ломоносова, 9, Санкт-Петербург 191002,
Російська Федерація



Нефьодова І.А.

НЕЛОКАЛЬНІ ЯВИЩА ПЕРЕНОСУ В НАПІВПРОВІДНИКАХ

Обговорюється зміст поняття «нелокальність» у теорії явищ переносу. Зіставляються нелінійні й нелокальні явища в термоелектриці. Методом кінцевих елементів виконано розрахунки характерної довжини зміни температури й довжини нелокальності для напівпровідникового контакту «конус-пластина». Показано, що, як правило, наявність нелінійних явищ викликає нелокальні явища й навпаки.

Ключові слова: нелокальні явища переносу, нелінійні явища переносу, термоелектричні явища, напівпровідники, тверді тіла, метод кінцевих елементів.

The content of “nonlocality” concept in theory of transport phenomena is discussed. Nonlinear and nonlocal phenomena in thermoelectricity are compared. Finite element method is used to calculate the characteristic length of change in temperature and nonlocality length for a semiconductor “cone-plate” contact. It is shown that the presence of nonlinear phenomena brings about the emergence of nonlocal phenomena and vice versa.

Keywords: nonlocal transport phenomena, nonlinear transport phenomena, thermoelectric phenomena, semiconductors, solids, finite element method.

Традиційна теорія явищ переносу у твердих тілах, рідинах і газах використовує відоме рівняння Больцмана, яке було отримано ще 1872 р. Практично завжди розглядаються локальні розв'язки цього рівняння. Строго кажучи, класичне рівняння Больцмана має свою область застосовності, і питання коректності локальних розв'язків у кожному випадку вимагає перевірки й обґрунтування [1-3]. У монографії [1] і циклі робіт (див., наприклад, [2,3]) розроблені фундаментальні принципи узагальненої больцмановської газокінетичної теорії як частини нелокальної фізики. Установлено, що теорія явищ переносу може бути розглянута в рамках об'єднаної теорії, заснованої на нелокальному описі [2]. Більше того, узагальнена нелокальна квантова кінетика й газогідродинаміка застосовна до математичного моделювання найширшого класу об'єктів – від галактик до атомів [2,3]. Значна кількість прикладних завдань може бути розглянута за допомогою узагальненої больцмановської нелокальної теорії переносу, починаючи від дослідження різних турбулентних течій, застосування узагальненої квантової механіки й квантової гідродинаміки до аналізу наноструктур до теорії темної енергії й еволюції матерії після Великого Вибуху [1-3].

У чому ж полягає нелокальність явищ переносу в напівпровідниках і взагалі у твердих тілах?

Нехай деяка функція $f(x)$ й похідна $\partial f(x) / \partial x$ зв'язані співвідношенням [4]

$$f(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} K(x-x') \frac{\partial \phi(x')}{\partial x'} dx'. \quad (1)$$

Залежність (1) між $f(x)$ і $\partial \phi(x)/\partial x$ за визначенням є лінійною, але не локальною, тому що значення $f(x)$ в точці x залежить від значення похідної $d\phi(x)/dx$ в інших точках [4]. Ядро нелокального зв'язку $K(x-x')$ повинно мати властивість $K(x-x') \rightarrow 0$ за $x-x' \rightarrow \infty$.

Легко переконатися [4], що якщо ядро має детальний вигляд $K(x-x') = K_0 \delta(x-x')$, то формула (1) перетвориться в $f(x) = K_0 d\phi/dx$, тобто залежність здобуває локальний характер. Іншими словами, якщо деяка функція $f(x)$ залежить тільки від першої (перших) похідних за координатами від іншої функції, то функція $f(x)$ є локальною.

Як відомо, в умовах термодинамічної рівноваги температура T й електрохімічний потенціал $\mu = \mu_0 - e\phi$ у кожній точці зразка постійні (μ_0 і ϕ – відповідно хімічний і електричний потенціали, e – заряд електрона). Якщо ж ці умови не виконуються, то нижче подані просторові похідні від температури й електрохімічного потенціалу повинні бути відмінними від нуля [4]:

$$\begin{aligned} & \frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z}, \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 T}{\partial x \partial z}, \frac{\partial^2 T}{\partial y \partial z}, \frac{\partial^3 T}{\partial x^3}, \frac{\partial^3 T}{\partial y^3}, \frac{\partial^3 T}{\partial z^3}, \\ & \frac{\partial^3 T}{\partial x^2 \partial y}, \frac{\partial^3 T}{\partial x^2 \partial z}, \frac{\partial^3 T}{\partial x \partial y^2}, \frac{\partial^3 T}{\partial x \partial z^2}, \frac{\partial^3 T}{\partial x \partial y \partial z}, \frac{\partial^3 T}{\partial y^2 \partial z}, \frac{\partial^3 T}{\partial y \partial z^2}, \dots \\ & \frac{\partial \mu}{\partial x}, \frac{\partial \mu}{\partial y}, \frac{\partial \mu}{\partial z}, \frac{\partial^2 \mu}{\partial x^2}, \frac{\partial^2 \mu}{\partial y^2}, \frac{\partial^2 \mu}{\partial z^2}, \frac{\partial^2 \mu}{\partial x \partial y}, \frac{\partial^2 \mu}{\partial x \partial z}, \frac{\partial^2 \mu}{\partial y \partial z}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial x^3}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial y^3}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial z^3}, \\ & \frac{\partial^3 \mu}{\partial x^2 \partial y}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial x^2 \partial z}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial x \partial y^2}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial x \partial z^2}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial x \partial y \partial z}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial y^2 \partial z}, \frac{\partial^3 \mu}{\partial y \partial z^2}, \dots \end{aligned} \quad (2)$$

Звичайно, ненульовими можуть бути й похідні за координатами більш високих порядків. Вектори густини струму й потоку тепла

$$\vec{j} = \{j_x, j_y, j_z\}, \quad \vec{q} = \{q_x, q_y, q_z\}$$

повинні бути функціями похідних від температури й хімічного потенціалу за координатами [4]:

$$j_k = f_k^j(\dots), \quad q_k = f_k^q(\dots), \quad (3)$$

де три крапки в дужках означають сукупність просторових похідних (2).

У лекціях А.Г.Самойловича [4] зроблене припущення, що за малих відхилень від термодинамічної рівноваги вирази для густин струму й потоку тепла (3) будуть містити тільки лінійні доданки і не будуть включати квадратичних, кубічних й більш високих ступенів просторових похідних від температури й електрохімічного потенціалу. Таким чином, в (3) залишаться тільки лінійні доданки з квадратичними, кубічними і т.д. похідними по координатах вищих порядків.

Однак безпосередній розв'язок рівняння Больцмана й обчислення густин струму й потоку тепла для напівпровідників, що перебувають під впливом не дуже малих градієнтів температури [5-8], показало, що нелінійні й нелокальні члени в рівняннях для потоків мають однаковий порядок. Отже, принаймні, у прийнятій [5-8] моделі наявність нелінійних доданків автоматично викликає появу нелокальних членів і навпаки, наявність нелокальних доданків автоматично викликає появу нелінійних членів. В одновірній геометрії був отриманий розв'язок рівняння Больцмана за розсіювання електронів на акустичних фонах або іонізованих домішках двома методами: теорії збурювань і варіаційним [5-8]. Два методи дають можливість одержати вирази для щільності струму й щільності потоку тепла, які мають однакову структуру.

Якщо обмежитися звичайними лінійними й локальними складовими і першими нелінійними й нелокальними членами, то рівняння для густини струму для одномірної задачі можна представити у вигляді

$$j = -\sigma \frac{d\mu}{dx} - \sigma\alpha \frac{dT}{dx} + a_1 \left(\frac{dT}{dx}\right)^3 + a_2 \left(\frac{dT}{dx}\right)^2 \frac{d\mu}{dx} + a_3 \frac{dT}{dx} \left(\frac{d\mu}{dx}\right)^2 + a_4 \left(\frac{d\mu}{dx}\right)^3 + a_5 \frac{d^2T}{dx^2} \frac{dT}{dx} + a_6 \frac{d^2T}{dx^2} \frac{d\mu}{dx} + a_7 \frac{dT}{dx} \frac{d^2\mu}{dx^2} + a_8 \frac{d^2\mu}{dx^2} \frac{d\mu}{dx} + a_9 \frac{d^3T}{dx^3} + a_{10} \frac{d^3\mu}{dx^3}, \quad (4)$$

де σ й α – відомі коефіцієнти електропровідності й термоЕРС (в анізотропному випадку – тензори другого рангу), a_k – кінетичні коефіцієнти, що характеризують нелінійні й нелокальні явища. Аналітичні вирази для коефіцієнтів a_k для різних випадків наведено в [6, 7].

Перший рядок у рівнянні (4) відповідає звичайному узагальненому закону Ома, який у векторному вигляді має вигляд

$$\vec{j}^{(o)} = \hat{\sigma} \vec{E} - \hat{\sigma} \hat{\alpha} \vec{\nabla} T, \quad (5)$$

де $\vec{E} = \frac{1}{e} \nabla \mu$ - узагальнена напруженість електричного поля.

Відзначимо, що в рівняння (4) увійшли не квадратичні, а тільки кубічні комбінації похідних від температури й електрохімічного потенціалу, а також увійшли не другі, а треті похідні від температури й електрохімічного потенціалу по координаті. Це пов'язане з вимогами симетрії – заміна в одномірному або ізотропному випадку напрямку градієнта температури або напруженості електричного поля не повинні призводити до зміни величини густини струму або потоку тепла. Разом з тим, у випадку зразка, що не має центру інверсії, у рівняння типу (4) повинні ввійти й квадратичні члени. Ця обставина приводить до появи цілого ряду нових нелінійних і нелокальних явищ у зразках без центра інверсії. Навіть у кубічних кристалах можлива поява безлічі нових ефектів [9-11].

Рівняння (4) включає, крім лінійних і локальних, також нелінійні й нелокальні члени, тобто ми фактично маємо в (4) розкладання по малих параметрах. Фізично це означає, що кожна із двох довжин, а саме: характерна довжина зміни температури L_T й довжина нелокальності по температурі.

L_{Tloc}

$$L_T = T \left(\frac{dT}{dx}\right)^{-1}, \quad L_{Tloc} = T \left(\frac{d^2T}{dx^2}\right)^{-1} \quad (6)$$

великі в порівнянні з довжиною остигання носіїв струму L_0 [6-8]

$$L_T \geq L_0, \quad L_{Tloc} \geq L_0. \quad (7)$$

Рівняння (4), записане для одномірної геометрії, у реальній тривимірній задачі у відповідне рівняння повинні ввійти також доданки, що містять усі, у тому числі перехресні похідні по різних координатах (2).

Отже, якщо характерні довжини (6) не дуже великі порівняно з довжиною остигання носіїв заряду, то, як впливає з розв'язку рівняння Больцмана в одномірній моделі [5-8], у рівнянні (4) повинні міститися нелокальні члени. Для перевірки умов, за яких у реальній тривимірній моделі в напівпровідниках повинні почати проявлятися нелінійні (не нелокальні) явища, нами були виконані

розрахунки методом кінцевих елементів температурного поля для напівпровідникового контакту «конус-пластина» [12], які часто реалізуються в різних прикладних завданнях.

У даній роботі методом комп'ютерного моделювання досліджується можливість появи нелокальних термоелектричних явищ у реальній тривимірній геометрії. В якості геометричної моделі використовується структура «зрізаний конус – пластина» (рис.1). Така структура цікава з наступних причин: 1) вона добре моделює реальні контакти в об'ємних наноструктурних і композитних матеріалах [13]; 2) вона добре описує контакти часток у технології іскрового плазмового спікання (SPS-метод), перспективного для створення ефективних термоелектричних наноматеріалів [14]; 3) така структура використовується в термоелементах «з холодними контактами», що мають високу термоелектричну добротність [15].

Нехай нагрівання контакту «зрізаний конус – пластина» здійснюється за допомогою тепла Джоуля, а для створення електричного струму між основою конуса й нижньою частиною пластини (рис.1) прикладається електрична напруга.

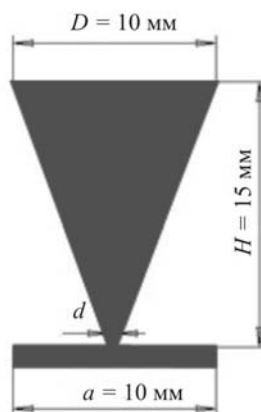


Рис. 1. Геометрія моделі.

Основні рівняння задачі – це рівняння балансу енергії

$$\operatorname{div}(-\kappa \vec{\nabla} T) = Q \quad (8)$$

і рівняння неперервності для струму

$$\operatorname{div}(\sigma \vec{E}) = 0, \quad (9)$$

де Q – потужність джерела тепла (тепло Джоуля).

Обрані наступні граничні умови: бічні поверхні конуса й пластини тепло- і електроізоляовані, температури основи конуса й зовнішнього торця пластини термостатовані за однакової температури T_0 і між ними підтримується постійна електрична напруга U_0 , в області контакту проводиться зшивка по температурі й тепловому потоку. Такий вид граничних умов відповідає, наприклад, ситуації, за якої виникає ефект Бенедикса [6-8].

За допомогою програмного пакета Comsol Multiphysics були розраховані й візуалізовані розподіли температурного поля й градієнта температур. Для визначеності розглядався зразок з n -Ge з параметрами $k = 60.2$ Вт/(м·К), $\sigma = 10$ См/м. Температура $T_0=300$ К, напруга U_0 приймалися значеннями: 50, 75, 100, 125 і 130 В. Були використані геометричні розміри $D=10$ мм, $H=15$ мм, $a = 10$ мм (рис.1).

Результати обчислень представлені на рис. 2 – 3.

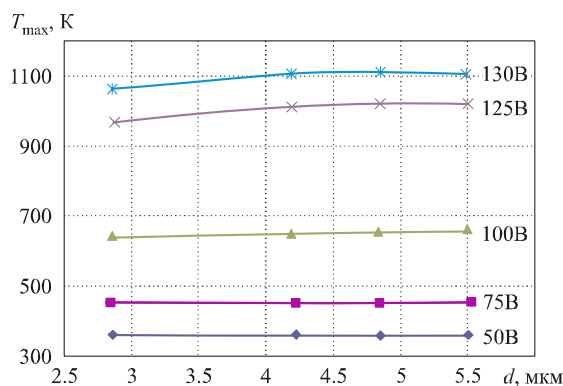


Рис. 2. Залежність максимальної температури в точці контакту від діаметра площини контакту.

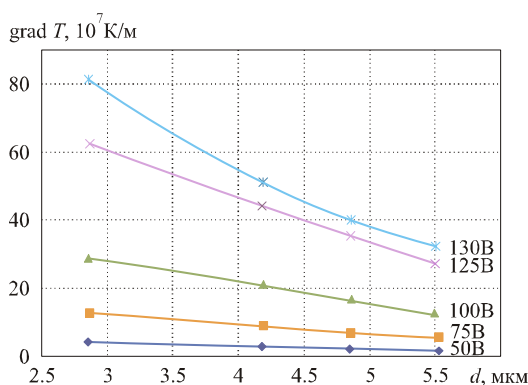


Рис. 3. Залежність градієнта температури в точці контакту від діаметра площини контакту.

Обчислення показали, що оскільки геометричні розміри D , H , і a великі в порівнянні з діаметром перешийка d (рис.1), ці розміри не впливають на температурне поле в області контакту.

З рис. 2 видно, що максимальна температура в області контакту практично не залежить від діаметра перешийка за фіксованої напруги. Зі збільшенням напруги вона збільшується, і в даній моделі за напруги 130 В максимальна температура контакту стає порівнянною з температурою плавлення германію ($T_{пл}=937^{\circ}\text{C}$). Градієнт температури, природно, зменшується зі збільшенням діаметра площини контакту й росте зі збільшенням прикладеної напруги (рис.3).

Знаючи градієнт температури, можна визначити характерну довжину її зміни L_T і довжину нелокальності температури L_{Tloc} ; ці результати представлені на рис. 4 – 5.

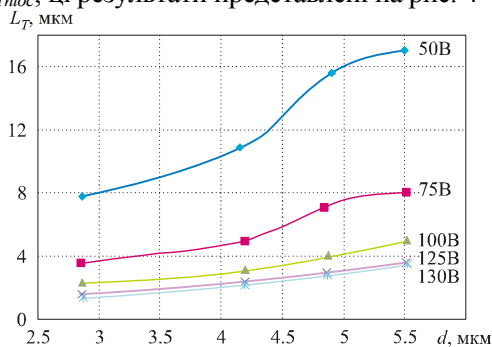


Рис. 4. Залежність характерної довжини зміни температури від діаметра площини контакту.

З рис. 4 видно, що найменше значення L_T у розглянутій моделі досягається за мінімального діаметра контакту $d=2,8$ мкм і змінюється від 1,3 мкм до 7,8 мкм, у той час як довжина остигання для $n\text{-Ge}$ $L_o=1,7$ мкм [8]. Це означає, що довжина остигання й характерна довжина зміни температури цілком порівнянні. Тобто в розглянутих умовах процеси переносу тепла й електричного заряду стають нелінійними. Тепер нерівність – $L_o \ll L_T$ не виконується, і ми не маємо право використовувати звичайні лінійні рівняння переносу, такі як узагальнені закони Ома й Фур'є [12].

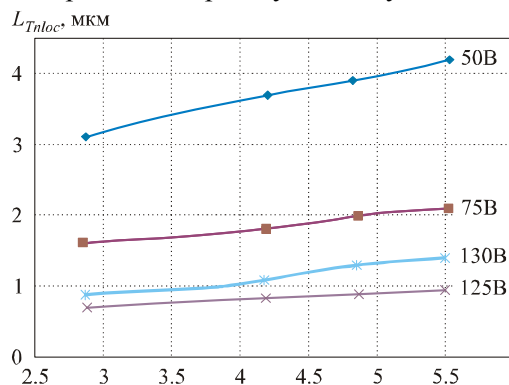


Рис. 5. Залежність довжини нелокальності температури від діаметра площини контакту.

Важливу роль нелокальності ілюструє рис. 5. Ми бачимо, що мінімальні значення довжини нелокальності L_{Tnloc} досягаються також при мінімальному діаметрі контакту $d=2.8$ мкм і становлять (0.7 – 0.9) мкм, тобто в 2 – 7 раз менше, чим довжина нелінійності L_T за тих самих умов. Таким чином, комп'ютерне моделювання підтверджує висновки теорії в одномірній моделі [5-8], що наявність нелінійних явищ переносу автоматично викликає появу нелокальних явищ і навпаки, наявність нелокальних доданків автоматично викликає появу нелінійних членів. Більше того, нелокальні явища можуть відіграти навіть важливішу роль, як у розглянутому випадку, коли виконується нерівність

$$L_{Tnloc} < L_T \quad (10)$$

Нерівність (10) означає, що можливі ситуації, коли ще можна зневажити нелінійними явищами ($L_o \ll L_T$), але вже треба брати до уваги нелокальні ефекти ($L_{Tnloc} \sim L_T$). Взагалі в кожному конкретному випадку необхідно перевіряти, яка відносна роль нелінійних і нелокальних явищ за допомогою, наприклад, комп'ютерного моделювання.

Відзначимо наступну обставину. У даній моделі ми обчислювали тільки температурне поле і не цікавилися електричним полем, що виникає у зразку. У термоелектричних задачах наявність температурного поля викликає появу відповідного електричного (термоелектричного) поля. І загалом кажучи, крім довжин нелінійності й нелокальності, пов'язаних з температурою (5), слід розглядати й аналогічні довжини нелінійності й нелокальності, пов'язані з електрохімічним потенціалом. Але якщо ми обмежуємося термоелектричними завданнями, то відповідно до формули Зеебека, характерні довжини нелінійності й нелокальності, пов'язані відповідно з температурою й з електрохімічним потенціалом, повинні бути одного порядку [7]. Тому для оцінок нам досить обмежитися наведеним підходом. Звичайно, для коректного обчислення кінетичних коефіцієнтів з врахуванням нелінійних і нелокальних явищ слід розв'язувати самоузгоджену систему рівнянь, що складається з рівняння балансу енергії й рівняння неперервності для струму з урахуванням ефектів Зеебека й Пельтьє.

Як відомо, мезоскопічні й наноструктури є перспективними термоелектричними матеріалами. У таких матеріалах розміри неоднорідностей (наприклад, нанозерен) можуть виявитися порівнянними не тільки з характерною довжиною зміни температури, але й з довжиною нелокальності. Вплив нелокальних явищ на тепло- і електроперенос у напівпровідникових наноструктурах дотепер не досліджувався.

Література

1. Alexeev B.V. Generalized Boltzmann Physical Kinetics. / B.V. Alexeev // Elsevier. 2004, 368 p.
2. Alexeev B.V. Generalized Quantum Hydrodynamics and Principles of Non-Local Physics. B.V. Alexeev // Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, V. 3, No.2, 2008, pp. 143-158.
3. Alexeev B.V. Solution of the Dark Matter Problem in the Frame of the Non-Local Physics. / B.V. Alexeev // arXiv:1007.2800, 2012
4. Самойлович А.Г. Термоелектрические и термомагнитные методы превращения энергии (конспект лекций). / А.Г. Самойлович. Черновцы, 2006. 227 с.
5. Булат Л.П. Влияние градиента температуры на функцию распределения электронов в полупроводниках. / Л.П. Булат // ФТП, Т.7, Вып. 11. – 1977. – С.2181-2186.
6. Bulat L.P. Thermoelectricity under Large Temperature Gradients. / L.P. Bulat // Journal of Thermoelectricity. 1997. No. 4. P.3-34.
7. Анатычук Л.И. Полупроводники в экстремальных температурных условиях. Л.И. Анатычук, Л.П. Булат. Санкт-Петербург: Наука, 2001 – 224 с.
8. Anatyshuk L.I. Thermoelectric Phenomena under Large Temperature Gradients. In “Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-Structured Materials”. / L.I. Anatyshuk, L.P. Bylat // Ed. by D. M. Rowe. CRC Press, 2006, Chapter 3.
9. Bulat L.P. Sasaki phenomenon thermoelectric analogue and its application to thin film sensors. / L.P. Bulat, E.I. Demchishim // Int. Journ. of Electronics. - 1992.- V.73.- No 5.- P.881-882.
10. Bulat L.P. New nonlinear thermomagnetic effects in films and sensors based on these effects / L.P. Bulat, E.I. Demchishim // Int. Journ. of Electronics.- 1994.— V.76.— No 5.- P.805-808.
11. Anatyshuk L.I. New Nonlinear Thermoelectric, Heat-Conducting and Thermomagnetic Effects and their Classification. / L.I. Anatyshuk, L.P. Bylat // Journal of Thermoelectricity. 1998. No.1.- P.41 - 55.
12. Булат Л.П. О нелинейных термоелектрических явлениях. / Л.П. Булат, И.А. Нефедова // Вестник МАХ, 2012, № 6, с. 54-56.
13. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоелектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов. / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная-Северин // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып. 3. С.452-458.
14. Structure and transport properties of bulk nano-thermoelectrics based on $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ fabricated by SPS method. L.P. Bulat, I.A. Drabkin, V.V. Karataev [etc] // Journal of Electronic Materials, 2013 (in press).
15. Enhanced thermoelectric cooling at cold junction interfaces. / U. Ghoshal, S. Ghoshal [etc] // Appl. Phys. Letters. 2002, V.80. No. 16. p. 3006-3008.

Надійшла до редакції 05.03.2013



Горський П.В.

Інститут термоелектрики НАН
і МОН України, вул. Науки, 1, Чернівці, 58029,
Україна

**Михальченко В.П.**

ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ КОНТАКТУЮЧИХ ЧАСТОК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ

В ізотропному наближенні виконано розрахунки електропровідності для фізичної моделі – двох дотичних по круговому контакту півсфер з урахуванням розсіювання електронів на границі контакту стосовно до Bi_2Te_3 . Показано, що величина ефективної електропровідності цього матеріалу в області температур 300 K й вище може бути збережена, якщо радіус контакту перевищує 10.4 довжини вільного пробігу електрона (дірки). Результати розрахунків коротко обговорені із загальнофізичної й прикладної точок зору термоелектричного матеріалознавства.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, екструзія, добротність, провідність, формоутворюючий елемент, контакти, межі, електрони, фонони, розсіяння.

In the isotropic approximation the electric conductivity was calculated for a physical model – two half-spheres contacting in a circle with regard to electron scattering on the contact boundary as applied to Bi_2Te_3 . It is shown that the value of effective electric conductivity of this material in the temperature range of 300K and higher can be retained if contact radius exceeds 10.4 of mean free path of electron (hole). Calculated data are briefly discussed from the general physics and applied standpoints of thermoelectric material science.

Key words: thermoelectric material, extrusion, figure of merit, conductivity, shape-forming element, contact, boundaries, electrons, phonons, scattering.

Вступ

Одним з найефективніших традиційних термоелектричних матеріалів, використовуваних сьогодні для виготовлення робочих елементів термоелектричних приладів і обладнань є телурид вісмуту Bi_2Te_3 . Його монокристали традиційно отримуються одним із трьох методів: зонною перекристалізацією, методом Чохральського й методом спрямованої кристалізації. Характерною рисою монокристалу Bi_2Te_3 є наявність площин спайності, по яких він легко розколюється, у силу чого його з достатнім ступенем точності можна вважати шаруватим. Крім того, монокристал Bi_2Te_3 має досить добре виражену анізотропію теплопровідності й електропровідності. Теплопровідність χ_{11} цього кристала уздовж площин спайності в 2 – 3 рази перевищує його теплопровідність χ_{33} у напрямку, перпендикулярному цим площинам. Цілком аналогічно електропровідність σ_{11} Bi_2Te_3 уздовж площин спайності для матеріалу p -типу в 2.7 раза більше, а для матеріалу n -типу – в 4 – 6 разів більше, ніж електропровідність σ_{33} у напрямку, перпендикулярному площинам спайності. Із цієї причини з метою максимізації термоелектричної добротності термоелектричні модулі з монокристалів виготовляються так, щоб електричний струм і градієнт температури були паралельні площинам спайності.

Поряд з монокристалічними матеріалами для виготовлення термоелектричних модулів використовуються полікристалічні матеріали. Їх можна розділити на два класи: матеріали з орієнтованими площинами спайності окремих кристалітів і матеріали з безладною (випадковою) орієнтацією площин спайності окремих кристалітів. Для останніх матеріалів згідно з формулою Оделевського електропровідність $\sigma = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{33}}$, а теплопровідність $\chi = \sqrt{\chi_{11}\chi_{33}}$.

Матеріали, одержувані методом екструзії, за своєю структурою аналогічні полікристалічним матеріалам з безладною орієнтацією площин спайності окремих кристалітів. Тому, в силу формули Оделевського, з переходом від монокристала до екструдованого матеріалу термоелектрична добротність в основному повинна спадати. Однак на практиці такого падіння не спостерігається. Отже, має бути механізм, у силу якого теплопровідність матеріалу падає, а електропровідність зберігається.

Одним з можливих механізмів збереження електропровідності є механізм квантового тунелювання, що проявляє себе за малих, тобто порівняних з довжиною хвилі де-Бройля електрона (дірки) розмірів часток термоелектричного матеріалу й контактів між ними. Одними з перших на цю обставину звернули увагу автори роботи [1]. У роботі [2] цей механізм був детальніше досліджений стосовно до $Bi_xSb_{2-x}Te_3$. Саме в силу великої ролі тунельного ефекту у формуванні електропровідності увагу дослідників привертають матеріали типу TTF-TCNQ і їм подібні з більшими рухливостями носіїв заряду й гранично низькою ґратковою теплопровідністю [3-5].

У той же час у виготовленні термоелектричних виробів із традиційних матеріалів шляхом гарячого пресування або екструзії є актуальним питання про оптимальні з погляду термоелектричної добротності розміри зерен порошку термоелектричного матеріалу й контактів між ними. Зокрема виникає питання, чи можна вибрати ці розміри так, щоб зберегти електропровідність агрегатів часток термоелектричного матеріалу з одночасним зниженням їх теплопровідності.

Формотворним елементом структури екструдованого матеріалу може бути система двох півсфер макроскопічного радіуса R , що контактують по колу радіуса r [6]. Метою даної роботи є розрахунки електропровідності такої системи з урахуванням розсіювання електронів або дірок на границях контакту.

Феноменологічний розгляд задачі

Визначимо ефективну електропровідність системи двох півсфер радіуса R з термоелектричного матеріалу, що контактують по колу радіуса r як відношення струму через систему до різниці потенціалів між більшими колами півсфер. Фізична модель цієї задачі зображена на рис. 1.

При постановці завдання передбачається, що поверхні півсфер електрично ізолювані, їх основи (площини більших кіл) підтримуються за заданими потенціалами φ_1 і φ_2 , а тунелювання носіїв у розрив між сферичними поверхнями не враховується.

Для аналітичного розрахунку розподілу потенціалів у такій системі скористаємося безпосередньо законом Ома. Направимо вісь Z системи координат по загальній осі півсфер. Тоді в області півсфери з більшим потенціалом із закону Ома впливає рівняння:

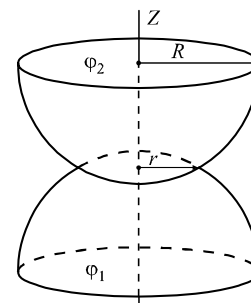


Рис. 1. Фізична модель задачі.

$$-\sigma_0 \pi (R^2 - z^2) d\varphi / dz = I, \quad (1)$$

де σ_0 – відома електропровідність матеріалу півсфер, φ – потенціал, I – струм через систему, що підлягає визначенню із граничних умов. Розв'язок рівняння (1) має вигляд

$$\varphi = \varphi_1 - \frac{I}{2\sigma_0 \pi R} \ln \frac{R+z}{R-z}. \quad (2)$$

Звідси знаходимо потенціал контакту:

$$\varphi_s = \varphi_1 - \frac{I}{2\sigma_0 \pi R} \ln \frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}}. \quad (3)$$

Якщо ж поточна координата змінюється в межах півсфери з меншим потенціалом $\sqrt{R^2 - r^2} \leq z \leq 2\sqrt{R^2 - r^2}$, із закону Ома випливає рівняння

$$-\sigma_0 \pi \left(R^2 - \left(2\sqrt{R^2 - r^2} - z \right)^2 \right) \frac{d\varphi}{dz} = I. \quad (4)$$

Розв'язок рівняння (4) має вигляд:

$$\varphi = \varphi_1 - \frac{I}{\sigma_0 \pi R} \ln \frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}} - \frac{I}{2\sigma_0 \pi R} \ln \frac{R - 2\sqrt{R^2 - r^2} + z}{R + 2\sqrt{R^2 - r^2} - z}. \quad (5)$$

Задовольняючи умові $\varphi|_{z=2\sqrt{R^2-r^2}} = \varphi_2$, одержуємо наступний вираз для струму через систему:

$$I = \frac{\pi R \sigma_0 (\varphi_1 - \varphi_2)}{\ln \left(\frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}} \right)}. \quad (6)$$

Тому ефективна електропровідність системи двох півсфер у См (Om^{-1}) дорівнює:

$$\sigma_{ef} = \frac{\pi R \sigma_0}{\ln \left(\frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}} \right)}. \quad (7)$$

При $r/R \ll 1$ ця формула переходить у таку:

$$\sigma_{ef} = \frac{\pi R \sigma_0}{\ln(4R^2/r^2)}. \quad (8)$$

Тому остаточний вираз для розподілу потенціалів у півсфері з більшим потенціалом має вигляд

$$\varphi = \varphi_1 - 0.5(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\ln \frac{R+z}{R-z}}{\ln \frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}}}. \quad (9)$$

У півсфері з меншим потенціалом цей вираз має вигляд

$$\varphi = \varphi_2 + 0.5(\varphi_1 - \varphi_2) \frac{\ln \frac{R + 2\sqrt{R^2 - r^2} - z}{R - 2\sqrt{R^2 - r^2} + z}}{\ln \frac{R + \sqrt{R^2 - r^2}}{R - \sqrt{R^2 - r^2}}}. \quad (10)$$

Приклади потенціальних полів у системі двох півсфер зображено на рис. 2 і 3. Вісь Z спрямована як на рис. 1, тобто від основи з меншим потенціалом до основи з більшим потенціалом. При моделюванні були взяті значення $\varphi_1 = 10\text{В}$, $\varphi_2 = 0\text{В}$, $R = 3$ і 4мм , $r = 500$ і 25мкм .

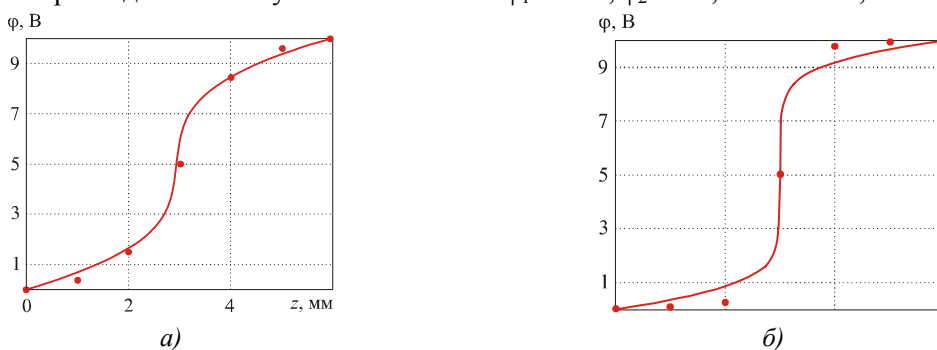


Рис. 2. Результати зіставлення чисельного розв'язку з аналітичним за $R = 3\text{ мм}$ і $r = 500\text{ мкм}$ (а), 25 мкм (б).

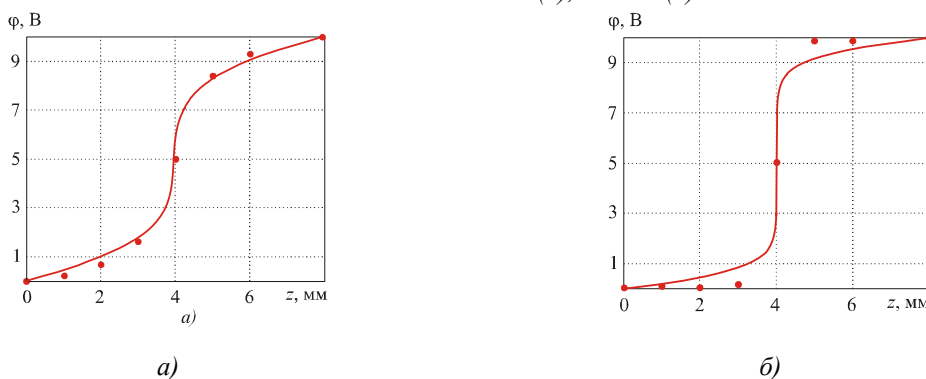


Рис. 3. Результати співставлення чисельного розв'язку з аналітичним за $R = 4\text{ мм}$ і $r = 500\text{ мкм}$ (а) і 25 мкм (б).

Для порівняння на цих же графіках точками показано результати чисельного розв'язку рівняння Лапласа для системи двох півсфер за допомогою програми «Comsol Multiphysics». Відмінності пояснюються головним чином похибкою різницевої апроксимації диференціальних операторів за чисельного розв'язку диференціальних рівнянь другого порядку в частинних похідних методом сіток.

Залежність струму через систему (і ефективної електропровідності її) від відношення $b^* = r/R$ з фіксованим радіусом півсфер зображена на рис. 4.

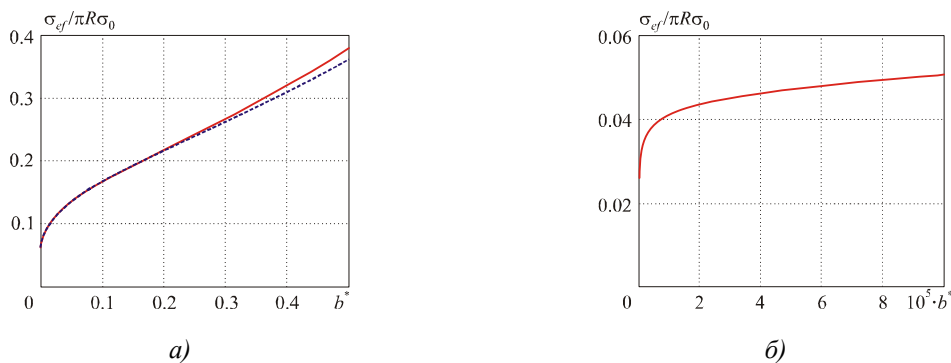


Рис. 4. Залежність ефективної електропровідності системи (і струму через неї) від відносного радіуса контакту для помірних (а) і особливо малих (б) радіусів.

Пунктирна крива на рис. 4а побудована за спрощеною формулою (8).

Таким чином, з результатів феноменологічного розгляду задачі випливає, що в силу аналогії між явищами теплопровідності й електропровідності за рахунок чисто «геометричного» фактора виграти в термоелектричній добротності не можна, і, отже, необхідно розглянути мікроскопічний механізм збереження електропровідності системи за зниження її теплопровідності. У цьому випадку ми будемо розглядати чисто дрейфовий механізм, залишаючи поки осторонь квантове тунелювання.

Розгляд задачі розсіювання електронів (дірок) на границях зразка в наближенні степеневій залежності часу релаксації від енергії

Розглянемо дане завдання в рамках моделі контактуючих між собою по круглій плямі радіуса r двох півсфер. У масивному матеріалі довжина вільного пробігу l_{cc} електрона або дірки залежить від енергії за степеневим законом $l_{cc}(\varepsilon) = A\varepsilon^q$, де A – деякий коефіцієнт пропорційності, q – показник степеня. Значення цих величин визначаються конкретним механізмом розсіювання, причому q , згідно із загальними принципами квантової механіки, змінюється від 0 за малих до 4 за більших енергій. Тому для електропровідності масивного зразка в ізотропному наближенні у випадку невідродженого газу носіїв струму справедливий такий вираз:

$$\sigma_0 = D(kT)^{q+1} \int_0^{\infty} \exp(-x) x^{q+1} dx = D(kT)^{q+1} \Gamma(q+2). \quad (11)$$

У цій формулі $D = Abc \exp(\zeta/kt)$, B – коефіцієнт пропорційності між густиною станів носіїв струму й квадратним коренем з їхньої енергії, C – коефіцієнт пропорційності між швидкістю носіїв струму й квадратним коренем з їхньої енергії, ζ – хімічний потенціал, T – температура, $\Gamma(x)$ – гамма-функція.

При розсіюванні носіїв заряду на границях контактної плями справедливий такий вираз для результуючої довжини вільного пробігу носіїв струму:

$$l_{cct}(\varepsilon) = \frac{l_{cc}(\varepsilon)L}{L + l_{cc}(\varepsilon)} \quad (12)$$

У цій формулі $l_{cc}(\varepsilon)$ – довжина вільного пробігу носія струму (електрона або дірки) у матеріалі, обумовлена всіма механізмами розсіювання, крім границь контактної плями, L – ефективна довжина вільного пробігу носія струму, обумовлена границями зразка. Уведемо тепер середню довжину вільного пробігу носія струму, наприклад, електрона, за формулою:

$$l_e = \frac{\int_0^{\infty} l_{cc}(\varepsilon) f_0(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} f_0(\varepsilon) g(\varepsilon) d\varepsilon} \quad (13)$$

У цій формулі $f_0(\varepsilon)$ – функція розподілу Максвелла-Больцмана, $g(\varepsilon)$ – густина електронних станів. З (12) випливає таке співвідношення для A :

$$A = l_e \frac{\Gamma(1.5)}{(kT)^q \Gamma(q+1.5)} \quad (14)$$

У випадку кругового контакту, який малий порівнянно з діаметрами півсфер, можна вважати, що гальмування носіїв струму, наприклад, електронів, відбувається тільки в його області.

Крім того, всі точки границі контакту в силу його симетрії рівноправні. Тому загальна формула для електропровідності [7] з урахуванням (12) і (14) приводить до такого виразу для відношення електропровідності системи півсфер до електропровідності масивного зразка:

$$\frac{\sigma_{bs}}{\sigma_0} = \frac{1}{\pi\Gamma(q+2)} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \frac{k^* \sqrt{y^2 + 1 - 2y \cos \phi} x^{q+1} \exp(-x)}{x^q + k^* \sqrt{y^2 + 1 - 2y \cos \phi}} d\phi dy dx. \quad (15)$$

У цій формулі σ_{bs} – електропровідність системи, $k^* = [\Gamma(q+1.5)/\Gamma(1.5)](r/l_e)$. Як і повинно бути, при $k^*=0$ формула (13) дає нуль, а при $k^* \rightarrow \infty$ – електропровідність масивного зразка. Результати цього розрахунку зображено на рис. 5. Залежність відношення r/l_e від q , що впливає з міркувань збереження не менш 90% електропровідності масивного зразка, зображено на рис.6.

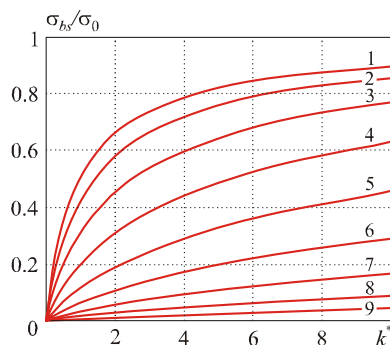


Рис. 5. Залежність електропровідності системи двох півсфер, що контактують по круглій плямі, від його радіуса. Криві 1–9 побудовані для значень q від 0 до 4 із кроком 0.5.

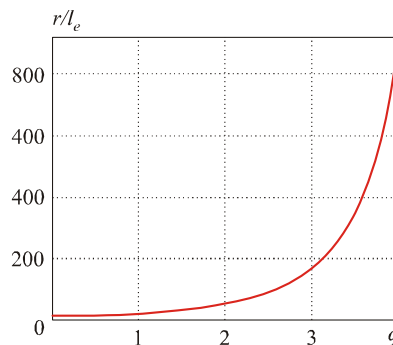


Рис. 6. Залежність відношення r/l_e від q , що впливає з міркувань збереження не менш 90% електропровідності масивного зразка

Із цього рисунка видно, що із зростанням q після значення, рівного 2, відношення r/l_e досить різко зростає. Однак у напівпровідниках найбільше часто зустрічаються значення q рівні 0, що відповідає наближенню постійної довжини вільного пробігу, або 0.5, що відповідає наближенню постійного часу релаксації. В актуальній для термоелектрики області температур 300 К й вищої можна вважати, що $q=0$. У цьому випадку довжина вільного пробігу носія струму, тобто електрона (дірки) l_{cc} за температури T виражається через їхню рухливість b і ефективну масу густини станів m^* у такий спосіб:

$$l_{cc} = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{b}{e} \sqrt{m^* kT}. \quad (16)$$

Тому оцінка довжин вільного пробігу за цієї температури, виходячи з рухливостей і ефективних мас густини станів електронів і дірок [7], дає $l_e=38.7$ нм, $l_h=20.4$ нм. Мінімальний радіус контакту за $q=0$, необхідний для збереження 90% електропровідності, становить 10.4 довжини вільного пробігу електрона або дірки. А це відповідає (по більшій з довжин) 0.4 мкм.

Висновки і рекомендації

1. В ізотропному дрейфовому наближенні із врахуванням розсіювання носіїв заряду на акустичних фонах і границях контакту показано, що з переходом від монокристала до екструдованого матеріалу електропровідність формотворного елемента структури матеріалу

зберігається на рівні не нижче 90%, якщо радіус контакту між півсферами становить не менш 10.4 довжини вільного пробігу електрона (дірки).

2. Стосовно до Bi_2Te_3 за температури 300 К, то радіус контакту повинен бути не менш 0.4 мкм, а такі контакти можуть виникати між частками діаметром 40 – 80 мкм.
3. Збереження або мала зміна термоелектричної добротності з переходом від монокристала до екструдованого матеріалу можуть бути пояснені тим, що з розсіюванням фонів на границях контакту між півсферами формотворного елемента його теплопровідність спадає, у той час як електропровідність навіть із урахуванням розсіювання носіїв заряду на границях контакту зберігається на попередньому рівні.

Автори роботи вдячні акад. Л.І. Анатичуку за постановку задачі й вагомій критичній увазі.

Література

1. О влиянии туннелирования на эффективность термоэлектрических устройств / Н.С. Лидоренко, В.А. Андрияко, Л.Д. Дудкин [и др.] // ДАН СССР. – 1969. – Т. 186. – С. 1295-1297.
2. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная-Северин // ФТП. – 2010. – Т. 52. – С. 452-458.
3. A. Casian, V. Duscias, I. Coropceanu, Huge Carrier Mobilities Expected in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals, *Phys. Rev. B* **66**, 165404, 1-5 (2002).
4. Касиян А.И. Уменьшение числа Лоренца как новое направление повышения ZT в квазиодномерных органических кристаллах / А.И. Касиян, И.И. Балмуш, В.Г. Душак // Термоэлектричество. – 2011. – № 3. – С. 20-29.
5. Душак В. Термоэлектрические возможности квазиодномерных органических полупроводников / В. Душак // Термоэлектричество. – 2001. – № 4. – С. 5-19.
6. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций / А. Миснар. – М.: Мир, 1968. – 464 с.
7. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – М.: Наука, 1972. – 320 с.

Надійшла до редакції 16.01.2013.

Баранський П.І.¹, Гайдар Г.П.²



Баранський П.І.

¹Інститут фізики напівпровідників
ім. В.С. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45, Київ, 03028, Україна;
²Інститут ядерних досліджень НАН України
просп. Науки, 47, Київ, 03680, Україна



Гайдар Г.П.

**ТЕОРІЯ АНІЗОТРОПНОГО РОЗСІЯННЯ
Й АКТУАЛЬНІ ЗАДАЧІ КІНЕТИКИ
ЕЛЕКТРОННИХ ПРОЦЕСІВ У
БАГАТОДОЛИННИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ**

У роботі викладено фізичні основи теорії анізотропного розсіяння. Звертається увага дослідників на вигідну їх відмінність від інших теорій, яка полягає придатості її практичного застосування і в області проміжних магнітних полів ($\mu\text{H}/c \approx 1$), у якій використання інших теорій виявляється малоефективними.

Ключові слова: теорія анізотропного розсіяння, багатодолінні напівпровідники, кінетичні явища, енергетичні і магнітні поля.

This paper deals with the physics of anisotropic scattering theory. Researchers' attention is drawn to the advantageous features of this theory which made it suitable for practical application in the region of intermediate magnetic fields ($\mu\text{H}/c \approx 1$), where the use of other theories proved to be inefficient.

Keywords: theory of anisotropic scattering, many-valley semiconductors, kinetic phenomena, electric and magnetic fields.

Вступ

Без будь-яких перебільшень можна стверджувати, що реальною передумовою успішного розвитку ряду розділів кінетики електронних процесів у напівпровідниках у нашій країні (і за її межами) за останні три-чотири десятиліття була розробка теорії анізотропного розсіяння (ТАР), розвитком якої її автор проф. А. Г. Самойлович та його школа успішно займалися (в м. Чернівці), починаючи з 1960 р. і фактично до його останнього дня творчо насиченого і далеко не простого життя.*

Деякі розділи ТАР фігурували в окремих виданнях [1–4], що були присвячені розгляду виділених проблем. Тому в даному огляді буде не зайве, по можливості, стисло і послідовно викласти основні положення ТАР, акцентуючи увагу на тих особливостях цієї теорії, які забезпечують практичну можливість її використання в таких областях напруженості магнітних полів (зокрема задовольняючих критерію $\mu\text{H}/c \approx 1$), опис кінетики електронного газу в яких для інших теорій виявляється, по суті, неможливим.

*А. Г. Самойлович в 5 років втратив можливість не тільки рухатися без сторонньої допомоги, але навіть і приймати їжу.

Найбільш детально і повно (так би мовити, з перших рук) ТАР наведено в конспекті лекцій А. Г. Самойловича [5], підготовленому до друку учнями Анатолія Григоровича – Вихор Л. М., Охрем О. А. і Снарським А. О.

Зауважимо, що теоретичний спецкурс із ТАР (виданий у вигляді конспекту лекцій) є, безумовно, самодостатнім і повним. Але оскільки він обмежений у своєму об'ємі рамками вузівської програми, у ньому, звичайно, не знайшли свого відображення результати експериментальних досліджень, які виконувалися в ІФН імені В. С. Лашкарьова НАН України за активної участі в роботі теоретиків Чернівецького державного університету. Саме цю прогалину у висвітленні взаємодії ТАР із експериментом хотіли б певною мірою ліквідувати автори цього огляду, посилаючись, звичайно, лише на наукові статті і монографії, опубліковані з А. Г. Самойловичем і співробітниками очолюваної ним кафедри.

1. Фізичні основи теорії анізотропного розсіяння і її внесок у вивчення кінетики електронного газу в багатодолинних напівпровідниках (Ge і Si *n*-типу)

Дослідження електричних і гальваномагнітних властивостей твердих тіл дає важливі відомості щодо структури енергетичного спектра носіїв, характеру їх розсіяння та інших величин, які описують явища переносу. Знання точної кількісної теорії цих явищ робить можливим визначити цілу низку параметрів і дає можливість широкого практичного використання електричних і гальваномагнітних властивостей твердих тіл у науці та техніці.

Розглядаючи рух електронів у кристалічній ґратці, необхідно коректно враховувати анізотропію ефективної маси і анізотропію розсіяння електронів як на коливаннях кристалічної ґратки, так і на іонізованих домішках.

Перший успішний крок у цьому напрямку зроблено у праці Херрінга і Фогта [6]. У цій праці нерівноважна добавка до функції розподілу $n_{\vec{k}}$ приймалася у вигляді лінійної функції квазіімпульсу \vec{k} , що еквівалентно врахуванню лише першої гармоніки у розкладі $n_{\vec{k}}$ по сферичних функціях, тобто використано лінійне наближення.

$$n_{\vec{k}} = \bar{A}(\varepsilon) \vec{k}, \quad (1)$$

За обмеження лінійним наближенням відсутня можливість оцінки виникаючих похибок. У випадку сильно анізотропного розсіяння (розсіяння на іонізованих домішках) такий підхід узагалі непридатний.

У рамках же ТАР розв'язок кінетичного рівняння, як буде показано нижче, має надійне математичне обґрунтування. Цей метод еквівалентний варіаційному. Обмежимося розглядом пружного розсіяння електронів, що мають ізоенергетичні поверхні у формі еліпсоїдів обертання. Розв'язок кінетичного рівняння розшукується у вигляді ряду розкладу за сферичними функціями і зводиться до нескінченної системи лінійних алгебраїчних рівнянь відносно коефіцієнтів цього розкладу.

Для обчислення потоків необхідно із системи визначити коефіцієнти при першій гармоніці. Коли ймовірність розсіяння в осях еліпсоїда має не залежить від азимута вектора \vec{q} , рівного зміні квазіімпульсу за розсіяння, і магнітне поле дорівнює нулю, коефіцієнти при першій гармоніці можна подати у вигляді рядів, перший член яких дає лінійне наближення Херрінга-Фогта. У випадку продовговуватих ізоенергетичних еліпсоїдів обертання ($m_{\parallel} > m_{\perp}$) за розсіяння на іонізованих домішках ці ряди швидко сходяться для будь-яких (значних) відношень m_{\parallel}/m_{\perp} , тому досить зберігати два

члени ряду. У випадку *Si* та *Ge* (як показують оцінки) за розсіяння на акустичних фонах досить обмежитися першим членом розкладу, адже другий член на два порядки менший від першого. Як показують оцінки, останнє твердження залишається вірним і за змішаного розсіяння.

2. Розв'язок кінетичного рівняння за анізотропного розсіяння електронів

2.1. Зведення кінетичного рівняння до системи алгебраїчних рівнянь

(за даними робіт [1–10])

За умов анізотропного розсіяння ймовірність переходу $W_{\bar{k}\bar{k}'}$ зі стану \bar{k} в стан \bar{k}' залежить від напрямків \bar{k} і \bar{k}' . Таке розсіяння може обумовлюватися або анізотропією енергетичного спектру електронів, або анізотропним характером розсіювача. Будемо розглядати лише пружне розсіяння. Припустимо, що енергетичний спектр електронів, які знаходяться в зовнішньому електричному полі за відсутності магнітного поля ($H = 0$), має вигляд

$$\varepsilon = \sum_{i=1}^3 \frac{\hbar^2 k_i^2}{2 m_i} \quad (2)$$

Тоді при слабких електричному полі і градієнті температури ($grad T$), у відповідності з [2, 3, 7–10], можна записати кінетичне рівняння у вигляді

$$\hat{D}n_{\bar{k}}^{(0)} + \hat{R}n_{\bar{k}}' = 0, \quad (3)$$

де

$$\hat{R}n_{\bar{k}}' = \sum_{\bar{k}'} w_{\bar{k}\bar{k}'} (n_{\bar{k}'}' - n_{\bar{k}}'), \quad (4)$$

де $n_{\bar{k}}^{(0)}$ – рівноважна функція розподілу, $n_{\bar{k}}'$ – нерівноважна добавка до функції розподілу, \hat{R} – оператор зіткнень, $\hat{D}n_{\bar{k}}^{(0)}$ – вільний член кінетичного рівняння

$$\hat{D}n_{\bar{k}}^{(0)} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial n_{\bar{k}}^{(0)}}{\partial \varepsilon} \sum_i \left(\frac{\partial \mu}{\partial x_i} + \frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} - e E_i \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_i}, \quad (5)$$

μ – хімічний потенціал, E – зовнішнє електричне поле.

Кінетичне рівняння розв'язують для кожного окремо взятого ізоенергетичного еліпсоїда (перекиди між мінімумами не враховуємо).

Уведемо "деформовані" координати в просторі квазі імпульсів

$$\xi_i = \frac{\hbar}{\sqrt{2 m_i \varepsilon}} k_i. \quad (6)$$

Тоді вираз (2) матиме вигляд

$$\sum_i \xi_i^2 = 1. \quad (7)$$

Уведемо сферичну систему координат з полярною віссю, орієнтованою вздовж осі OZ еліпсоїда сталої енергії

$$\xi_1 = \sin \vartheta_0 \cos \varphi_0, \quad \xi_2 = \sin \vartheta_0 \sin \varphi_0, \quad \xi_3 = \cos \vartheta_0. \quad (8)$$

У цьому випадку, позначаючи через

$$K_i = -\frac{\partial \mu}{\partial x_i} - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} + eE_i, \quad (9)$$

можна записати вільний член кінетичного рівняння у вигляді

$$\hat{D} n_{\vec{k}}^{(0)} = \sum_m D_m Y_{1m}(\nu_0 \varphi_0), \quad (10)$$

де $Y_{lm}(\vartheta_0 \phi_0)$ – нормована на одиницю сферична функція.

$$\left. \begin{aligned} D_1 &= \sqrt{\frac{4\pi\varepsilon}{3}} \frac{\partial n_{\vec{k}}^{(0)}}{\partial \varepsilon} \left(\frac{K_1}{\sqrt{m_1}} - \frac{i}{\sqrt{m_2}} K_2 \right) \\ D_0 &= \sqrt{\frac{8\pi E}{3m_3}} \frac{\partial n_{\vec{k}}^{(0)}}{\partial \varepsilon} K_3, \quad D_{-1} = -D_1^* \end{aligned} \right\}. \quad (11)$$

З огляду на вираз (10), природно шукати розв'язок кінетичного рівняння у вигляді розкладу за сферичними функціями

$$n_{\vec{k}}' = \sum_{km} X_{km}(\varepsilon) Y_{km}(\nu_0 \varphi_0). \quad (12)$$

Оскільки за умов пружного розсіяння оператор зіткнень діє тільки на кутову частину функції $n_{\vec{k}}'$, то отримаємо

$$\hat{R} n_{\vec{k}}' = - \sum_{jkm} X_{km}(\varepsilon) B_{jk}(pm) Y_{jp}(\nu_0 \varphi_0), \quad (13)$$

де

$$- \sum_{jp} B_{jp}(pm) Y_{jp}(\vartheta_0 \phi_0) = \hat{R} Y_{km}(\nu_0 \varphi_0). \quad (14)$$

Підставляючи (10) і (13) в (3), одержимо систему рівнянь відносно невідомих $X_{km}(\varepsilon)$

$$\sum_{km} B_{jk}(pm) X_{km} = D_p \delta_{j1}. \quad (15)$$

Таким чином, задача визначення $n_{\vec{k}}'$ з рівняння (3) звелася до знаходження X_{km} з нескінченної системи лінійних алгебраїчних рівнянь (15). Компоненти струму пропорційні сферичним функціям першого порядку. А тому для обчислення струму досить знайти із наведеної системи X_{1m} . Частина функції розподілу $n_{\vec{k}}'$, якою визначається струм, має вигляд

$$n_{\vec{k}}' = \sum_m X_{1m}(\varepsilon) Y_{1m}(\vartheta_0 \phi_0). \quad (16)$$

Виходячи з принципу мікроскопічної оборотності, можна показати, що в розклад (11) входять тільки непарні гармоніки.

Відмітимо, що систему рівнянь (15) можна також отримати, використавши принцип максимуму швидкості зростання ентропії.

У результаті дії оператора зіткнень на кутову частину функції $n_{\vec{k}}'$ і після проведення необхідних розрахунків [8, 9] було отримано наступний вираз для коефіцієнтів $B_{jk}(pm)$:

$$B_{jk}(pm) = \frac{4\sqrt{2m_1 m_2 m_3 \varepsilon}}{(2\pi\hbar)^3} i^{m-p} \sum_{s_{\text{парні}}} \sqrt{\frac{(2j+1)(2k+1)(j-s)!(k-s)!}{(j+s)!(k+s)!}} \times \int d\Omega \int_0^{\pi/2} d\theta \sin\theta \cos\theta W(\theta\vartheta\phi) P_j^s(\cos\theta) P_k^s(\cos\theta) P_{sp}^j(\cos\vartheta) P_{sm}^{*k}(\cos\vartheta) e^{i(m-p)\phi} \quad (17)$$

Підсумовування в (16) за $s_{\text{парні}}$ проводиться від $-k+1$ до $k-1$, якщо $k < j$; і від $-j+1$ до $j-1$, якщо $j < k$; P_j^s – приєднана функція Лежандра; P_{sp}^j – орбітальна частина узагальненої сферичної функції (функція Вігнера), визначеної в [11]. $d\Omega = \sin\vartheta d\vartheta d\phi$. ϑ_0 і ϕ_0 – визначають напрямок $\vec{\zeta}$ квазіімпульсу електрона в "деформованій" системі координат (6) до розсіяння, ϑ і ϕ – визначають напрямок вектора $\vec{q} = \vec{\xi} - \vec{\xi}'$, рівного зміні квазіімпульсу за розсіяння, $\chi = \pi - 2\theta$ – кут розсіяння, тобто, кут між $\vec{\xi}$ і $\vec{\xi}'$ (рис. 1).

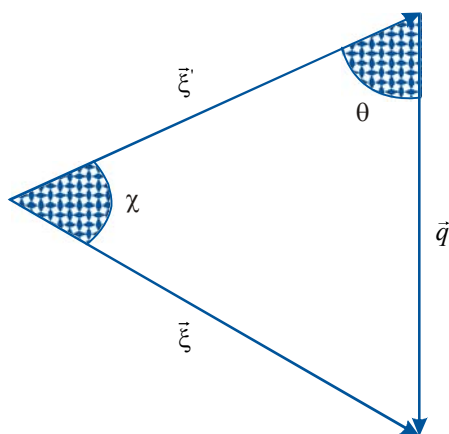


Рис. 1. Схематичне зображення кута розсіяння χ .

Коли ймовірність розсіяння в осях еліпсоїда мас не залежить від азимута вектора \vec{q} (від кута φ), то матриця $\|B_{jk}(pm)\|$ діагоналізується по p і по m :

$$B_{jk}(pm) = B_{jk}(p) \delta_{mp} \quad (18)$$

При цьому система (15) розпадається на незалежні системи з різними p :

$$\sum_k B_{jk}(p) X_{kp} = D_p \delta_{j1} \quad (19)$$

У відповідності з цим $W(\theta\vartheta\phi)$ в (17) не буде залежати від φ і отримаємо:

$$B_{jk}(pm) = B_{jk}(m) \delta_{mp} = \frac{\sqrt{2m_1 m_2 m_3 \varepsilon}}{\pi^2 \hbar^3} \sum_{s_{\text{paired}}} \sqrt{\frac{(2j+1)(2k+1)(j-s)!(k-s)!}{(j+s)!(k+s)!}} \times \int_0^\pi d\vartheta \sin\vartheta \int_0^{\pi/2} d\theta \sin\theta \cos\theta W(\theta, \vartheta) P_j^s(\cos\theta) P_k^s(\cos\theta) P_{sm}^j(\cos\vartheta) P_{sm}^{*k}(\cos\vartheta) \times \delta_{mp} \quad (20)$$

Як видно з (17),

$$B_{jk}(pm) = B_{kj}^*(mp) \quad (21)$$

Користуючись явним виразом для функцій $P_{sm}^j(\cos\vartheta)$ [11], легко бачити з (20), що коефіцієнти $B_{jk}(m)$ (як дійсні) задовольняють умові

$$B_{jk}(m) = B_{kj}(m), \quad (22)$$

а, враховуючи (20), можна також записати

$$B_{jk}(m) = B_{jk}(-m). \quad (23)$$

2.2. Ітераційний спосіб визначення X_{lm}

Метод обчислення X_{lm} , який буде викладено нижче, можна ефективно використати для визначення X_{lm} із системи (19).

Нехай $B(X X)$ є квадратична форма змінних X_{lm} .

$$B(X X) = \sum_{jk} B_{jk} X_j X_k \quad (24)$$

(індекс m поки що опускаємо).

Уведемо позначення

$$A_i(X) = \sum_k B_{ik} X_k, \quad (25)$$

$$Z_1 = A_1(X), \quad Z_k = \begin{vmatrix} B_{11} & B_{13} & \dots & B_{1,2k-3} & A_1(X) \\ B_{31} & B_{33} & \dots & B_{3,2k-3} & A_3(X) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{2k-1,1} & B_{2k-1,3} & \dots & B_{2k-1,2k-3} & A_{2k-1}(X) \end{vmatrix}. \quad (26)$$

У відповідності з формулою Якобі

$$B(X X) = \sum_l \frac{Z_l^2}{\Delta_l \Delta_{l-1}}, \quad (27)$$

де Δ_l – визначник головного мінора " l " порядку матриці $\|B_{jk}\|$. Але в нашому випадку змінні X_{lm}

задовольняють системі (18), тому

$$A_l(X) = D, \quad A_{l>1} = 0, \quad B(X X) = D X_1. \quad (28)$$

Таким чином для X_{lm} одержимо із (27) наступний ряд

$$X_{lm} = D_m \sum_l \frac{\bar{Z}_{l-1}^2}{\Delta_l(m) \Delta_{l-1}(m)}, \quad (29)$$

де

$$\bar{Z}_{l-1}^{(m)} = \begin{vmatrix} B_{31}(m) & B_{33}(m) & \dots & B_{3,2l-3}(m) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ B_{2l-1,1}(m) & B_{2l-1,3}(m) & \dots & B_{2l-1,2l-3}(m) \end{vmatrix}; \quad \bar{Z}_0 = 1. \quad (30)$$

Сума перших n членів ряду для X_{lm} є розв'язок системи (19), якщо покласти $X_{lm}=0$ за $l>n$. У цьому сенсі вказаний спосіб обчислення X_{lm} може бути названо ітераційним. Відмітимо, що ряд (29) при розгляді розсіяння на фонах і домішкових іонах швидко сходиться. Наприклад, за розсіяння

на іонізованих домішках у випадку найбільш сильної анізотропії (коли розсіяння відбувається в основному вперед і $m_1/m_3 \ll 1$) відношення перших чотирьох членів цього ряду таке: $1 : 0.72 : 0.015 : 0$. При цьому недіагональні елементи матриці $\|B_{jk}(m)\|$ не малі.

2.3. Розсіяння на іонізованих домішках

Будемо вважати діелектричну сталу ζ ізотропною і приймемо потенціал домішки у вигляді

$$V = \frac{e_0^2}{\zeta r} e^{-r/a}, \quad (31)$$

де e_0 – заряд електрона, a – радіус екранування, який у невідродженому випадку обчислюється за формулою

$$a^{-2} = \frac{4\pi e_0^2 n'}{\zeta kT}, \quad (32)$$

де $n' = n + (n + N_A)(1 - n - N_A/N_D)$. Тут n – концентрація електронів у зоні провідності, N_D і N_A концентрації донорів і акцепторів. Величина n' , згідно з Бруксом [12], враховує вплив компенсуючої домішки на екранування.

За цих умов у борнівському наближенні для матричного елемента переходу отримано

$$V_{\vec{k}\vec{k}'} = \frac{e_0^2}{\zeta} \int e^{i(\vec{k}-\vec{k}', \vec{r})} \frac{e^{-r/a}}{r} d\vec{r} = \frac{4\pi e_0^2}{\zeta} \frac{1}{(\vec{k}-\vec{k}')^2 + a^{-2}}. \quad (33)$$

Якщо виразити $(\vec{k}-\vec{k}')^2$ через кути θ , ϑ і ϕ (див. пояснення до (17)), отримаємо у випадку еліпсоїда обертання наступний вираз для ймовірності переходу:

$$W(\theta\vartheta\phi) = \frac{2\pi}{\hbar} N \left| V_{\vec{k}\vec{k}'} \right|^2 = \frac{\pi^3 e_0^4 N \hbar^3}{2 \varepsilon^2 m_3^2 \chi^2 \left[\left(\cos^2 \vartheta + \frac{m_1}{m_3} \sin^2 \vartheta \right) \cos^2 \theta + \gamma^2 \right]^2}, \quad (34)$$

де

$$\gamma^2 = \frac{\hbar^2}{8 a^2 m_3 \varepsilon}, \quad (35)$$

N – число іонізованих домішок в 1 см^3 , $m_1 = m_2 < m_3$.

Параметр γ^2 в області $5 \leq T \leq 300 \text{ К}$ і $10^{14} \leq N_D \leq 10^{17} \text{ см}^{-3}$ знаходиться в інтервалі $10^{-7} \leq \gamma^2 \leq 10^{-2}$. За таких малих γ^2 кутовий доданок у знаменнику (34) істотний, оскільки ймовірність розсіяння на деякий кут χ (кут розсіяння $\chi = \pi - 2\theta$) за реальних значень m_1/m_3 дуже сильно залежить від кута θ , тобто, від напрямку руху електрона.

Оскільки в нашому випадку $W(\theta\vartheta\phi)$ не залежить від ϕ , коефіцієнти $B_{jk}(pm) = B_{jk}(m) \delta_{pm}$ (див. (18)) – можна визначити X_{Im} за допомогою ряду (29). У граничному випадку малих, але скінчених γ^2 і $\frac{m_1}{m_3}$, одержимо

$$X_{10} = \frac{D_0}{\tilde{B}_{11}(0)} (1 + 0.72 + 0.015 + 0.00018 + \dots). \quad (36)$$

Значення $\tilde{B}_{jk}(m)$ для $m = 0.1$ наведено в табл. 1 і 2.

Таблиця 1

Значення коефіцієнтів $\frac{\tilde{B}_{jk}(0)}{\tilde{B}_{11}(0)}$ при яких j і k

j	k			
	1	3	5	7
1	1	3.44	6.74	10.7
3	3.44	28.2	59.2	96.0
5	6.74	59.2	169	287
7	10.7	96.0	287	576

Таблиця 2

Значення коефіцієнтів $\frac{\tilde{B}_{jk}(1)}{\tilde{B}_{11}(1)}$ при яких j і k

j	k		
	1	3	5
1	1	1.40	1.74
3	1.40	4.70	6.24
5	1.74	6.24	11.4

Для більших значень γ^2 і $\frac{m_1}{m_3}$, коли анізотропія менша, ряд (29), природно, сходиться ще

краще. Якщо скористатися формулою для оцінки, в яку підставимо $\frac{m_1}{m_3} = 0.052$ для *Ge* і $\frac{m_1}{m_3} = 0.196$ для *Si*, то другий член в (29) буде дорівнювати відповідно 0.38 і 0.15, а третій член $\cong 10^{-3}$ в обох випадках.

Аналогічно для X_{11} у граничному випадку малих, але скінчених γ^2 і m_1/m_3 , одержимо

$$X_{11} = \frac{D_1}{\tilde{B}_{11}(1)} (1 + 0.72 + 0.015 + \dots). \quad (37)$$

Для *Ge* і *Si* другий доданок у (37) буде дорівнювати 0.50 і 0.18 відповідно. Тому як у випадку X_{10} , так і у випадку X_{11} можна обмежитися двома членами ряду.

Обмежившись у (29) другим членом, матимемо

$$X_{1m} = D_m \chi_m, \quad (38)$$

де

$$\chi_m = \frac{1}{B_{11}(m)} \left[1 + \frac{B_{13}^2(m)}{B_{11}(m) B_{33}(m) - B_{13}^2(m)} \right], \quad (39)$$

причому $\chi_1 = \chi_{-1}$. Враховуючи (21) і (38), одержимо наступні вирази для компонент тензора часу релаксації:

$$\left. \begin{aligned} \tau_{\parallel} = \tau_{33} = \chi_0 &= \frac{1}{B_{11}(0)} (1 + g_0) \\ \tau_{\perp} = \tau_{11} = \chi_1 &= \frac{1}{B_{11}(1)} (1 + g_1) \end{aligned} \right\}, \quad (40)$$

де

$$g_m = \frac{B_{13}^2(m)}{B_{11}(m) B_{33}(m) - B_{13}^2(m)}. \quad (41)$$

В ізотропному випадку ($\frac{m_1}{m_3} = 1$) всі $B_{jk}(m) = 0$ за $j \neq k$ і формули (40) дають нам час релаксації, одержаний Бруксом і Херрінгом [12] і Дінглем [13]:

$$\tau^{-1} = \frac{\pi e_0^4 N}{\zeta^2 \sqrt{2 m^* \varepsilon^3}} \left(\ln \frac{1 + \gamma^2}{\gamma^2} - \frac{1}{1 + \gamma^2} \right). \quad (42)$$

Відмітимо, що всі коефіцієнти $B_{jk}(m)$ можуть бути обчислені точно і являють собою досить складні і громіздкі вирази. Однак, як виявилось, при обчисленні $B_{jk}(m)$ для *Ge* і *Si* можна виконати розклад за параметром $\alpha^2 = \gamma^2 \frac{m_3}{m_1}$ і опустити всі члени порядку α^2 і вище, оскільки в найбільш важливій для практики області $\gamma^2 \leq 10^{-2}$. Знайдені коефіцієнти $B_{jk}(m)$ можуть бути використані для обчислення поправки g_m за формулою (39) у випадках, коли розсіяння на домішкових іонах переважає над іншими механізмами розсіяння (сильно компенсовані зразки, низькі температури та ін.)

2.4. Розсіяння на акустичних фононах

На основі теорії потенціалу деформації [6] і результатів роботи [14] імовірність розсіяння для *Ge* і *Si* має вигляд

$$W(\vartheta) = \frac{2\pi k T C_1^2}{C_{11} \hbar} \left\{ 1 + \frac{2C_2 m_3 \cos^2 \vartheta}{C_1 (m_1 \sin^2 \vartheta + m_3 \cos^2 \vartheta)} + \frac{C_2^2 m_3^2 \cos^4 \vartheta}{C_1^2 (m_1 \sin^2 \vartheta + m_3 \cos^2 \vartheta)^2} + \frac{C_2^2 C_{11}' m_1 m_3 \sin^2 \vartheta \cos^2 \vartheta}{C_1^2 C_{44}' (m_1 \sin^2 \vartheta + m_3 \cos^2 \vartheta)^2} \right\}, \quad (43)$$

де C_1 і C_2 – константи потенціалу деформації, C_{11}' і C_{44}' – усереднені пружні сталі, визначені в [14].

Як видно із (43), W не залежить від кута θ , а, отже, і від кута розсіяння. Коефіцієнти $B_{jk}(m)$ обчислюються за формулою

$$B_{jk}(m) = \frac{4m_1 \sqrt{2m_3 \varepsilon}}{(2\pi \hbar)^3} \sum_{s_{\text{напр}}} L_{jk}^s R_{jk}^s(m), \quad (44)$$

де

$$\left. \begin{aligned} L_{jk}^s &= 2 \sqrt{\frac{(j-s)!(k-s)!}{(j+s)!(k+s)!}} \int_0^{\pi/2} d\theta \sin \theta \cos \theta P_j^{*s}(\cos \theta) P_k^s(\cos \theta) \\ R_{jk}^s(m) &= \int d\Omega \bar{P}_{sm}^j(\cos \vartheta) \bar{P}_{sm}^{*k}(\cos \vartheta) \end{aligned} \right\}, \quad (45)$$

$\bar{P}_{sm}^j(\cos \vartheta)$ – функції, нормовані на одиницю.

Матриця коефіцієнтів $B_{jk}(m)$ у цьому випадку дуже близька до діагональної, тому в ряду (29) для X_{1m} другий член уже можна опустити, оскільки він на два порядки менший від першого для Ge і Si.

Відповідні значення $B_{11}(m)$, згідно з (44) і (45), будуть мати вигляд

$$B_{11}(m) = \frac{1}{\tau_0} S_m, \quad (46)$$

де "ізотропний" час релаксації τ_0 :

$$\tau_0 = \frac{\pi C_{11}' \hbar^4}{k T C_1^2 \sqrt{2 m_1^2 m_3 \varepsilon}}, \quad (47)$$

$$\begin{aligned} S_0 &= 1 + \frac{2 C_2 m_3}{C_1 m_1 \beta^2} \left(1 - \frac{3}{\beta^2} + \frac{3}{\beta^3} b \right) + \frac{m_3 C_2^2}{m_1 C_1^2 \beta^4} \times \\ &\times \left\{ \frac{m_3}{m_1} \left(1 - \frac{6}{\beta^2} - \frac{3 m_1}{2 \beta^2 m_3} + \frac{15}{2 \beta^3} b \right) + \frac{C_{11}'}{C_{44}'} \left[2 + \frac{15}{2 \beta^2} - \frac{3 b}{2 \beta^3} (5 + 3 \beta^2) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (48)$$

$$\begin{aligned} S_1 &= 1 + \frac{C_2 m_3}{C_1 m_1 \beta^2} \left(2 - \frac{3}{\beta^2} + \frac{3 b m_3}{m_1 \beta^3} \right) + \frac{m_3 C_2^2}{m_1 C_1^2 \beta^4} \times \\ &\times \left\{ \frac{m_3}{m_1} \left(1 + \frac{15}{4 \beta^2} - \frac{3 b}{4 \beta^3} (5 + 3 \beta^2) \right) - \frac{C_{11}'}{4 C_{44}'} \left[13 + \frac{15}{\beta^2} - \frac{3}{\beta^3} (5 + 6 \beta^2 + \beta^4) b \right] \right\}. \end{aligned} \quad (49)$$

Тут $\beta^2 = \frac{m_3 - m_1}{m_1}$, $b = \arctg \beta$.

Тензор часу релаксації має вигляд

$$\tau_{11} = \tau_{22} = \tau_{\perp} = \frac{1}{B_{11}(1)} = \frac{\tau_0}{S_1}; \quad \tau_{33} = \tau_{\parallel} = \frac{1}{B_{11}(0)} = \frac{\tau_0}{S_0}. \quad (50)$$

2.5. Змішане розсіяння

У випадку змішаного розсіяння коефіцієнти $B_{jk}(m)$ (внаслідок додавання ймовірностей переходу) будуть мати вигляд

$$B_{jk}(m) = B_{jk}^f(m) + B_{jk}^{ion}(m), \quad (51)$$

де $B_{jk}^f(m)$ і $B_{jk}^{ion}(m)$ – коефіцієнти, які відповідають розсіянню на одних фонах або іонах домішки. Другий член ряду (29) для X_{1m} (він був позначений як g_m) визначатиметься співвідношенням

$$g_m = \frac{(B_{13}^f(m) + B_{13}^{ion}(m))^2}{(B_{11}^f(m) + B_{11}^{ion}(m))(B_{33}^f(m) + B_{33}^{ion}(m)) - (B_{13}^f(m) + B_{13}^{ion}(m))^2}. \quad (52)$$

Оскільки матриця коефіцієнтів $\|B_{jk}^\Phi\|$ (як уже згадувалося вище) майже діагональна, то із (52) видно, що поправка g_m в цьому випадку набагато менша, ніж у випадку суто іонного розсіяння. Аналіз показує, що g_m за змішаного розсіяння порядку кількох відсотків для *Ge* і *Si* у всьому практично важливому інтервалі температур і концентрацій домішок. Тому у випадку змішаного розсіяння (а цей вид розсіяння практично трапляється дуже часто) досить в ряді (29) для X_{Im} обмежитися першим членом (лінійне наближення).

3. Використання ТАР для дослідження термоелектричних і термомагнітних явищ в анізотропних напівпровідниках

Оскільки теорія термоелектричних і термомагнітних явищ в рамках використаних тут припущень була опублікована в повному об'ємі окремим виданням [3], тут ми обмежимося декількома зауваженнями загального характеру, пов'язаних з її практичним використанням (при зіставленні її висновків з експериментом).

У рамках прийнятих у зонній теорії і ТАР припущень у цитованому виданні побудована загальна теорія Гальвані- і термомагнітних явищ для довільних за величиною (але не квантуючих) магнітних полів. При цьому кінетика електронних процесів у багатодолинних напівпровідниках розглядалася як за наявності, так і за відсутності ефектів захоплення електронів фононами.

Якісний і кількісний аналіз всієї сукупності розглянутих ефектів, як виявилось, вдається проводити до кінця, обмежуючись введенням всього лише двох, добре вимірюваних на досліді параметрів: параметра анізотропії рухливості $K = \mu_i / \mu_{||}$ і параметра анізотропії термоЕРС захоплення $M = \alpha_{||}^\Phi / \alpha_i^\Phi$, що характеризують окремо взятий ізоенергетичний еліпсоїд.

Використання одновісної пружної деформації (з накладанням на кристал і зміною деформуємого механічного напруження X у досить широких межах) забезпечує проведення аналізу досліджуваних явищ за різної кількості ефективно проявляючих себе ізоенергетичних еліпсоїдів: від одного (*n-Ge*, деформований у напрямку $\langle 111 \rangle$) до шести (*n-Si* – у недеформованому кристалі).

Існує, однак, багато напівпровідників, у яких ізоенергетичні поверхні мають форму не еліпсоїдів обертання, а форму трьохосьових еліпсоїдів (і навіть більш складну). У монографії [3], проведено також необхідні узагальнення теорії, придатної для опису кінетичних явищ і в цих (далеко не простих) випадках, які можна використовувати для зіставлення дослідних даних з теорією.

Висновки

1. Сформульовано основні положення теорії анізотропного розсіяння (ТАР) і приведено найбільш важливі формули цієї теорії у вигляді, зручному для практичного використання при зіставленні з дослідними даними.
2. З'ясовано можливості практичного використання ТАР при дослідженні термоелектричних і термомагнітних явищ у багатодолинних напівпровідниках типу *n-Si* і *n-Ge*.
3. Відмічено характерну особливість ТАР, а саме: її придатність для опису кінетики електронних процесів не тільки в області пригранично малих чи гранично великих (неквантуючих) магнітних

полів H , але також і в області проміжних магнітних полів (тобто, за $\mu H/c \approx 1$), в якій використання інших теорій не є ефективним

Література

1. Томчук П.М. Анизотропное рассеяние носителей тока в полупроводниках / П.М. Томчук // УФЖ. – 1968. – Т. 13, № 8. – С. 1366 – 1377.
2. Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках / П.И. Баранский, И.С. Буда, И.Д. Даховский [и др.]. – К.: Наук. Думка, 1977. – 270 с.
3. Баранский П.И. Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский. – К.: Наук. думка, 1987. – 272 с.
4. Баранский П.И. Термоэлектрические и термомагнитные явления в многодолинных полупроводниках / П.И. Баранский, И.С. Буда, В.В. Савяк. – К.: Наук. думка, 1992. – 268 с.
5. Термоэлектрические и термомагнитные методы превращения энергии. Конспект лекций профессора А.Г. Самойловича / Л.Н. Вихор, Е.А. Охрем, А.А. Снарский. – Черновцы: Рута, 2006. – 228 с.
6. Херринг К. Проблемы физики полупроводников / К. Херринг, Э. Фогт. – М.: ИЛ, 1957. – 567 с.
7. Самойлович А.Г. Анизотропное рассеяние электронов на ионизированных примесях / А.Г. Самойлович, И.Я. Коренблит, И.В. Даховский // ДАН СССР. – 1961. – Т. 139, № 2. – С. 355 – 358.
8. Решение кинетического уравнения при анизотропном рассеянии электронов / А.Г. Самойлович, И.Я. Коренблит, И.В. Даховский [и др.] // ФТТ. – 1961. – Т. 3, № 10. – С. 2939 – 2952.
9. Анизотропное рассеяние электронов на ионизированных примесях и акустических фонах / А.Г. Самойлович, И.Я. Коренблит, И.В. Даховский // ФТТ. – 1961. – Т. 3, № 11. – С. 3285 – 3298.
10. Даховский И.В. Анизотропное рассеяние электронов в германии и кремнии / И.В. Даховский // ФТТ. – 1963. – Т. 5, № 8. – С. 2332 – 2338.
11. Гельфанд И.М. Представления группы вращения и группы Лоренца / И.М. Гельфанд, Р.А. Минлос, З.Я. Шапиро – М.: Физматгиз, 1958. – 367 с.
12. Брукс Г. Проблемы современной физики: Сб. пер. Вып. 8 / Г. Брукс. – М.: Изд-во Иностран. лит., 1957. – 216 с.
13. Dingle R.B. Scattering of electrons and holes by charged donors and acceptors in semiconductors / R.B. Dingle // Phil. Mag. Ser. 7. – 1955. – 46 (379). – P. 831 – 840.
14. Самойлович А.Г. Влияние анизотропии кристалла на тепловые колебания атомов в *Ge* и *Si* / А.Г. Самойлович, В.Д. Искра // ФТТ. – 1960. – Т. 2, № 11. – С. 2827 – 2833.

Надійшла до редакції 22.10.2012

Булат Л.П.,¹ Коссаковський Д.,² Пшенай-Северін Д.А.³

¹Національний дослідницький університет інформаційних технологій, механіки й оптики,
вул.Ломоносова, 9, Санкт-Петербург, 191002, Росія;

²ZT Plus, 1321 Маунтин-В'ю Серкл, Азуса, шт. Каліфорнія 91702, США;

³Фізикотехнічний інститут РАН, вул. Політехнічна, 26, Санкт-Петербург, 194021, Росія

ВПЛИВ ФОНОННОЇ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНУ ДОБРОТНІСТЬ ОБ'ЄМНИХ НАНОСТРУКТУРНИХ МАТЕРІАЛІВ З ТУНЕЛЬНИМИ КОНТАКТАМИ

Розглянуто композитний матеріал, що складається із провідних наночастинок, розділених тунельними діелектричними бар'єрами. Теоретично досліджено вплив фононної теплопровідності діелектричної матриці k_d на термоелектричну добротність композита. Оцінено діапазони величин k_d і параметрів бар'єра, які можуть привести до значень термоелектричної добротності, що перевищують одиницю. Обговорюється також роль об'ємного заряду й нелінійності вольтамперної характеристики тунельного бар'єра.

Ключові слова: термоелектричні матеріали, об'ємні наноструктури, тунелювання електронів, термоелектрична добротність.

A composite material is considered which consists of conducting nanoparticles separated by tunneling dielectric barriers. The influence of the phonon thermal conductivity of dielectric matrix k_d on the thermoelectric figure of merit of this composite material is theoretically investigated. The range of k_d values and barrier parameters that can lead to the thermoelectric figure of merit greater than unity is estimated. The influence of space charge and nonlinearity of current-voltage relations of tunneling barrier are also discussed.

Keywords: thermoelectrics, bulk nanostructures, electron tunneling, thermoelectric figure of merit

Вступ

Термоелектричні матеріали використовуються в перетворювачах тепла в електрику й холодильниках. Їхні основні переваги – відсутність рухомих деталей і екологічно шкідливих холодоагентів, робота без технічного обслуговування й використання відпрацьованого тепла з метою утилізації [1,2]. Ефективність перетворення енергії визначається термоелектричною добротністю Z ,

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa}, \quad (1)$$

де T – абсолютна температура, S – коефіцієнт Зеебека, σ і κ – електро- і теплопровідність матеріалу. Одна з можливостей підвищення ZT понад одиницю, запропонована недавно, полягає в застосуванні об'ємних наноструктурних матеріалів [3-10]. Ці матеріали синтезують шляхом подрібнення в кульовому млині вихідного твердого розчину $BiTe-SbTe$ з наступним гарячим пресуванням [3-8]. Готові зразки являли собою полікристали з розмірами зерен близько 20-30 нм⁴ [3]. Інші автори

одержували тверді розчини на основі $PbTe-SbTe$ з нановключеннями Ag або Pb [9,10]. Припустимо, що в процесі одержання нанозерна можуть бути покриті діелектричним матеріалом. Виходить, композит буде складатися із провідних зерен, розділених діелектричною матрицею. Наноструктурний матеріал такого типу розглядається у пропонованій статті.

Провідність у таких структурах визначається тунелюванням електронів через діелектричні бар'єри. Цей механізм аналогічний механізму термоіонних перетворювачів енергії, які розглядалися для випадків шаруватої геометрії [11-13] і для випадку вакуумного бар'єра між кінчним наконечником і напівпровідниковою пластиною [14]. У попередній роботі [15] вплив тривимірної геометрії зерен на термоелектричну ефективність такого нанокompозита розглядався для випадку вакуумних бар'єрів. Для моделювання геометрії зерен застосовувалися два зрізаних конуси із загальною основою (рис. 1). Показано, що у випадку вакуумних бар'єрів термоелектрична ефективність композитного матеріалу може досягати значень $ZT=3.0-4.0$ за кімнатної температури [15]. У нашій роботі результати попереднього розгляду [15] розширені з урахуванням ґраткової теплопровідності міжзеренних діелектричних середовищ κ_d . Розглянуто діапазони значень κ_d і параметрів тунельного бар'єра, які дали $ZT>1$. Крім того, обговорюється роль об'ємного заряду усередині бар'єра й можливої нелінійності вольтамперної залежності тунельного переходу.

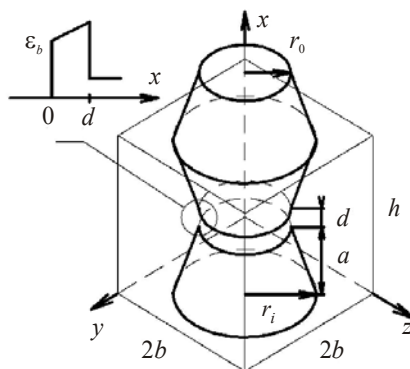


Рис. 1. Схематичне креслення наночастинки, змодельованої у вигляді двох зрізаних конусів.
 $2a$ – довжина наночастинки, r_0 – радіус зрізаних деталей,
 r_i – радіус основи конуса, h і $2b$ – висота й ширина елементарного гнізда,
 d – ширина тунельного бар'єра.
 На перетині схематично зображений тунельний бар'єр висотою ϵ_b
 в умовах прикладеної різниці напруг.

Розрахунки електричних і теплових потоків у тунельному переході

При розрахунках передбачалося, що тунельний струм протікає тільки через циліндричну частину з висотою d й радіусом основи r_0 , а енергетична висота бар'єра становить ϵ_b . Загальна енергія ϵ електрона зберігається під час проходження через проміжок. Завдяки збереженню компонента кількості руху, паралельного поверхні електрода k_{\parallel} , зберігається й компонент енергії, відповідний до руху перпендикулярно цій поверхні ϵ_x . Ця величина являє собою суму кінетичної енергії й потенційної енергії усередині бар'єра:

$$\epsilon_x = \frac{\hbar^2 k_x^2(x)}{2m} + U(x). \quad (2)$$

Енергія вважається рівною нулю на дні зони провідності першого електрода.

Кількість електронів із заданою енергією ε_x в інтервалі dk_x можна розрахувати як

$$\frac{dN(x)}{dk_x} = \frac{2}{V} \sum_{k_{\parallel}} f_0(\varepsilon_{\parallel} + \varepsilon_x - \mu) = \frac{m k_0 T}{2 \pi^2 \hbar^2} \ln\left(1 + e^{-(\varepsilon_x^* - \mu^*)}\right). \quad (3)$$

Тут μ – хімічний потенціал, m – ефективна маса електрона, f_0 – функція розподілу Фермі-Дірака, і всі змінні із зірочками виміряні в одиницях $k_0 T$. Та ж величина на одиничний інтервал енергії становить

$$\frac{dN_x(x)}{d\varepsilon_x^*} = \frac{(m k_0 T)^{3/2}}{2^{3/2} \pi^2 \hbar^3 \sqrt{\varepsilon_x^* - U^*(x)}} \ln\left(1 + e^{-(\varepsilon_x^* - \mu^*)}\right). \quad (4)$$

Внесок електронів в енергетичному інтервалі $(\varepsilon_x, \varepsilon_x + d\varepsilon_x)$ в потік густини струму дорівнює

$$dj_x = -e v_x dN_x(x) = -e \frac{m(k_0 T)^2}{2 \pi^2 \hbar^3} \ln\left(1 + e^{-(\varepsilon_x^* - \mu^*)}\right) d\varepsilon_x^*. \quad (5)$$

Потік струму у вертикальному напрямку (вісь x) усередині тунельного проміжку дається наступним рівнянням

$$j_x = -e \frac{m(k_0 T_1)^2}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} D(\varepsilon_x^*) v(\varepsilon_x^*, \mu_1^*) \left(1 - \frac{T_2}{T_1} \frac{v(\varepsilon_x^*, \mu_2^*)}{v(\varepsilon_x^*, \mu_1^*)}\right) d\varepsilon_x^*, \quad (6)$$

де індекси $i = 1, 2$ позначають два електроди, $D(\varepsilon_x^*)$ - імовірність тунелювання електронів і

$$v(x, y) = \ln\left(1 + e^{-(x-y)}\right). \quad (7)$$

Рівняння для теплового потоку аналогічне (6)

$$q_x = \frac{m(k_0 T_1)^3}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^{\infty} D(\varepsilon_x^*) \theta(\varepsilon_x^*, \mu_1^*) \left(1 - \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^2 \frac{\theta(\varepsilon_x^*, \mu_2^*)}{\theta(\varepsilon_x^*, \mu_1^*)}\right) d\varepsilon_x^*, \quad (8)$$

де

$$\theta(x, y) = \frac{1}{6} \left(\frac{\pi^2}{2} + 3(x-y)^2 + 6x \ln(1 + e^{y-x}) \right) + \text{Li}_2(-e^{x-y}), \quad (9)$$

а $\text{Li}_2(x)$ – дилогарифм.

У зовнішньому електричному полі вихідний квадратний бар'єр переходить у трикутний. Для розрахунків потоків струму й тепла ми використовуємо ймовірність тунелювання в наближенні Венцеля-Крамерса-Брілюєна (ВКБ) для трикутного бар'єра [16]:

$$D_{tri}(\varepsilon_x) = \begin{cases} \exp\left(-\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{(\varepsilon_b - \varepsilon_x)^{3/2} - (\varepsilon_b - Fd - \varepsilon_x)^{3/2}}{F}\right), & \varepsilon_x < \varepsilon_b - Fd \\ \exp\left(-\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{(\varepsilon_b - \varepsilon_x)^{3/2}}{F}\right), & \varepsilon_b - Fd < \varepsilon_x < \varepsilon_b \\ 1, & \varepsilon_x > \varepsilon_b \end{cases} \quad (10)$$

У цьому рівнянні $F = -eE$ є сила, що діє на електрон в електричному полі E .

Коли різниця температур менша, ніж середня температура ($|\Delta T| = |T_2 - T_1| \ll \bar{T}$), а падіння потенціалу на одному бар'єрі $\mu_2 - \mu_1 = -e\Delta V$ невелике $|e\Delta V| \ll k_0 T$, ϵ_b лінійні коефіцієнти переносу можна одержати, нехтуючи зміною форми бар'єра. Наприклад, густину електричного струму можна записати як [20,21]

$$j_x = \int_{v_x > 0} \frac{2d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ -e v_x(\mathbf{k}) D(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f_0(\epsilon^* - \mu_1^*)}{\partial \epsilon^*} \right) \left(\frac{e\Delta V}{k_0 T_1} - (\epsilon^* - \mu_1^*) \frac{\Delta T}{T_1} \right) \right\}. \quad (11)$$

Рівняння для густини потоку тепла q_x можна одержати з(11) шляхом заміни $-e v_x(\mathbf{k})$ на $(\epsilon - \mu_1) v_x(\mathbf{k})$. Корисно ввести інтеграл

$$J_n = \int_{v_x > 0} \frac{2d^3 \mathbf{k}}{(2\pi)^3} \left\{ (\epsilon^* - \mu_1^*)^n v_x(\mathbf{k}) D(\mathbf{k}) \left(-\frac{\partial f_0(\epsilon^* - \mu_1^*)}{\partial \epsilon^*} \right) \right\}. \quad (12)$$

Тоді вирази для тунельної електропровідності σ_t , термоЕРС S_t і теплопровідності за нульового спаду напруги $k_{t,\Delta V=0}$ можна записати як

$$\sigma_t = (e^2 / k_0 T_1) J_0, \quad S_t = (e / T_1) J_1 / \sigma_t, \quad \kappa_{t,\Delta V=0} = k_0 J_2. \quad (46)$$

Звичайну теплопровідність за нульового електричного струму можна виразити як $\kappa_t = \kappa_{t,\Delta V=0} - S_t^2 \sigma_t T_1$ [18].

Для розглянутого тут випадку, коли ймовірність тунелювання залежить тільки від ϵ_x , а ефективні маси для електродів і бар'єра однакові, інтегрування в (12)-(13) можна частково виконати аналітично. Ці рівняння були отримані в попередній роботі [15] і дані в додатку.

Помітимо, що одиниці бар'єрних кінетичних коефіцієнтів σ_t і κ_t відрізняються від об'ємного зразка, оскільки зв'язують густину потоку з потенціалом і різницею температур, а не з потенціалом і температурними градієнтами. Для порівняння з об'ємними значеннями зручно користуватися значеннями $\sigma_t d$ й $\kappa_t d$.

Залежність густини струму від спаду напруги показано на рис. 2. У розрахунку ефективна маса приймалася рівній масі вільного електрона m_0 . На рисунку показаний широкий діапазон напруг, для яких перехід працює в лінійній області. Звичайно практичні густини струму⁹ починаються з 1 А/см^2 . На рис.2 видно, що такі струми досягаються за висоти бар'єра трьох десятків еВ і товщини бар'єра в кілька нанометрів навіть у лінійному режимі роботи. Хоча найменша робота виходу на сьогодні. [19-21] становить близько 0.8 еВ, у гетероструктурах висота бар'єра ϵ_b визначається відмінністю в енергетичних положеннях зони провідності (валентної зони) у матеріалі зерен і матриці, які можуть бути менші (близько 0.1еВ). Тому значення $\epsilon_b \sim 0.1 \text{ еВ}$ виглядають цілком коректними.

На рис.3 подано графік залежності коефіцієнта Пельтье $\Pi_t = q/j$. Видно, що значення коефіцієнта Пельтье перевищують традиційні значення для термоелектричних матеріалів кімнатної температури на основі твердих розчинів $Bi_2TeSb_2Te_3$. Значення коефіцієнта Пельтье зростають зі збільшенням відносного внеску носіїв з більш високою енергією в тепловий потік. Фільтрація енергії носіїв у лінійній області роботи визначається експонентною залежністю ймовірності тунелювання від енергії носія. Тому внесок у тепловий потік носіїв з енергією,

нижчою ε_b , невеликий. За вищих напруг квадратна форма бар'єра стає трикутною. Звичайно, це може призвести до більш сильної фільтрації енергії й зростання коефіцієнта Пельтьє. Але цей ефект може спостерігатися тільки для більших ε_b (див. 5 на рис. 3). Для менших ε_b цей ефект менш значний, і ріст імовірності тунелювання для всіх електронів з енергією меншою, ε_b , призводить до зниження коефіцієнта Пельтьє (див. криві 1-4 на рис. 3).

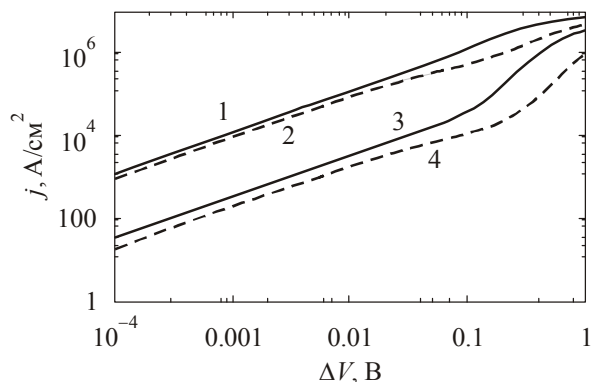


Рис. 2. Вольтамперна залежність тунельного контакту. $\varepsilon_b = 0.1$ eV (1, 2), 0.2 eV (3, 4); $d = 2$ нм (1, 3), 5 нм (2, 4).

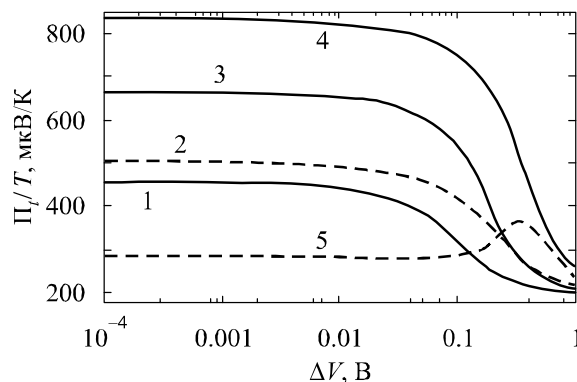


Рис. 3. Залежність коефіцієнта Пельтьє тунельного контакту від напруги. (1 – 4 – см. Рис. 2; 5 – $\varepsilon_b = 0.5$ eV, $d = 2$ нм).

В об'ємному композитному матеріалі з розмірами зерен 20-30 нм спад напруги й різниці температур невеликі, як обговорювалося в попередній роботі [15]. Наприклад, якщо розмір зразка 1 мм, а розмір зерна 20 нм, то ΔT в $5 \cdot 10^4$ разів менше, ніж загальна різниця температур близько 100 К, тому $\Delta T \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ K} \ll \bar{T}$. Це може призвести до загальної різниці напруг за рахунок ефекту Зеебека порядку 0.1 В для більших $S = 10^3$ мкВ/К і $\Delta V \sim 2$ мкВ. Тому, навіть зі збільшенням загальної різниці напруг на кілька порядків величини один перехід буде працювати в лінійному режимі. Як видно на рис. 2-3, лінійна область роботи може бути привабливою для одержання більших коефіцієнтів Пельтьє й прийнятних густин струму. Отже, розглядатися буде тільки ця область.

Графік залежностей електропровідності й термоЕРС від товщини бар'єра в лінійному режимі роботи представлений на рис. 4, причому для розрахунків застосовувалися рівняння з попередньої роботи [15]. Видно, що для невеликих d електропровідність знижується з ростом d за рахунок зменшення ймовірності тунелювання, а потім повільно зростає пропорційно товщині бар'єра для балістичного переносу. ТермоЕРС, навпаки, зростає з ростом d за рахунок поліпшеної фільтрації енергії теплоносіїв.

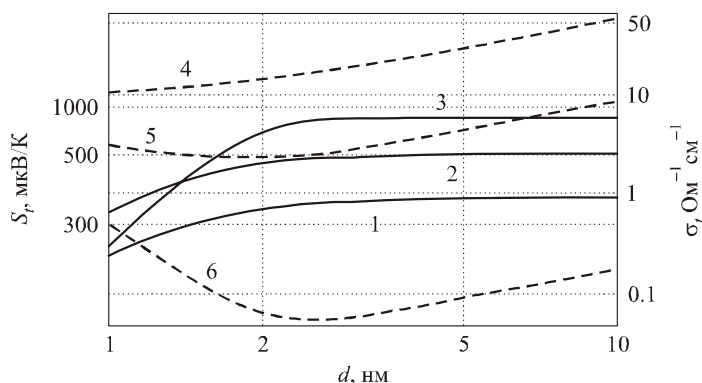


Рис. 4. Залежність коефіцієнта Зеебека (1-3) і електропровідності (4-6) від товщини бар'єра s . $\varepsilon_b = 0.05$ eV (1,4); 0.1 eV (2,5); 0.2 eV (3,6).

Зміни потенціального бар'єра можуть бути викликані не тільки зовнішнім електричним полем, але й ефектами нагромадження заряду й дзеркального заряду. Останній ефект знижує енергетичну висоту потенціального бар'єра, що призводить до збільшення густини струму. Однак, перший ефект приводить до збільшення висоти бар'єра. Вплив обох ефектів менш виражений в діелектричних середовищах з діелектричною проникністю $\epsilon_d > 1$. Щоб не ускладнювати виклад матеріалу, вони не включені в розгляд. Ми просто оцінюємо можливий вплив ефекту нагромадження заряду як такого, що погіршує ситуацію, і показуємо, що для невеликих d цим ефектом можна знехтувати. Цей ефект пов'язаний з електронами, які мають достатню енергію для проникнення в бар'єрну область і створюють негативний заряд, що запобігає влученню туди інших електронів. Це призводить до ефективного збільшення висоти бар'єра й зниження густини струму. Цей ефект брався до уваги в [11, 22] для випадку термоіонної емісії й класичної статистики. Просте рівняння для форми бар'єра в рівновазі, наведене в [11], має вигляд

$$U(x) = \epsilon_b + 2k_0 T \ln \left[\cos \left((x - d/2)c / 2x_l \right) / c \right], \quad (14)$$

де $x_l^2 = \left(\epsilon_d \sqrt{\pi} \hbar^3 / 4e^2 \sqrt{2k_0 T} m^{3/2} \right) e^{\epsilon_b - \mu^*}$ й константу c можна визначити з рівняння $\cos(dc/4x_l)$ для $0 < c < 2\pi x_l/d$. Цей ефект найбільш важливий для невеликих ϵ_b . Але, як з'ясувалося, для невеликої товщини бар'єра зміна висоти бар'єра становить менш декількох відсотків. Наприклад, для $\epsilon_b = 0.1$ eV $d = 2, 5, 10$ нм збільшення висоти бар'єра становить 0.23, 1.4 і 5 відсотків відповідно. У цих оцінках ϵ_b приймається рівній одиниці. У діелектричних середовищах $\epsilon_d > 1$, тому зростання бар'єра буде ще менше. Тому для лінійної робочої області цей ефект можна не враховувати.

Кінетичні коефіцієнти композитного середовища

Удалий метод розрахунків термоелектричних ефективних кінетичних коефіцієнтів у двофазних структурах запропонований у роботі [23], який потім був узагальнений і розвинений (див. огляд [24]). Цей метод дає можливість встановити точну відповідність (ізоморфізм) між розрахунками ефективних кінетичних коефіцієнтів для системи з термоелектричними явищами й ефективною електропровідністю в середовищі без термоелектрики. Але якщо неможливо представити систему, що складається із двох фаз, проблема визначення ефективних значень набагато ускладнюється, тому що метод ізоморфізму в цьому випадку застосовувати не можна. Прикладом такої ситуації служить об'ємний нанокompозит [15]; підхід до розрахунків ефективних кінетичних коефіцієнтів у цьому випадку розглядається в роботі [25]. У розрахунках ефективних коефіцієнтів для композитного матеріалу ми обмежимося моделлю, аналогічною попередній [15].

Наночастка моделюється за допомогою двох зрізаних конусів із загальною основою. Нанокompозит формується з елементарних гнізд, зображених на рис.1. Геометричні параметри такі: α – висота кожного зрізаного конуса, отже, 2α – розмір наночасток у вертикальному напрямку. Радіуси r_0 й r_l – менші й більші радіуси основ конуса, а 2θ – кут при вершині конуса. Елементарне гніздо має квадратну основу в горизонтальній площині розміром $2b$. Висота елементарного гнізда становить $h = 2\alpha + d$. Аналітичний розв'язок для ефективних кінетичних коефіцієнтів було отримано раніше, але ґраткова теплопровідність діелектрика κ_d не враховувалася [15].

Через складність геометрії розглянутого об'єкта й через те, що $\kappa_d \neq 0$, змінні розділити неможливо й аналітичний розв'язок для кінетичних коефіцієнтів не було знайдено. У нашій роботі числовий розв'язок рівнянь потоку тепла й струмів було використано для розрахунків ефективних

кінетичних коефіцієнтів. Далі за текстом індекс n для кінетичного коефіцієнта σ_n , S_n , k_n відповідає нанозерну.

У наших розрахунках система диференціальних рівнянь для розподілу температури й електричного потенціалу розв'язана чисельно [26],

$$\begin{aligned} \operatorname{div}(-\sigma \alpha \nabla T) + \operatorname{div}(-\sigma \nabla \phi) &= 0, \\ \operatorname{div}(-(\sigma \alpha^2 T + \kappa) \nabla T) + \operatorname{div}(-\sigma \alpha T \nabla \phi) &= \sigma((\nabla \phi)^2 + \alpha \nabla T \nabla \phi), \end{aligned} \quad (15)$$

де $\varepsilon_b=0.05$ – електричний потенціал.

Для розрахунків ефективних коефіцієнтів наноструктурного матеріалу необхідно задати граничні умови. Було розглянуто набір з 5 елементарних гнізд, покладених стопою у вертикальному напрямку й з'єднаних з металевими контактами, а в горизонтальному напрямку структура вважалася періодичною. Порівняння з випадком єдиного гнізда показало, що впливом контактів можна нехтувати. Граничні умови на зовнішніх границях такі: на лівій, правій, передній й задній сторонах елементарного гнізда нормальні компоненти електричних і теплових потоків установлені на нуль $j_n=0$, $q_n=0$; на верхній стороні; $T_1=300\text{K}$ $\varepsilon_b=0$; на нижній стороні можна задати або температуру й потенціал T_l , ε_b , або вхідні потоки тепла й струму $j_n=j_0$, $q_n=q_0$. Тут використано умови другого типу, які забезпечують кращу збіжність у ході числових розрахунків. Граничними умовами на внутрішніх границях є безперервність нормальних компонентів потоків струму й тепла й безперервність температурних і потенціальних полів. Ці граничні умови автоматично включають ефект Пельтьє за контакту двох різнорідних матеріалів.

Для кожного набору параметрів виконувалися два розрахунки. Під час першого задавалася густина теплового потоку q_0 й $j_0=0$. Потім розраховувалися температура T_0 й потенціал $2b$ на нижньому контакті. Із цього циклу (run) можна розрахувати ефективну теплопровідність і термоерс $\kappa_{\text{eff}}=-q_0/(T_1-T_0)L$, $\alpha_{\text{eff}}=-(\phi_1-\phi_0)/(T_1-T_0)$. Тут L – розмір розрахованої частини зразка у вертикальному напрямку. Далі ми виконуємо інші розрахунки при $q_0=0$ й заданому j_0 і визначаємо електропровідність $\sigma_{\text{eff}}=-j_0/(\phi_1-\phi_0+\alpha_{\text{eff}}(T_1-T_0))L$.

У ході розрахунків розглядалися два можливі набори матеріалів. У першому передбачалося, що зерна складаються з типового термоелектричного напівпровідного матеріалу з $\mu=0$, $\sigma_n = 1000$ С/см, $k_{n,ph} = 1\text{Вт/м К}$. Ці значення близькі до коефіцієнтів переносу $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ у площині спайності (перпендикулярно тригональній осі). У другому наборі параметрів передбачалося, що нанозерно складається з металу (Ag) з $\mu = 5.49$ еВ, $\sigma_n = 6.3 \cdot 10^5$ С/см, $\alpha_n = 1.33$ мкВ/К, $k_n = 430$ Вт/мК. Ефективні коефіцієнти були розраховані для наступних геометрій: $2a = 10, 20, 30\text{nm}$, nm $d=1, 2, 5$ nm, $\varepsilon_b - \mu = 0.05, 0.1, 0.2$ еВ, $b = 1.1a$, $\theta = 15^\circ, 30^\circ$. Помітимо, що для металевих наночасток ε_b відлічується від рівня хімічного потенціалу.

Типові залежності ефективної термоелектричної добротності від теплопровідності діелектрику подано на рис.5 для $\theta = 15^\circ$ й $2a = 20\text{nm}$. Пунктирні криві відповідають металевим зернам, а суцільні криві – напівпровідниковим. З рис. 5 видно, що термоелектрична ефективність може бути вищою від одиниці, якщо теплопровідність діелектрика $k_d < 0.01 \div 0.02\text{Вт/мК}$ при $\varepsilon_b=0.1\text{eV}$ і $k_d < 0.05\text{Вт/м До}$ за висоти бар'єра 0.05eV . Збільшення електропровідності є кращим для росту $Z_{\text{ef}}T$. Отже, $Z_{\text{ef}}T$ вище для більш низьких ε_b . Цікаво, що для досить низьких ε_b електропровідність (σ , d) зростає зі збільшенням товщини бар'єра, як повинно бути для балістичного переносу. Це приводить до більш високих значень $Z_{\text{ef}}T$ за більших d (порівняйте криві 1 і 2 на рис. 5). Подальший ріст $Z_{\text{ef}}T$ залежно від d обмежений низькою факторів, наприклад, посиленням

ефекту об'ємного заряду або переходом від балістичного до дифузійного переносу в бар'єрах, де підхід, розроблений у нашій статті, не застосуємо.

Порівняння $Z_{ef}T$ для напівпровідникових і металевих зерен показує їхню подоби. Оскільки основний внесок у теплопровідність вносить тунельний бар'єр, ефективний коефіцієнт Зеебека не дуже чутливий до значення S_n . Але теплопровідність нанозерна повинна зрости для того, щоб різниця температур на тунельному переході також зросла. Це призводить до більш високих значень $Z_{ef}T$ для металевих нановключень (див. суцільні й пунктирні криві на рис. 5).

Цікаво також оцінити вплив анізотропії напівпровідникового матеріалу на отримані результати. Анізотропію можна включити в розрахунки двома шляхами: як анізотропію зонної структури й анізотропію коефіцієнтів переносу. Телурид вісмуту являє собою шаруватий матеріал з ромбоєдричною симетрією. Звичайно, тригональна вісь, паралельна площинам спайності, позначається як кристалографічний напрямок 3. Якщо вісь 1 лежить у площині й спрямована уздовж однієї з бінарних осей, тоді 2-й напрямок лежить в одній із дзеркальних площин. Анізотропія коефіцієнтів переносу для дірок в Bi_2Te_3 становить $\sigma_{11}/\sigma_{33} = 2.7$ і $k_{ph,11}/k_{ph,33}$, тоді як термоерс ізотропна [27]. Зонну структуру Bi_2Te_3 можна описати за допомогою 6 – еліпсоїдної моделі Дребла-Вольфа [28]. Ефективна маса дірок $m_1 = 0.73 m_0$, $m_2 = 0.064 m_0$, $m_3 = 0.196 m_0$ і кут нахилу $\theta = 39.6^\circ$ подано в роботі [29]. Імовірність тунелювання через квадратний потенційний бар'єр для випадку анізотропного енергетичного спектра наведено в роботі [30]. Припустимо, що анізотропний енергетичний спектр для одного еліпсоїда можна записати як $\varepsilon^{(n)} = (\hbar^2/m_0)k^{(n)} \cdot \alpha^{(n)} \cdot k^{(n)}$, де $\alpha^{(n)}$ – зворотний тензор ефективної маси по осях кристала, а індекси $n=1,2$ відносяться до напівпровідника й бар'єру відповідно. Компоненти хвильового вектора, паралельні границі розділу $k_{2(3)}$, і загальна енергія ε за тунелювання зберігаються. Імовірність тунелювання можна записати як [30]

$$D(\mathbf{k}) = \begin{cases} \left(1 + \frac{(\xi_1^2 \alpha_{11}^{(1)} / \alpha_{11}^{(2)} + \xi_2^2 \alpha_{11}^{(2)} / \alpha_{11}^{(1)})^2}{4 \xi_1^2 \xi_2^2} \operatorname{sh}^2(\xi_2 d) \right)^{-1}, & \xi_2^2 > 0 \\ \left(1 + \frac{(\xi_1^2 \alpha_{11}^{(1)} / \alpha_{11}^{(2)} - |\xi_2^2| \alpha_{11}^{(2)} / \alpha_{11}^{(1)})^2}{4 \xi_1^2 |\xi_2^2|} \sin^2(|\xi_2| d) \right)^{-1}, & \xi_2^2 < 0 \end{cases} \quad (16)$$

Тут використана наступна система позначень: $\xi_{1x}^2 = (2m_0/\hbar^2 \alpha_{11}^{(1)}) \varepsilon_x^{(1)}$, $\xi_{1y}^2 = (2m_0/\hbar^2 \alpha_{11}^{(2)}) (\varepsilon_y - \varepsilon_x^{(2)})$ і $\varepsilon_x^{(n)} = \varepsilon - (\hbar^2 / 2m_0) \sum_{i,j=2,3} (\alpha_{i,j}^{(n)} - \alpha_{i,1}^{(n)} \alpha_{1,j}^{(n)} / \alpha_{11}^{(n)}) k_i k_j$.

Складність розрахунків тунельних коефіцієнтів переносу для цього випадку пояснюється тим, що ймовірність тунелювання $D(\mathbf{k})$ залежить не тільки від енергії ε_x в напрямку тунелювання, але й від усіх компонентів хвильового вектора \mathbf{k} , а вирази для коефіцієнтів переносу (12)-(13) включають потрібне інтегрування. Щоб оцінити вплив анізотропії, ми розрахували тунельні коефіцієнти переносу для трьох можливих орієнтацій, коли x вісь тунелювання спрямовано уздовж одного із трьох кристалографічних напрямків, згаданих вище. Ефективна маса в бар'єрі передбачалася рівною m_0 для порівняння з попередніми оцінками. Тунельні коефіцієнти переносу для цих випадків наведено в таблиці 1.

З таблиці 1 видно, що термоЕРС у всіх трьох випадках несуттєво відрізняється від наближення ВКБ. Коли ми враховували вплив анізотропії ефективної маси в напівпровіднику і її відмінність від ефективної маси бар'єра, тунельний струм від окремо взятого еліпсоїда став меншим, ніж в ізотропному випадку. Але для розглянутого матеріалу, коли вісь x паралельна напрямкам 1 або 2, є

два набори 2 і 4 еквівалентних еліпсоїдів, тоді, якщо x паралельна тригональній осі, усі 6 еліпсоїдів еквівалентні. У результаті загальні електро- і теплопровідності виявилися в 1.5-1.7 раза вищими, ніж у випадку ізотропного наближення ВКБ. Тунельні коефіцієнти переносу майже ізотропні й для напрямків 1 і 2 практично рівні.

Таблиця 1.

Тунельні коефіцієнти переносу для параметрів бар'єра $d=5$ нм і $\epsilon_b=0.1$ eV

	$S_{t,ii}$ мкВ/К	$\epsilon_{t,ii}$ С/см	$\kappa_{t,ii}$ Вт/мК
Ізотропне наближення ВКБ	504	4.47	0.002
$i=1$	518	6.94	0.0029
$i=2$	516	6.76	0.0028
$i=3$	504	7.43	0.003

Вплив анізотропії коефіцієнтів переносу Bi_2Te_3 показано на рис.5. Криві 2', 2'' нанесено на графік для зазначених напрямків 1 і 3 з урахуванням анізотропії напівпровідника й тунельних коефіцієнтів переносу. Ці криві можна порівняти із кривою 2, отриманою в ізотропному наближенні ВКБ. З рисунка видно, що анізотропія напівпровідникового матеріалу не привела до якісної зміни результатів розрахунків. Головний вплив на результати розрахунків виявляє зміна ймовірності тунелювання, а анізотропія коефіцієнтів переносу менш важлива.

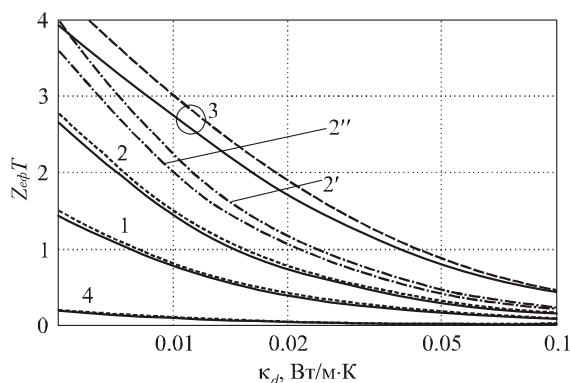


Рис. 5. Залежність термоелектричної добротності від теплопровідності діелектрика для різних параметрів матеріалу.

Суцільні й пунктирні криві побудовані для напівпровідникових і металевих наночасток відповідно у припущенні однакової ефективної маси наночасток і бар'єра.

Штрих-пунктирні криві побудовані з урахуванням впливу анізотропії напівпровідникового матеріалу (докладніше див. текст).

Параметри бар'єра d й ϵ_b такі:

На рис.6 показано залежність ефективної термоелектричної добротності від геометричних параметрів. Для одержання більш високих значень $Z_{ef}T$ кращі зерна менших розмірів з метою збільшення бар'єрного внеску в коефіцієнт Зеєбека (порівняйте 1 і 2 на рис. 6). На рис.6 крива 4 побудована для шаруватої геометрії, й видно, що в цьому випадку більш високі значення $Z_{ef}T$ можуть бути отримані для однакових k_d . Це пояснюється тим, що в шаруватій геометрії площа тунельного контакту збільшується, що призводить до росту ефективної електропровідності.

Зниження термоелектричної добротності при більш високих θ й інших незмінних параметрах викликано тією ж причиною (крива 3 на рис.6).

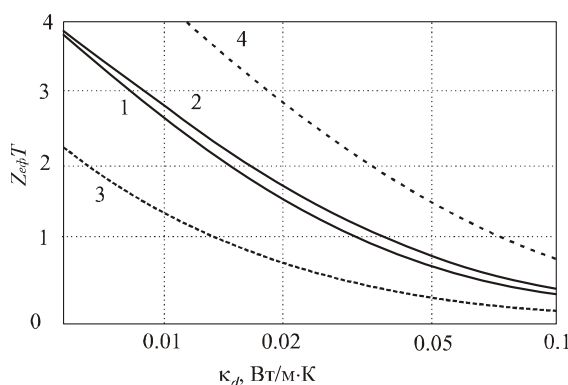


Рис. 6. Залежність термоелектричної добротності від теплопровідності діелектрика для напівпровідникових зерен і різних геометричних параметрів.

Параметри бар'єра $\epsilon_b = 0.05$ eV, $d=5$ нм. 1 і 2 - $\Theta=15^\circ$, $2\alpha=30$ нм і 10 нм;

3 - $\Theta=30^\circ$, $2\alpha=10$ нм; 4 – шарувата геометрія $2\alpha=10$ нм.

Висновки

У розглянутій роботі ефективні коефіцієнти переносу й термоелектрична добротність розраховані для наноструктурного композитного матеріалу, що складається з провідних зерен, розділених діелектричною матрицею. Тунельний струм і тепловий потік через діелектричний бар'єр був розрахований для лінійної й нелінійної робочих областей. Було показано, що густина струму може перевищувати 1 А/см² навіть у лінійній робочій області, якщо висота бар'єра ϵ_b менше 0.2 eV, а ширина бар'єра d менша як 5 нм. Оцінки показали, що за такої невеликої ширини бар'єра збільшення висоти бар'єра за рахунок об'ємного заряду вільного електрона усередині бар'єра є до знехтування малим.

Розрахований діапазон ґраткової теплопровідності діелектрика, який може привести до $Z_{ef}T > 1$. Цей діапазон залежить від параметрів тунельних бар'єрів і розмірів зерна, наприклад, для бар'єрів товщиною 5 нм і висотою 0.05 - 0.1 eV значення κ_d повинні становити менш 0.02 - 0.05 Вт/м К. Порівняння цього результату із шаруватою геометрією показало, що за однакових параметрів бар'єра верхня межа для κ_d розширюється до 0.1 Вт/м К. Таким чином, для одержання $Z_{ef}T > 1$ необхідно задовольняти три типи вимог. Перша вимога – товщина бар'єра менша 5 нм – можна легко задовольнити при сучасному рівні технології матеріалів. Друга вимога – низька теплопровідність бар'єра (менша 0.05 - 0.1 Вт/м К). Третя вимога – висота бар'єра менша 0.1 eV.

Друга й третя умови на перший погляд можуть здатися несумісними. Одна з можливостей розв'язку цього протиріччя – використовувати пористі матеріали з низькою теплопровідністю. Наприклад, у плівках з аерогелю (пористий SiO_2) теплопровідність може бути набагато нижчою від 0.1 Вт/м К [31]. Але у випадку пористого матеріалу висота тунельного бар'єра визначається роботою виходу, яка ледь менша 0.8 eV [19-21]. У цьому випадку, якщо пори заповнені газом, тоді навіть мінімальна теплопровідність газової фази повністю анулює ефект збільшення термоелектричної ефективності за рахунок тунелювання через бар'єрну структуру. Протиріччя між другою і третьою вимогами для цього випадку можна вирішити тільки за допомогою вакуумних бар'єрів. Вакуум – це унікальний діелектричний матеріал, який може задовольняти всі вимоги. Тому одна з можливостей

полягає в тому, що відповідним термоелектричним матеріалом з добрим ККД може бути пориста наноструктура на основі телуриду вісмуту з вакуумними порами.

Друга можливість, що виникла недавно, полягає у використанні щільних матеріалів з ультранизькою теплопровідністю [32]. Як правило, нижня межа теплопровідності пов'язана з неупорядкованими матеріалами [33], де середня довжина вільного пробігу для фононів приблизно дорівнює міжатомній відстані. Але в багатошаровому матеріалі WSe_2 спостерігалася теплопровідність матеріалу всього 0.05 Вт/м К [32]. Цікаво, що в цьому матеріалі низька теплопровідність пов'язана з розсіюванням фононів на точно впорядкованих шарах Se-W-Se, зв'язаних слабкими ван-дер-ваальсовими силами. Зважаючи на те, що телурид вісмуту також складається із шарів, зв'язаних ва-дер-ваальсовими силами, можна уявити собі одержання як мінімум шаруватої структури із шарів WSe_2 з тонкими бар'єрами й низькою теплопровідністю й шарів телуриду вісмуту як досконалого термоелектричного матеріалу. Для об'ємного матеріалу електронна спорідненість і ширина забороненої зони WSe_2 становлять близько 4 еВ і 1.2 еВ, відповідно [34]. Для Bi_2Te_3 електронна спорідненість аналогічна в районі 4.125-4.525 еВ [35]. Це дає можливість зробити висновок, що з досягненням правильних рівнів легування можна одержати контактну різницю потенціалів і відповідну висоту бар'єра близько 0.1-0.05 еВ. Для підтвердження такої можливості потрібне подальше дослідження зонної діаграми й транспортних властивостей даного типу структури.

Подяка. Цю роботу виконано за підтримки ZT Plus-Amerigon.

Додаток

Вирази для коефіцієнтів тунельного переносу, отримані в [15], можна переписати у такому вигляді:

$$\sigma_t = \frac{e^2 m k_0 T}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty D(\varepsilon_x^*) f_0(\xi) d\varepsilon_x^* , \quad (17)$$

$$|\beta_t| = \frac{e m k_0^2 T}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty D(\varepsilon_x^*) (\xi f_0(\xi) + \ln(1 + e^{-\xi})) d\varepsilon_x^* , \quad (18)$$

$$\kappa_{t, \Delta V=0} = \frac{m k_0^3 T_1^2}{2 \pi^2 \hbar^3} \int_0^\infty D(\varepsilon_x^*) (\xi^2 f_0(\xi) + 2 \xi F_0(-\xi) + 2 F_1(-\xi)) d\varepsilon_x^* . \quad (19)$$

У цих виразах ξ визначається як $\xi = \varepsilon_x^* - \mu_1^*$. Інтеграл Фермі визначаються як

$$F_n(y) = \int_0^\infty f_0(x-y) x^n dx .$$

Можна показати, що $F_n(y) = -\Gamma(n+1) Li_{n+1}(-e^y)$, де $\Gamma(n+1)$ й $Li_n(x)$ – це

гамма-функція й полілогарифм. З використанням цього співвідношення вираз для $\kappa_{t, \Delta V=0}$ було переписано в більш компактній формі порівнянно з [15].

Література

1. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects / A.J. Minnich, M.S. Dresselhaus, Z.F. Ren [et al] // Energy Environ. Sci. – 2009. – Vol. 2. – P. 466–479.
2. Дмитриев А.В. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов / А.В. Дмитриев, И.П. Звягин // УФН. – 2010. – Т. 180, № 8. – С. 821 – 838.

3. High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys / V. Poudel, Q. Hao, Y. Ma [et al] // Science. – 2008. – Vol. 320. – P. 634–638.
4. Enhancement of thermoelectric figure-of-merit by a bulk nanostructuring approach / Y. Lan, A.J. Minnich, G. Chen [et al] // Advanced Functional Materials. – 2010. – Vol. 20, no 3. – P. 357–376.
5. Труды 6 Европейской конференции по термоэлектричеству Л.П. Булат, В.Б. Освенский, Г.И. Пивоваров, А.А. Снарский, Е.В. Татьяна, А.А.О. Тай. – Париж, Франция, 2008. – С. I2-1 – I2-6.
6. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала на основе твердого раствора $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ / Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев [и др.] // ФТТ – 2010. – Т. 52, Вып. 9. – С. 1836 – 1841.
7. L.P. Bulat, V.T. Bublik, I.A. Drabkin, V.V. Karataev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, G.I. Pivovarov, D.A. Pshenai-Severin and N.Yu. Tabachkova, Journal of Electronic Materials 39 (9), 1650-1653 (2010).
8. Механизмы увеличения термоэлектрической эффективности в объемных наноструктурных поликристаллах / Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин, И.А. Драбкин [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 1. – С. 14 – 19.
9. K.F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J.S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E.K. Polychroniadis, M.G. Kanatzidis, Science 303, 818 (2004).
10. J.P. Heremans, C.M. Thrush, and D.T. Morelli, J. Appl. Phys. 98, 063703 (2005).
11. G.D. Mahan, J. Appl. Phys. 76, 4362 (1994).
12. G.D. Mahan, L.M. Woods, Phys. Rev. Lett. 80, 4016(1998).
13. Y. Hishinuma, T.H. Geballe, B.Y. Mozyhes, T.W. Kenny. Appl. Phys. Lett. 78, 2572 (2001).
14. U. Ghoshal, Proceedings of the XXI International Conference on Thermoelectrics (N.Y., USA, 2002), p. 540.
15. Булат Л.П. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов / Л.П. Булат, Д.А. Пшенай-Северин // ФТТ. – 2010. – Т. 52, Вып. 3. – С. 452 – 458.
16. Ландау Л.Д. Нерелятивистская теория квантовой механики (Курс теоретической физики, том 3, издание 3-е) / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – Elsevier, 2003. – 692 с.
17. E. Burstein, S. Lundqvist (ed.) Tunneling Phenomena in Solids (N.Y., Plenum Press, 1969), 422 p.
18. M. Bartkowiak, G.D. Mahan, Proc. Symp. Mat. Res. Soc. 545, 265 (1999).
19. A.H. Sommer. Photoemissive Materials (Krieger, New York, 1980, 256 p.)
20. S.A. Lindgren, L. Wallden, Phys. Rev. B 22, 5967 (1980).
21. G.G. Magera, P.R. Davis, J. Vac. Sci. Technol. A 11, 2336 (1993).
22. J.B. Scott, J. Appl. Phys. 52, 4406 (1981)
23. J.P. Straley, J.Phys. D, 14, 2101 (1981).
24. Снарский А.А. Термоэлектрические свойства макроскопически неоднородных композитов / А.А. Снарский, И.В. Безсуднов // Термоэлектричество – 2005. – № 3. – С. 7 – 22.
25. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов [и др.] // ФТП – 2012. – Т. 46, № 5. – С. 677 – 683.
26. M. Jaegle. "Multiphysics Simulation of Thermoelectric Systems - Modeling of Peltier-Cooling and Thermoelectric Generation" in Proceedings of the COMSOL Conference 2008 Hannover, <http://www.comsol.com/papers/5256>
27. Гольцман Б.М. Термоэлектрические полупроводниковые материалы на основе Bi_2Te_3 /

- Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. – Москва: Наука, 1972; Армейский Центр зарубежной науки и технологии, Шарлоттесвилль, Вирджиния, США, 1973.
28. J.R. Drabble and R. Wolfe, Proc. Phys. Soc., London, Sect. B 69, 1101 (1956).
29. M. Stordeur, M. Stoelzer, H. Sobotta, and V. Riede, Phys. Status Solidi B 150, 165 (1988).
30. K.-Y. Kim, B. Lee, Phys. Rev. B 58, 6728 (1998)
31. A. Jain, S. Rogojevic, Sh. Ponoth, W.N. Gill, J.L. Plawsky, E. Simonyi, Sh.-T. Chen, P.S. Ho. J. Appl. Phys. 91, 3275 (2002).
32. C. Chiritescu, D.G. Cahill, N. Nguyen, D. Johnson, A. Bodapati, P. Koblinski, P. Zschack. Science 315, 351 (2007).
33. D.G. Cahill, S.K. Watson, R.O. Pohl, Phys. Rev. B 46, 6131 (1992).
34. O. Lang, Y. Tamm, R. Schlaf, C. Pettenkofer, W. Jaegermann, J. Appl. Phys. 75, 7814 (1994).
35. J. Nagao, E. Hatta, K. Mukasa, Proceedings of the XV International Conference on Thermoelectrics (Pasadena, CA, USA, 1996), p. 404

Надійшла до редакції 15.01.2013

УДК 538.9:620

Фреїк Д.М.¹, Криськов Ц.А.² Горічок І.В.¹, Люба Т.С.¹,
Криницький О.С.¹, Рачковський О.М.²

¹Фізико – хімічний інститут Прикарпатського національного університету
ім. Василя Стефаника вул. Т. Шевченко, 57, Івано-Франківськ, 56308, Україна;

²Кафедра фізики Кам'янець – Подільського державного університету
вул. Огієнка, 61, Кам'янець – Подільський, 32300, Україна

СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ І МЕХАНІЗМИ ЛЕГУВАННЯ СУРМОЮ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ *PbTe:Sb*

Досліджено вплив технологічних факторів отримання легованого сурмою телуриду свинцю n-PbTe:Sb на значення питомої електропровідності та коефіцієнта термоЕРС. Встановлено, що оптимальними властивостями володіють зразки з вмістом домішки 0,2 ат.% Sb, максимальна термоелектрична потужність для яких досягається за температури $T = 500$ K і становить $\alpha^2\sigma \approx 70$ мкВт/(K²см). Визначено кристалохімічні механізми легування та домінуючі точкові дефекти досліджуваних кристалів.

Ключові слова: телурид свинцю, механізми легування, термоелектричні властивості.

The effect of Sb doped lead telluride n-PbTe:Sb fabrication factors on the electric conductivity and the Seebeck coefficient values was studied. It was established that optimal properties are inherent in the samples with impurity content 0.2 at.% Sb the thermoelectric power of which reaches a maximum at a temperature of $T = 500$ K and makes $\alpha^2\sigma \approx 70$ μ W/(K²cm). The crystal-chemical doping mechanisms and the dominant point defects of investigated crystals were determined.

Keywords: telluride lead, mechanisms of doping, thermoelectric properties.

Вступ

Телурид свинцю – перспективний термоелектричний матеріал для середньо-температурних (500-700) К перетворювачів теплової енергії [1-3]. Властивості *PbTe* можна покращити шляхом модифікації хімічного складу, зокрема легуванням, та оптимізацією технологічних процесів синтезу сполуки і виготовлення термоелектричних брикетів.

В останні роки помітно зріс інтерес до дослідження властивостей халькогенідів свинцю легованих елементами п'ятої групи Періодичної таблиці [4]. Згідно даних [5], домішки *Sb* і *Bi* в *PbTe* є донорами, при чому частка електрично активних атомів відчутно менша кількості введених. Це пояснюється або утворенням електрично неактивних комплексів у ґратці сполуки (типу *Sb₂Te₃*), або ж домішка розподіляється між катіонною (де вона є донором) і аніонною (де вона є, ймовірно, акцептором) підґратками [4, 6, 7]. У роботах [4, 8] методом емісійної месабурівської спектроскопії на ізотопі ¹¹⁹*Sb* (^{119m}*Sn*) показано, що домішкові атоми стибію в підґратках халькогенідів свинцю розподіляються між катіонними і аніонними підґратками, при чому в електронних зразках основна частка стибію локалізується в аніонній підґратці, а в діркових зразках – в катіонній підґратці.

Таким чином легування сурмою телуриду свинцю повинно призводити до оптимізації термоелектричних параметрів матеріалу: зростання електропровідності зразків та зменшення їх

теплопровідності. Проте, не дивлячись на вже встановлені загальні принципи легування $PbTe:Sb$, не до кінця вирішеним залишається питання про вплив технології приготування зразків на механізм входження домішки атомів стибію у кристалічну ґратку телуриду свинцю та її вплив на термоелектричну ефективність матеріалу вцілому.

У роботі досліджено вплив технології виготовлення зразків $PbTe:Sb$ та їх термічної обробки на електричні характеристики, а також запропоновано кристалохімічні моделі механізмів легування кристалів.

Методика експерименту

Бездомішковий та легований телуриду свинцю отримували методом прямого сплавлення попередньо очищених компонентів з їх перемішуванням в процесі синтезу. Для видалення домішок металічний свинець поміщали в очищені й висушені ампули зі скла марки "Pirex" або молібденового скла які вакуумували до залишкового тиску 10^{-4} Па, герметизували та розміщали у двозонну електропіч. У зоні нагрівання встановлювали температуру на $(70...100)^\circ\text{K}$ більшою, ніж температура плавлення свинцю. У вільній від речовини області ампули підтримували температуру $(340...350)$ К. У такому стані ампулу витримували $(5...6)$ год. За цей час домішки, що мають температуру плавлення меншу, ніж плумбум, випаровуються і під дією градієнта температур переносяться у вільний кінець ампули, осідаючи на її стінках. Після цього вільний край ампули виймали з печі і нахилили ампулу так, щоб рідкий свинець повільно розтікався по стінках і зразу ж твердів. Оскільки оксид свинцю має температуру плавлення біля 1160 К, то він і тугоплавкі домішки залишаються на стінках ампули у місці завантаження.

Для очищення телуру від домішок використано метод сублімації. Вакуумована ампула з телуром поміщалась у двозонну піч нахилена таким чином, що область випаровування (гаряча зона) знаходиться на $(7...10)$ см нижче області конденсації (холодна зона). У гарячій зоні встановлювали температуру 770°K , а в області конденсації – 690 К. Тривалість процесу – до 120 год.

Очищені компоненти Pb , Te і легуюча домішка Sb у відповідних масових співвідношеннях завантажували у підготовлені ампули із кварцового скла марки С5-1. Ампули вакуумували до залишкового тиску 10^{-4} Па і герметизували. Надалі їх розміщували у двозонній електропечі опору, а на краях ампул знаходились термопари хромель-алюмель для контролю температури. У печі встановлювали температура 800 К, за якої всі компоненти переходили у рідку фазу. Для підвищення гомогенності сполуки [9] при цій температурі виконувалось 6 повних коливень електропечі з відхиленням її від горизонтального положення на кути $\pm 30^\circ$. Після цього електропіч витримувалась впродовж 50 год. Для проходження дифузійних процесів. Потім за температури 1240 К піч знову здійснювала 6 повних коливень. Надалі електропіч встановлювалась горизонтально і в такому стані процес синтезу тривав ще 70 год.

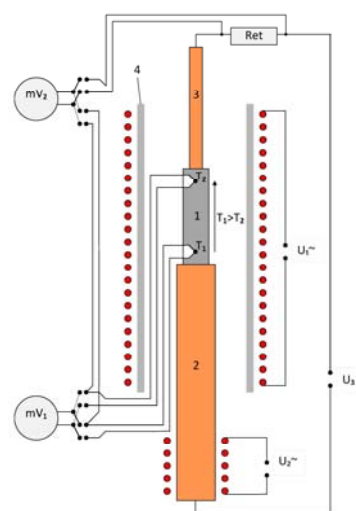


Рис. 1. Схема установки для вимірювання коефіцієнта термоЕРС та питомої електропровідності. 1 – зразок; 2, 3 – мідні стержні; 4 – кварцова трубка.

Охолодження електропечі із синтезованою сполукою проводилось до температури 700 К з швидкістю 5 К/год, а надалі – з двічі більшою швидкістю до кімнатної температури.

Отриманий матеріал подрібнювали у агатовій ступці та виділивши фракції розміру 0,05 - 0,5 мм, пресували під тиском (0,5-1) ГПа, у результаті чого отримували циліндричної форми зразки з $d = 5$ мм та $l \approx 5-10$ мм.

Після цього зразки знову піддавались відпалу на повітрі на протязі 5 год при температурі 500 К.

Величину термоЕРС (α) і питому електропровідність (σ) визначали за стандартною методикою на установці схема якої наведена на рис.1. Зразок поміщали у піч між двома мідними стержнями, один з яких нагрівався для створення градієнту температури (≈ 10 К) на зразку. Вимірювання температури проводили двома хромель-алюмелевими термопарами, поміщеними у висвердлені отвори в зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги U_3 . При цьому, одна з віток кожної термопары використовувалась як струмовід.

Результати експерименту

Отримані зразки володіли стабільним n -типом провідності, коефіцієнт термоЕРС та питома електропровідність яких зростає із підвищенням температури (рис. 2). Як видно з рисунків, легування $PbTe$ сурмою призводить до покращення його основних термоелектричних характеристик.

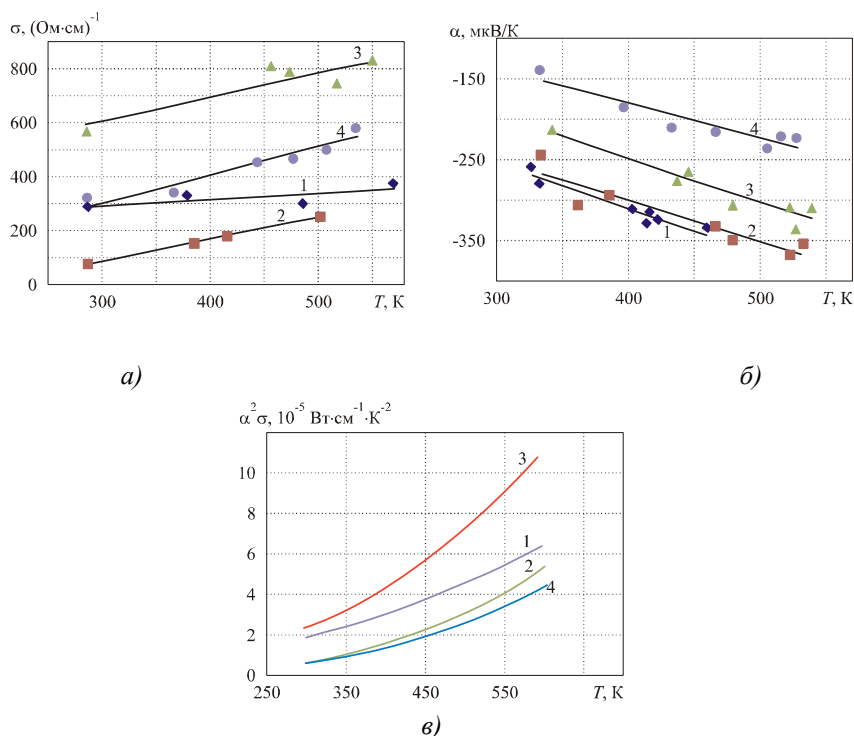


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термоЕРС α (б) та термоелектричної потужності $\alpha^2 \sigma$ (в) $PbTe:Sb$. Вміст Sb, ат. %:

1 (◆) – 0; 2 (■) – 0.1; 3 (▲) – 0.2; 4 (●) – 1.0.

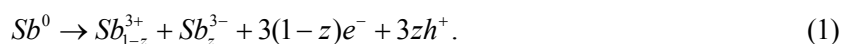
Так, зокрема, питома електропровідність зростає від значень $\sigma \approx (100-200)$ $(\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ для бездомішкового до $\sigma = 700-800$ $(\text{Ohm}\cdot\text{cm})^{-1}$ для легованого 0,3 ат. % Sb. Коефіцієнт термоЕРС при

цьому зменшується в середньому на 50 мкВ/К у всьому температурному інтервалі, проте абсолютне значення залишається досить високим (≈ 300 мкВ/К). Збільшення концентрації домішки до 1,0 ат. % Sb призводить вже не тільки до суттєвого зменшення коефіцієнта термоЕРС, але й до зниження величини питомої електропровідності легованих зразків.

Таким чином, на основі показаних залежностей, можна стверджувати, що оптимальними термоелектричними параметрами володіє матеріал з концентрацією домішки 0,3 ат. % Sb. Величина термоелектричної потужності для зразків виготовлених з такого матеріалу при температурі ≈ 500 К становить $\alpha^2\sigma \approx 70$ мкВт/(К²см), що є досить високим показником.

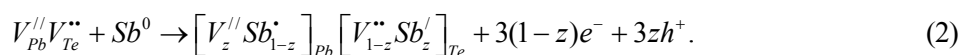
Кристалохімічні механізми легування

Поведінка концентрації електронів в залежності від вмісту домішки Sb може бути пов'язана із характером дефектної підсистеми кристалічної структури – видом точкових дефектів та їх зарядовим станом [5]. Той факт, що стибій може займати як позиції плюмбуму, так і позиції телуру в кристалічній структурі PbTe, можна описати диспропорцією її зарядового стану. Сتيبій, заміщуючи плюмбум у його підгратці, є донором. При цьому реалізується його йонізація із стану $Sb^0(5s^25p^3)$ в стан $Sb^{3+}(5s^25p^0) + 3e^-$. Відносно підгратки Pb^{2+} домішка знаходиться у стані $Sb^{3+} \rightarrow Sb_{Pb}^{1+}$. У підгратці телуру стибій йонізується $Sb^0(5s^25p^3) \rightarrow Sb^{3-}(5s^25p^6) + 3h^+$ і є акцептором, при цьому відносно підгратки Te^{2-} домішка знаходиться у стані $Sb^{3-} \rightarrow Sb_{Te}^{1-}$. Отже, диспропорція домішки запишеться наступним чином:



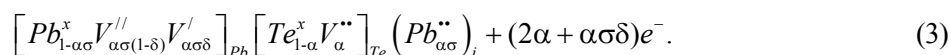
Тут z – величина диспропорціонування зарядового стану Sb. Співвідношення між концентраціями Sb^{3+} та Sb^{3-} і визначатиме донорну чи акцепторну дію легуючої домішки.

З погляду кристалоквазіхімічного підходу, який ґрунтується на понятті антиструктури [10], легуючий кластер для домішки сурми за умови розміщення йонів Sb як у катіонній, так і аніонній підгратках буде представлено наступним чином:

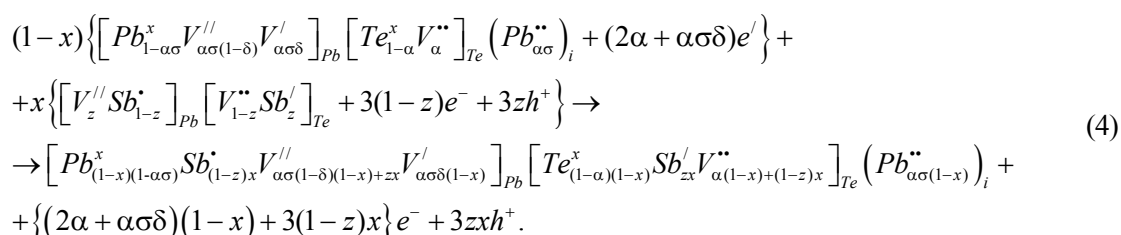


Тут $V_{Pb}^{//}V_{Te}^{**}$ – антиструктура PbTe; $V_{Pb}^{//}$, V_{Te}^{**} – вакансії Pb і Te відповідно, e^- – електрон, h^{\bullet} – дірка, „ \bullet ”, „ \bullet^{\bullet} ”, „ x^{\bullet} ” – негативний, позитивний та нейтральний заряди відповідно.

Кристалоквазіхімічна формула n -PbTe зі складним спектром точкових дефектів у катіонній підгратці (одно- і двозарядні вакансії плюмбуму V_{Pb}^I , V_{Pb}^{II}), згідно [11], має вигляд:



Її суперпозиція з легуючим кластером представить кристалоквазіхімічну формулу n -PbTe:Sb:



Тут x – атомна частка Sb , α – величина початкового відхилення від стехіометрії на боці Pb , δ – коефіцієнт диспропорції зарядового стану вакансій плюмбуму, σ – частка міжвузлових атомів плюмбуму.

Запропонований механізм легування, а також отримані кристалоквазіхімічні формули дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α), значення диспропорціювання зарядового стану атомів стибію (z) та її вмісту (x). Так, згідно кристалоквазіхімічної формули, повне рівняння електронейтральності запишеться наступним чином:

$$\begin{aligned} n + |q_{V_{Pb}''}|[V_{Pb}''] + |q_{V_{Pb}'}|[V_{Pb}'] + |q_{Sb_{Te}'}|[Sb_{Te}'] = \\ p + |q_{V_{Te}''}|[V_{Te}''] + |q_{Pb_i''}|[Pb_i''] + |q_{Sb_{Pb}'}|[Sb_{Pb}'], \end{aligned} \quad (5)$$

де $n = A((2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x)$, $p = 3Azx$, $[Sb_{Te}'] = Azx$, $[V_{Pb}''] = A(\alpha\sigma(1-\delta)(1-x) + zx)$, $[V_{Pb}'] = A\alpha\sigma\delta(1-x)$, $[Sb_{Pb}'] = A(1-z)x$, $[V_{Te}''] = A(\alpha(1-x) + (1-z)x)$, $[Pb_i''] = A\alpha\sigma(1-x)$, $|q_{V_{Pb}''}| = |q_{Sb_{Pb}'}| = |q_{Sb_{Te}'}| = 1$, $|q_{V_{Pb}'}| = |q_{V_{Te}''}| = |q_{Pb_i''}| = 2$. Тут $A = 2Z/a^3$, Z – число структурних одиниць в елементарній комірці, a – параметр ґратки.

Холлівська концентрація носіїв струму n_H в цьому випадку буде визначатися як:

$$n_H = A|(2\alpha + \alpha\gamma\delta)(1-x) + 3(1-z)x - 3zx|. \quad (6)$$

На рис. 3–5 представлені розрахунки залежності холлівської концентрації носіїв струму та концентрації точкових дефектів в кристалах $PbTe:Sb$ від вмісту домішки та диспропорціювання зарядового стану атомів стибію.

З розрахунку холлівської концентрації (рис. 3) видно, що при значенні $z < 0.5$ домішка чинить донорну дію $[Sb_{Pb}^{1+}] > [Sb_{Te}^{1-}]$, а при переважанні йонів стибію в позиціях телуру ($z > 0.5$) – акцепторну. Так для випадку $z = 0.7$ з ростом концентрації введеної домішки відбувається зменшення концентрації основних електронів, конверсія провідності з n - на p -тип та подальше зростання концентрації дірок (рис. 3 – крива 4). У випадку $z = 0.5$ (рис. 3 – крива 3) відбувається повна самокомпенсація домішки (концентрації йонів Sb_{Pb}^{1+} та Sb_{Te}^{1-} рівні) і холлівська концентрація в обох випадках зменшується незначно. Відзначені вище особливості поведінки холлівської концентрації носіїв струму в залежності від вмісту домішки та її зарядового стану добре ілюструється на просторовій діаграмі (рис. 4).

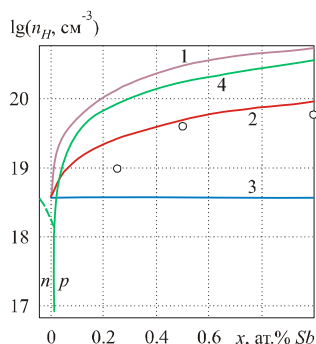


Рис. 3. Залежність холлівської концентрації носіїв струму в кристалах $n\text{-PbTe:Sb}$ від вмісту сурми для різних значень величини диспропорціонування зарядового стану атомів стибію z :
1 – 0,2; 2 – 0,45; 3 – 0,5; 4 – 0,7. Точки – експеримент [7], криві – розрахунок.

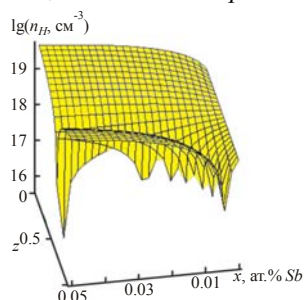


Рис. 4. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації носіїв струму кристалів $n\text{-PbTe:Sb}$ від вмісту Sb (x) та величини диспропорціонування її зарядового стану (z).

З розрахунку концентрації точкових дефектів для випадку легування сурмою (рис. 5) видно, що домінуючими дефектами є йони стибію, заміщені як у підгратку плюмбуму Sb^+_{Pb} , так і в підгратку телуру Sb^-_{Te} плюмбум телуриду, концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту легуючої домішки Sb . Значний вклад у провідність вносять також двократно йонізовані вакансії плюмбуму V^{2-}_{Pb} та двозарядні вакансії телуру V^{2+}_{Te} , концентрація яких зростає зі збільшенням вмісту домішки.

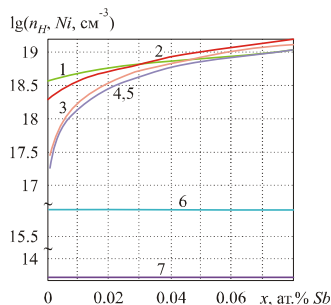


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації носіїв струму ($1 - n_H$) та концентрації домінуючих точкових дефектів N_i для кристалів $n\text{-PbTe:Sb}$ від вмісту домішки Sb (x) при $z = 0,45$. N_i : 2 – $[V^{2+}_{Te}]$; 3 – $[Sb^+_{Pb}]$; 4 – $[Sb^-_{Te}]$; 5 – $[V^{2-}_{Pb}]$; 6 – $[Pb^{2+}_i]$; 7 – $[V_{Pb}]$; 8 – $[Te^0_i]$.

Аналіз результатів дослідження

Спираючись на отримані експериментальні дані, а також результати робіт [7, 12] щодо донорної дії домішки і беручи до уваги можливі моделі кристалохімічних механізмів легування $n\text{-PbTe:Sb}$, можна зробити висновок про те, що у нашому випадку концентрація йонів стибію в стані Sb^{I+}_{Pb} переважає над концентрацією Sb^{I-}_{Te} . Зокрема, порівнюючи експериментальні дані залежності холлівської концентрації в $PbTe$ від вмісту сурми [7] із проведеними розрахунками (рис. 3),

визначено значення величини диспропорціонування зарядового стану домішки Sb , яке дорівнює $z \approx 0,45$.

Характер отриманих температурних залежностей коефіцієнта термоЕРС відповідає аналогічним даним робіт [12] та [7]. По-перше, ріст температури зумовлює збільшення абсолютного значення α [7], а, по-друге, на концентраційній залежності коефіцієнта термоЕРС спостерігається максимум в околі концентрації домішки 0.2 ат. % Sb [12]. Варто звернути увагу на те, що у роботі [7] досліджували кристалічні зразки, вирізані з синтезованого зливка, хімічна формула якого представляється як $Pb_{1-x}Sb_xTe$. Тобто, додавання домішки здійснювали з урахуванням заміщення стибієм атомів плумбуму. В той же час у роботі [12] хімічну формулу досліджуваних зразків, отриманих методом Бріджмена, подано як $PbTe+x$ ат. % Sb . При цьому, за кімнатної температури та однакових концентраціях домішки величина коефіцієнта термоЕРС для зразків, досліджених у [12], майже вдвічі перевищує аналогічне значення для зразків, досліджуваних у [7].

Результати даної та однієї з наших попередніх робіт [13] підтверджують таку закономірність. Тобто більш ефективним, з точки зору збільшення величини α , є легування сурмою шляхом додавання до стехіометричної шихти $PbTe$. При цьому, спосіб приготування термоелектричних зразків – вирізання з синтезованого зливку, вирізання із злитку, отриманого методом Бріджмена чи використання металокерамічного методу, – не є визначальним фактором зростання коефіцієнта Зеебека в процесі легування.

Зміна питомої електропровідності зразків зі збільшенням кількості введеної домішки (рис. 2) є подібною до отриманої у [7] і відрізняється від аналогічної залежності, отриманої у [12]. Так, згідно [12], ріст кількості Sb у $PbTe$ зумовлює монотонне зменшення величини σ у діапазоні концентрацій (0–0.5) ат. % Sb , тоді як у роботі [7] спостерігали ріст питомої електропровідності зразків зі збільшенням концентрацій домішки від 0.25 до 0.5 ат. % Sb і наступне її зменшення при 1.0 ат. % Sb . Зазначимо, що чисельне значення питомої електропровідності нелегованих зразків (≈ 300 (Ом·см)⁻¹) близьке до величини, представленої у [12] (≈ 400 (Ом·см)⁻¹).

Температурна зміна питомої електропровідності, на відміну від представленої у [7], характеризується додатнім нахилом. Представлення залежності $\sigma(T)$ у координатах $\ln(\sigma) - 1/T$, дало можливість оцінити енергії активації провідності, яка для зразків, легованих стибієм у кількості 0.1 та 0.3 ат %, становить $\approx (0.01-0.02)$ еВ.

Припускаючи, що при досліджуваних температурах домінуючим є розсіювання електронів на оптичних фонах [14-15], на основі отриманих залежностей $\alpha(T)$ можна визначити положення рівня Фермі, що є однією з основних характеристик напівпровідникового матеріалу і в значній мірі визначає його кінетичні властивості. Для цього використано формулу Писаренко, справедливу для концентрацій носіїв менше 10^{19} см⁻³ [7], у вигляді

$$\alpha = \frac{k}{e} \left(\frac{5}{2} + r + \ln \left(\frac{N_C}{n} \right) \right) \\ = \frac{k}{e} \left(\frac{5}{2} + r + \ln \left(\frac{N_C}{N_C \cdot F_{1/2}(\mu, T)} \right) \right) = \frac{k}{e} \left(\frac{5}{2} + r - \ln(F_{1/2}(\mu, T)) \right). \quad (7)$$

Тут $N_C = (2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$ – густина станів у зоні провідності, $n = N_C \cdot F_{1/2}(\mu, T)$ – концентрація електронів у зоні провідності, $F_{1/2}(\mu, T)$ – інтеграл Фермі половинного індексу.

З формули (7) отримуємо $F_{1/2}(\mu, T) = \exp(5/2 + r - \alpha \cdot e/k)$. Тоді для концентрації домішки 0.3 ат. % Sb хімічний потенціал електронів за температури 300 К становить 0.12 еВ, а за 500 К – 0.05 еВ. Відповідно концентрації електронів становлять $\lg(n) = 18.6$ см⁻³ та

$\lg(n) = 18.1 \text{ см}^{-3}$. При цьому враховано, що ефективна маса електронів є функцією їх концентрації [16]:

$$m^* = m_0 \left(1 + \frac{2\mu}{E_g} \right). \quad (8)$$

Отже, досліджувані кристали є слабо виродженими напівпровідниками, концентрація електронів у яких зменшується з ростом температури. Така ж залежність $n(T)$ отримана і в роботі [7].

Проте, зважаючи на положення рівня Фермі, доцільніше використати замість формули (7) залежність справедливу саме для вироджених напівпровідників [1].

$$S = \frac{k}{e} \cdot \frac{\pi^2}{3} \frac{kT}{\mu} \left(r + \frac{3}{2} \right), \quad (9)$$

У цьому випадку для концентрації домішки 0.3 ат. % *Sb* хімічний потенціал електронів при температурах 300 К і 500 К становить 0.075 еВ і 0.080 еВ, а відповідні концентрації електронів, визначені з використанням чисельного розрахунку інтеграла Фермі, рівні $\lg(n) = 18.54 \text{ см}^{-3}$ та $\lg(n) = 18.97 \text{ см}^{-3}$. Як і з використанням (7), враховано залежність ефективної маси від їх концентрації згідно (8). Отже, з використанням (9) концентрація електронів зростає з ростом температури.

З аналізу розрахованої температурної залежності $n(T)$, поданої у координатах $\ln(n) - 1/T$, отримано енергію активації 0.01 еВ для кристалів *PbTe* з вмістом стибію 0.3 ат. % *Sb*. Враховуючи близькість визначених енергій активації з температурних залежностей електропровідності та концентрації електронів, можна зробити висновок про те, що основним чинником росту σ є активація електронів з дефектних рівнів, що підтверджується і кристалохімічним аналізом.

З отриманих значень n та поданих на рис. 2 залежностей $\sigma(T)$ визначено рухливості електронів. Зокрема, з концентрацією домішки 0.3 ат. % *Sb* та температурах 300 К і 500 К значення μ рівні відповідно $\approx 1180 \text{ (см}^2/\text{В}\cdot\text{с)}$ та $\approx 540 \text{ (см}^2/\text{В}\cdot\text{с)}$. Такі високі рухливості можуть свідчити про структурну досконалість отриманих кристалів.

Варто зауважити, що проведені розрахунки носять наближений характер в силу того, що напівпровідник є слабо виродженим, а використані формули справедливі для невиродженого (7) та сильно виродженого (9) матеріалу. Також інтеграл Фермі, який використовувався для розрахунку F та n , поданий у наближенні $E \sim k^2$, тоді як в дійсності у *PbTe* зона провідності не є параболічною.

Висновки

1. Проведено синтез і досліджено температурні залежності питомої електропровідності та коефіцієнта термоЕРС легуваного сурмою плюмбум телуриду *n-PbTe:Sb*. Встановлено, що легування зумовлює підвищення основних термоелектричних характеристик матеріалу.
2. На основі запропонованих кристалохімічних формул для нестехіометричних кристалів *n-PbTe:Sb*, які враховують складний спектр точкових дефектів у плюмбум телуриді (V_{Pb}^{2-} , V_{Pb}^{1-} , V_{Te}^{2+} , Pb_i^{2+} , Te_i^0) та різний зарядовий стан йонів домішки Sb^{3+} і Sb^{3-} , встановлено, що механізмом легування є заміщення йонами стибію як катіонних, так і аніонних вакансій, а його донорний вплив визначається переважанням заміщення атомами стибію катіонних вакансій ($[Sb_{Pb}^{1+}] > [Sb_{Te}^{1-}]$). Величина диспропорціонування зарядового стану домішки *Sb* становить $z = 0,45$.
3. Оптимальними параметрами для використання як матеріалу *n*-віток термоелектричних

перетворювачів володіють зразки плюмбум телуриду з концентрацією 0.3 ат.% *Sb*, термоелектрична потужність якого при температурі ≈ 500 К становить $\alpha^2\sigma \approx 70$ мкВт/(К²см). Отримані зразки володіють досконалою структурою, про що свідчать високі значення рухливості носіїв струму (≈ 540 см²/В·с).

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук. – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Anatyshuk L.I. Thermoelectricity.V.1. Physics of Thermoelectricity / L.I. Anatyshuk. – Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, 1998. – 376 p.
3. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Повышение термоэлектрической эффективности / Е.П. Сабо // Термоэлектричество. – 2000. – №4. – С. 49–57.
4. Положение примесных атомов сурьмы в решетке *PbTe*, определенное методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии / В.Ф. Мастеров, Ф.С. Насрединов, С.А. Словно [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 34, № 8. – С. 1321–1322.
5. Равич Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца // Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. М.: Наука, 1968. – 384 с.
6. Положение примесных атомов мышьяка в решетке *PbTe* / С.А. Словно, П.П. Серегин, С.М. Иркаев [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2003. – Т. 37, № 3. – С. 279–281.
7. Antimony as an amphoteric dopant in lead telluride / Chr. Jaworski, J. Tobola, E.M. Levin [et al] // Physical Review B. – 2009. – 80. – P. 125208-1–125208-10.
8. Состояния атомов сурьмы и олова в халькогенидах свинца / Г.А. Бордовский, С.А. Словно, А.В. Марченко [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 2010. – Т. 45. – № 4. – С. 437 – 440.
9. Пат. 43898 Украина. Способ получения высокооднородных халькогенидных полупроводниковых материалов *A⁴B⁶* / О.И. Власенко, С.М. Левицкий, Ц.А. Криськов [и др.]. – 2009.
10. Лисняк С.С. Кристаллоквазихимическая модель исследований в химии твердого тела / С.С. Лисняк // Неорганические материалы. – 1992 – Т. 32. – № 2. – С. 1913–1917.
11. Кристаллоквазихимические формулы нестехиометрического теллурида серебра со сложным спектром точечных дефектов и процессы самолегирования / В.М. Бойчук, О.В. Ткачик, Л.В. Туровская [и др.] // Физика и химия твердого тела. – 2007. – Т. 8. – № 2. – С. 366 – 373.
12. Borisova L.D. Thermoelectric Properties of Impurity Doped *PbTe* / L.D. Borisova // Phys. stat. sol. (a). – 1979. – 53. – K19–K22.
13. Синтез и термоэлектрические свойства *PbTe:Sb* / Д.М. Фреик, И.В. Горичок, Р.О. Дзумедзей [и др.] // ФХТТ. – 2012. – Т. 13. – № 1. – С. 220 – 223.
14. Дзумедзей Р.О. Высокотемпературное рассеяние в легированных кристаллах теллурида серебра *PbTe:Sb(Bi, In)* / Р.О. Дзумедзей // ФХТТ. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 844 – 848.
15. Заячук Д.М. К вопросу в доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца / Д.М. Заячук // Физика и техника полупроводников. – 1997. – Т. 31. – № 2. – С. 217 – 221.
16. Дубровская И.Н. Исследование непараболичности зоны проводимости *PbTe* методом измерения термоЭДС в сильном магнитном поле / И.Н. Дубровская, Ю.И. Равич // ФТТ. – 1966. – Т.8. № 5. – С. 1455 – 1460.

Надійшла до редакції 28.11.12.

Ромака В.А.^{1,2}, Стадник Ю.В.³, Рогль П.⁴, Ромака В.В.², Крайовський В.Я.²,
Лах О.І.⁵, Горинь А.М.³

¹Інститут прикладних проблем механіки і математики ім.Я.Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;

²Національний університет «Львівська політехніка», вул. С.Бендери, 12,
Львів, 79013, Україна;

³Львівський національний університет ім. І.Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6,
Львів, 79005, Україна;

⁴Інститут фізичної хімії Віденського університету, Відень, А-1090, Австрія;

⁵АТЗТ «НВО «Термоприлад» ім. В.І.Лаха, вул. Наукова, 3, Львів, 79060, Україна

ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ІНТЕРМЕТАЛІЧНОГО НАПІВПРОВІДНИКА n-ZrNiSn

Досліджено структурні, енергетичні, електрокінетичні та магнітні характеристики інтерметалічного напівпровідника n-ZrNiSn, сильнолегованого домішкою Ni. Запропоновано новий спосіб оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу на основі n-ZrNiSn, що використовує особливості його кристалічної структури. Встановлено механізм акумулювання у тетраедричних пустотах сполуки ZrNiSn як власних надлишкових атомів, так і домішкових, що генерує у напівпровіднику невідомі раніше енергетичні рівні. Показано, що одержаний термоелектричний матеріал $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ має високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну у діапазоні досліджених температур.

Ключові слова: кристалічні та електронні структури, напівпровідник, електропровідність.

The structural, magnetic, electron energy state and transport properties of n-ZrNiSn intermetallic semiconductor, heavily doped by Ni impurity, were investigated. A new method of parameters optimization of thermoelectric material based on n-ZrNiSn, using features of its crystal structure, was proposed. The mechanism of accumulation of own atoms excess and impurities in tetrahedral vacancies of ZrNiSn was defined. It generates in the semiconductor previously unknown electron energy levels. It was shown that the obtained $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ thermoelectric material has high efficiency of thermal energy conversion into electric power in the measurement temperatures range.

Keywords: crystal and electronic structures, semiconductor, conduction.

Вступ

Відомо, що оптимізація параметрів термоелектричних матеріалів для отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z залежить від низких чинників, зокрема концентрації носіїв електричного струму, механізмів розсіювання, теплопровідності, вибору кристалічної орієнтації тощо [1]. А тому, виходячи саме з таких чинників, нижче буде

запропоновано алгоритм нового способу оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу на основі інтерметалічного напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$.

Аналізуючи результати досліджень напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$, а також термоелектричних матеріалів на його основі у різних дослідницьких центрах [2-6], ми виявили наявність суттєвих відмінностей (на порядки) у значеннях параметрів за однакових температур, зокрема значень питомої електропровідності, коефіцієнта термоЕРС, коефіцієнта теплопровідності та магнітної сприйнятливості. Оскільки чистота вихідних компонентів сполуки $ZrNiSn$ є практично однаковою у всіх дослідницьких лабораторіях, а також подібними є методики синтезу, то що провокує невідтворюваність характеристик $n\text{-ZrNiSn}$ і практично виводить його з кола матеріалів, які можуть застосовуватися в процесі перетворення теплової енергії в електричну?

У запропонованій роботі ми не лише знайшли причину такої поведінки характеристик $n\text{-ZrNiSn}$, а на основі знайдених рішень пропонуємо новий спосіб оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу на базі напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$, використовуючи виявлені особливості його кристалічної та електронної структур. Цьому передували такі міркування.

1. Ми виходили з того, що властивості напівпровідника значною мірою визначаються концентрацією і типом домішок, а також глибиною їх залягання та співвідношенням концентрацій акцепторів і донорів (ступенем компенсації) [7]. А тому аналізувалися структурні дефекти $n\text{-ZrNiSn}$ як одне з джерел домішкових станів напівпровідника. Так, в [6] було встановлено, що кристалічна структура сполуки $ZrNiSn$ є неупорядкованою – кристалографічна позиція атомів Zr ($4d^25s^2$) до ~ 2 ат. % ($y \leq 0.02$) занята атомами Ni ($3d^84s^2$), що породжує структурні дефекти донорної природи і робить напівпровідник сильнолегованим та компенсованим (СЛКН) [7]. Саме такий спосіб «самолегкування» або «априорного легування» [8] забезпечує електронний тип провідності напівпровідника. За наявності цього структурного дефекту формула сполуки трансформується і має такий вигляд $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$. Окрім того, було встановлено, що при певних умовах, зокрема, при введенні у сполуку $ZrNiSn$ атомів рідкісноземельних металів відбувається упорядкування її структури: атом найменшого розміру Ni ($r_{Ni} = 0.125$ нм) повертаються з позиції Zr ($r_{Zr} = 0.160$ нм) у власну позицію [6].
2. Аналізуючи діаграму фазових рівноваг системи $Zr\text{-}Ni\text{-}Sn$, ми звернули увагу на те, що поряд зі сполукою $ZrNiSn$ (структурний тип $MgAgAs$, просторова група $F\bar{4}3m$) існує сполука $ZrNi_2Sn$ (структурний тип $MnCu_2Al$, просторова група $Fm\bar{3}m$). Більше того, виявилось, що кристалічні структури вказаних сполук є спорідненими [9]. Відмінність між ними полягає у тому, що сполуці $ZrNiSn$ координація атомів Ni навколо атомів Sn є тетраедричною, у той же час у $ZrNi_2Sn$ – октаедричною. Відсутність центра симетрії у $ZrNiSn$ обумовлена наявністю сильних тетраедричних ковалентних зв'язків між атомами, що, з одного боку, є запорукою напівпровідникових властивостей сполуки, а з іншого – утворює в елементарній комірці об'єм, що становить $\sim 24\%$ від загального, незайнятий атомами (тетраедрична порожнина) (рис. 1).

Під терміном «спорідненість» кристалографи розуміють таке. Якщо гіпотетично припустити, що у тетраедричних порожнинах $ZrNiSn$ можуть розташовуватися атоми найменшого розміру Ni і розглядати порожнину як вакансію (Vac) кристалографічної позиції $4d$, то заняття атомом Ni позиції $4d$ (заповнення вакансії) призведе до зміни симетрії кристала і реалізації за певних концентрацій Ni сполуки $ZrNi_2Sn$.

Виходячи саме із спорідненості кристалічних структур сполук $ZrNiSn$ та $ZrNi_2Sn$, ми задалися такими запитаннями:

а) А чи не можуть атоми Ni у сполуці $ZrNiSn$ не гіпотетично, а практично, окрім власної кристалографічної позиції і частково, до 2 ат.%, у позиції Zr [6], розташовуватися у тетраедричних

пустотах кристалічної структури $ZrNiSn$, генеруючи при цьому раніше невідомі структурні дефекти, які призведуть до перерозподілу електронної густини напівпровідника та змінять його властивості? Іншими словами, чи можуть наявні у структурі тетраедричні пустоти відігравати роль пасток та акумулювати як надлишкові атоми компонентів сполуки $ZrNiSn$, так інші контрольовані або ні домішкові атоми?

б) А якщо в тетраедричній пустоті $ZrNiSn$ акумулюється певне число атомів, наприклад, Ni , то утворений структурний дефект має донорну, акцепторну чи нейтральну природу?

в) Скільки надлишкових атомів найменшого розміру Ni може акумулюватися в елементарній комірці напівпровідника, не змінюючи при цьому його кристалічну структуру?

Нижче на основі результатів експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків ми покажемо, що у сполуці $ZrNiSn$ атоми Ni одночасно можуть займати як власну кристалографічну позицію і частково позицію атомів Zr [6], так і розташовуватися у тетраедричних пустотах кристалічної структури сполуки (рис. 1), генеруючи раніше не відомі структурні дефекти донорної природи. Іншими словами, реалізується ситуація, за якої у кристалі $ZrNiSn$ акумулюється надлишкова кількість атомів Ni_{1+x} , а формула сполуки має вигляд $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$. За певного числа надлишкових атомів Ni утворюється інша сполука $ZrNi_2Sn$. Саме механізм акумулювання у тетраедричних пустотах сполуки $ZrNiSn$ як надлишкових атомів, так і домішкових, генерує у напівпровіднику нові енергетичні рівні, що і є причиною невідтворюваності характеристик n - $ZrNiSn$, синтезованих у різних дослідницьких центрах [2-6].

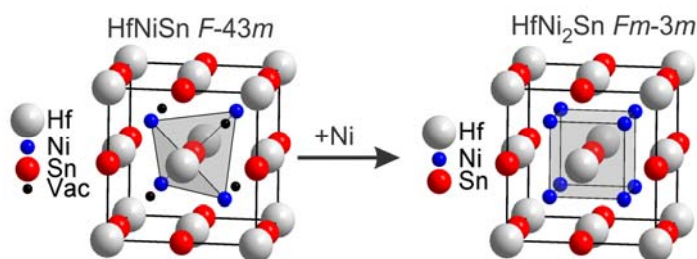


Рис. 1. Трансформація кристалічної структури сполуки $ZrNiSn$ в $ZrNi_2Sn$ при акумулюванні надлишкових атомів Ni_{1+x} у тетраедричних пустотах (зайняття атомами Ni вакантних позицій).

Зазначимо, що виявлений нами новий спосіб легування напівпровідника електронного типу провідності n - $ZrNiSn$ донорною домішкою Ni відповідає умові отримання максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності [10].

2. Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл електронної густини (DOS), електрокінетичні, магнітні та енергетичні характеристики $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$. Зразки синтезовано в лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Структурні дослідження проведено для зразків складу $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0 \div 1.0$, а електрокінетичні та магнітні – $x = 0 \div 0.10$. Методом рентгеноструктурного аналізу отримано значення періодів кристалічної ґратки $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0 \div 0.10$, та встановлено її параметри: координати атомів, теплові параметри, зайнятість кристалографічних позицій [11]. Використовувалися масиви даних, отримані методом порошку з

покроковою ресстрацією інтенсивності брегівських відбить (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$ -випромінювання; $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$). Розрахунки, пов'язані з розшифруванням та уточненням кристалічної структури $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, виконані з використанням програми WinCSD [12]. Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM, Zeiss Supra 55VP) та мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунок DOS виконано в рамках методу KKR-CPA-LDA (програма AkaiKKR [13]). Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого опору (ρ), коефіцієнта термоЕРС (α) і магнітної сприйнятливості (χ) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ в діапазонах: $T = 80 \div 400$ К, $N_D^{Ni} \approx 9.5 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ ($x = 0.005$) $\div 1.9 \cdot 10^{21}$ см $^{-3}$ ($x = 0.10$) та напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кГс.

3. Дослідження кристалічної структури $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Рентгенівські фазові та структурні аналізи показали, що досліджені зразки $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$ та $0.65 \leq x \leq 1.0$ є однофазними, рентгенівські дифрактограми індексуються у структурних типах $MgAgAs$ та $MnCu_2Al$ відповідно, а брегівський фактор невідповідності R_{Br} моделі кристалічної структури експериментальним результатам структурних досліджень не перевищує 1% (таблиця 1). Склад напівпровідникового твердого розчину $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \leq 0.30$ фіксує межу розчинності атомів Ni у структурі сполуки $ZrNiSn$. У той же час зразки складів $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ $0.30 \leq x \leq 0.65$ не є однофазними, вказуючи на відсутність неперервного твердого розчину між сполуками $ZrNiSn$ та $ZrNi_2Sn$.

Експериментальним свідченням того, що у досліджених зразках міститься надлишкова кількість атомів Ni_{1+x} , концентрація яких відповідає складу шихти вихідних компонентів, є результати вимірювання концентрації атомів Ni на поверхні зразків (таблиця 1). При цьому, що є принципово важливим, просторове розташування атомів основної матриці сполук складів $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$ та $0.65 \leq x \leq 1.0$, не змінюється. На це вказують малі значення фактору невідповідності R_{Br} експериментальних результатів та модельного розташування атомів у просторі, властивих структурним типам $MgAgAs$ та $MnCu_2Al$ (таблиця 1).

Таблиця

Склад сполук	$ZrNi_{1+x}Sn$ ($0 \leq x \leq 0.3$)		$ZrNi_{1+x}Sn$ ($0.65 \leq x \leq 1$)
Просторова група	$F\bar{4}3m$, $MgAgAs$		$Fm\bar{3}m$, $MnCu_2Al$
Склад (SEM), ат.%	$Zr_{32.5}Ni_{35.5}Sn_{32.5}$	$Zr_{31.5}Ni_{37.5}Sn_{31.0}$	$Zr_{27.5}Ni_{46.7}Sn_{27.0}$
Склад (EPMA), ат.%	$Zr_{33.1}Ni_{33.8}Sn_{33.1}$	$Zr_{33.0}Ni_{34.0}Sn_{33.0}$	$Zr_{25.6}Ni_{48.9}Sn_{25.6}$
a (нм)	0.611173(2)	0.611081(3)	0.627252(7)
R_{Br} (%)	0.0084	0.0069	0.0172
Параметри атомів:			
Zr в $4a$ (0, 0, 0)	–	–	–
B_{iso} (10^2 нм 2)	0.92(4)	0.57(6)	0.41(11)
Sn в $4b$ (1/2, 1/2, 1/2)	–	–	–
B_{iso} (10^2 нм 2)	0.36(3)	0.38(5)	0.54(9)
Ni в позиції:	$4d$ (3/4, 3/4, 3/4)	$8c$ (1/4, 1/4, 1/4)	Ni в позиції:
$Ni/Vac.$	0.09/3.91	0.13/3.87	$Ni/Vac.$
B_{iso} (10^2 нм 2)	0.86(4)	0.87(5)	B_{iso} (10^2 нм 2)
Ni в $4c$ (1/4, 1/4, 1/4)	–	–	Ni в $4c$ (1/4, 1/4, 1/4)
B_{iso} (10^2 нм 2)	0.86(4)	0.87(5)	B_{iso} (10^2 нм 2)

Оскільки нас цікавить сполука $ZrNiSn$, то виникає закономірне запитання, а де ж акумулюються надлишкові атоми Ni_{1+x} в $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$ і яка природа генерованих при цьому структурних дефектів, які і визначають властивості напівпровідника?

Уточнення кристалічної структури зразків $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$ показало, що у випадку розташування надлишкових атомів Ni_{1+x} у кристалографічній позиції $4d$ (у тетраедричних пустоті) фактор невідповідності не перевищує 0.8%, що навіть трохи некоректно, оскільки перевищує точність вимірювального комплексу. Таким чином, легування напівпровідника $n-ZrNiSn$ атомами Ni призводить до утворення точкових структурних дефектів – атомів Ni у міжвузлі (у тетраедричних пустотах), тип яких буде встановлено з результатів розрахунку електронної структури та електрокінетичних властивостей напівпровідника.

Уточнення кристалічної структури зразків також дало можливість встановити важливий результат, який у подальшому допоможе ідентифікувати тип дефектів, що генеруються у кристалі. Виявилося, що легування $n-ZrNiSn$ атомами Ni супроводжується упорядкуванням кристалічної структури напівпровідника через повернення атомів Ni_y з кристалографічної позиції Zr у власну кристалографічну позицію (рис. 2). Якщо врахувати, що саме атоми Ni_y , частково займаючи кристалографічну позицію Zr , генерують у кристалі структурні дефекти донорної природи, то упорядкування кристалічної структури з уведенням надлишкових атомів Ni_{1+x} буде супроводжуватися зменшенням концентрації донорів («заліковування» структурних дефектів донорної природи). Як видно з рис. 2, за концентрації надлишкових атомів Ni_{1+x} , що відповідає складам $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x \geq 0.07$, у кристалі відсутні структурні дефекти донорної природи, пов'язані з «апріорним легуванням» напівпровідника».

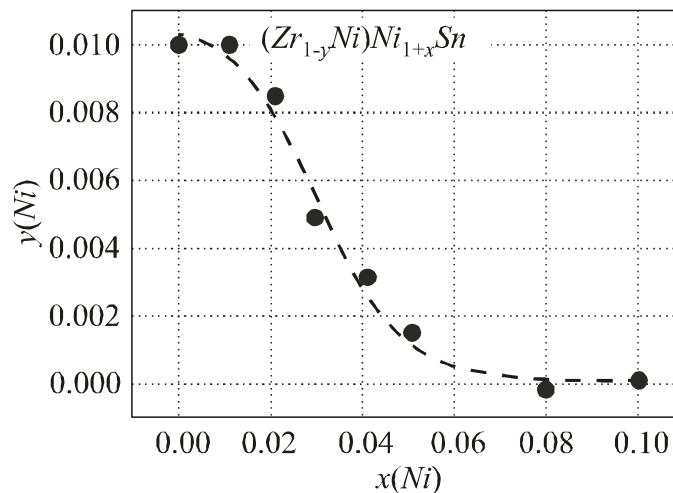
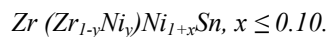


Рис. 2. Динаміка зміни концентрації атомів Ni_y у кристалографічній позиції



Таким чином, структурні дослідження $n-ZrNiSn$, сильнолегованого атомами Ni , підтвердили зроблене вище припущення, що у кристалі може акумулюватися надлишкова кількість атомів Ni_{1+x} у тетраедричних пустотах. При цьому у напівпровіднику відбувається динамічна зміна ступеню компенсації через зменшується концентрація дефектів донорної природи, пов'язаних із зменшенням кількості структурних дефектів донорної природи (атомів Ni_y у позиції Zr). Водночас структурні дослідження не можуть ідентифікувати природу дефектів, що виникли при акумулюванні атомів Ni_{1+x} у тетраедричних пустотах напівпровідника.

4. Дослідження розподілу електронної густини $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ε_F , ширини забороненої зони ε_g , електрокінетичних та магнітних характеристик n - $ZrNiSn$, легованого атомами Ni , проведено розрахунок розподілу електронної густини з урахуванням внеску надлишкових атомів Ni_{1+x} , розташованих у тетраедричних порожнинах структури напівпровідника. Беручи до уваги, що введення у сполуку $ZrNiSn$ надлишкових атомів Ni_{1+x} упорядковує її кристалічну структуру, розрахунок DOS проведено для випадку упорядкованої кристалічної структури. Введення надлишкових атомів Ni_{1+x} до концентрацій $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $0 \leq x \leq 0.30$ принципово не змінює форму розподілу електронної густини у відповідності до гібридизації між усіма елементами (рис. 3). Наявне збільшення «хвостів» зон неперервних енергій, що призводить до незначного зменшення значень ефективною забороненої зони (рис. 4 а, вставка) $Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

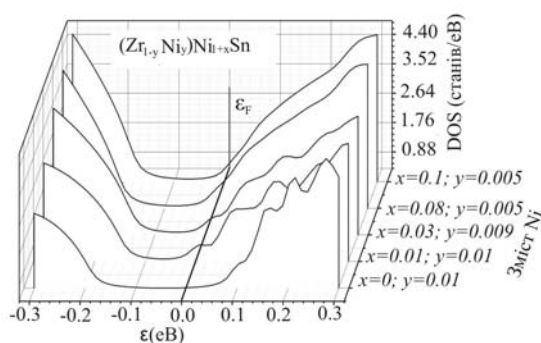
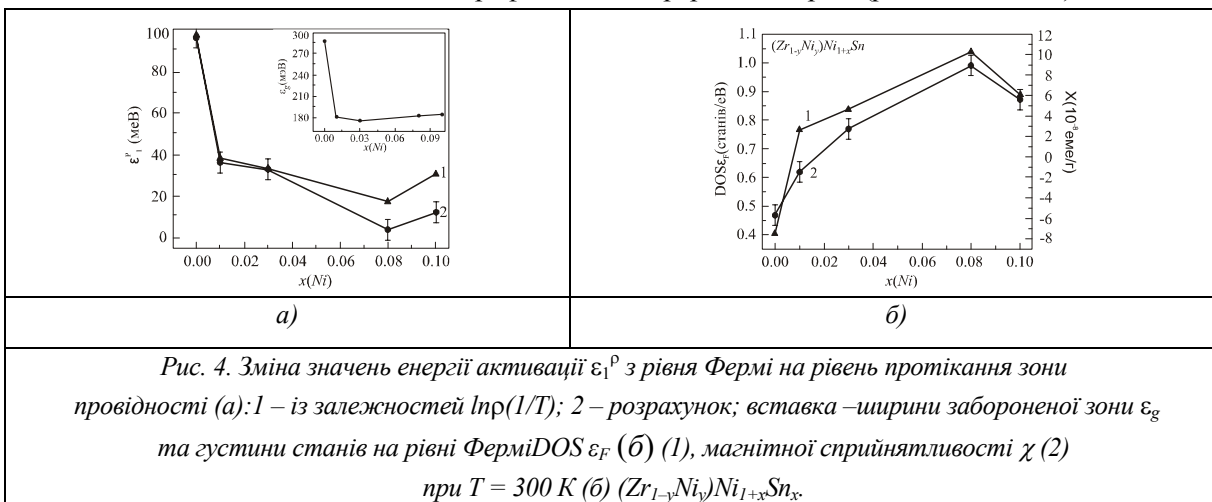


Рис. 3. Розрахунок зміни профілів країв зон неперервних енергій $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

Як видно на рис. 4 б, зі збільшенням концентрації атомів Ni_{1+x} густина станів на рівні Фермі $DOS_{\varepsilon_F} (Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ також збільшується, а рівень Фермі рухається у напрямі зони провідності (рис. 4 а, залежність 1). Таке у напівпровіднику є можливим лише за умови його легування донорною домішкою. Необхідно зазначити, що результати розрахунку положення рівня Фермі відносно краю зони провідності $Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ має складніший характер, ніж рівномірний дрейф під дією уведеної в напівпровідник електронного типу провідності донорної домішки Ni . Окрім дрейфу, викликаного зменшенням ступеню компенсації напівпровідника, має місце також і зменшення значень ефективною забороненої зони ε_g від $\varepsilon_g(x=0) = 287.7$ меВ до $\varepsilon_g(x=0.01) = 181.7$ меВ через збільшення «хвостів» зон, що змінює профіль зон неперервних енергій (рис. 4 а, вставка).



Таким чином, результати розрахунку розподілу електронної густини $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn_x$, виконані на основі результатів структурних досліджень, вказують на донорну природу генерованих структурних дефектів, а експериментальні дослідження дають можливим перевірити адекватність результатів розрахунку, а отже і вибраної моделі структури напівпровідника.

5. Дослідження магнітних характеристик $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Дослідження польових та температурних залежностей магнітної сприйнятливості $\chi(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ дали додаткову інформацію щодо причин, які зумовлюють зміну електронної структури напівпровідника. На рис. 4 б наведено результати вимірювань значень $\chi(x)$ за $T = 300$ К та напруженості магнітного поля $H = 10$ кГс. Відомо, що $n-ZrNiSn$ є слабким діамагнетиком ($\chi_{x=0} = -0.057 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) [8]. Уведення незначних концентрацій атомів Ni_{1+x} зменшує діамагнітну складову $\chi_{x=0.01} = -0.015 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$, а за концентрації $x \geq 0.03$ напівпровідник стає парамагнетиком Паулі і $\chi_{x=0.03} = 0.027 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$. У такому разі магнітну сприйнятливість $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ визначають основні носії струму, а її значення пропорційні концентрації вільних електронів n (для парамагнетика Паулі $\chi \sim n$). Беручи до уваги, що залежність $\chi(x)$ в $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ зростає, можемо стверджувати, що у кристали генеруються структурні дефекти донорної природи при зайнятті атомами Ni тетраедричних пустот.

6. Дослідження електрокінетичних характеристик $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Температурні залежності питомого електроопору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ для зразків $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0 \div 0.10$ показано на рис. 5 і є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками. З таких ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ обчислено значення енергії активації з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони провідності (ϵ_1^p) та стрибки електронів (ϵ_3^p) по станах з енергіями, близькими до ϵ_F , а з залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ϵ_1^α і ϵ_3^α , пропорційні амплітуді модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації, відповідно [14].

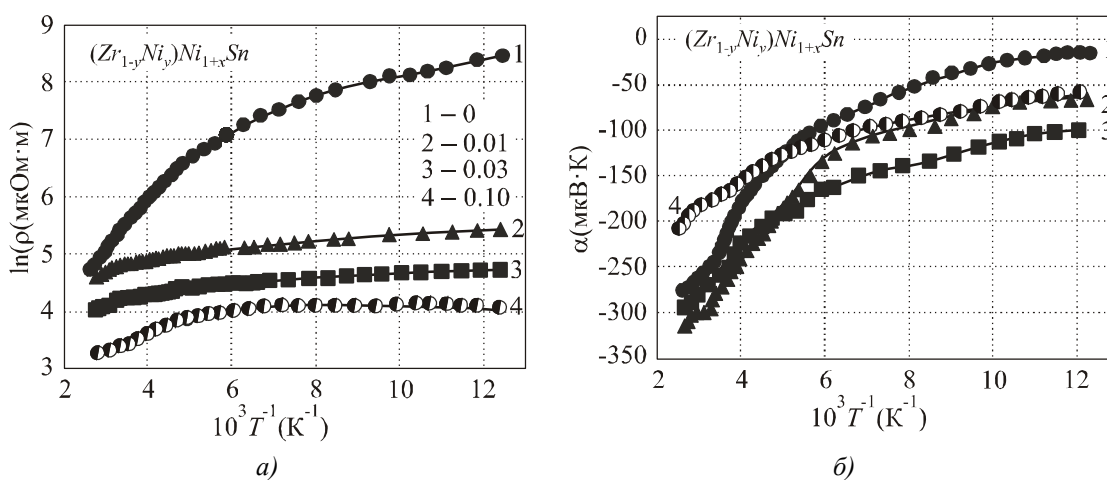


Рис. 5. Температурні залежності питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термо-ЕРС α (б) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$:
 1 – $x = 0$; 2 – $x = 0.01$; 3 – $x = 0.03$; 4 – $x = 0.10$.

Як видно з рис. 5 б та 6 б, коефіцієнт термоЕРС $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x=0$, $(n-ZrNiSn)$ має від'ємні значення, а електрони є основними носіями струму. Це відомий та очікуваний результат, який пов'язаний з донорною природою власних структурних дефектів напівпровідника через часткове зайняття атомами Ni_y кристалографічної позиції Zr («априорне легування») [6]. У такому разі, рівень Фермі ϵ_F розташується поблизу дна зони провідності на відстані $\epsilon_1^p(x=0) = 97.6$ меВ від рівня протікання, а $\epsilon_1^a(x=0) = 83.8$ меВ – визначає амплітуду модуляції зон неперервних енергій $n-ZrNiSn$ (рис. 4 а).

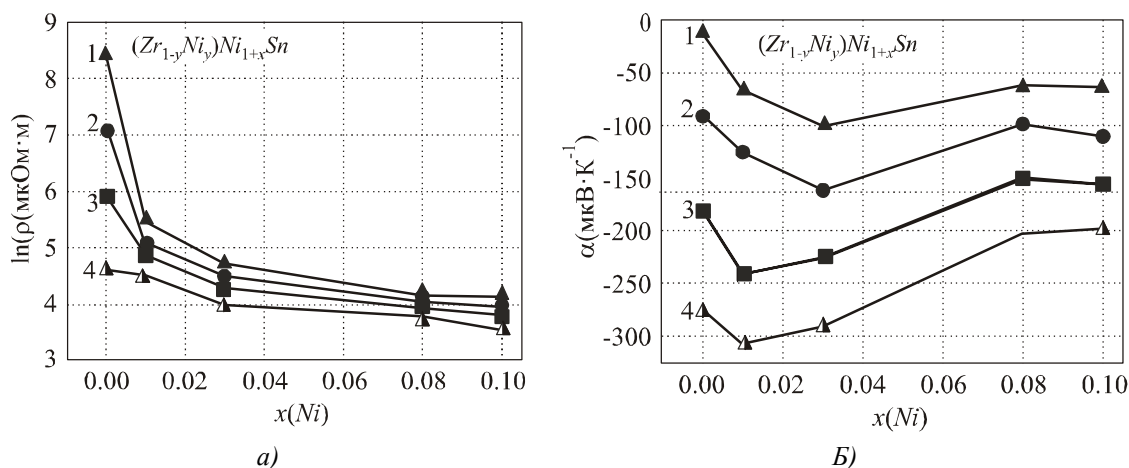


Рис. 6. Зміна значень питомого електроопору ρ (а) та коефіцієнта термоЕРС α (б) $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ за різних температур: 1 – $T = 80$ К; 2 – $T = 160$ К; 3 – $T = 250$ К; 4 – $T = 380$ К.

Уведення в сполуку $ZrNiSn$ найменших концентрацій атомів Ni_{1+x} призводить до стрімкого зменшення значень питомого електроопору, наприклад, за 80 К, від значень $\rho(x=0) = 4751.1$ мкОм·м до $\rho(x=0.01) = 231.0$ мкОм·м та $\rho(x=0.10) = 62.8$ мкОм·м. Така поведінка залежності $\rho(x)$ свідчить, що у кристалі утворено структурні дефекти донорної природи, концентрація яких зростає за збільшенням вмісту атомів Ni_{1+x} . І це незважаючи на те, що, як впливає зі структурних досліджень, введення надлишкових атомів Ni_{1+x} спочатку зменшує число структурних дефектів донорної природи через повернення атомів Ni_y з позиції Zr у власну кристалографічну позицію.

Таким чином, результати електрокінетичних досліджень $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ дають можливість зробити висновок щодо донорного типу дефектів, генерованих у кристалі сполуки $ZrNiSn$ з введенням надлишкових атомів Ni_{1+x} та акумулювання цих атомів у тетраедричних пустотах структури. При цьому ступінь компенсації напівпровідника зменшується, а залежність рис. 2 описує динаміку зміни числа різних типів структурних дефектів $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$.

Доказом того, що у кристалі генеруються структурні дефекти донорної природи з введенням надлишкових атомів Ni_{1+x} є характер дрейфу рівня Фермі у напрямі зони провідності (рис. 4 а, залежність 1). Можемо бачити, що введення в $n-ZrNiSn$ найменших концентрацій домішкових атомів Ni_{1+x} супроводжується стрімким зменшенням значень енергії активації ϵ_1^p з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності від $\epsilon_1^p(x=0) = 97.6$ меВ до $\epsilon_1^p(x=0.01) = 38.3$ меВ. З іншого боку, якщо зменшується ступінь компенсації напівпровідника, то цілком логічним є зменшення значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій [7] до значень $\epsilon_1^a(x=0.01) = 51.4$ меВ та $\epsilon_1^a(x=0.10) = 31.9$ меВ. Окрім того, саме завдяки цьому за низьких температур відбувається зменшення довжини стрибка електрона ϵ_3^p по станах, близьких до енергії Фермі від значень $\epsilon_3^p(x=0) = 11.5$ меВ до $\epsilon_3^p(x=0.01) = 4.4$ меВ та $\epsilon_3^p(x=0.08) = 1.4$ меВ. Можемо зазначити, що

концентрація уведених в $n\text{-ZrNiSn}$ домішкових атомів Ni_{1+x} виявилася недостатньою для перетину рівнем Фермі рівня протікання зони провідності та реалізації переходу провідності діелектрик-метал [7].

Таким чином, спостережуване в експерименті стрімке зменшення значень питомого електроопору $\rho(x)$ (рис. 6 а), енергії активації $\varepsilon^{\rho}(x)$ з рівня Фермі на рівень протікання зони провідності (рис. 4 а), а також від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ пов'язане як зі збільшенням концентрації дефектів донорної природи, так і зменшенням енергетичного зазору між зонами неперервних енергій, що спрощує закид електронів з донорних рівнів у зону провідності СЛКН $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$. Дане твердження уточнює висновок структурних досліджень та підтверджує такий, зроблений як на основі результатів розрахунку електронної структури напівпровідника, так і його магнітних характеристик.

7. Коефіцієнт термоелектричної потужності $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$

Максимальні значення коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* ($Z^* = \alpha^2 \sigma$, де α – коефіцієнт термоЕРС, σ – питома електропровідність) досягаються за умови, коли ще високими є значення коефіцієнта термоЕРС і ще більшими стали значення питомої електропровідності напівпровідникового твердого розчину $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ [10]. За цих умов на залежностях $Z^*(x)$ мають місце екстремуми за всіх досліджених температур. На рис. 7 а показано залежність $Z^*(x)$, з якої можемо бачити, що значення коефіцієнта термоелектричної потужності у $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ є більшим, ніж у нелегованому напівпровіднику $n\text{-ZrNiSn}$. Окрім того, зі збільшенням температури абсолютні значення $Z^*(T)$ лише зростають (рис. 7 б). Враховуючи, що розрахунки показують незначне (на $\sim 5\%$) зростання коефіцієнта теплопровідності κ для $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$, $x = 0.03$, значення термоелектричної добротності Z за даної концентрації домішки будуть більшими, ніж у нелегованому напівпровіднику $n\text{-ZrNiSn}$

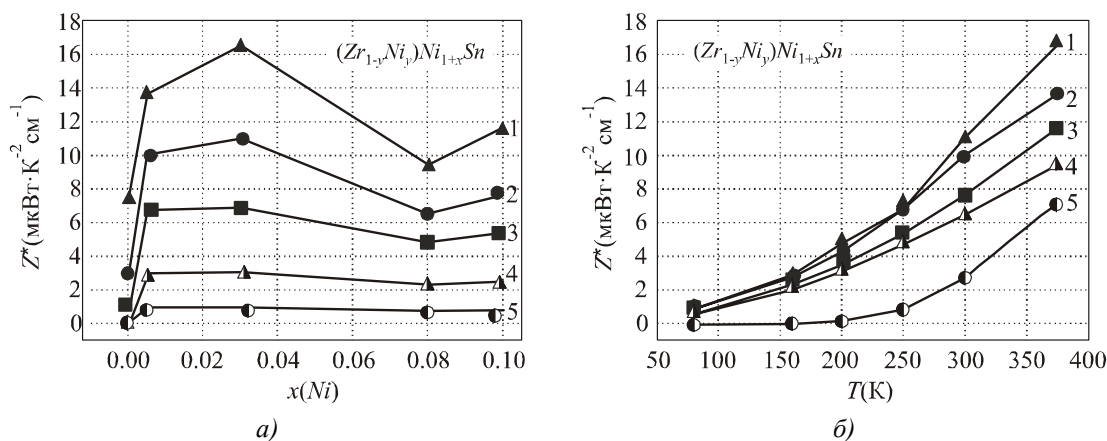


Рис. 7. Зміна значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ зі змію складу (а): 1 – $T = 375 \text{ K}$; 2 – $T = 300 \text{ K}$; 3 – $T = 250 \text{ K}$; 4 – $T = 160 \text{ K}$; 5 – $T = 80 \text{ K}$ та температури (б): 1 – $x = 0.03$; 2 – $x = 0.005$; 3 – $x = 0.10$; 4 – $x = 0.08$; 5 – $x = 0$.

Висновки

Результатом проведеного комплексу досліджень кристалічної структури, енергетичного спектра, електрокінетичних та магнітних характеристик інтерметалічного напівпровідника $n\text{-ZrNiSn}$, сильнолегованого донорною домішкою Ni , є виявлення ефекту акумулювання надлишкових атомів

Ni_{1+x} у тетраедричних порожнинах структури $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ до концентрацій $0 \leq x \leq 0.30$, а також встановлення донорної природи такого структурного дефекту. Використання цього ефекту для легування напівпровідника є новим механізмом оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу на основі $n-ZrNiSn$. Показано, що одержаний термоелектричний матеріал $(Zr_{1-y}Ni_y)Ni_{1+x}Sn$ має високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну у діапазоні досліджених температур.

Робота виконана в рамках грантів Національної академії наук України (№ 0106U000594) Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України (№ ДР 0111U001088).

Література

- 1) Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: // Л.И. Анатычук // [довідник]. К.: Наукова думка, 1979, 768 с.
- 2) Tritt T.M. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View / T.M. Tritt // MRS Bulletin, Vol. 31, 188 (2006).
- 3) Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at 800°C / S.R. Culp, S.J. Poon, N. Hickman [etc] // Appl. Phys. Letters, Vol. 88, № 16, 042106-1-3 (2006).
- 4) High temperature thermoelectric properties of NiZrSn half-Heusler compounds / Y. Kawaharada, H. Uneda, H. Muta [etc] // J. of Alloys and Compounds, Vol. 364, 59 (2004).
- 5) Transport properties of pure and doped MNiSn ($M = Zr, Hf$) / C. Uher, J. Yang, S. Hu // Phys. Rev. B, Vol. 59, № 13, 8615 (1999).
- 6) Особенности интерметаллического полупроводника $n-ZrNiSn$, сильно легированного атомами редкоземельных металлов / В.А. Ромака, D. Fruchart, Е.К. Нил [и др] // ФТП, Т. 44, вып. 3, 310 (2010).
- 7) Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников. / Б.И. Шкловський, А.Л. Эфрос // М.: Наука, 1979, 416 с.
- 8) Ромака В.А. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, Львівська політехніка, 2011, 488 с.
- 9) Ferro R. and Saccone A. Intermetallic Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2008, 786 p.
- 10) Условия достижения максимальных значений коэффициента термоэлектрической мощности в интерметаллических полупроводниках структурного типа $MgAgAs$ / В.А. Ромака, Д. Фрушарт, Ю.В. Стадник [и др.] // ФТП, Т. 40, вып. 11, 1309 (2006).
- 11) Pecharsky V.K., Zavalij P.U. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. NY, Springer, 2005, 713 p.
- 12) Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalii P.Yu., Pecharsky V.K., Fundamenskii V.S. CSD - universal program package for single crystal or powder structure data treatment // 12 Eur. Crystallogr. Meeting / Coll. Abstr., Vol. 3, Moscow: Nauka, 155 (1989).
- 13) Schröter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B, Vol. 52, 188 (1995).
- 14) Особенности проводимости сильно легированного акцепторной примесью в интерметаллического полупроводника $n-ZrNiSn$ / В.А. Ромака, Ю.В. Стадник, В.В. Ромака [и др.] // ФТП, Т. 41, вып. 9, 1059 (2007).

Надійшла до редакції 23.10.2012

УДК 539.21; 54–165.2

Рогачова О.І., Водоріз О.С.



Рогачова О.І

Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»,
вул.Фрунзе 21, Харків, 61002, Україна



Водоріз О.С

**ОСОБЛИВОСТІ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ
ЗАЛЕЖНОСТЕЙ СТРУКТУРНИХ ТА
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $PbTe-PbSe$**

Наведено нові експериментальні результати та зроблено огляд раніше одержаних авторами даних щодо дослідження залежностей структури, механічних, гальваномагнітних та термоелектричних властивостей від складу ізовалентних напівпровідникових твердих розчинів $PbTe-PbSe$ в області малого вмісту $PbSe$ (0 – 5 мол.%), а також з вивчення температурних залежностей гальваномагнітних властивостей (80 – 300 K). Вперше в межах досліджуваного інтервалу концентрацій виявлено аномальне зростання електропровідності, рухливості носіїв заряду та степеневого коефіцієнта в температурній залежності рухливості зі збільшенням вмісту $PbSe$, а також осцилюючий характер залежностей ширини рентгенівських ліній, мікротвердості, коефіцієнтів Холла та Зеебека від складу. Ефекти, що спостерігаються, пов'язуються з існуванням концентраційного фазового переходу перколяційного типу, який імовірно властивий усім твердим розчинам, та з процесами самоорганізації, які відбуваються в твердих розчинах з переходом до домішкового континуума.

Ключові слова: твердий розчин $PbTe-PbSe$, склад, термічна обробка, поріг перколяції, температурна залежність, мікротвердість, ширина дифракційної лінії, електропровідність, рухливість носіїв заряду, коефіцієнт Холла, коефіцієнт Зеебека.

New experimental results and an overview of the results obtained earlier by the authors on the dependences of structural, mechanical, galvanomagnetic and thermoelectric properties on the composition of isovalent semiconductor solid solutions $PbTe-PbSe$ in the range of small concentrations of $PbSe$ (0 – 5 mol.%), as well as on the temperature dependences of galvanomagnetic properties (80 – 300 K) are presented. For the first time within the studied range of concentrations, an anomalous increase in electrical conductivity, charge carrier mobility and the exponent in the temperature dependence of charge carrier mobility under increasing $PbSe$ content and an oscillatory behavior of the dependences of X-ray linewidth, microhardness, the Hall coefficient and the Seebeck coefficient on composition were registered. The observed effects are attributed to the existence of a percolation-type phase transition, presumably typical of all solid solutions, and to the self-organization processes occurring in solid solutions under the transition to the impurity continuum.

Keywords: $PbTe-PbSe$ solid solution, composition, heat treatment, percolation threshold, temperature dependence, microhardness, diffraction line width, electroconductivity, charge carrier mobility, Hall coefficient, Seebeck coefficient.

Вступ

Одним із основних методів підвищення термоелектричної (ТЕ) добротності Z матеріалів ($Z = S^2\sigma/\lambda$, де S – коефіцієнт Зеебека, σ – електропровідність, λ – теплопровідність) і на сьогоднішній день залишається запропонований ще акад. А.Ф. Йоффе метод твердих розчинів [1-3]. При цьому зазвичай передбачається, що збільшення концентрації компонента, який вводиться, супроводжується монотонною зміною ТЕ властивостей. Проте в деяких твердих розчинах на основі напівпровідникових сполук типу IV-VI ($PbTe$, $SnTe$, $GeTe$) нами було виявлено немонотонний характер концентраційних залежностей різноманітних властивостей в області малого вмісту домішки (див., наприклад, [4-9]) та висловлено припущення [10,11] про те, що ефект, який спостерігається, властивий усім твердим розчинам та пов'язаний з критичними явищами, що супроводжують перехід від розбавлених твердих розчинів до концентрованих.

Нещодавно під час дослідження концентраційних залежностей ТЕ властивостей твердих розчинів на основі $PbTe$ в системі $PbTe-Bi_2Te_3$ нами було виявлено [12] ще один ефект – осцилюючий характер залежностей властивостей від складу, – який ми пов'язуємо зі структурними перебудовами, що відбуваються в концентрованому твердому розчині зі збільшенням вмісту домішки.

Важливість ефектів, що спостерігаються, з точки зору ТЕ матеріалознавства стимулює розширення кола досліджуваних твердих розчинів та більш детальне вивчення концентраційних залежностей властивостей. Зокрема, становить інтерес з'ясувати, чи будуть вказані ефекти виявлятися на залежностях склад – властивість у разі ізовалентних та ізоstrukturних твердих розчинів. До таких матеріалів належать тверді розчини $PbTe-PbSe$ – перспективні ТЕ матеріали, що використовуються в термогенераторах, які працюють в середньотемпературному режимі (600 – 900 K) [2,3]. Зазначимо, що саме ця система виявилася однією з перших систем, на яких була продемонстрована ефективність застосування методу твердих розчинів для підвищення Z .

Бінарні сполуки $PbTe$ та $PbSe$ кристалізуються в структурі типу NaCl з параметрами елементарної комірки $a = 0.645$ нм та $a = 0.612$ нм відповідно [13]. Це нестехіометричні сполуки з двосторонніми областями гомогенності, що мають провідність n -типу за надлишку свинцю і p -типу за надлишку халькогена. Максимуми на кривих ліквідусу і солідусу в системах $Pb - Te$ і $Pb - Se$ не збігаються зі стехіометричним складом, трохи зміщуючись у бік надлишку Te (50.002 ат.%) або Se (50.005 ат.%), що визначає p -тип провідності стехіометричних складів $PbTe$ і $PbSe$ та нелегованих твердих розчинів $PbTe-PbSe$ [13]. $PbTe$ і $PbSe$ мають складну структуру валентної зони, що складається з двох підзон, які перекриваються, із різною густиною станів [14].

$PbTe$ і $PbSe$ утворюють між собою безперервний ряд ізовалентних та ізоstrukturних твердих розчинів з мінімумом за 18 мол.% $PbSe$ [13]. Параметр елементарної комірки в залежності від складу змінюється лінійно, з незначним негативним відхиленням від лінійності [13,15], а мікротвердість зростає порівняно з вихідними сполуками та утворює криву з максимумом [16]. Наскільки нам відомо, ні в одній з наявних робіт з дослідження параметра елементарної комірки і мікротвердості не вивчалися сплави з вмістом $PbSe$ менше 5 мол.%. Ширина забороненої зони сплавів $PbTe-PbSe$, визначена по краю власного поглинання, є монотонною функцією складу і майже лінійно зростає із збільшенням вмісту $PbSe$ [14,15]. У роботі [17] вивчалися ТЕ властивості твердих розчинів $PbTe-PbSe$ як n -, так і p -типу. Дослідження сплавів $p-PbTe-PbSe$ (0 – 15 мол.% $PbSe$), легованих Na , показало, що використання твердих розчинів дає можливість зменшити фонону теплопровідність без істотного погіршення електричних властивостей і що максимальне значення

Z ($Z = 2.0 \cdot 10^{-3}$ град $^{-1}$), яке перевищує на 30 % значення Z для p - $PbTe$, досягається за 650 К для твердого розчину з 5 мол.% $PbSe$ та 0.7 ат.% Na .

У працях за вивчення ТЕ властивостей твердих розчинів $PbTe$ - $PbSe$ досліджувалися переважно леговані сплави електронного або діркового типу з різною концентрацією домішок і визначалися склади і рівень легування, оптимальні з точки зору практичного використання, тобто з максимальними значеннями Z . Проте для виявлення концентраційних аномалій властивостей, пов'язаних з переходом в область сильного легування, дослідження мають бути проведені на нелегованих стехіометричних твердих розчинах, в яких роль домішки відіграє другий компонент (у даному випадку – селен).

У працях [18-22] ми доповідали про результати вимірювань різноманітних властивостей твердих розчинів $PbTe$ - $PbSe$ в інтервалі концентрацій, що не перевищує 5 мол.% $PbSe$. Було встановлено, що ізотерми мікротвердості H , коефіцієнта Зеєбека S , коефіцієнта Холла R_H , електропровідності σ , холлівської рухливості носіїв заряду μ_H містять аномальні ділянки, на яких порушується монотонна зміна властивостей від складу.

Мета пропонованої роботи – детальніше дослідження і аналіз характеру зміни структури і ТЕ властивостей залежно від складу і температури в нелегованих полікристалічних твердих розчинах $PbTe$ - $PbSe$ в області складів 0–5 мол.% $PbSe$. Оскільки у виготовленні ТЕ пристроїв широко використовується пресування матеріалів, що дає можливість підвищити міцність і ступінь гомогенності зразків порівнянно з литими і зазвичай супроводжуване подальшим відпалом, виникає питання про співвідношення характеристик литих і пресованих, відпалених і невідпалених зразків одного і того ж матеріалу.

В результаті аналізу отриманих даних удалося виявити нові ефекти, що мають місце в досліджуваних твердих розчинах і визначають специфіку залежностей ТЕ властивостей від складу і температури.

Методика експерименту

Полікристалічні зразки системи $PbTe$ - $PbSe$ (0–5 мол.% $PbSe$) виготовлено методом прямого сплавлення елементів Pb , Te та Se високого ступеню чистоти (99.999 % основного компонента) у вакуумованих кварцових ампулах за температури 1250 ± 10 К упродовж 6 годин із застосуванням вібраційного перемішування та наступного відпалу за температури ~ 870 К упродовж 250 годин (серія 1). З частини зразків серії виготовлено пресовані зразки за температури 670 К та за тиску 400 МПа (серія 2), які після проведення вимірювань піддавали наступному гомогенізованому відпалу у вакуумі за 770 К упродовж 260 годин (серія 3). Крім того, сплави в інтервалі концентрацій 0–2.5 мол.% $PbSe$ додатково були піддані ще одній термообробці: після синтезу сплави відпалювали за вищої температури – 1020 К – упродовж 200 годин (серія 4). Сплави кожної серії готували одночасно для забезпечення ідентичності умов їх приготування. Методами рентгенівської спектроскопії і хімічного аналізу була встановлена однорідність зразків і показано, що відхилення хімічного складу від заданого не перевищувало ± 0.02 ат.%.

Мікротвердість вимірювали за кімнатної температури на мікротвердомірі ПМТ-3 з використанням алмазної пірамідки з постійним навантаженням на індентор $P = 0.49$ Н. Для встановлення необхідного значення навантаження перед вимірюванням H заздалегідь досліджували залежності $H(P)$ в інтервалі $P = 0.03 - 0.49$ Н, і було показано, що H зменшується зі зростанням P і практично не залежить від навантаження, починаючи з $P \sim 0.30$ Н. На рис 1 в як приклад наведено залежності $H(P)$ для сплавів серії 4. Час навантаження, час витримки під навантаженням і час зняття

навантаження складали по 10 с. Юстирування приладу проводили за допомогою свіжих сколів кристалів NaCl. Підготовка поверхні для вимірювання H (шліфування, механічне полірування та травлення) була ідентичною для всіх зразків. Вимірювання H кожного зразка проводили не менш ніж у 30 точках зразка з подальшою статистичною обробкою результатів. Відносна середньоквадратична флуктуація не перевищувала для всіх зразків 3 %.

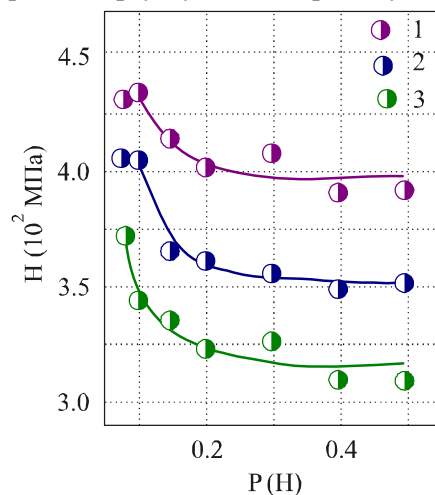


Рис. 1. Залежність мікротвердості твердих розчинів PbTe-PbSe

від навантаження на індентор:

1 – PbTe, 2 – 1 мол.% PbSe, 3 – 1.5 мол.% PbSe.

Параметри елементарної комірки a визначали на рентгенівському дифрактометрії ДРОН-2 з фокусувальною геометрією Бреґга-Брентано у фільтрованому випромінюванні мідного аноду рентгенівської трубки з точністю не нижче $\Delta a = 2 \cdot 10^{-4}$ нм.

Коефіцієнт Холла R_H та електропровідність σ вимірювали з використанням стандартного dc методу в температурному інтервалі 80 – 300 К. Похибка вимірювань R_H та σ не перевищувала 5 %. Холівська рухливість розраховувалася за формулою $\mu_H = \sigma \cdot R_H$. Вимірювання коефіцієнта Зеебека S проводили компенсаційним методом відносно мідних електродів за кімнатної температури в не менш ніж 20 точках зразка з подальшою статистичною обробкою результатів вимірювання. Середньоквадратична відносна похибка для всіх зразків не перевищувала 3 %. Всі зразки, окрім зразків серії 3, мали p – тип провідності.

Результати та їх обговорення

Згідно з результатами мікроструктурного і рентгенографічного аналізів у всій досліджуваній області складів сплави були однофазні і мали кристалічну структуру типу NaCl. На рис. 2,а наведено залежність параметра елементарної комірки від складу сплавів PbTe-PbSe в інтервалі 0 – 5 мол.% PbSe для серій 1 та 4 за кімнатної температури. Видно, що для обох серій точки укладаються на одну пряму, яка з великою точністю відповідає прямій Вегарда, підтверджуючи факт утворення безперервного ряду твердих розчинів у досліджуваному інтервалі концентрацій.

На відміну від параметра елементарної комірки залежність ширини рентгенівських ліній B від складу не є монотонною. З рис. 2,б видно, що при загальній тенденції до зростання відносної зміни $\Delta B/B$ зі збільшенням концентрації PbSe залежність має чітко виражений осцилюючий характер.

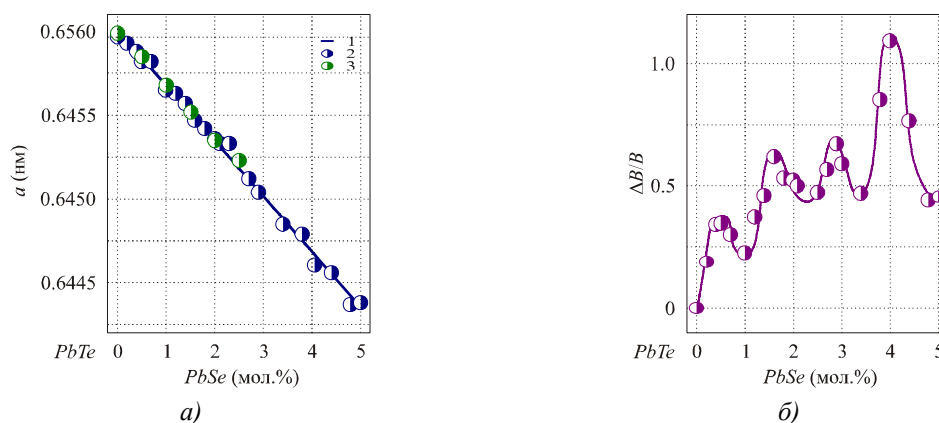
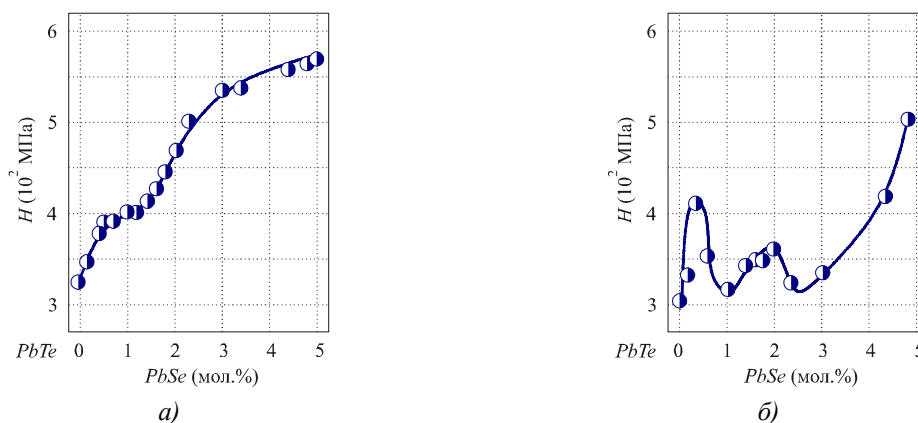


Рис. 2. Залежність параметра елементарної комірки a (а) та відносної зміни ширини дифракційної лінії $(644)_a + (820)_a \Delta B/B$ (б) від складу твердого розчину $PbTe-PbSe$ для зразків серії 1. а:

1 – пряма Вегарда; 2 – серія 1; 3 – серія 4.

На рис. 3 наведено залежності H від складу сплавів $PbTe-PbSe$, які виготовлені з використанням різноманітних методик, і видно, що ні одна з цих залежностей не є монотонною, чого можливо було б чекати при утворенні ідеального твердого розчину. Із введенням перших порцій $PbSe$ (до ~ 0.5 мол.%) величина H для всіх серій зразків зростає, вказуючи на зміцнення кристала із введенням домішки Se . Проте з подальшим зростанням $PbSe$ характер залежностей H від складу для різних серій різний, хоча загальна тенденція до зростання H в межах усього інтервалу концентрацій дослідження (0 – 5 мол.% $PbSe$) зберігається. Так, для литих зразків серії 1 в інтервалі складів 0.5 – 1.25 мол.% $PbSe$ на залежності спостерігається горизонтальна площадка; аналогічна площадка спостерігається і для пресованих невідпалених зразків (серія 2), але її концентраційний інтервал дещо розширюється (0.5 – 1.75 мол.% $PbSe$). При цьому для пресованих зразків відмічається значніше зростання H на ділянці 0 – 0.5 мол.% $PbSe$, ніж для литих, хоча значення H зразків серій 1 і 2, що досягаються на межі досліджуваного інтервалу складів, практично однакові. Відпал пресованих зразків у вакуумі (серія 3), що призводить до інверсії знаку провідності ($p \rightarrow n$), істотно змінює характер залежності H від складу: в інтервалі 0.5 – 2.5 мол.% $PbSe$ на ізотермі H спостерігаються чітко виражені осциляції, після чого H різко зростає з наближенням до складу 5 мол.% $PbSe$ (Рис. 3,в). Подібний осцилюючий характер залежності H спостерігається для литих зразків, що піддавалися високотемпературному відпалу (серія 4), які були виготовлені в інтервалі концентрацій 0 – 2.5 мол.% $PbSe$. З рис. 3, г видно, що такий осцилюючий характер залежності H від складу зберігається для серії 4 і зі зміною навантаження на індентор.



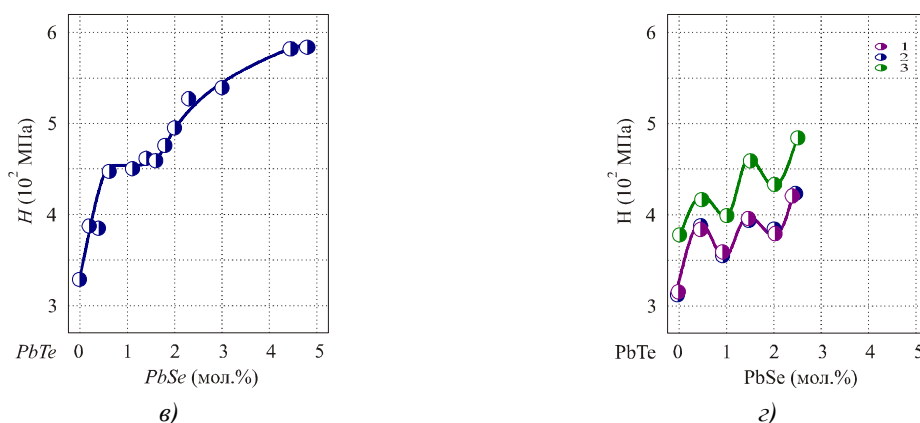


Рис. 3. Залежність мікротвердості H від складу твердого розчину $PbTe-PbSe$ для зразків, виготовлених різними методами: а – серія 1; б – серія 2; в – серія 3 та г – серія 4:
1 – 0.049 H , 2 – 0.39 H , 3 – 0.49 H .

Таким чином, незалежно від способу виготовлення зразків (литі чи пресовані) та термообробки, введення $PbSe$ до 0.5 мол.% призводить до різкого зростання H . Ефект твердорозчинного зміцнення із введенням домішок, пов'язаний з блокуванням домішковими атомами (ДА) руху дислокацій, добре відомий [23]. Проте вимагає пояснення той факт, що, починаючи з ~ 0.5 мол.% $PbSe$, для всіх серій наявна якісна зміна характеру залежності – поява плато чи осциляцій.

Дослідження кінетичних властивостей за кімнатної температури підтвердили наявність концентраційних аномалій у твердих розчинах $PbTe-PbSe$. З рис. 4, а та б, на якому наведені залежності σ та μ_H від складу для литих полікристалічних зразків серії 1, можна бачити, що ці залежності мають незвичний для твердих розчинів хід: після зменшення вказаних параметрів зі збільшенням концентрації $PbSe$ до 0.5 – 0.75 мол.% спостерігається різке (більш ніж на 100 %) зростання σ та μ_H в достатньо вузькому концентраційному інтервалі, після чого σ і μ_H знову зменшуються зі збільшення вмісту $PbSe$ до 5.0 мол.%. Ділянки спаду σ і μ_H зі збільшенням концентрації $PbSe$ цілком пояснимі, оскільки при введенні в кристал домішкових атомів рухливість носіїв заряду зазвичай зменшується у зв'язку зі зростанням дефектності кристалічної решітки і появою додаткових центрів розсіювання носіїв заряду, але зростання σ і μ_H з цієї точки зору є аномальним.

Ще складніший характер залежності від складу спостерігається для коефіцієнтів Холла і Зеєбека (рис. 4, в, г): до ~ 2.5 мол.% $PbSe$, не зважаючи на загальну тенденцію до зменшення R_H і S зі збільшенням концентрації $PbSe$, ділянки падіння R_H і S чергуються з ділянками зростання, внаслідок чого залежність R_H і S від складу виявляє чітко виражений осцилюючий характер.

Немонотонний характер кінетичних коефіцієнтів визначає і складний характер залежності ТЕ потужності $P = S^2 \sigma$ від складу (рис. 4, д).

Дослідження впливу пресування на значення S , σ і μ_H полікристалів твердих розчинів $PbTe-PbSe$ в області концентрацій 0 – 5.0 мол.% $PbSe$ за кімнатної температури, яке було проведено в роботі [21], показало, що в пресованих зразках значення S залишаються практично незмінними, а σ і μ_H знижуються порівняно з литими зразками. Відпал пресованих зразків призводить до зміни типу провідності з діркового на електронний, зростанню σ і μ_H . Проте концентраційні аномалії властивостей в області складів 0.5 – 2.5 мол.% $PbSe$, що спостерігаються в литих зразках і ймовірно

пов'язані з переходом до домішкового континууму, наявні і в пресованих зразках, підтверджуючи факт існування концентраційного фазового переходу перколяційного типу.

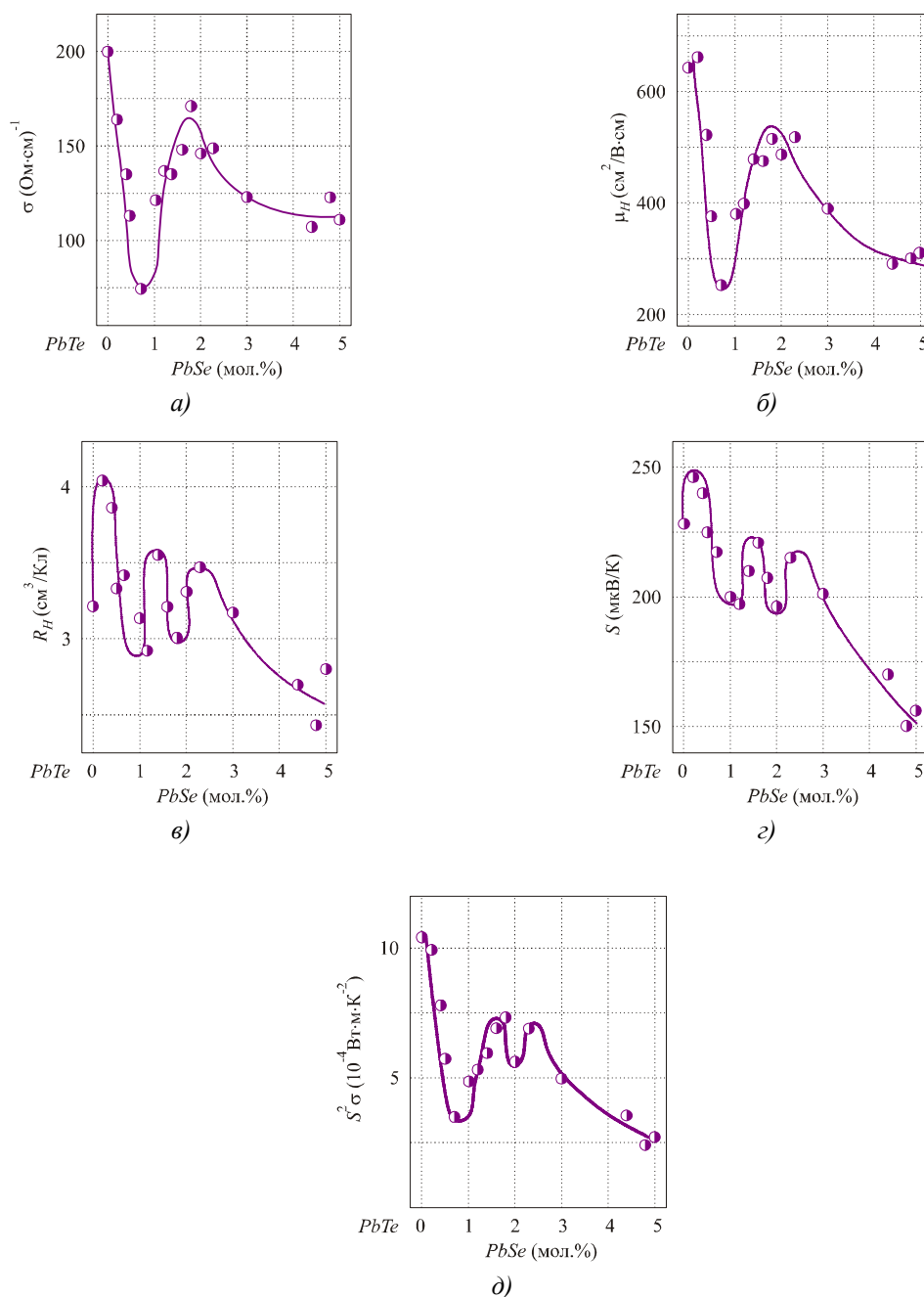


Рис. 4. Залежність електропровідності σ (а), холлівської рухливості носіїв заряду μ_H (б), коефіцієнта Холла R_H (в), коефіцієнта Зеебека S (г) та термоелектричної потужності $P = S^2 \sigma$ (д) від складу твердих розчинів $PbTe-PbSe$ для зразків серії 1.

На рис. 5 наведено температурні залежності σ , μ_H і R_H для зразків серії 1 різного складу В. Всі зразки мають дірковий тип провідності у всьому досліджуваному інтервалі температур і складів. Для зразків усіх складів збільшення температури призводить до монотонного зниження σ і μ_H і незначного зростання R_H . На відміну від інших халькогенідів свинцю, де, як правило, залежність

$R_H(T)$ в інтервалі від гелієвої до кімнатної температури та вище дуже слабка, в $p\text{-PbTe}$ за температурах, вищих 150 К, спостерігається помітне зростання R_H . Така поведінка R_H в $p\text{-PbTe}$ пояснюється впливом другої валентної зони, яка характеризується більшою ефективною масою та розташована нижче краю зони легких дірок на відстані в межах 0.1 еВ. Внаслідок низької рухливості і великої ефективною маси дірки в другій валентній зоні вносять відносно малий вклад в ефект Холла, та в міру переходу дірок у другу зону із зростанням температури ефективна концентрація носіїв заряду спадає, а R_H зростає. Враховуючи наявність легких і важких дірок, формулу для R_H можна записати таким чином:

$$R_H = \frac{r}{e} \frac{p_1 \mu_1 + p_2 \mu_2}{(p_1 \mu_1 + p_2 \mu_2)^2} = \frac{r}{ep_1} \frac{1 + \gamma f^2}{(1 + \gamma f)^2} \quad (1)$$

Тут p_1 і p_2 – концентрації легких і важких дірок відповідно, сума їх не залежить від температури і дорівнює числу акцепторів, μ_1 і μ_2 – їх рухливості, $\gamma = p_1/p_2$, $f = \mu_1/\mu_2$, r – холл-фактор, який залежить від ступеня виродження та механізму розсіювання носіїв заряду. З формули (1) випливає, що зі збільшенням внеску важких дірок зі зростанням температури зростає і R_H . Як видно з рис.5,а,б,в, аналогічний ефект має місце і в твердих розчинах PbTe-PbSe , структура валентної зони яких ідентична структурі валентної зони телуриду свинцю.

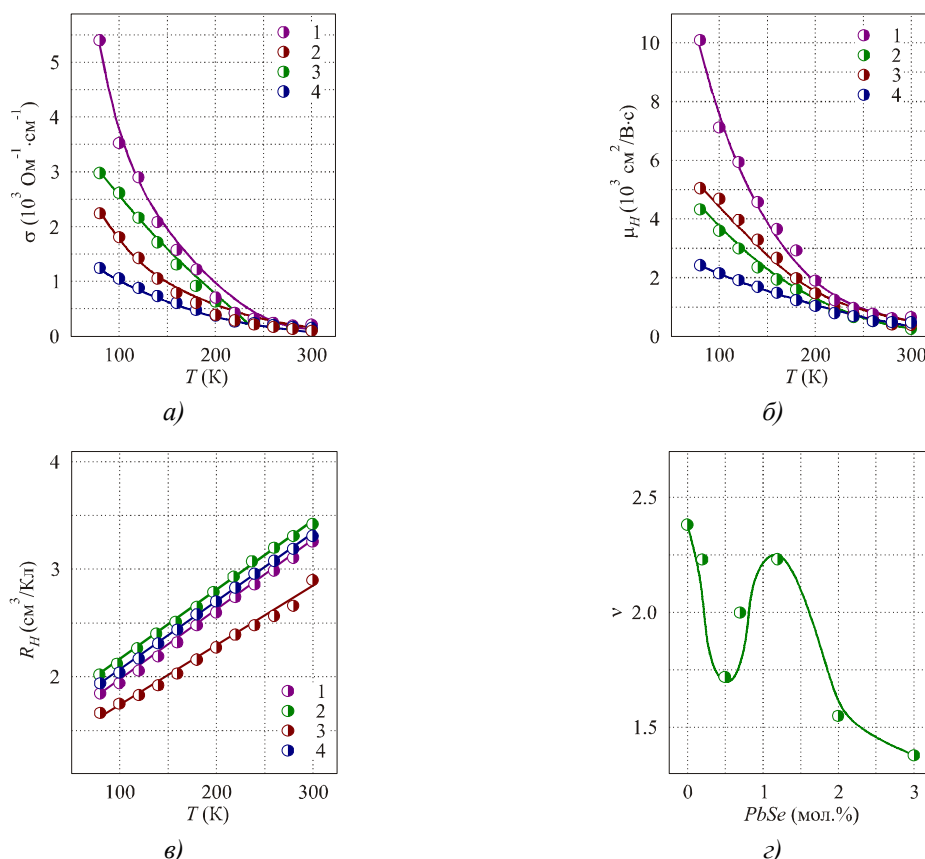


Рис. 5. Температурні залежності електропровідності σ (а), холлівської рухливості носіїв заряду μ_H (б), коефіцієнта Холла R_H (в) та степеневого коефіцієнта ν в температурній залежності $\mu_H = A \cdot T^\nu$ (г) 1 – PbTe ; 2 – 0.7 мол.% PbSe ; 3 – 1.2 мол.% PbSe ; 4 – 2.0 мол. % PbSe .

Викликає інтерес залежність степеневого коефіцієнта ν у температурній залежності рухливості носіїв заряду $\mu_H \sim T^\nu$ від складу (рис. 5, г), яка, як і інші характеристики, носить

немонотонний характер. За загальної тенденції до падіння ν із зростанням вмісту PbSe на кривій спостерігається аномальна ділянка зростання степеневого коефіцієнта, що є ще одним підтвердженням складної концентраційної залежності властивостей в твердому розчині *PbTe-PbSe*.

Для якісного пояснення зміни характеру залежності властивостей від складу, що спостерігається для всіх властивостей, починаючи з ~ 0.5 мол.% *PbSe*, можна скористатися представленнями теорії перколяції, як це робилося нами для інших напівпровідникових твердих розчинів [4-11]. Припускається, що в будь-якому твердому розчині, незалежно від характеру міждомішкової взаємодії, є критична концентрація x_c – “порог перколяції”, – за якої вперше утворюється безперервний ланцюжок взаємодій ДА («безкінечний кластер» – у термінах теорії перколяції) [24]. Оскільки перколяційний перехід належить до фазових переходів другого роду він повинен супроводжуватися критичними явищами, тобто різкою зміною властивостей. Використовуючи наближення теорії перколяції, можна допустити, що початок аномальних ділянок відповідає досягненню порогу перколяції x_c , а в інтервалах концентрацій, що відповідають аномальній зміні властивостей, йде збільшення густини безкінечного кластеру. Після завершення останнього процесу кристал переходить в новий стан – домішковий континуум, – коли домішкові атоми виявляються зв'язаними між собою і їх взаємодія набуває кооперативного характеру. Ми вважаємо, що саме поріг перколяції міг би бути тією межею, яка відокремлює розбавлені тверді розчини від концентрованих. Звичайно, в загальному випадку для різних властивостей, які визначаються різними типами взаємодій (деформаційним, кулонівським, диполь – дипольним та ін.), значення порогів перколяції x_c для однієї і тієї ж системи можуть розрізнятися. Проте в досліджуваній системі *PbTe-PbSe* ці значення практично збігаються – аномалії починаються з $\sim 0.5 - 0.75$ мол.% *PbSe*.

Для прикладу розглянемо таку властивість, як мікротвердість. Відомо, що основний механізм твердорозчинного зміцнення пов'язаний з пружною взаємодією полів дислокацій і ДА, в результаті якого рухливість дислокацій знижується, а отже, зростають характеристики міцності, такі як межа текучості, мікротвердість та ін. Оскільки помітні зсуви атомів виникають на відстані одного-двох атомних відстаней, поле пружних деформацій можна вважати близькодійним і говорити про характерний радіус деформаційної взаємодії r_0 . За малих концентрацій домішки (у цьому випадку – атомів Se), коли відстань між ними значно більше r_0 , поля пружних деформацій, що створюються окремими ДА, ізольовані один від одного, практично не перекриваються і вносять адитивний вклад у величину H . Це призводить до зростання H із збільшенням концентрації домішки, що і спостерігається в інтервалі до ~ 0.5 мол.% *PbSe*.

При подальшому зростанні вмісту ДА для зразків серій 1 та 2 на ізотермі H з'являються плато в інтервалі $0.5 - 1.25$ та $0.5 - 1.75$ мол.% *PbSe* відповідно, а для зразків серій 3 та 4 залежність набуває осцилюючого характеру в інтервалі складів $0 - 2.5$ мол.% *PbSe*. Цей факт свідчить про наявність концентраційного фазового переходу, який в загальному випадку може бути пов'язаний з розпадом твердого розчину або з перебудовою кристалічної або електронної структури. Припущення про можливість розпаду або зміни кристалічної структури протирічить результатам рентгеноструктурного аналізу. Наявність аномалій на залежності H – склад вказує на зміну в характері руху дислокацій, в результаті якого рухливість дислокацій зростає і кристал розміцнюється. Це можна пояснити таким чином. При збільшенні концентрації домішки, поля пружних деформацій починають перекриватися, що приводить до часткового зняття напруг у кристалі. Оскільки атоми домішки розподіляються по кристалічній решітці нерівномірно, одні деформаційні сфери перекриваються, а інші – ні, і в кристалі утворюються ділянки зниженої напруги, які до певної концентрації домішкових атомів не зв'язані між собою. Проте, коли

концентрація ДА стає такою, що утворюється безперервний ланцюжок, який пронизує весь кристал і зв'язує атоми домішки між собою через їх деформаційні поля, характер концентраційної залежності H повинен змінитися, оскільки зміниться характер руху дислокацій під дією прикладеного навантаження. Оскільки перекриття деформаційних полів двох сусідніх атомів призводить до часткової компенсації пружних напружень протилежного знака, утворенню каналів протікання відповідатиме різке збільшення рухливості дислокацій, а отже, зниження H . Конкретний механізм колективної дії домішок на пластичні властивості кристала, який залежить від багатьох чинників і визначає розміщення кристала, поки не відомий і вимагає спеціального розгляду. Після переходу кристала в якісно новий стан, пов'язаний з утворенням “домішкового конденсату”, з'являються нові центри, що гальмують рух дислокацій і H знову зростає.

Як видно з рис. 3, на характер залежності H від складу і на характер прояву концентраційної аномалії в цій області впливає спосіб приготування зразка (литий чи пресований), наявність або відсутність відпалу, а також температура відпалу. Цього цілком природно чекати, оскільки ступінь розмиття ФП, характер зміни властивостей при ФП істотно залежать від дефектної структури кристала, ступеня його однорідності, кінетичних чинників, які у свою чергу значною мірою визначаються характером термічної обробки. Можна допустити, що з підвищенням температури відпалу литих зразків з 870 до 1020 К і з відпалом пресованих зразків, по-перше, досягається вищий ступінь гомогенізації, ніж для зразків серій 1 і 2, і, по-друге, збільшується кількість міжвузлових атомів, які для серії 4, можливо, стають переважаючими точковими дефектами, враховуючи, що після відпалу пресованих зразків має місце інверсія типу провідності, обумовлена, мабуть, незначними втратами халькогена з відпалом. Поки невідомі мікроскопічні механізми, що призводять до осцилюючого характеру зміни H зі складом у проміжній області складів, яка відповідає переходу від розбавлених до концентрованих твердих розчинів, але зрозуміло, що значну роль в характері прояву концентраційних аномалій відіграють процеси самоорганізації (коли H падає), які чергуються з процесами накопичення дефектів (коли H зростає). На користь цього припущення свідчить наявність осцилюючої концентраційної залежності ширини рентгенівських ліній $(644)_\alpha + (820)_\alpha$ (Рис. 2,б). Відомо, що до основних чинників, які викликають розширення рентгенівських ліній, належать флуктуації міжатомних відстаней унаслідок мікронапружень і малого розміру областей когерентного розсіювання [25]. У гомогенних твердих розчинах розширення може бути викликано безладом у розподілі атомів різного сорту і статичними зсувами атомів, що оточують домішковий атом відносно їх положення в ідеальному кристалі. Тому зростання ширини ліній із введенням перших порцій ДА неважко пояснити. Оскільки всі зразки були виготовлені за одною методикою і рентгенівське дослідження було однаковим, зміна в $\Delta B/B$ зі зміною концентрації ДА може бути пов'язана з внутрішніми структурними змінами, які викликаними безладом в розподілі ДА і викликаними ними мікронапруженнями. Коли концентрація домішки досягає x_c напруження в решітці частково знімаються і характер залежності змінюється.

Аномальне зростання σ та μ_H , що спостерігається, також свідчить про якісні зміни властивостей твердого розчину зі зміною вмісту домішки. Аналогічні концентраційні аномалії σ та μ_H спостерігалися нами і при дослідженні інших твердих розчинів ($PbTe-MnTe$ [7], $PbTe-GeTe$ [9] та ін.) і також пояснювалися наявністю критичних явищ, які супроводжують концентраційні фазові переходи.

Розглядаючи ці критичні явища з точки зору перколяційної теорії [24], можна оцінити радіус сфери дії домішкового атома r_0 , використовуючи рівняння задачі сфер

$$4\pi/3 \cdot N_c (2r_0)^3 \approx 2,7, \quad (2)$$

де N_c – середня кількість центрів сфер в одиниці об'єму, яка відповідає порогу перколяції. Така оцінка для твердих розчинів $PbTe-PbSe$ дає значення $r_0 \approx 1.5 a_0$ (a_0 – параметр елементарної комірки $PbTe$), що добре узгоджується з короткодіючим характером домішкового потенціалу в сполуках IV-VI [14].

Осцилюючий характер залежностей R_H , S , H и $\Delta B/B$ від складу за вмісту $PbSe$ менше $\sim 2.5 - 3.0$ мол.% показує, що система проходить через ряд проміжних станів з дуже близькими складами, але різним характером просторової кореляції. Така поведінка може свідчити про те, що за певних концентрацій домішкового компонента відбуваються процеси самоорганізації, які чергуються з процесами накопичення дефектів у впорядкованому середовищі. Аналогічна ситуація спостерігалася нами в системі $PbTe-Bi_2Te_3$ в області складів до ~ 3 мол.% Bi_2Te_3 – концентраційні залежності σ , R_H , μ_H , а також $\Delta B/B$ мали осцилюючий характер [12]. І така ситуація не є унікальною. Добре відомі нестехіометричні фази змінного складу, в яких область гомогенності розбивається на ряд підобластей з різним типом дальнього або ближнього впорядкування і з дуже близькими складами.

Початкове зростання R_H із введенням перших порцій $PbSe$ – до 0.2 мол.% (рис. 4, г) можна пов'язати із складним механізмом дефектоутворення, що має при цьому місце. Річ у тім, що за малого вмісту ДА зміна вільної енергії обумовлена в основному ентропійним членом і зростає вірогідність процесів, які пов'язані зі збільшенням конфігураційної ентропії, стимулюючи такі явища, як делокалізація ДА відносно основних структурних позицій (наприклад, впровадження їх в міжвузловини), утворення нових типів дефектів та ін. Із впровадженням ДА селену в міжвузловини аніонної підрешітки атоми халькогенів створюють еквівалентну кількість однократно іонізованих вакансій, що проявляють донорні властивості. Крім того, слід врахувати, що із введенням перших порцій ДА, зважаючи на зміну умов термодинамічної рівноваги в легованому кристалі, можлива зміна рівноважної концентрації нестехіометричних катіонних вакансій, які володіють акцепторними властивостями, що призводить до зменшення концентрації дірок і, відповідно зростання R_H . Наступне зниження R_H із зростанням вмісту $PbSe$ до ~ 0.75 мол.% добре узгоджується зі зниженням коефіцієнта термоЕРС. (рис. 4, г).

Процеси перерозподілу ДА зі збільшенням концентрації домішки можуть включати: 1) утворення надструктури з періодичним розподілом домішкових атомів у структурі базового матеріалу; 2) утворення структури з ближнім впорядкуванням, яке поширюється на одну або декілька координаційних сфер; 3) зміна характеру локалізації ДА; 4) утворення кластерів, структура яких відрізняється від структури основного матеріалу.

Можна чекати якісної зміни властивостей, коли зі збільшенням концентрації легуючого компонента середні відстані між ДА досягають значень, за яких взаємодія між ними охоплює весь кристал та стимулює процеси самоорганізації, що призводять до зниження внутрішньої енергії кристала і забезпечують стабілізацію твердого розчину. Можна передбачити, що утворення перколяційних каналів через ДА Se з досягненням порогу перколяції стимулює процеси самоорганізації або супроводжується ними. Відмітимо, що значення $r_0 \approx 1.5 a_0$ відповідає щільній упаковці домішкових сфер з утворенням кубічної г.ц.к. решітки з параметром елементарної комірки $a = 4 a_0$.

У гетеровалентних неізоструктурних твердих розчинах між двома хімічними сполуками після утворення «домішкового конденсату» велика вірогідність ближнього впорядкування твердого розчину з утворенням у вихідній сполуці комплексів з кристалічною структурою, яка відмінна від структури матриці і відповідає структурі другого компонента. Що стосується ізовалентних і

ізоstrukturних твердих розчинів, до яких належать і розчин PbTe-PbSe, то в них збільшується вірогідність дальнього впорядкування.

Отже, результати розглянутої роботи дають ще один доказ універсального характеру критичних явищ, що супроводжують перехід від слабкого легування до утворення домішкового континууму і визначають складний характер концентраційних залежностей властивостей. Незалежно від характеру взаємодії між ДА, властивості кристала якісно змінюються, в результаті утворення безперервного ланцюжку взаємодій ДА і швидкість розповсюдження елементарних збуджень змінюється. Крім того, з отриманих результатів випливає, що поява перколяційних каналів у твердому розчині ініціює процеси самоорганізації в твердому розчині, які призводять до складних концентраційних залежностей властивостей.

Висновки

Залежності структурних, механічних, гальваномагнітних і ТЕ властивостей від складу ізоvalентних і ізоstrukturних твердих розчинів PbTe-PbSe в області концентрацій 0 – 5 мол.% PbSe виявляють чітко виражений немонотонний характер. Спостережувані концентраційні аномалії підтверджують факт існування фазового переходу перколяційного типу в межах будь-якого твердого розчину і свідчать про складний характер ізоterm властивостей в перехідній області концентрацій між розбавленими і концентрованими твердими розчинами поблизу порогу перколяції.

Одержані результати необхідно приймати до уваги під час дослідження й інтерпретації властивостей твердих розчинів *PbTe-PbSe* та їх подальшого легування з метою оптимізації ТЕ параметрів, а також при розробці нових ТЕ матеріалів як на основі телуриду свинцю, так і на основі інших матеріалів, оскільки виявлені ефекти, мабуть, носять загальний характер.

Автори висловлюють подяку студентці Мартиновій К. за допомогу в роботі.

Література

1. Anatyshuk L.I. Thermoelements and thermoelectric devices: Reference book. – Kyiv: Naukova Dumka Publishers, 1979. – 768 p. [in Russian].
2. CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed. Rowe D.M. - CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, D.C., 1995. – 701 p.
3. О повышении эффективности полупроводниковых термопар, / А.Ф. Иоффе, С.В. Айрапетянц, А.В. Иоффе [и др] // Докл. АН СССР. 106. – 1956. – 981 – 982.
4. Rogacheva E.I., Zhigareva N.K., Ivanova A.B., *PbTe*-based solid solutions in the system *PbTe-CdTe*, Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater. 24. – 1988. – 1394 – 1397.
5. Rogacheva E.I., Concentration-Dependent microhardness in semiconductor solid solutions, Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater. 25. – 1989. – 643 – 646.
6. Rogacheva E.I., Sologubenko A.S., Krivulkin I.M., Microhardness of $Pb_{1-x}Mn_xTe$ semimagnetic Solid Solutions, Inorganic materials, 34. – 1998. – 545 – 549.
7. Rogacheva E.I. and Krivulkin I.M., The Temperature and Concentration Dependences of the Charge Carrier Mobility in *PbTe-MnTe* Solid Solutions, Semiconductors, 36. – 2002. – 966 – 970.
8. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Dresselhaus M.S., Thermal conductivity isotherm anomalies in semiconductor solid solutions based on IV-VI compounds, J. Thermoelectricity, 4. – 2005. – 82 – 92.
9. Rogacheva E.I., Sinelnik N.A., Nashchekina O.N., Concentration anomalies of properties in $Pb_{(1-x)}Ge_xTe$ solid solutions, Acta Phys. Polonica (A), 84. – 1993. – 729 – 732.

10. Rogacheva E.I., Percolation effects and thermoelectric materials science, *Journal of Thermoelectricity*, 2. – 2007. – 61 – 72.
11. Rogacheva E.I., Critical phenomena in heavily-doped semiconducting compounds, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32. – 1993. – 775 – 777.
12. Rogacheva E.I., Vodorez O.S., and Nashchekina O.N., Oscillations of transport properties in $PbTe-Bi_2Te_3$ solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids*. 74. – 2013. – 35 – 39.
13. Abrikosov N.Kh. and Shelimova L.E. Semiconducting materials based on A^4B^6 compounds. – Moscow, Nauka, 1975. – 195 p. [in Russian].
14. Равич Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца $PbTe$, $PbSe$ и PbS . – / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов // Москва, Наука, 1968. – 384 с.
15. Gangulee A., On the solid solutions of the quasibinary system $PbTe-PbSe$, *Trans. Metallurg Soc. AIME*. 245. – 1969. – 1830 – 1840.
16. Darrow M.S., Micro-indentation hardness variation as a function of composition for polycrystalline solutions in the systems $PbS/PbTe$, $PbSe/PbTe$, and $PbS/PbSe$, *J. Mater. Sci.* 4. – 1969. – 313 – 319.
17. Kudman I., Thermoelectric properties of p-type $PbTe-PbSe$ alloys, *J. Mater. Sci.* 7. – 1972. – 1027 – 1029.
18. Водоріз О.С. Механічні властивості твердих розчинів $PbTe-PbSe$, / О.С. Водоріз, О.І. Рогачова // Вісник Львівського університету. Серія фізична. 42. – 2008. – 64 – 67.
19. Аномальное изменение коэффициента Зеебека в теллуриде свинца при сильном легировании селеном, / О.С. Водорез, А.А. Месечко, В.И. Пенегин [и др] // Новые технологии. 2 (20). – 2008. – 118 – 124.
20. Водорез О.С. Изотермы коэффициента Холла твердых растворов $PbTe_{1-x}Se_x$, / О.С. Водорез, Е.И. Рогачова // Металлофизика и новейшие технологии. 30. – 2008. – 47 – 55.
21. Водорез О.С. Влияние прессования на свойства твердых растворов $PbTe-PbSe$, / О.С. Водорез, Е.И. Рогачова // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія фізика. 24. – 2009. – 217 – 221.
22. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Vodorez O.S., Enhancement in charge carrier mobility under transition to heavy doping, *PHYSICS OF SEMICONDUCTORS: 29th International Conference on the Physics of Semiconductors*. AIP Conference Proceedings. 1199. – 2009. – 83 – 84.
23. Suzuki T., Yoshinaga H., and Takeuchi S. *Dislocation Dynamics and Plasticity*. – Moscow: Mir, 1989. – 78 p.
24. Stauffer D. and Aharony A. *Introduction to Percolation Theory*. – Washington, DC: Taylor & Francis, 1992. – 127 p.
25. Umanskii Ya.S. *X-Ray Study of Metals and Semiconductors*. – Moscow, Metalurgiya, 1969. – 38 p.

Надійшла до редакції 09.04.2013.

УДК 621.362.2

Вихор Л.М., Михайловський В.Я., Білінський-Слотило В.Р.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

**СЕКЦІЙНІ ТА КАСКАДНІ СТРУКТУРИ
НА ОСНОВІ PbTe/Zn₄Sb₃ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ
ГЕНЕРАТОРНИХ МОДУЛІВ**

Подано результати проектування секційних термоелектричних модулів, модулів на основі функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ), а також каскадних структур з матеріалів на основі PbTe/Zn₄Sb₃ для використання у термоелектричних перетворювачах енергії, рівень температур гарячої сторони яких досягає ~ 780 K.

Ключові слова: генераторні модулі, рекуперація тепла, перетворювачі енергії.

The results of simulation of sectional thermoelectric modules, functionally grades materials (FGM) based modules, as well as stage structures from PbTe/Zn₄Sb₃-based materials for thermoelectric energy converters the hot temperature of which are ~780 K are presented.

Keywords: generator modules, heat recovery, energy converters.

Вступ

Серед термоелектричних матеріалів, що використовуються для створення генераторних модулів на рівні гарячих температур 775 – 875 K, традиційним є матеріал на основі PbTe [1]. Наявність у складі цього матеріалу свинцю і телуру на нинішньому етапі розвитку науки і техніки не є обмежуючим чинником його масового застосування, зокрема для рекуперації відходів тепла автотранспорту, промисловості та ін. Однак на відміну від n-PbTe, p-тип має низьку механічну міцність і нестабільні параметри, особливо за підвищених температурах [2]. Найчастіше альтернативою p-PbTe є GeTe-AgSbTe [3-5], але, беручи до уваги світові запаси і вартість вихідних елементів, наведених у таблиці 1 [6], слід обмежувати використання Ag, Ge та Te як основних компонентів для створення термоелектричних перетворювачів енергії.

Таблиця 1

Вартість, об'єми виробництва та світові запаси компонентів, які використовуються для створення середньотемпературних термоелектричних матеріалів

Матеріал	Pb	Te	Ag	Ge	Sb	Zn
Характеристики						
Ціна (2011р.), \$/кг	2.73	360	1109	1400	15.1	2.34
Виробництво (2011 р.), 1000 т	4.5	0.12	23.8	118	169	12.4
Світові запаси, 1000 т	85	24	530	>500	1800	250

Впродовж останніх років рядом дослідників було отримано низку термоелектричних матеріалів з потенційно високими робочими характеристиками [7-10]. Серед них перспективним є

β - Zn_4Sb_3 , який має високу ефективність ($ZT = 1.2 - 1.4$ за 675 K) за достатньо низької собівартості. Перелічені вище чинники підтверджують можливість використання матеріалу β - Zn_4Sb_3 які вітки p -типу провідності для середньотемпературних термоелектричних модулів.

Мета пропонованої роботи – проектування й оцінка ефективності секційних, каскадних модулів та модулів з ФГМ на основі $PbTe/Zn_4Sb_3$, а також оптимізація таких структур для досягнення максимальної ефективності модулів.

Проектування секційних термоелектричних модулів та модулів з ФГМ

Розрахунок і проектування модулів здійснювалось з використанням методів теорії оптимального керування [11] та експериментально виміряних концентраційно-температурних залежностей параметрів α , σ , κ зразків $PbTe$ n -типу провідності, легованих йодом [12] та європієм [13], а також зразків p -типу провідності – $Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$ [14] та $(Zn_{1-x}Cd_x)_4Sb_3$ [15]. Такі залежності для кращих зразків з різним ступенем легування, різним складом й відповідно різною концентрацією носіїв струму наведено на рис. 1, 2.

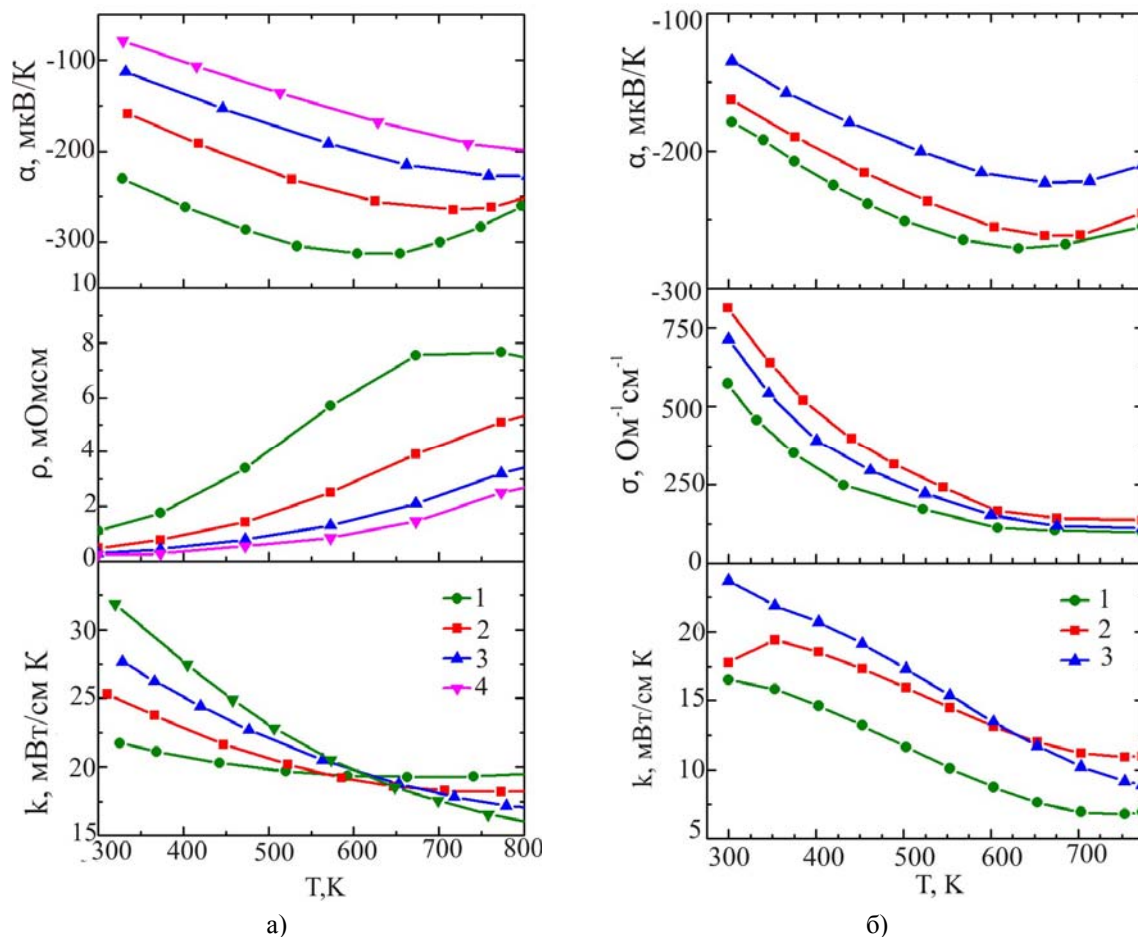


Рис. 1. Температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів n -типу провідності на основі $PbTe$:

- а) $PbTe+x$ мол.% PbI_2 ($1-x = 0.01$; $2-x = 0.03$; $3-x = 0.055$; $4-x = 0.1$) [12];
 б) $PbTe+x$ % Eu ($1-x = 1$; $2-x = 2$; $3-x = 3$) [13].

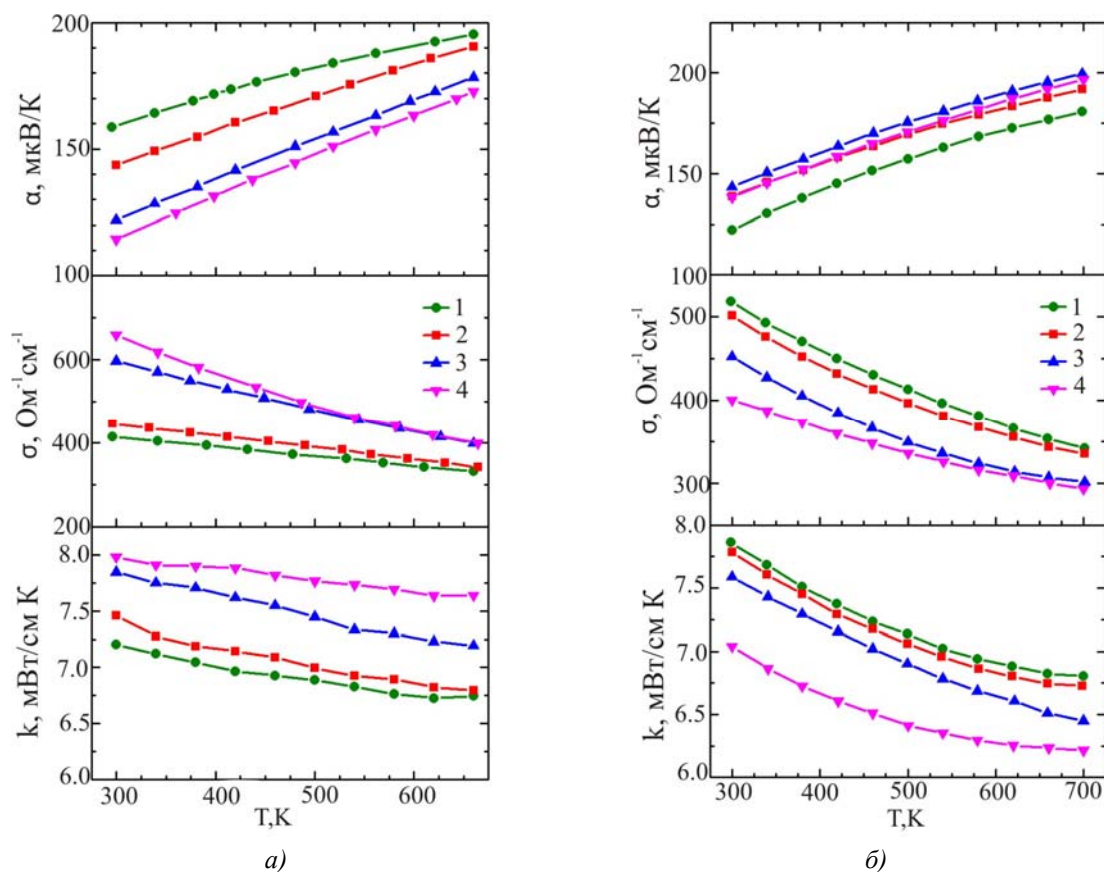


Рис. 2. Температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів p-типу провідності на основі ZnSb:
а) $Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$ ($1 - x = -0.05$; $2 - x = 0$; $3 - x = 0.05$; $4 - x = 0.1$) [14];
б) $(Zn_{1-x}Cd_x)_4Sb_3$ ($1 - x = 0$; $2 - x = 0.005$; $3 - x = 0.01$; $4 - x = 0.015$) [15].

Показані на рис. 1, 2 температурні залежності апроксимувалися двовимірними поліномами у вигляді $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(x_0^{n,p}, T)$, $\sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(x_0^{n,p}, T)$, $\kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(x_0^{n,p}, T)$. Коефіцієнти поліномів вводилися в комп'ютерну програму як вхідні дані для проектування термоелектричних модулів. Позначення віток модулів з таких матеріалів показано в таблиці 2.

Таблиця 2

Позначення віток генераторних модулів з термоелектричних матеріалів на основі PbTe/Zn₄Sb₃

Позначення	Вітка n-типу	Позначення	Вітка p-типу
S1	$PbTe <x \text{ мол. \% } PbI_2 >$ ($x = 0.01 - 0.1$) [12]	S2	$Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$ ($x = -0.05 - 0.1$) [14]
S3	$PbTe <x \% Eu >$ ($x = 1 - 3$) [13]	S4	$(Zn_{1-x}Cd_x)_4Sb_3$ ($x = 0 - 0.015$) [15]

Розраховані в режимі максимального ККД оптимальні енергетичні характеристики (струм I , напруга U , потужність P , ККД η) одно- та двосекційних модулів, а також модулів з ФГМ, що містять 32 термоелементи (висота віток 5.6 мм, площа поперечного перерізу віток $4 \times 4 \text{ мм}^2$) наведено в таблиці 3. Величини контактних опорів у розрахунках приймалися рівними $5 \cdot 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Оптимізація проводилась шляхом визначення таких концентрацій домішок у матеріалах кожної секції, за яких ККД термоелемента досягає найбільшого значення, з урахуванням при цьому оптимальних густин струму в його вітках та висоти секцій.

Таблиця 3

Характеристики генераторних модулів з матеріалів на основі PbTe/Zn₄Sb₃
для робочого діапазону температур 323 – 773 К

Позначення модулів		Оптимальні параметри матеріалів віток (секцій)	$l_{\text{віток}} (l_{\text{сек}})$, мм	P , Вт	I , А	U , В	η , %	
Односекційний (S1-S2)	Вітка n -типу	$x = 0.02$	5.6	11	3.35	3.28	7.6	
	Вітка p -типу	$x = 0.062$	5.6					
Двосекційний (S1-S2)	Вітка n -типу	холодна	$x = 0.01$	25.8	7.62	3.39	14.65	
		гаряча	$x = 0.064$					2.4
	Вітка p -типу	холодна	$x = -0.048$					2.4
		гаряча	$x = 0.09$					3.2
Модуль з ФГМ (S1-S2)	Вітка n -типу	рис. 3 а	5.6	23.5	7.34	3.2	15.52	
	Вітка p -типу		5.6					
Односекційний (S1-S4)	Вітка n -типу	$x = 0.019$	5.6	10.59	3.125	3.39	7.47	
	Вітка p -типу	$x = 0.004$	5.6					
Двосекційний (S1-S4)	Вітка n -типу	холодна	$x = 0.01$	19.26	5.47	3.52	12.25	
		гаряча	$x = 0.059$					2.3
	Вітка p -типу	холодна	$x = 0.0045$					2.3
		гаряча	$x = 0.0075$					3.3
Модуль з ФГМ (S1-S4)	Вітка n -типу	рис. 3 б	5.6	18.5	5.6	3.31	14.04	
	Вітка p -типу		5.6					
Односекційний (S3-S2)	Вітка n -типу	$x = 1.65$	5.6	5.43	1.64	3.32	6.2	
	Вітка p -типу	$x = -0.048$	5.6					
Двосекційний (S3-S2)	Вітка n -типу	холодна	$x = 1.1$	17.04	5.49	3.1	14.5	
		гаряча	$x = 2.8$					3.3
	Вітка p -типу	холодна	$x = -0.03$					3.3
		гаряча	$x = 0.03$					2.3
Модуль з ФГМ (S3-S2)	Вітка n -типу	рис. 3 в	5.6	19	6.13	3.1	15.49	
	Вітка p -типу		5.6					
Односекційний (S3-S4)	Вітка n -типу	$x = 1.73$	5.6	5.47	1.72	3.18	6.01	
	Вітка p -типу	$x = 0.0063$	5.6					
Двосекційний (S3-S4)	Вітка n -типу	холодна	$x = 1.2$	14.3	4.5	3.17	12.67	
		гаряча	$x = 2.43$					3.6
	Вітка p -типу	холодна	$x = 0.006$					3.6
		гаряча	$x = 0.0129$					2
Модуль з ФГМ (S3-S4)	Вітка n -типу	рис. 3 г	5.6	15	4.84	3.1	13.88	
	Вітка p -типу		5.6					

Аналіз отриманих даних показує, що односекційні модулі $S1-S2$ та $S1-S4$ мають співмірні ефективності ($\eta \approx 7.5 - 7.6\%$), однак з переходом до двох секцій ефективність $S1-S2$ становить $\eta = 14.65\%$ в той час, як ефективність модуля $S1-S4$ суттєво нижча $\eta = 12.25\%$. Аналогічні результати отримано для модулів $S3-S2$ та $S3-S4$. При використанні за n -вітку $PbTe$ легованого Європієм (S3) ефективність односекційних модулів знижується ($\eta \approx 6\%$), а двосекційних – залишається практично на тому ж рівні, що й при виборі за n -вітку телуриду свинцю легованого йодом (S1).

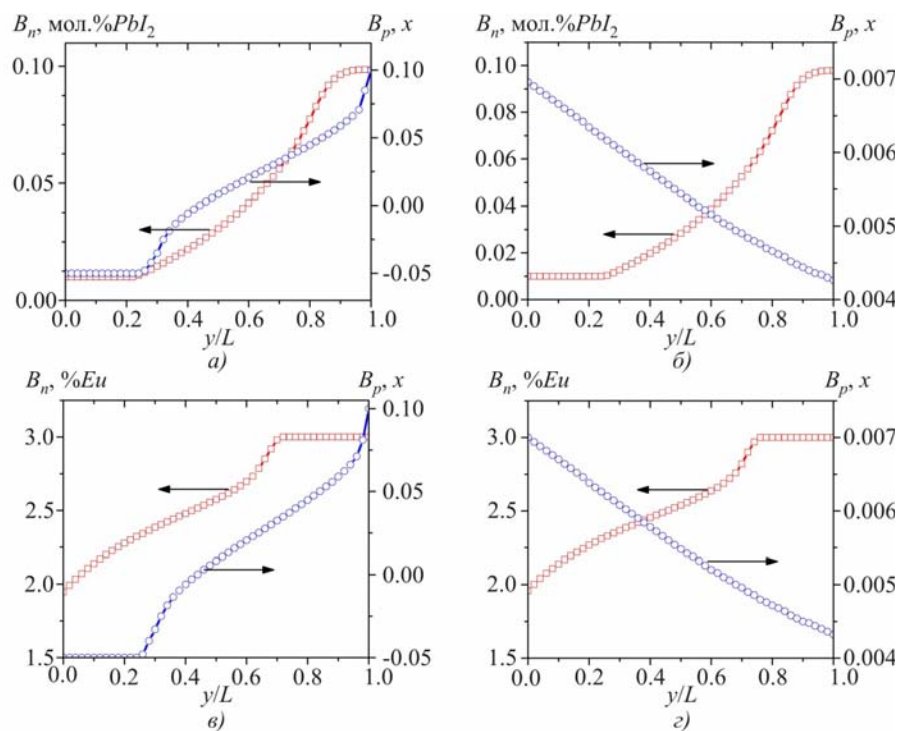


Рис. 3. Розподіл вмісту домішок (складу) у вітках з ФГМ для генераторних модулів:
 а) $S1-S2$; б) $S1-S4$; в) $S3-S2$; з) $S3-S4$.

Отже, при виборі матеріалу для n -вітки перевагу слід віддати $PbTe$ легваному йодом (S1), а для p -вітки провідності – $Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$ (S2). Використовуючи матеріали з певним розподілом концентрації домішок вздовж висоти віток (рис. 3), можна отримати модулі, які характеризуються вищими значеннями ефективності, ніж їх двосекційні аналоги (табл. 3).

Порівняння досліджених секційних структур на основі $PbTe/Zn_4Sb_3$ з модулями на основі n - і p - $PbTe$ [16] показує, що їхні ефективності співмірні, а головною перевагою β - Zn_4Sb_3 є суттєво нижча вартість і кращі механічні властивості.

Каскадні генераторні модулі з матеріалів на основі $PbTe/Zn_4Sb_3$

Вибір матеріалів віток для кожного каскаду модулів проводився за допомогою методів теорії оптимального керування [11] таким чином, що холодний і гарячий каскади характеризувалися максимальними ККД в температурному інтервалі 323 – 523 К і 523 – 773 К відповідно. Вхідними даними для оптимізації були експериментально виміряні температурні залежності термоелектричних параметрів (α , σ і κ) матеріалів n - $PbTe$, легованих йодом [12] і p - $Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$ [14] з різним ступенем легування (рис. 1 а, 2 а), які для секційних модулів показали найкращі результати. Оптимальні матеріали віток двокаскадного модуля наведено в таблиці 4.

Таблиця 4

Оптимальні матеріали двокаскадного модуля

Позначення каскадів і віток		Матеріал вітки	Оптимальна концентрація
холодний	<i>n</i> -тип	$PbTe+x$ мол.% PbI_2	$x = 0.01$
	<i>p</i> -тип	$Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$	$x = -0.048$
гарячий	<i>n</i> -тип	$PbTe+x$ мол.% PbI_2	$x = 0.059$
	<i>p</i> -тип	$Zn_{3.96+x}Cd_{0.04}Sb_3$	$x = 0.09$

З використанням оптимальних матеріалів у вітках *n*- і *p*-типів проведені розрахунки конструкцій двокаскадних модулів (табл. 5) за умови послідовного з'єднання холодного і гарячого каскадів, а також теплового та електричного узгодження каскадів. Теплоприймальна та тепловіддаюча поверхні модулів однакові і становлять 40×40 мм².

Таблиця 5

Розраховані параметри 2-каскадних генераторних модулів з матеріалів на основі $PbTe/Zn_4Sb_3$ при $T_h = 773$ К, $T_c = 323$ К

№ п/п	Параметр	Значення параметра		
		Модуль №1	Модуль №2	Модуль №3
1.	Площа перерізу віток холодного і гарячого каскадів, мм ²	4×4	1.8×4.3	1.5×1.5
2.	Висота вітки холодного каскаду, мм	5.1	2.9	1.8
3.	Висота вітки гарячого каскаду, мм	5.8	3.2	2
4.	Кількість пар віток холодного і гарячого каскадів	32	48	160
5.	Електрична потужність P , Вт	7.62	9.78	14.79
6.	Напруга U , В	2.75	4.1	6.7
7.	Струм I , А	2.77	2.38	2.2
8.	ККД η , %	13.18	13.07	12.91
9.	Кількість термоелектричного матеріалу, см ³	5.58	2.27	1.52

З наведених у таблиці 5 даних видно, що зі збільшенням розмірів термоелементів двокаскадного модуля досягається краща ефективність за суттєво меншої електричної потужності (модуль № 1). Для створення двокаскадного модуля з максимальною потужністю на даний рівень робочих температур перевагу слід віддати конструкції модуля № 3. При цьому кількість термоелектричного матеріалу, яка необхідна для створення модуля, в 1.5 раза менша порівняно з модулем № 2 і в 3.6 раза менша порівняно з модулем № 1.

Залежності ефективності та електричної потужності двокаскадних модулів від температури гарячої сторони наведено на рис. 4.

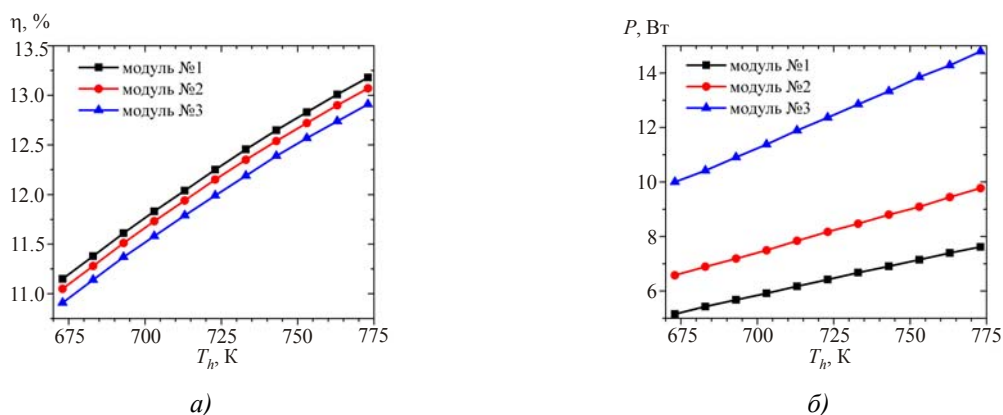


Рис. 4. Залежності ефективності (а) та електричної потужності (б) двокаскадних модулів на основі $PbTe/Zn_4Sb_3$ від температури гарячої сторони за $T_c=323$ К.

Як видно з рис. 4, в діапазоні температур гарячої сторони 673 – 773 К залежності ефективностей від температури гарячої сторони для модулів №1 – 3 аналогічні, ККД збільшується від ~ 11 до ~ 13 %, електрична потужність модуля №3 значно вища порівняно з двома іншими конструкціями (~ в 2 рази).

Висновки

З використанням методів теорії оптимального керування здійснено проектування секційних та каскадних модулів з матеріалів на основі $PbTe/Zn_4Sb_3$. Визначено оптимальні концентрації легуючих домішок для матеріалів віток, оптимальні геометричні параметри віток, використанням яких забезпечується досягнення максимальної ефективності термоелектричних генераторних модулів у діапазоні температур 323 – 773 К.

Показано, що ефективність односекційних модулів з матеріалів $PbTe/Zn_4Sb_3$ становить $\eta \approx 6 - 7.5$ %, двосекційних – $\eta \approx 12.5 - 14.5$ %, модулів з ФГМ – $\eta \approx 14 - 15.5$ %, а каскадних структур – $\eta \approx 13$ %. За визначених геометричних параметрів каскадних модулів оптимальна міжкаскадна температура знаходиться в межах 495-525 К.

Термоелектричні структури на основі $n-PbTe/p-Zn_4Sb_3$ і $n-PbTe/p-PbTe$ характеризуються однаковою ефективністю. Однак порівняно з $p-PbTe/p-Zn_4Sb_3$ має суттєво нижчу собівартість і кращі механічні властивості, що в цілому надає йому перевагу у виборі для генераторних модулів термоелектричного матеріалу середньотемпературного діапазону.

Література

1. Dughaish Z.H. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation / Z.H. Dughaish // Physica B. Vol. 322. 2002. P.205-223.
2. Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. Гл. 1. Структура и свойства материалов / Е.П. Сабо // Термоэлектричество. №3. 2000. С.30-46.
3. Natural Microstructure and Thermoelectric Performance of $(GeTe)_{80}(Ag_ySb_{2-y}Te_{3-y})_{20}$ /S.H. Yang, T.J. Zhu, J.J. Shen, [etc] // Journal of Electronic Materials. 39(9). 2010. P.2127-2131.
4. Electron Transport Properties of Rapidly Solidified $(GeTe)_x(AgSbTe_2)_{1-x}$ Pseudobinary Thermoelectric Compounds / B.S. Kim, I.H. Kim, J.K. Lee, [etc] // Electronic Materials Letters. Vol.6, No 4. 2010. P.181-185.
5. Skrabek E.A., Trimmer D.S. Properties of the General TAGS System. CRC Handbook of Thermoelectrics // E.A. Skrabek // edited by D.M. Rowe. 1995. P.267-275.

6. Mineral commodity summaries 2012 / U.S. Geological Survey. Reston: Virginia, 2012. 198 p.
7. Singh D.J. Electronic Transport in Old and New Thermoelectric Materials / D.J. Singh // Science of Advanced Materials. Vol.3. 2011. P.561-570.
8. High-performance nanostructured thermoelectric materials / J.-F. Li, W.-Sh. Liu [etc] // NPG Asia Mater. Vol.2, No.4. 2010. P.152-158.
9. Tritt T.M. Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications / T.M. Tritt // Annual Review of Materials Research. Vol.41. 2011. P.433-448.
10. Snyder G.J. Complex thermoelectric materials / G.J. Snyder, E.s. Toberer // Nature Materials. Vol.7. 2008. P.105-114.
11. Анатичук Л.И. Термоелектричність. Функціонально-градієнтні термоелектричні матеріали. // Л.И. Анатичук, Л.Н. Вихор // Том IV. – Черновці: Букрек, 2012. – 180 с.
12. Шперун В.М. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запухляк // – Івано-Франківськ: Плай, 2000. – 250 с.
13. Kong H. Thermoelectric Property Studies on Lead Chalcogenides, Double-filled Cobalt Tri-Antimonide and Rare Earth-Ruthenium-Germanium. // A dissertation of Doctor of Philosophy (Physics). The University of Michigan. 2008. 116 p.
14. Wang Sh., Fu F., She X., Zheng G., Li H., Tang X. Optimizing thermoelectric performance of Cd-doped β -Zn₄Sb₃ through self-adjusting carrier concentration // Intermetallics. Vol.19, №12. 2011. P.1823-1830.
15. Wang Sh. Enhancement of the thermoelectric performance of β -Zn₄Sb₃ by in situ nanostructures and minute Cd-doping / Sh Wang, Y. Li, W. Xie, X. Tang // Acta Materialia. Vol.59. 2011. P.4805-4817.
16. Струтинська Л.Т. Комп'ютерне проектування секційних термоелектричних модулів на основі PbTe / Л.Т. Струтинська, В.Р. Білинський – Слотило, В.Я. Михайловський // Термоелектрика. №3. 2012.

Надійшла до редакції 20.12.2012.

Анатичук Л.І.^{1,2}, Гіба Р.Г.¹, Кобилянський Р.Р.^{1,2}

¹Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна;

²Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича, вул. Коцюбинського, 2,
Чернівці, 58000, Україна

ПРО ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ МЕДИЧНИХ ТЕПЛОМІРІВ ПРИ ДОСЛІДЖЕННІ ЛОКАЛЬНИХ ТЕПЛОВИДІЛЕНЬ ЛЮДИНИ

У роботі наведено результати комп'ютерного моделювання та експериментальних досліджень впливу теплової ізоляції і просторової орієнтації термоелектричного тепломіра на його покази при дослідженні локальних тепловиділень людини. Експериментально підтверджено, що наявність медичної теплової ізоляції на термоелектричному тепломірі не завжди спричиняє до зменшення його показів, а в деяких випадках призводить їх збільшення, оскільки тепла ізоляція відіграє роль своєрідного теплообмінника.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, термоелектричний тепломір, медична тепла ізоляція, локальне тепловиділення людини.

This paper presents the results of computer simulation and experimental research on the effect of thermal insulation and spatial orientation of thermoelectric heat meter on its readings in the investigation of local human heat release. It has been proved experimentally that the presence of thermal insulation on thermoelectric heat meter does not always cause a decrease in its readings. In some cases it leads to their increase, since thermal insulation serves as a peculiar heat exchanger.

Key words: computer simulation, thermoelectric heat meter, medical thermal insulation, local human heat release.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Відомо, що перспективними для дослідження локальних тепловиділень людини є напівпровідникові термоелектричні тепломіри [1 – 13], які поєднують у собі мініатюрність, високу чутливість, стабільність параметрів у широкому інтервалі робочих температур і узгоджуються із сучасною реєструючою апаратурою [14, 15]. Використання таких тепломірів дає можливість досягати високої локальності та точності теплометричних вимірювань. Це в свою чергу робить можливим отримувати інформацію про характеристики досліджуваних об'єктів і детально їх аналізувати з метою виявлення на ранніх стадіях запальних процесів організму людини. Однак важливим при цьому залишається питання впливу різних факторів на покази термоелектричних тепломірів.

Вплив таких тепломірів на об'єкт дослідження вивчався аналітично в роботі [2] та для випадку живих об'єктів за допомогою комп'ютерного моделювання в роботах [16, 17]. Було встановлено, що мінімізувати вплив термоелектричного тепломіра на визначення тепловиділення людини можна за умови

рівності коефіцієнтів теплообміну α_1 , α_2 та коефіцієнтів випромінювання ε_1 , ε_2 відповідно до тепломіра та поверхні шкіри людини. Також за допомогою комп'ютерного моделювання в роботі [18] було досліджено вплив теплової ізоляції на покази термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації. Однак важливу роль при дослідженні тепловиділення людини також відіграє просторова орієнтація тепломіра, спосіб його кріплення до поверхні досліджуваної ділянки та збільшення товщини теплової ізоляції на тепломірі, що може істотно впливати на покази термоелектричного тепломіра.

Мета пропонованої роботи – створення вдосконаленої комп'ютерної моделі для визначення впливу теплової ізоляції та просторової орієнтації термоелектричного тепломіра на його покази, а також експериментальне підтвердження отриманих результатів при дослідженні локальних тепловиділень людини.

Результати комп'ютерного моделювання

З метою визначення впливу теплової ізоляції на покази термоелектричного тепломіра було вдосконалено розроблену в роботі [18] модель біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір з медичною тепловою ізоляцією. Вдосконалення фізичної моделі полягає в тому, що форму та розташування медичної теплової ізоляції більш наближено до реальної ситуації (рис. 1). Для побудови вдосконаленої тривимірної комп'ютерної моделі використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [19], що дає можливість проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині тіла людини з урахуванням кровообігу та метаболізму. Розрахунок розподілів температур і густини теплових потоків у біологічній тканині, термоелектричному тепломірі та теплової ізоляції здійснювався методом скінченних елементів (рис. 2).

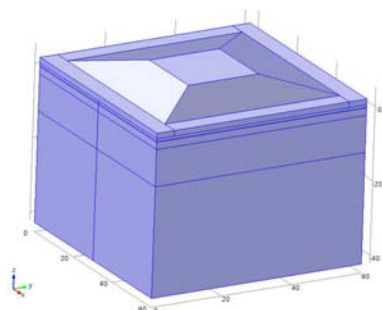


Рис. 1. Вдосконала модель біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір з медичною тепловою ізоляцією.

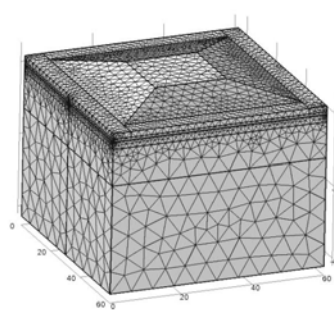


Рис. 2. Сітка методу скінченних елементів.

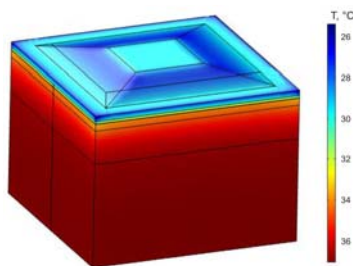


Рис. 3. Розподіл температури в біологічній тканині, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір з медичною тепловою ізоляцією.

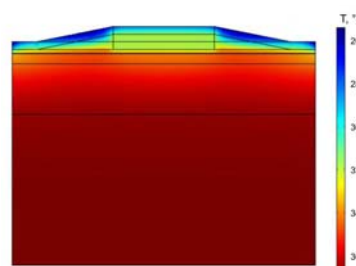


Рис. 4. Розподіл температури в розрізі біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір з медичною тепловою ізоляцією.

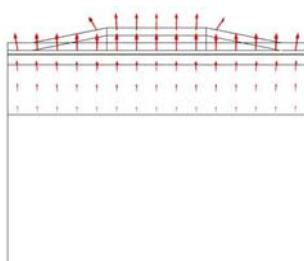


Рис. 5. Розподіл ліній густини теплового потоку в біологічній тканині, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір з тепловою ізоляцією.

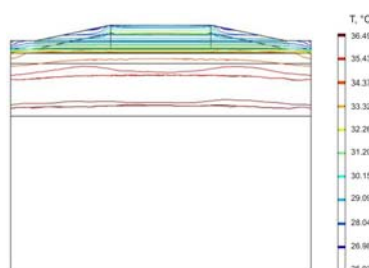


Рис. 6. Ізотермічні поверхні в біологічній тканині, на поверхні якої знаходиться термоелектричний тепломір з медичною тепловою ізоляцією.

За допомогою комп'ютерного моделювання було отримано розподіли температури та ліній густини теплового потоку в біологічній тканині тіла людини і термоелектричному тепломірі (рис. 3 – 5), а також побудовано ізотермічні поверхні в біологічній тканині (рис. 6) з урахуванням крайових ефектів у тривимірній комп'ютерній моделі.

Для визначення перепаду температур між гранями термоелектричного тепломіра було виконано усереднення отриманих розподілів температури на верхній та нижній поверхнях тепломіра, оскільки такі розподіли нерівномірні.

Комп'ютерним моделюванням було визначено вплив теплової ізоляції на покази термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації. Встановлено залежність перепаду температур на термоелектричному тепломірі від товщини теплової ізоляції на тепломірі (кількості зовнішніх шарів бинта $N_{зовн}$) за різної товщини теплової ізоляції між біологічною тканиною і тепломіром (кількості внутрішніх шарів бинта $N_{вн}$) (рис. 7).

З рис. 7 видно, що збільшення товщини теплової ізоляції між біологічною тканиною і термоелектричним тепломіром однозначно призводить до зменшення перепаду температур між гранями тепломіра. Однак збільшення при цьому товщини зовнішньої ізоляції на тепломірі не завжди призводить до зменшення його показів, а в деяких випадках призводить до їх збільшення, оскільки тепла ізоляція відіграє роль своєрідного теплообмінника. Це у свою чергу необхідно враховувати при вимірюванні локальних тепловиділень людини шляхом створення тотожних умов при повторних вимірюваннях.

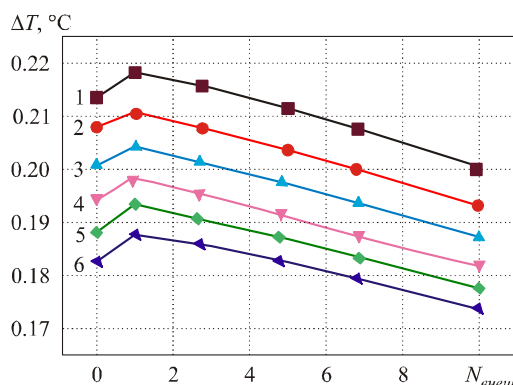


Рис. 7. Залежність перепаду температур на термоелектричному тепломірі від товщини теплової ізоляції на тепломірі (кількості зовнішніх шарів бинта $N_{зовн}$) за різної товщини теплової ізоляції між біологічною тканиною та тепломіром (кількості внутрішніх шарів бинта $N_{вн}$)

Експериментальні дослідження впливу теплової ізоляції на покази термоелектричного тепломіра

Для визначення впливу теплової ізоляції на покази термоелектричного тепломіра було здійснено серію експериментальних вимірювань локальних теплових потоків тіла людини при різній кількості зовнішніх $N_{зовн}$ та внутрішніх $N_{вн}$ шарів бинта. Вимірювання здійснювалися на ділянці лівої руки людини за температури тіла $T_{тіла} = 36.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ та температури навколишнього середовища $T_{кім} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ з горизонтальним розміщенням тепломіра на поверхні досліджуваної ділянки (рис. 8).

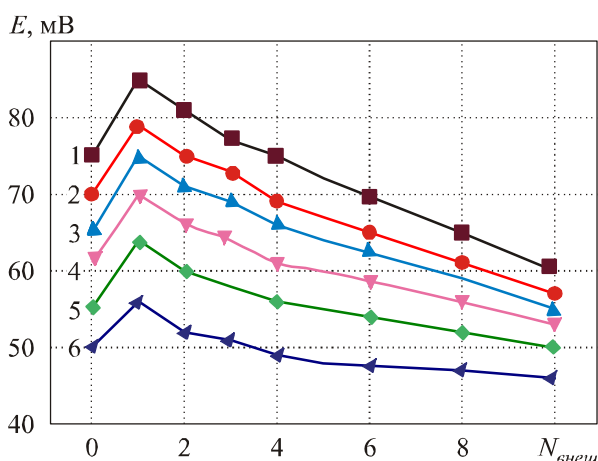


Рис.8. Залежність показів термоелектричного тепломіра від товщини теплової ізоляції (кількості зовнішніх $N_{зовн}$ та внутрішніх $N_{вн}$ шарів бинта) з горизонтальним розміщенням тепломіра ($\varphi = 0^{\circ}$) на поверхні досліджуваної ділянки тіла людини:

$N_{зовн}$ – кількість шарів бинту на термоелектричному тепломірі,

$N_{вн}$ – кількість шарів бинта між поверхнею шкіри та поверхнею тепломіра.

Таким чином, встановлено, що наявність теплової ізоляції на біологічній тканині та термоелектричному тепломірі справді впливає на покази тепломіра. Із рис.8 видно, що невелика кількість зовнішніх шарів медичної теплової ізоляції ($N_{зовн} = 1 \div 4$) призводить до збільшення показів термоелектричного тепломіра на 15 %, а подальше збільшення теплової ізоляції (кількості зовнішніх та внутрішніх шарів бинта) зменшує його покази на 40 % порівнянно з випадком, коли тепла ізоляція відсутня. Таким чином, отримані результати експериментальних досліджень підтверджують припущення, що тепла медична ізоляція служить своєрідним теплообмінником і в деяких випадках призводить до збільшення показів тепломіра.

Також було досліджено вплив на покази термоелектричного тепломіра характеру теплової ізоляції, тобто випадки, коли на поверхні тепломіра відсутня тепла ізоляція, розміщений одяг або пухова ковдра (табл. 1). Результати вимірювань представлено на рис. 9.

Таблиця 1

Залежність показів термоелектричного тепломіра від характеру теплової ізоляції

№	Умови вимірювань	E , мВ
1.	$N_{вн} = 0, N_{зовн} = 0$	75
2.	Звичайна кофта	65
3.	В'язана кофта	39
4.	Пухова ковдра	25

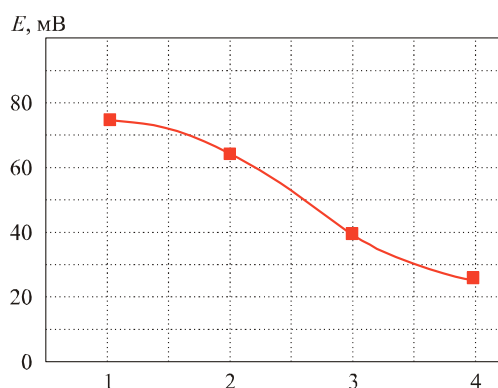


Рис. 9. Залежність показів термоелектричного тепломіра від характеру теплової ізоляції при дослідженні локальних тепловиділень людини: 1 – відсутня теплова ізоляція на поверхні тепломіра, 2 – звичайна кофта, 3 – в'язана кофта, 4 – пухова ковдра

Із рис. 9 видно, що наявність теплової ізоляції на поверхні термоелектричного тепломіра має істотний вплив на його покази, які можуть зменшуватися у кілька разів порівняно з випадком, коли теплова ізоляція відсутня. Цю обставину обов'язково необхідно враховувати шляхом створення тотожних умов при вимірюванні локальних теплових потоків тіла людини.

Залежність показів термоелектричного тепломіра від його просторової орієнтації

З метою визначення впливу просторової орієнтації термоелектричного тепломіра на його покази було проведено серію експериментальних вимірювань теплових потоків з відповідної ділянки лівої руки тіла людини ($T_{тіла} = 36.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кім} = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$). Результати вимірювань показано в табл. 2 та на рис. 10 відповідно, де φ – кут нахилу руки з термоелектричним тепломіром.

Таблиця 2

Залежність показів термоелектричного тепломіра від його просторової орієнтації

$\varphi, ^{\circ}$	$N_{вн} = 1$ $N_{зовн} = 1$	$N_{вн} = 2$ $N_{зовн} = 2$	$N_{вн} = 3$ $N_{зовн} = 3$	$N_{вн} = 4$ $N_{зовн} = 4$	$N_{вн} = 5$ $N_{зовн} = 5$
0	79	71	64	57	48
45	74	66	58	52	46
90	70	61	49	49	45

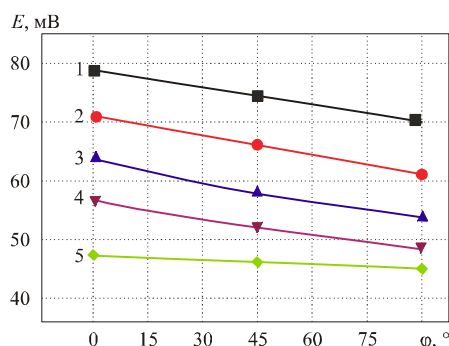


Рис. 10. Залежність показів термоелектричного тепломіра від його просторової орієнтації на поверхні досліджуваної ділянки тіла людини: $N_{зовн}$ – кількість шарів бинта на термоелектричному тепломірі, $N_{вн}$ – кількість шарів бинта між поверхнею шкіри та поверхнею тепломіра.

З рис. 10 видно, що зі збільшенням кута нахилу лівої руки з термоелектричним тепломіром покази

тепломіра зменшуються на 12 % за кількості шарів бинта $N_{зовн} = N_{вн} = 1$ та відповідно на 46 % з подальшим збільшенням кількості шарів бинта $N_{зовн} = N_{вн} = 5$.

Таким чином, виявлено особливості використання медичних тепломірів при дослідженні локальних тепловиділень людини. Встановлено, що просторова орієнтація термоелектричного тепломіра істотно впливає на його покази, які можуть змінюватися до 15 % залежно від товщини медичної теплової ізоляції на поверхні тепломіра.

Висновки

1. Експериментально підтверджено результати комп'ютерного моделювання. Встановлено, що наявність медичної теплової ізоляції на термоелектричному тепломірі не завжди призводить до зменшення його показів, а в деяких випадках призводить до їх збільшення, оскільки теплова ізоляція відіграє роль своєрідного теплообмінника. Однак подальше збільшення товщини медичної теплової ізоляції однозначно призводить до зменшення показів тепломіра приблизно до 40 % порівняно з випадком, коли теплова ізоляція відсутня.
2. Встановлено, що залежно від просторової орієнтації термоелектричного тепломіра на досліджуваній ділянці тіла людини покази тепломіра можуть змінюватися до 15 %. Цю обставину необхідно враховувати шляхом створення тотожних умов при вимірюванні локальних тепловиділень тіла людини.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. / Л.И. Анатичук – К.: Наукова думка, 1979. – 766 С.
2. Геращенко О.А. Основы теплотрии. / О.А. Геращенко – К.: Наукова думка, 1971. – 192 С.
3. Анатичук Л.И. Термоэлектрический полупроводниковый тепломер / Л.И. Анатичук, Н.Г. Лозинський, П.Д. Микитюк, Ю.Ю. // Приборы и техника эксперимента. – 1983. – №5. – С. 236.
4. Термоэлектрический тепломер / Л.И. Анатичук, Л.П. Булат, Д.Д. Гуцал, А.П. Мягкота // Приборы и техника эксперимента. – 1989. – №4. – С. 248.
5. Ладыка Р.Б. Полупроводниковые тепломеры в диагностике и лечении заболеваний суставов / Р.Б. Ладыка, Д.Н. Москаль, В.Д. Сидух // Медицинская техника. – 1992. – №6. – С. 34-35.
6. Применение полупроводниковых тепломеров в диагностике и лечении / Р.Б. Ладыка, О.Н. Дакалюк, Л.П. Булат, А.П. Мягкота // Медицинская техника. – 1996. – №6. – С. 36-37.
7. Демчик Б.М. Термоэлектричні датчики для ортопедії / Б.М. Демчик, Л.Я. Кушнерик, І.М. Рубленик // Термоелектрика. – 2002. – №4. – С. 80-85.
8. Ащеулов А.А., Термоэлектрический прибор для медико-биологической экспресс-диагностики / А.А. Ащеулов, Л.Я. Кушнерик // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – №4. – 2004. – С. 38-39.
9. Demchuk В.М. Primary thermoelectric converters based on semiconductor materials for gradient heat meters / В.М. Demchuk, R.R. Kobylyansky, A.V. Prybyla // The 31-st International and 10-th European Conference on Thermoelectrics. – 2012. – Aalborg, Denmark. – P. 277.
10. Анатичук Л.И. Термоэлектрические преобразователи для градиентных тепломеров / Л.И. Анатичук, Р.Р. Кобилянський // Матеріали XIII Межгосударственного семинара “Термоэлектрики и их применения” 13-14 ноября 2012 г. – Санкт-Петербург, Россия. – 2012. – С. 1-5.

11. Патент України № 71619. Термоелектричний медичний тепломір // Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. – 2012.
12. Патент України № 72032. Термоелектричний сенсор для вимірювання температури і теплового потоку // Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. – 2012.
13. Патент України № 73037. Термоелектричний медичний пристрій // Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. – 2012.
14. Гищук В.С. Електронний реєстратор сигналів сенсорів теплового потоку людини / В.С. Гищук // Термоелектрика. – № 4. – 2012. – С. 105-108.
15. Гищук В.С. Електронний реєстратор з обробкою сигналів термоелектричного сенсора теплового потоку / В.С. Гищук // Термоелектрика. – № 1. – 2013. – С. 82-84.
16. Анатичук Л.І. Дослідження впливу термоелектричного тепломіра на точність визначення тепловиділення людини / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобилянський // Термоелектрика. – 2012. – № 4. – С. 60-66.
17. Анатичук Л.І. 3D-модель для визначення впливу термоелектричного тепломіра на точність вимірювання тепловиділення людини / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобилянський // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 2, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2012. – С. 15-20.
18. Анатичук Л.І. Комп'ютерне моделювання показів термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобилянський // Термоелектрика. – 2013. – № 1. – С. 53-61.
19. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.

Надійшла до редакції 20.02.2013

Лобунець Ю.М.



Лобунець Ю.М.

Інститут термоелектрики НАН
і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

СОНЯЧНИЙ СТАВОК З ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМ ПЕРЕТВОРЮВАЧЕМ ЕНЕРГІЇ

Зроблено аналіз характеристик схеми використання сонячної енергії на основі сонячного (соляного) ставка з термоелектричним перетворювачем. Показана можливість створення СТЕГ із прийнятними техніко-економічними характеристиками.

Ключові слова: сонячна енергія; сонячний ставок; термоелектричний генератор

Analysis has been performed of solar energy recovery scheme based on a solar (saline) pond with thermoelectric converter. The possibility of creating a thermoelectric generator (TEG) with a solar pond as the energy source (STEG) with acceptable technical and economic features has been demonstrated.

Key words: sun energy; sun pond; thermoelectric generator

Вступ

Сонячний ставок – це водойма глибиною 2 – 3 м, заповнена сольовим розчином. Завдяки тому, що розчинність солей у воді підвищується з підвищенням температури, можливі такі ситуації, коли відбувається стратифікація розчину – у придонному шарі концентрація (і густина) розчину підвищується, а в поверхневому шарі – знижується. При цьому у водоймі виникають три яскраво виражені зони – верхня конвективна зона товщиною 0,1...0,3 м, що складається із прісної води, градієнтний шар, у якому концентрація солі зростає зі збільшенням глибини, і придонна конвективна зона з максимальною концентрацією солей (рис. 1).

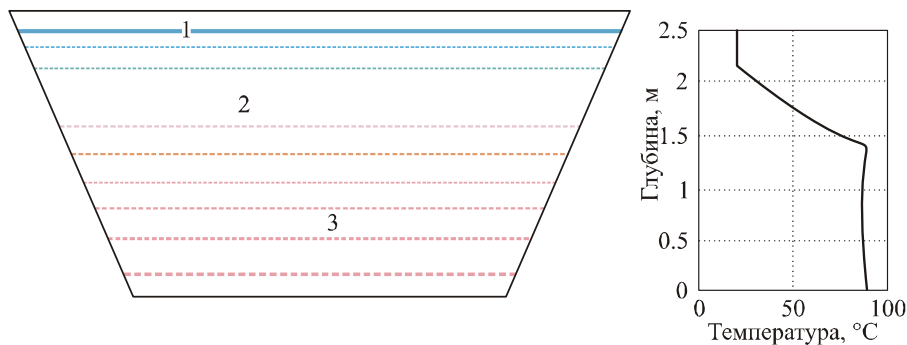


Рис. 1. Схема соляного ставка, [1].

1–прісна вода, 2–ізолюючий шар з збільшенням донизу
концентрацією розсолу, 3–шар горячого розсолу

Градiєнтний шар завдяки тамуванню природної конвекції має високий термічний опір (приблизно на три порядки вищий від термічного опору прісної води в природних умовах). У результаті цього придонний шар виявляється теплоізолюваним від поверхні й здатний акумулювати енергію сонячного випромінювання. Температура в придонному шарі може досягати понад 100 °С. Таким чином, соляний ставок є одночасно й концентратором, і акумулятором сонячної енергії. За оцінками [2], сонячний ставок підвищує густину ексергії сонячного випромінювання в сотні тисяч разів, що робить цю технологію перспективною для створення систем використання сонячної енергії.

У наш час реалізовано низку енергетичних проектів на базі сонячних ставків з паротурбінними генераторами енергії [3]. В [4, 5] проведено техніко-економічний аналіз таких установок, що підтвердив доцільність використання цих систем. Питома потужність таких установок становить близько 20 Вт/м² поверхні водойми, що в 5...7 раз вище, ніж в існуючих гідроелектростанціях. У свій час було проведено дослідження можливих масштабів використання солоної затоки Сиваш, за результатами якого енергетичний потенціал цієї затоки оцінений приблизно в 10 ГВт пікової електричної потужності. Розглянута схема також добре вписується в концепцію комплексного використання глибинної морської води [6] – наявність у схемі низькотемпературного стоку теплової енергії здатна суттєво підвищити ефективність системи перетворення сонячної енергії в цілому.

Поряд з відомими розв'язками використання в подібних системах термоелектричних генераторів може розширитися область застосування таких джерел енергії. У пропонованій роботі аналізуються техніко-економічні характеристики системи перетворення сонячної енергії типу «соляний ставок – термоелектричний генератор».

Схема термоелектричного генератора із сонячним ставком в якості джерела енергії

Розглянемо характеристики термоелектричного генератора, що використовує якості джерела теплової енергії сонячний ставок, якомті стоку – морську воду. Акумульована в придонному шарі ставка тепла енергія видаляється теплоносієм, що прокачується через колектор, прокладений на дні. Теплоносій циркулює через теплообмінник СТЕГ. Охолодження генератора здійснюється водою, що надходить у технологічну схему центру з використання глибинної морської води [6].

Для аналізу схеми використовуємо методику розрахунків ТЕГ, викладену в [7], і дані характеристик сонячних ставків [4, 5].

Вихідні дані для аналізу:

- корисна потужність СТЕГ $N_0=100$ кВт;
- температура теплої води $t_2 = 80$ °С;
- температура холодної води $t_{x0} = 8$ °С;
- ККД сонячного ставка $\eta = 30$ %;
- інтегральний потік сонячної радіації $E_0 = 2000$ кВтг/м² у рік;
- добротність термоелектричного модуля $Z = 0,003$;
- висота термоелементів $h = 0,5$ мм;
- розміри модуля 40×40 мм;
- вартість одного модуля – 3 \$;
- питома вартість теплообмінника – 250 \$/м²;
- питома вартість сонячного ставка – 30 \$/м², [5];
- ціна мережного інвертора – 150 \$/кВт;

Як було показано в [7] характеристики подібної системи для перетворювача теплової енергії океану (ОТЕГ) суттєво залежать від гідравлічного опору теплообмінників термоелектричного генератора. У розглянутому ж випадку, у зв'язку з більш високим коефіцієнтом корисної дії ТЕГ, ця залежність не є визначальною. Оцінку вартості ТЕГ для розглянутої схеми наведено на рис. 2, 3.

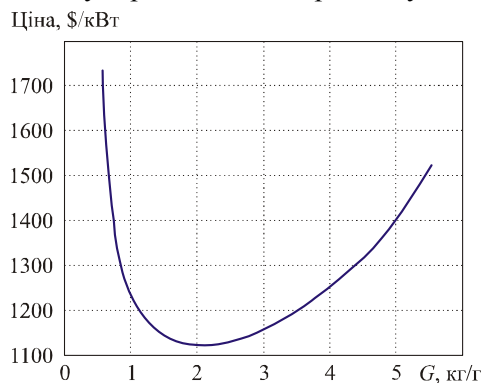


Рис. 2. Залежність питомої вартості ТЭГ від витрати теплоносія G.

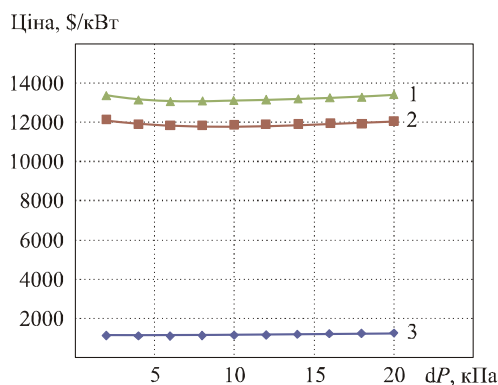


Рис.3. Залежність питомої вартості компонентів СТЕГ від гідравлічного опору теплообмінників

Найбільш капіталомісткою частиною СТЕГ є джерело тепла, що включає сонячний ставок і колектор. Для забезпечення цілодобової роботи СТЕГ ставок повинен мати необхідну теплоємність. За зазначених вище умов необхідна площа сонячного ставка дорівнює 300...350 м²/кВт. Питома вартість джерела теплоти відповідно становить 10...12 тис. \$/кВт, а питома вартість обладнання в цілому – майже 13 тис. \$/кВт (без обліку вартості ділянки землі, необхідної для створення ставка). Таким чином, для СТЕГ потужністю 100 кВт буде потрібен соляний ставок площею порядку 3.5 гектарів; вартість такого обладнання становить майже 1.3 млн. \$.

Наведені вище дані передбачають використання СТЕГ у базовому режимі, тобто за постійного цілодобового навантаження. З повним завантаженням СТЕГ вироблення електроенергії становитиме близько 900 тис. кВтг/рік, що для стандартних строків амортизації в 20 років дає собівартість електроенергії майже 0.07 \$/кВтг. З урахуванням експлуатаційних витрат, податкових відрахувань і прибутків експлуатуючої організації ця цифра може зрости максимум до 0.1 \$/кВтг. Досвід експлуатації подібних систем показує, що за експлуатації в піковому режимі потужність перетворювача може бути підвищена в 3...5 разів з незмінними розмірами сонячного ставка. Під час використання СТЕГ у піковому режимі з коефіцієнтом завантаження 50...70%, необхідна площа ставка (і капітальні витрати) знижуються в кілька разів, і відповідно вартість електроенергії може бути знижена до рівня 0.03...0.06 \$/кВтг. Для порівняння слід зазначити, що сучасний feed-in tariff

для систем фотоелектричного перетворення сонячної енергії в розглянутому діапазоні потужностей становить 0.3...0.6 \$/кВтг, [8]. Тобто, наявні тарифи в 5...10 разів перевищують отримані для СТЕГ значення, що підтверджує високу конкурентоспроможність проаналізованої схеми.

Висновки

Аналіз термоелектричної системи перетворення сонячної енергії показав принципову можливість створення СТЕГ у діапазоні потужностей 100 кВт із техніко-економічними характеристиками, прийнятними для широкого комерційного використання.

Література

1. Харченко Н.В. Индивидуальные солнечные установки / Н.В. Харченко// М.: Энергоатомиздат, 1991. -208 с.
2. Янговский Е.И. Потоки энергии и эксергии / Е.И. Янговский // М.: Наука, 1988. -144 с.
3. <http://soilwater.com.au/solarponds/history.HTM>
4. Kayali. R. Economic Analysis and Comparison of Two Solar Energy Systems with Domestic Water Heating Systems// J. of Physics, 22 (1998) .- pp. 489 -496.
5. <http://soilwater.com.au/solarponds/costs.htm>
6. Deep Seewater “Kumejima model”// <http://www.okinawab2b.jp/misc6.html>
7. Лобунец Ю.Н. Оценка характеристик ОТЭС с термоэлектрическим преобразователем энергии//Термоелектричество. - / Ю.Н. Лобунец 2013, №1.- с. 62 - 67
8. <http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/article/2012/06/japan-approves-feed-in-tariffs>

Надійшла до редакції 04.01.2013

УДК 62.31.01.

Гищук В.С



Гищук В.С.

Інститут термоелектрики НАН
і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна

МОДЕРНІЗОВАНИЙ ПРИЛАД ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ТЕПЛОВИХ ПОТОКІВ ЛЮДИНИ

У роботі наведено результати розробки модернізованого приладу, призначеного для одночасного вимірювання густини теплових потоків і температур поверхні тіла людини контактним способом. Розроблено спеціалізовану комп'ютерну програму "TermoMonitor" для обробки даних з електронного реєстратора, їх накопичення і відтворення у заданому вигляді на персональному комп'ютері, що дає можливість здійснювати моніторинг температурного і теплового стану людини у реальному часі. Показано особливості конструкції приладу, його технічні характеристики, структурну схему та функціональні можливості.

Ключові слова: потік, термоелектричний сенсор, електронний реєстратор.

This paper presents the results of development of a modernized device intended for simultaneous measurement of heat flux density and temperature of human body surface by contact method. A special computer program "TermoMonitor" is created for processing electronic recorder data, their storage and reproduction in a specified form on a personal computer which allows monitoring of temperature and thermal human state in real time. Device structural features, technical characteristics, flowchart and functional capabilities are shown.

Keywords: heat flux, thermoelectric sensor, electronic recorder.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Відомо, що дослідження тепловиділення тіла людини – надзвичайно важливе питання, оскільки ця інформація може свідчити як про протікання загострення хвороби, так і навпаки – про процеси реабілітації. Тому актуальною є розробка високочутливих термоелектричних сенсорів теплового потоку та електронних реєстраторів сигналів таких сенсорів.

Аналіз літератури. Важливим фактором при дослідженні теплових потоків тіла людини за допомогою таких сенсорів є точність та швидкодія реєстрації сигналів термоелектричних сенсорів. Попередні розробки реєстраторів сигналів [1-6] мають відносно високу похибку вимірювань, великі габаритні розміри, низьку швидкодію та не мають власних джерел живлення. Подальші розробки в цьому напрямку призвели до створення сучасних електронних реєстраторів з обробкою інформації термоелектричних сенсорів [7, 8], які мають внутрішню пам'ять для збереження результатів вимірювань та автономні джерела живлення. Однак недоліком таких приладів є неможливість підключення одразу кількох термоелектричних сенсорів та відсутність одночасної візуалізації результатів вимірювань на персональному комп'ютері в реальному часі.

Тому *мета пропонованої роботи* – розробка модернізованого медичного приладу, що дає можливість здійснювати моніторинг температурного і теплового стану людини у реальному часі.

Така інформація є важливою для діагностики стану людини.

Конструкція і технічні характеристики приладу

В Інституті термоелектрики НАН і МОН України було розроблено модернізований прилад для вимірювання теплових потоків людини (рис. 1).

Прилад складається з електронного реєстратора (рис. 1) і термоелектричних сенсорів (рис. 2). До складу приладу входять спеціальні термоелектричні сенсори [9, 10], які можуть фіксувати тепловиділення, викликані випаровуванням з поверхні шкіри людини. Для цього сенсори виконані з повітряними проміжками між рядами термоелементів, щоб випаровування відбувалося з поверхні сенсора і таким чином реєструвалися реальні величини теплових потоків.



Рис. 1. Модернізований прилад для вимірювання теплових потоків людини:
1 – електронний реєстратор,
2 – термоелектричний сенсор теплового потоку і температури.

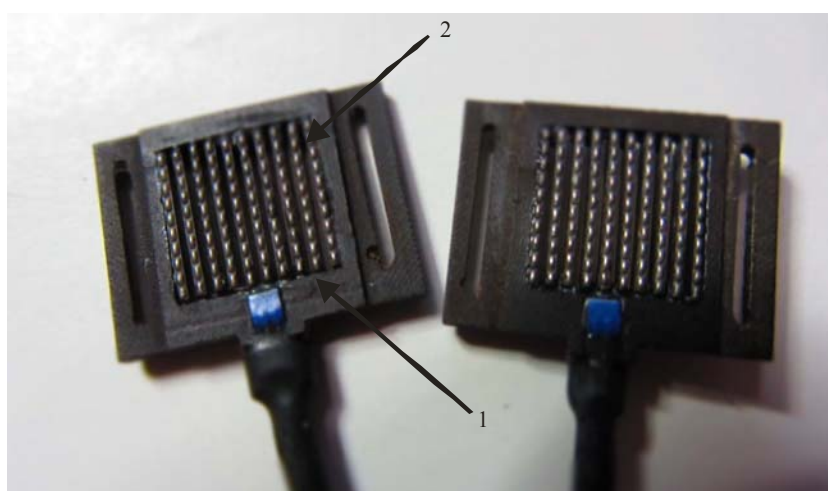


Рис. 2. Термоелектричні сенсори теплового потоку і температури:
1 – термоелектрична батарея для вимірювання густини теплового потоку,
2 – датчик для вимірювання температури.

На верхній стінці приладу вмонтовано два роз'єми для підключення термоелектричних

сенсорів теплового потоку і температури. На правій боковій стінці розміщено роз'єм для карти пам'яті microSD та miniUSB-роз'єм для обміну інформацією приладу з персональним комп'ютером. Також через miniUSB-роз'єм здійснюється живлення батареї приладу.

На передній стінці корпусу вмонтовано рідкокристалічний монохромний дисплей з розподільною здатністю 96 × 48 пікселів. Одному пікселю екрана дисплею відповідає 10 мВ електрорушійної сили термоелектричного сенсора. На дисплеї у вигляді графіків відображаються значення теплових потоків відповідних ділянок тіла людини у мілівольтах (мВ) та значення температури у градусах Цельсія (°C). Таким чином, отримані результати вимірювань можна аналізувати безпосередньо з графіків, що відображаються на дисплеї. Наявність у приладі одночасно двох термоелектричних сенсорів дає змогу порівнювати результати вимірювань хворої та здорової ділянки поверхні тіла людини.

Крім того, на передній стінці приладу розміщено 6 кнопок для керування роботою приладу – "ВЛІВО", "ВПРАВО", "ВВЕРХ", "ВНИЗ", "ОК", "МЕНЮ". Призначення пунктів «МЕНЮ» приладу таке:

- "ПОЧАТИ ЗАПИС" / "ЗУПИНИТИ ЗАПИС" – прилад починає запис результатів вимірювань у новий файл, зупиняє відповідний запис і зберігає інформацію на карту пам'яті;
- "ВИБІР РЕЖИМУ" – викликає суб-меню вибору одного з 9 режимів відображення інформації у вигляді графіків у реальному часі;
- "ПЕРІОД ЗАПИСУ" – призначений для вибору періоду часу, через який результати вимірювань будуть записуватись у файл на карту пам'яті та відображатись на дисплеї приладу;
- "ЧАС/ДАТА" – перехід в режим налаштування часу і дати;
- "АКУМУЛЯТОР" – відображає напругу на батареї живлення приладу;
- "ДОВІДКА" – відображає інформацію про прилад.

Структурна схема приладу (рис. 3) складається з таких функціональних вузлів: термоелектричний сенсор з вбудованим датчиком температури, аналогово-цифровий перетворювач (АЦП) для перетворення аналогових сигналів сенсора у цифрові, мультиплексор для комутування цифрових сигналів з АЦП та почергової передачі їх на мікроконтролер, за допомогою якого відбувається обробка цифрових сигналів, їх збереження на карту пам'яті, графічна візуалізація інформації на дисплеї та персональному комп'ютері.

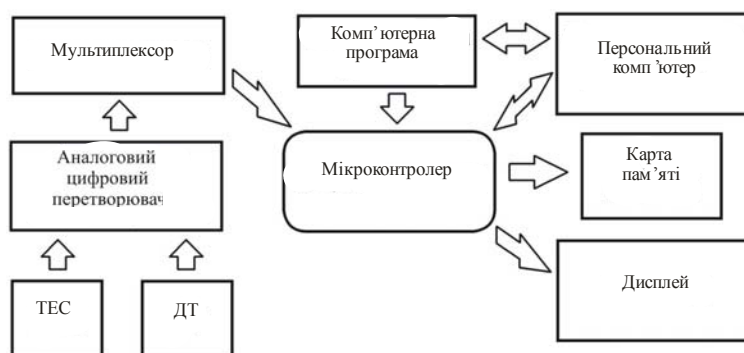


Рис. 3. Структурна схема модернізованого приладу для вимірювання теплових потоків людини:
 ТЕС - термоелектричний сенсор, ДТ – датчик температури.

Основним функціональним вузлом електронного регістратора сигналів є мікроконтролер, який працює на частоті до 20 МГц, що забезпечує високу швидкість обробки сигналів термоелектричного сенсора теплового потоку. За допомогою персонального комп'ютера

здійснюється програмування мікроконтролера, який у свою чергу керує роботою інших функціональних вузлів приладу.

Прилад містить власне джерело живлення для того, щоб забезпечити можливість його використання у автономному режимі разом з пацієнтом. Це у свою чергу робить можливим розширити функціональні можливості приладу. Живлення приладу відбувається за допомогою літій-іонної батареї ємністю 1200 мА/год, що забезпечує 48 годин неперервної роботи приладу.

Технічні характеристики приладу для вимірювання теплових потоків людини наведено в таблиці 1.

Таблиця 1

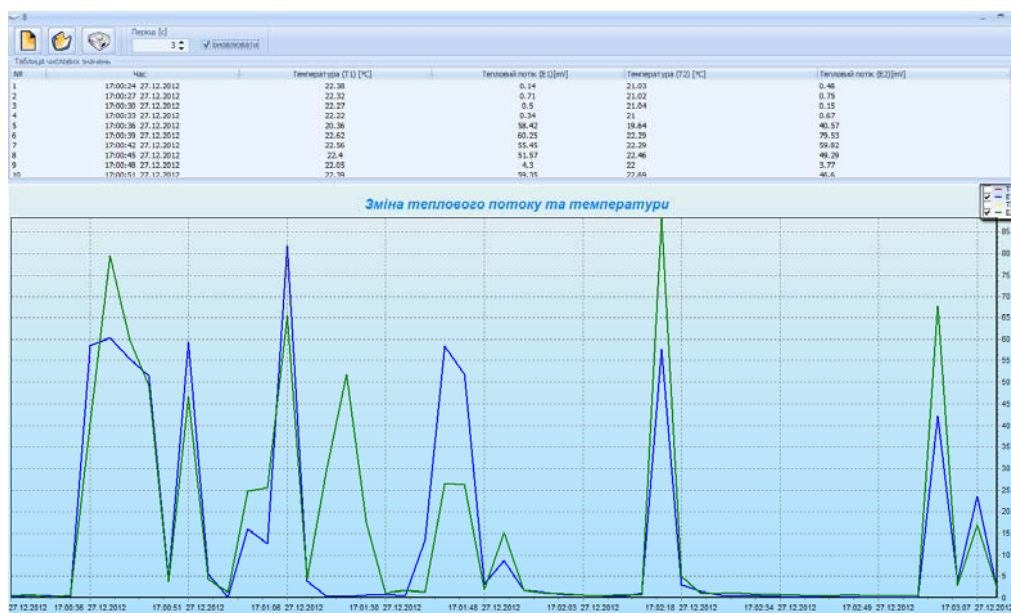
Технічні характеристики приладу для вимірювання теплових потоків людини

№	Технічні характеристики приладу	Значення параметрів
1.	Діапазон робочих температур термоелектричного сенсора	273 ÷ 323,15 °К
2.	Час вимірювання значення теплового потоку	100 ÷ 300 с
3.	Інтервал часу вимірювань для збереження на картку пам'яті	1 ÷ 3600 с
4.	Кількість каналів вимірювання (термоелектричних сенсорів)	2
5.	Точність вимірювання температури	± 0.1 °С
6.	Напруга живлення приладу	3.6 В
7.	Споживана потужність приладу	~ 100 мВт
8.	Габарити термоелектричного сенсора теплового потоку	(0,02 × 0,015 × 0,0025) м
9.	Габарити електронного реєстратора	(0,09 × 0,055 × 0,025) м
10.	Вага термоелектричного сенсора теплового потоку	0,01 кг
11.	Вага приладу	0,12 кг
12.	Час неперервної роботи приладу	48 год

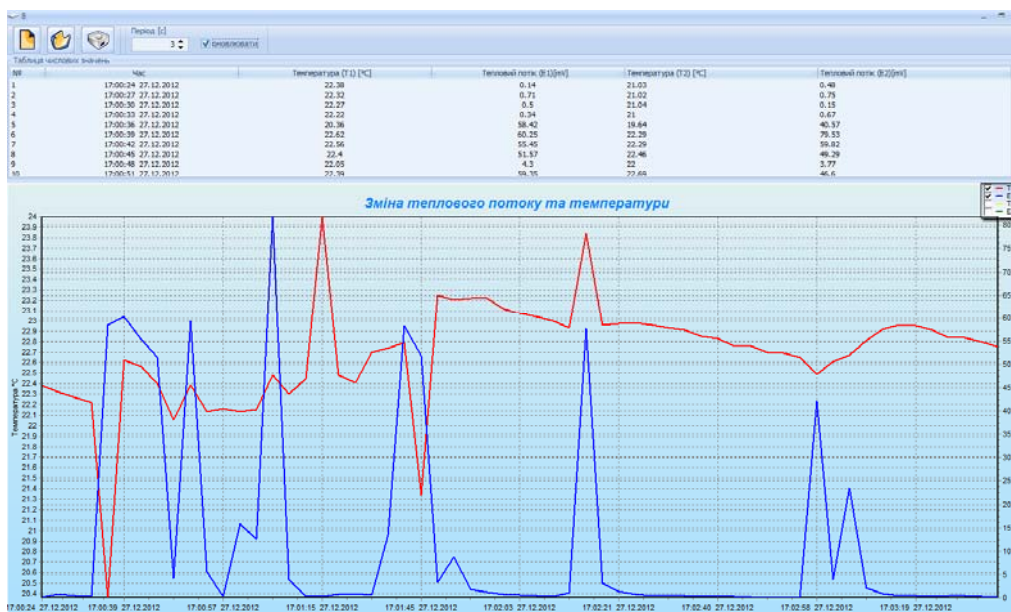
Опис комп'ютерної програми приладу

Комп'ютерна програма приладу (рис. 4 а, б) написана мовою програмування Delphi. Програма дає можливість обмінюватись даними з електронним реєстратором через USB-інтерфейс. Обмін даними здійснюється по HID-протоколу (Human Device Interface), що дає можливість підключати прилад до персонального комп'ютера без необхідності встановлення додаткових драйверів.

З вибором в комп'ютерній програмі відмітки "ОНОВЛЮВАТИ ДАНІ" запускається цикл, який відправляє запити на передачу даних з електронного реєстратора. Реєстратор на такі запити відправляє пакет даних про температуру та тепловий потік термоелектричних сенсорів із заданим інтервалом часу. Отриманий пакет даних обробляється, після чого інформація відображається на персональному комп'ютері у вигляді таблиці та графіків.



а)



б)

Рис.4. Інтерфейс комп'ютерної програми "ТермоМонитор" для обробки даних з електронного реєстратора, їх накопичення і відтворення у заданому вигляді на персональному комп'ютері:

- а) відображається зміна теплового потоку 2-х термоелектричних сенсорів;
- б) відображається зміна теплового потоку і температури 1-го термоелектричного сенсора

При натисканні кнопки "ЗБЕРЕГТИ" всі дані з таблиці перетворюються в "рядкові" значення (звичайний текст), розділяються крапкою і комою та записуються у файл з розширенням "csv", який можна відкрити будь-якою програмою для роботи з електронними таблицями (Microsoft Excel і т.д.). При відкриванні файлу такою програмою відбувається декодування "csv"-формату в пакет даних з плаваючою крапкою, що дає можливість відображати інформацію у вигляді таблиці та відповідних графіків на персональному комп'ютері.

Висновки

1. Розроблено модернізований прилад, що дає можливість одночасно визначати температуру і теплові потоки із записом інформації про їх величини у реальному часі впродовж 48 годин. Прилад має можливість підключення одразу кількох термоелектричних сенсорів та забезпечує візуалізацію сигналів сенсорів як на дисплеї, так і на персональному комп'ютері у вигляді графіків, залежних від часу. Передбачено передачу інформації на персональний комп'ютер для подальшої її обробки згідно з заданим алгоритмом.
2. Розроблено спеціалізовану комп'ютерну програму "TermoMonitor" для обробки даних з електронного реєстратора сигналів термоелектричних сенсорів, їх накопичення і відтворення у заданому вигляді на персональному комп'ютері.
3. Прилад здійснює моніторинг температурного і теплового стану людини, що робить можливим виявляти на ранніх стадіях запальні процеси людського організму, різноманітні захворювання та проводити експрес-діагностику під час масового огляду пацієнтів.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. – / Л.И. Анатычук // К.: Наук. думка, 1979. – 766 с.
2. Термоэлектрический полупроводниковый тепломер / Л.И. Анатычук, Н.Г. Лозинский [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 1983. – №5. – с. 236.
3. Термоэлектрический тепломер / Л.И. Анаиычук, Л.П. Булат [и др.] // Приборы и техника эксперимента. – 1989. – №4. – С. 248.
4. Демчик Б.М. Термоелектричні датчики для ортопедії / Б.М. Демчук, Л.Я. Кушнерик, І.М. Рубленик // Термоелектрика. – 2002. – №4. – с. 80-85.
5. Ащеулов А.А. Термоэлектрический прибор для медико-биологической экспресс-диагностики / А.А. Ащеулов, Л.Я. Кушнерик // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – №4. – 2004. – С. 38-39.
6. Patent US 4198859. Heat flow probe // L.K. Holtermann. – 1980.
7. Гищук В.С. Електронний реєстратор сигналів сенсорів теплового потоку людини /В.С. Гищук // Термоелектрика. – №4. – 2012. – С. 109-112.
8. Гищук .С. Електронний реєстратор з обробкою сигналів сенсорів теплового потоку людини. – / В.С. Гищук // Термоелектрика – №1. – 2013. – С. 84-86.
9. Патент України № 72032. Термоелектричний сенсор для вимірювання температури і теплового потоку // Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. – 2012.
10. Патент України № 71619. Термоелектричний медичний тепломір // Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. – 2012.

Надійшла до редакції 29.12.12

НОВИНИ



МІЖНАРОДНА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНА АКАДЕМІЯ

ФРЕЙК ДМИТРО МИХАЙЛОВИЧ

(ДО 70-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)

5 квітня 2013 року відсвяткував свій 70-річний ювілей Дмитро Михайлович Фреїк – заслужений діяч науки і техніки України, академік Міжнародної термоелектричної академії, академік Академії наук вищої школи України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла.

Дмитро Михайлович Фреїк народився 5 квітня 1943 року в селі Кінашів Галицького району Івано-Франківської області. 1964 року закінчив фізико-математичний факультет Івано-Франківського державного педагогічного інституту, а після – аспірантуру при Львівському державному університеті ім. І. Франка. 1968 року захистив кандидатську, а 1984 – докторську дисертацію. З 1968 року працює в Прикарпатському університеті ім. В. Стефаника, пройшовши шлях від асистента до професора.

Дмитро Михайлович Фреїк – учений з міжнародним іменем, який заснував новий науковий напрям – фізико-хімічні основи матеріалознавства наноструктур, тонких плівок та кристалів сполук $A^{II}B^{VI}$, $A^{IV}B^{VI}$ і твердих розчинів на їх основі, перспективних для активних елементів опто- і мікроелектроніки, інфрачервоної техніки і термоелектрики. Вперше використано комплексний кристалохімічний і термодинамічний підходи для уточнення механізмів утворення дефектної підсистеми, які визначають оптимальні значення їх термоелектричних характеристик.

Д.М. Фреїк – досвідчений педагог, організатор і керівник. Він – засновник науково-педагогічної школи з напівпровідникового матеріалознавства в Прикарпатському університеті і в регіоні в цілому. Під керівництвом авторитетного вченого успішно працює колектив науковців, готуються висококваліфіковані кадри для потреб науки і виробництва. Під науковим керівництвом професора Фреїка захищено 52 кандидатських і 3 докторських дисертації. Він – співавтор понад 800 монографій, наукових статей, авторських свідоцтв на винаходи та патентів України.

Д.М. Фреїк – засновник і головний редактор всеукраїнського журналу «Фізика і хімія твердого тіла», член редколегій кількох наукових журналів та спеціалізованих рад із захисту дисертацій, дійсний член багатьох наукових товариств та організацій.

За досягнення в науковій, педагогічній та громадській діяльності Д.М. Фреїка нагороджено орденом «За заслуги III ступеня» (2009 р.), удостоєно багатьох інших відзнак – «За наукові досягнення», «За вклад у науку» (2008 р.), диплома «Відомий науковець року» (2011 р.). Вчений здобув міжнародне визнання: він нагороджений медаллю РАН «Академик Курнаков Николай Семенович» (1978 р.), удостоєний Міжнародного гранту Дж. Сороса (1995 р.), визнаний видатним вченим XX століття (1999 р., Англія), лідером нової епохи (2000 р., США) та «Людиною – 2001»

(США); його обрано дійсним членом Нью-Йоркської Академії Наук, академіком Міжнародної термоелектричної академії, академіком Академії наук вищої школи України.

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України, редакція журналу «Термоелектрика» щиро вітають шановного Дмитра Михайловича Фреїка зі славним 70-річчям і бажають міцного здоров'я, щастя і нових творчих здобутків.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

Стаття повинна відповідати профілю журналу. Зміст статті має бути чітким, стислим, без повторень.

В редакцію направляють електронну версію статі.

Текст статті повинен бути набраним у текстовому редакторі не нижче MS Word 6.0/7.0.

Параметри сторінки: «зеркальні поля» верхнє поле – 2,5 см, нижнє поле – 2,0 см, всередині – 2,0 см, ззовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього – 1,27 см, нижнього – 1,27 см.

Графічні матеріали, фотографії подаються кольоровими, як виняток чорно – білими, у форматах .orj чи .cdr, допускається у форматах .jpg чи .tif. За бажанням автора таблиці і частина тексту також можуть бути кольоровими.

Статті подаються англійською мовою для англійськомовних авторів. Для російськомовних та україномовних авторів статті подаються англійською мовою і, відповідно, російською чи українською. Формат сторінок А4. Кількість сторінок – не більше 12. За узгодженням з редакцією число сторінок може бути збільшено.

Для пришвидшення публікації статті просимо просимо дотримуватись наступних правил:

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
 - ініціали та прізвище авторів – з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру;
 - назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна) - з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру; назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заглавними буквами полу жирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретним і в теж час по можливості коротким;
 - анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині російською та англійською мовами;
 - ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;
 - основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;
- формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;
- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, а використовувані символи повинні бути пояснені;
 - рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними, осі графіків - паралельними краям листа, усуваючи тим самим можливість появи

зрушення кутів при масштабуванні;

таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру;

- список літератури наводять у кінці статті. Посилання на літературу вказують за текстом в квадратних дужках. Послідовність джерел у списку літератури має відповідати порядку їх згадування в тексті. Нижче наведені приклади різних типів посилань на літературу.

- Журнальна стаття: автор (спочатку прізвище, потім ініціали), назва статті, назва журналу, номер випуску, рік, номер сторінки (першої та останньої сторінок статті).

- Книга: автор (спочатку прізвище, потім ініціали), назва книги, номер тому або видання, місто, де видавалася, видавництво, рік, число сторінок.

- Патент: Bengen M.E., German Patent Appl. OZ 123, 438, 1940; German Patent 869,070, 1953, Tech. Oil Mission Reel, 143,135, 1946.

- Якщо в джерелі більше одного автора, то вказують всі прізвища та ініціали. Не використовуйте скорочення "і інші".

До статті додається:

- лист з клопотанням про публікацію (від організації, де виконувалась робота, або від авторів статті);

- відомості про автора (авторів): прізвище, ім'я, по батькові російською та англійською мовами; повна назва та поштова адреса установи, де працює автор, науковий ступінь, посада, номер телефону, електронна пошта;

- кольорова або, як виняток, чорно-біла фотографія автора (авторів). При числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться;

- заява автора такого змісту:

<p>Ми, що нижче підписалися автори, передаємо засновникам і редколегії журналу «Термоелектрика» право на опублікування статті. українською, російською та англійською мовами. Ми підтверджуємо, що дана публікація не порушує авторського права інших осіб чи організацій.</p>
--

Дата Підписи

Нижче наводиться приклад оформлення статті.

Фото
автора
3 x 4 см

Касіян А.І.¹, Горєлов В.М.²

¹Технічний університет Молдови,
просп. Стефана чел Маре, 168, Кишинів,
MD-2004, Молдова;

²Інститут хімії поверхні НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Фото
автора
3 x 4 см

СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ НА ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ

Зроблено аналіз очікуваних термоелектричних можливостей органічних матеріалів, включаючи деякі високопровідні квазіодномірні кристали. Показано, що інтерес дослідників до цих матеріалів в останні роки зростає. Великі перспективи термоелектричних застосувань мають квазіодномірні органічні кристали. Ці матеріали поєднують властивості багатокомпонентних систем з більш різноманітними внутрішніми взаємодіями й квазіодномірних квантових дротів зі збільшеною щільністю електронних станів. Показано, що значення термоелектричної добротності $ZT \sim 1.3 - 1.6$ за кімнатної температури очікуються в реально існуючих органічних кристалах тетратіотетрацена-йодиду, TTT_2I_3 , якщо параметри кристала наближаються до оптимальних.

Ключові слова: термоелектрика, тетратіотетрацена-йодиду, поляризація.

The aim of the paper is to analyze the expected thermoelectric opportunities of organic materials, including some highly conducting quasi-one-dimensional crystals. It is shown that interest of investigators in these materials has been growing recently. Quasi-one-dimensional organic crystals have high prospects for thermoelectric applications. These materials combine the properties of multi-component systems with more diverse internal interactions and of quasi-one-dimensional quantum wires with increased density of electronic states. It is shown that the values of the thermoelectric figure of merit $ZT \sim 1.3 - 1.6$ at room temperature are expected in really existing organic crystals of tetrathiotetracene-iodide, TTT_2I_3 , if the crystal parameters are approaching the optimal ones.

Keywords: thermoelectricity, tetrathiotetracene-iodide, polarizability.

Вступ

Відомо, що провідні органічні матеріали зазвичай мають нижчу теплопровідність, ніж неорганічні матеріали. Більше того, органічні матеріали можуть бути отримані простішими хімічними методами, і очікується, що такі матеріали будуть дешевшими порівняно з неорганічними. Саме ці властивості давно привернули увагу до таких матеріалів з метою термоелектричних (ТЕ) застосувань [1, 2]. Незважаючи на відносно високе значення термоелектричної добротності $ZT = 0.15$ за кімнатної температури, спостережуване в полімідному фталоціаніні [2] ще 1980 року, термоелектричні властивості органічних матеріалів усе ще вивчені слабо. ...

Мета роботи – коротко показати сучасні дослідження в галузі нових органічних термоелектричних матеріалів і описати очікувані найближчим часом результати для реально існуючих квазіодномірних органічних кристалів тетратіотетрацена-йодиду, TTT_2I_3 .

Квазіодномірні органічні кристали TTT_2I_3

Короткий опис структури квазі-одномірних органічних кристалів тетратіотетрацен-йодиду,

TTT_2I_3 наведено у праці [34]. Ці голчасті кристали утворені окремими ланцюжками або стопами плоских молекул тетраіотетрацену TTT і іонів йоду. Хімічна сполука TTT_2I_3 має змішану валентність: дві молекули TTT віддають один електрон ланцюжку йоду, який утворюється з іонів I_3^- . Провідність ланцюжків йоду знехтувано мала, тому електропровідними є тільки ланцюжки TTT , а носіями є дірки. Електропровідність σ уздовж ланцюжків TTT за кімнатної температури коливається від 10^3 до $10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для кристалів, вирощених з газової фази [35], і від 800 до $1800 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для кристалів, вирощених з розчину [36]. ...

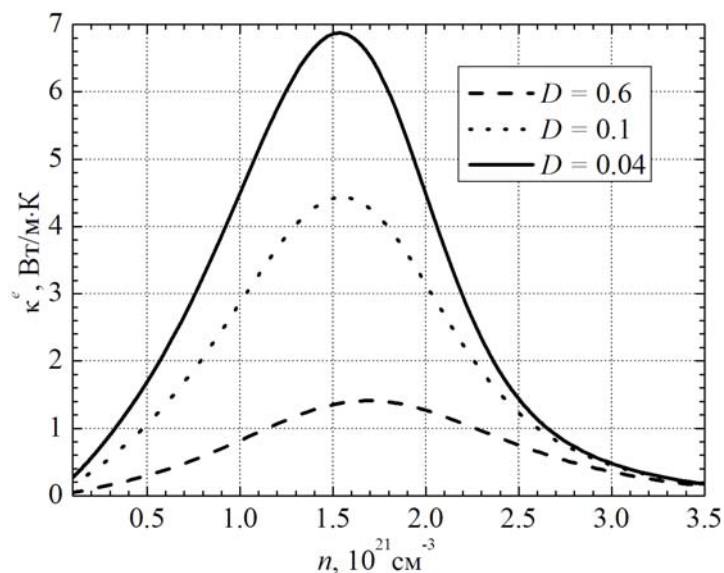


Рис. 1. Залежності електронної теплопровідності κ^e від n .

$$\sigma = R_0, S = R_1 / eTR_0, \kappa^e = (e^2 T)^{-1} (R_2 - R_1^2 / R_0), \quad (1)$$

Термоелектричні властивості

Вирази (2) – (3) розраховано для визначення термоелектричних властивостей квазі-одномірних органічних кристалів TTT_2I_3 різного ступеня чистоти. ...

Висновки

Розглянуто сучасні дослідження нових органічних матеріалів для термоелектричних застосувань. Показано, що інтерес дослідників до цих матеріалів останніми роками зростає. Найвище значення $ZT \sim 0.38$ за кімнатної температури отримано в легованому ацетилені, з єдиною проблемою, що цей матеріал не є стійким. ...

Література

1. Ali Shakouri, Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials, Annu. Rev. Mater. Res. 41. - 2011. - 399 – 431.
2. Anatyshuk L.I. Thermoelectricity. V. 2. Thermoelectric power converters. – Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, 2003. - 376 p.
3. Bengen M.E., German Patent Appl. OZ 123, 438, 1940; German Patent 869,070, 1953, Tech. Oil Mission Reel, 143,135, 1946.