



ISSN 1726-7714

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

Міжнародний журнал

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

2013

3

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 3

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: 25.06.13. 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

- Горський П.В., Михальченко В.П. Вплив анізотропії термоелектричного матеріалу на електропровідність і ґраткову теплопровідність його контактуючих часток 5

Матеріалознавство

- Касіян А.І., Сандуляк І.І. Органічні термоелектричні матеріали: нові можливості* 11
- Морозова Н.В., Коробейніков І.В., Курочка К.В., Щеніков В.В. Дослідження матеріалів, в яких відбуваються різкі стрибки ефекту Зеєбека при високому тиску* 20
- Годжаєв Є.М., Кахраманов С.Ш., Гюльмамедов К.Дж., Гамзаєва Ю.М. Поверхневі наночастки в $A^V_2B^{VI}_3$ 25
- Драбкін І.А., Освенський В.Б., Пархоменко Ю.Н., Сорокін А.І., Пивоваров Г.І., Булат Л.П. Анізотропія термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу р-типа на основі $(Bi,Sb)_2Te_3$ * 36
- Мацукевич І.В., Клиндюк А.І. Синтез і термоелектричні властивості твердих розчинів $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V - Zn$), отриманих цитратним гель-методом 49

Конструювання

- Коржуєв М.А., Свечнікова Т.Е. Термодинамічні обмеження корисної потужності автомобільних термоелектричних генераторів і перспективи їх використання на транспорті* 55
- Білінский-Слотило В.Р., Вихор Л.М., Михайловський В.Я., Мочернюк Р.М., Семізорів О.Ф. Підвищення ефективності генераторних модулів на основі $CoSb$ шляхом використання секційних і каскадних структур 71

Надійність

- Назаренко А.А. Підвищення надійності термоелектричних охолоджувачів* 77
- Сімкін А.В., Бірюков А.В., Репніков Н.І., Іванов О.Н. Випробування надійності генераторних батарей виготовлених із застосуванням методу плазмово – дугового напилювання* 86

Новини

- Про XV Міжнародний форум з термоелектрики 97

* – публікації доповідей на XV Міжнародному Форумі з термоелектрики, Таллінн 20-24 травня 2013 р.

УДК 538.9

Горський П.В., **Михальченко В.П.**



Горський П.В.

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



Михальченко В.П.

**ВПЛИВ АНІЗОТРОПІЇ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА
ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ І ГРАТКОВУ
ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ЙОГО КОНТАКТУЮЧИХ ЧАСТОК**

У рамках шестиеліпсоїдної моделі Драббла-Вольфа в наближенні анізотропного часу релаксації, що залежить тільки від повної енергії носіїв струму, виконаний розрахунок електропровідності для фізичної моделі - двох дотичних по круговому контакту півсфер з урахуванням розсіювання електронів на границі контакту відносно до Bi_2Te_3 . Показано, що величина ефективної електропровідності цього матеріалу в області температур 300 К й вище може бути збережена, якщо радіус контакту перевищує 10.4 довжини вільного пробігу електрона (дірки) тобто становить не менш 0.4 мкм. Цей результат збігається з результатом, отриманим в ізотропному наближенні. Причиною збігу є залежність компонентів тензора часу релаксації від повної енергії носіїв струму. Такий же результат виходить для радіуса контакту, за рахунок розсіювання фононів на границях якого граткова теплопровідність Bi_2Te_3 знижується на 30-40% у порівнянні з монокристалом. Оскільки такі контакти можуть виникати між частками радіусом 40-80 мкм, то це пояснює збереження й навіть деяке підвищення термоелектричної добротності при переході від монокристала до екструдованого матеріалу.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, екструзія, добротність, електропровідність, модель Драббла-Вольфа, час релаксації, граткова теплопровідність, контакт, границі, фонони, розсіювання, нормальні процеси, процеси перекидання.

In the framework of a six-ellipsoid Drabble-Wolfe model in the approximation of anisotropic relaxation time depending solely on full energy of current carriers, the electric conductivity was calculated for a physical model – two half-spheres contacting in a circle with regard to electron scattering on the contact boundaries 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 maintained if contact radius exceeds 10.4 of mean free path of electron (hole), i.e. is at least 0.4 μm. This result coincides with that obtained in the isotropic approximation. The reason for this coincidence is a dependence of relaxation time tensor components on full energy of current carriers. The same result is obtained for the radius of contact on which boundaries due to phonon scattering the lattice thermal conductivity of Bi_2Te_3 is reduced by 30-40% as compared to a single crystal. As long as such contacts can arise between particles of radius 40-80 μm, it accounts for retention and even some increase of thermoelectric figure of merit when passing from a single crystal to extruded material.

Key words: thermoelectric material, extrusion, figure of merit, electric conductivity, Drabble-Wolfe model, relaxation time, lattice thermal conductivity, contact, boundaries, phonons, scattering, normal processes, Umklapp processes.

Вступ

Теллурид вісмуту Bi_2Te_3 – термоелектричний матеріал, найбільш часто використовуваний для виготовлення робочих елементів різноманітних термоелектричних приладів і пристроїв [1]. Його характерною рисою є добре виражена анізотропія електропровідності й теплопровідності. З огляду на те, що цей кристал має симетрію групи $R3m$ з площинами спайності, по яких він легко розколюється, тензори його теплопровідності й електропровідності мають по дві незалежні компоненти кожний. Зокрема, під час відсутності магнітного поля, тензор електропровідності має компонент σ_{11} у площинах спайності й компонент σ_{33} у напрямку, перпендикулярному до них. Відношення σ_{11}/σ_{33} становить 2.7 для матеріалу р-типу й 4÷6 для матеріалу n-типу. Bi_2Te_3 по величині електропровідності займає проміжне положення між високоомними напівпровідниками, традиційно використовуваними в радіоелектроніці й комп'ютерній техніці, такими, як германій і кремній, і напівметалами, такими, як вісмут. Зонний спектр цього кристала є анізотропним й описується шестиеліпсоїдною моделлю Драббла-Вольфа [1].

Внаслідок анізотропії провідності термоелектричні модулі із цільних монокристалів Bi_2Te_3 виготовляються так, щоб градієнт температури й електричний струм були паралельні площинам спайності, у яких значення провідності більше, ніж у перпендикулярному напрямку. Поряд з монокристалами для виготовлення термоелектричних модулів застосовуються, наприклад, екструдовані матеріали, структура яких може складатися із часток з орієнтованими або випадково розташованими площинами спайності. При випадковому розташуванні площин спайності електропровідність матеріалу відповідно до формули Оделевського складе $\sigma = \sqrt{\sigma_{11}\sigma_{33}}$, тобто буде менше найбільшого значення. Додаткове зниження електропровідності може мати місце за рахунок розсіювання носіїв струму на границях малих контактів між частками. Ці фактори повинні б приводити до зниження добротності термоелектричного матеріалу. Однак на практиці такого зниження не спостерігається. Отже, повинен існувати механізм, що забезпечує збереження електропровідності й зниження ґраткової теплопровідності при розсіюванні носіїв заряду й фонів на границях контактів між частками. Без детального обліку анізотропії електропровідності цей механізм розглядався в роботах [2,3]. Метою даної роботи є розгляд цього механізму з урахуванням реальної анізотропії зонного спектра носіїв заряду й електропровідності, а також теплопровідності Bi_2Te_3 .

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

Розглянемо дану задачу в рамках моделі контактуючих між собою по колу радіуса двох півсфер радіуса R ($r \ll R$). Ця модель може апроксимувати формоутворюючого елементу структури екструдованого термоелектричного матеріалу [4]. Для цього, користуючись результатами, наведеними в [1], спочатку запишемо загальні формули для компонентів електропровідності монокристала σ_{11} і σ_{33} . Із цією метою попередньо визначимо компоненти тензора часу релаксації в наближенні постійних довжин вільного пробігу в напрямках головних осей еліпсоїдів через повну енергію носіїв струму. Ці компоненти рівні:

$$\tau_{1,2,3} = \frac{l_{1,2,3} \sqrt{m^*}}{\sqrt{2\varepsilon}} \quad (1)$$

У цій формулі l_1, l_2, l_3 – довжини вільного пробігу носіїв заряду у відповідних напрямках, m^* – ефективна маса густини станів, ε – повна енергія носіїв заряду. Такий підхід відповідає "майже ізотропному" розсіюванню, анізотропія якого враховується за допомогою різних довжин l_1, l_2, l_3 . Підстановка ефективної маси густини станів у формулу (1) однозначно впливає з модельного припущення про залежності компонентів тензора часу релаксації від повної енергії носіїв заряду.

Із цим тензором часу релаксації згідно [1] компоненти тензора електропровідності для невиродженого газу носіїв заряду рівні:

$$\sigma_{11} = \frac{4e^2 n_0 \sqrt{m_1 m_2 m_3}}{m_2 \sqrt{\pi m^*} (k_B T)^{1/2}} \left(l_2 + \frac{m_2}{m_1} l_1 \cos^2 \vartheta + \frac{m_2}{m_3} l_3 \sin^2 \vartheta \right). \quad (2)$$

$$\sigma_{33} = \frac{8e^2 n_0 \sqrt{m_1 m_2 m_3}}{m_2 \sqrt{\pi m^*} (k_B T)^{1/2}} \left(\frac{m_2}{m_1} l_1 \sin^2 \vartheta + \frac{m_2}{m_3} l_3 \cos^2 \vartheta \right). \quad (3)$$

У цих формулах m_1, m_2, m_3 - ефективні маси носіїв заряду уздовж головних осей еліпсоїда, ϑ – найменший кут повороту еліпсоїда до сполучення його довгої осі із тригональною віссю кристала, k – постійна Больцмана, T – абсолютна температура, концентрація носіїв заряду, інші позначення загальноприйняті або пояснені вище.

В актуальній для термоелектричних застосувань області температур розсіювання відбувається в основному на деформаційному потенціалі акустичних фононів. У цій області $l_1, l_2, l_3 \propto T^{-1}$, тому в підсумку одержуємо відому залежність $\sigma \propto T^{-3/2}$, що у реальності, однак, трохи перевернутою температурною залежністю відповідних ефективних мас.

Таким чином, формули (2) і (3) повністю визначають тензор електропровідності монокристала Bi_2Te_3 під час відсутності магнітного поля. Врахування у цих формулах розсіювання на границях контакту не представляє принципових труднощів. Однак з параметрів кристала вірогідно в цих формулах відомі тільки всі входні в них ефективні маси й кут ϑ , тому що вони суть параметри зонної структури, що надійно вивчена за допомогою виміру ефектів де-Гааза-ван-Альфена й де-Гааза-Шубнікова. Довжини ж вільного пробігу залежать від компонентів тензора деформаційного потенціалу акустичних фононів. А зонною структурою визначається тільки об'ємна складова цього тензора [5], у той час як у кристалі з добре вираженими площинами спайності істотні також зсувна і вигнута складові. Тому має сенс записати формули (2) і (3) у такій формі, у якій би невідомі параметри могли бути визначені, наприклад, з даних по рухливості електронів і дірок.

Переходячи від тензора електропровідності до тензора рухливості носіїв заряду, запишемо його компоненти в наступній формі:

$$b_{11,33} = \frac{e L_{11,33} \sqrt{2}}{\sqrt{\pi m^* k_B T}}. \quad (4)$$

У цих формулах відповідно до (2) і (3) визначені за відомим значенням рухливостей довжини вільного пробігу носіїв заряду рівні:

$$L_{11} = \frac{4\sqrt{m_1 m_3}}{\sqrt{2m^* m_2}} \left(l_2 + \frac{m_2}{m_1} l_1 \cos^2 \vartheta + \frac{m_2}{m_3} l_3 \sin^2 \vartheta \right). \quad (5)$$

$$L_{33} = \frac{8\sqrt{m_1 m_3}}{\sqrt{2m^* m_2}} \left(\frac{m_2}{m_1} l_1 \sin^2 \vartheta + \frac{m_2}{m_3} l_3 \cos^2 \vartheta \right). \quad (6)$$

Тепер перейдемо до розгляду розсіювання носіїв заряду на границях контакту. Користуючись правилом підсумовування зворотних довжин вільного пробігу, знайдемо відношення рухливостей \tilde{b}_{11} і \tilde{b}_{33} , визначених при врахуванні розсіювання на границях контакту до рухливостей, обумовлених формулою (4):

$$\tilde{b}_{11,33} / b_{11,33} = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \frac{k_{11,33} \sqrt{z^2 + 1 + 2z \cos \varphi}}{1 + k_{11,33} \sqrt{z^2 + 1 + 2z \cos \varphi}} z d\varphi dz. \quad (7)$$

У цих формулах $k_{11}=r/L_{11}$, $k_{33}=r/L_{33}$. Подвійні інтеграли в них виникають через усереднені вирази для рухливості по довжинах вільного пробігу фонона всередині кола, по якому контактують півсфери. З формули (7) витікає, що для збереження рухливостей у формоутворюючому елементі структури на рівні 90% від їхніх значень у монокристалі коефіцієнти k_{11} й k_{33} повинні становити не менше 10.4. При $T = 300$ К для електронів, підставляючи в (6) $b_{11} = 1200 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, $b_{11}/b_{33} = 5$, $m^* = 0.45m_0$ [1], одержуємо $L_{11} = 38.7 \text{ нм}$, $L_{33} = 7.7 \text{ нм}$, звідки $r = 400 \text{ нм}$. Аналогічно для дірок, підставляючи $b_{11} = 510 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$, $b_{11}/b_{33} = 2.7$, $m^* = 0.69m_0$ одержуємо $L_{11} = 20.4 \text{ нм}$, $L_{33} = 7.6 \text{ нм}$, звідки $r = 212 \text{ нм}$. Тому остаточно $r = 400 \text{ нм}$. Контакти таких розмірів можуть виникати між частками діаметром $40 \div 80 \text{ мкм}$.

Далі розглянемо можливість зменшення ґраткової теплопровідності при розсіюванні фононів на границях згаданого контакту між півсферами. Співставлення показників анізотропії теплопровідності й електропровідності для Bi_2Te_3 показує, що для збереження термоелектричної добротності екструдованого матеріалу на рівні, характерному для монокристала, ґраткова теплопровідність за рахунок розсіювання фононів на границях вищезгаданого контакту відповідно до формули Оделевського повинна бути знижена на 30–40% у порівнянні з монокристалом. Розглянемо цю можливість із врахуванням наступних фізичних обставин. По-перше, в актуальній для термоелектричних застосувань області кінцева ґраткова теплопровідність розглянутого термоелектричного матеріалу в основній своїй частині обумовлена процесами перекидання при розсіюванні фононів одне одному в силу з однієї сторони ангармонічної складової коливаний ґратки, з іншого боку – дискретної періодичної структури кристала. По-друге, нормальні процеси, тобто процеси зі збереженням сумарного імпульсу фононної підсистеми, не вносячи безпосереднього внеску в кінцеву теплопровідність ґратки, модифікують всі інші процеси розсіювання, включаючи розсіювання на границях, у силу перерозподілу ймовірностей розсіювання по частотах [6,7]. Таким чином, в актуальній для термоелектричних застосувань області, відповідно до мети статті, при розрахунку ґраткової теплопровідності необхідно враховувати три види процесів розсіювання: процеси перекидання, нормальні процеси й процеси розсіювання на границях контакту.

Спочатку розглянемо ґраткову теплопровідність Bi_2Te_3 без врахування розсіювання фононів на границях контакту. Слідуючи [6] і нормуючи час релаксації фононів на час нормальних процесів, компоненти тензора ґраткової теплопровідності цього матеріалу запишемо у вигляді:

$$\chi_{\parallel,\perp} = \frac{3\hbar\rho v_{\parallel,\perp}^4}{32\gamma^2 k_B T_D^2 \theta^3 \pi} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{\parallel,\perp}(x)} + \frac{2}{Q_{\parallel,\perp}(x)} \right) dx. \quad (8)$$

У цій формулі індекси \parallel й \perp відносяться до відповідних величин у напрямку паралельно й перпендикулярно шарам (площинам спайності), ρ – густина кристала, v – швидкість звуку в ньому, γ – параметр Грюнайзена, T_D – температура Дебая, $\theta = T/T_D$, $Q_{\parallel,\perp}(x)$ і $Q_{\parallel,\perp}(x)$ – частотні поліноми, обумовлені механізмами розсіювання поздовжніх і поперечних фононів відповідно й, що мають у даному випадку вид:

$$Q_{\parallel,\perp}(x) = x^4 + \mu_{\parallel,\perp}x, \quad (9)$$

$$Q_{\parallel,\perp} = (\mu_{\parallel,\perp} + 3.125\theta^3)x. \quad (10)$$

З приводу залежності теплопровідності від густини матеріалу відзначимо, що формула (8) у цьому змісті точна для простих кубічних ґраток з одним атомом в елементарній комірці. Реальні ґратки Bi_2Te_3 не є такими, але ми змушені замінити їх такими за умови збереження реальної густини матеріалу. Коефіцієнт μ приблизно обчислений для простих кубічних ґраток Лейбфрідом і Шлеманом [6], але, як показують наведені в [6] експериментальні дані, навіть для матеріалів з такими ґратками він не універсальний. Тому ми "витагнемо" коефіцієнти $\mu_{\parallel,\perp}$ з реальних значень компонентів тензора теплопровідності Bi_2Te_3 [1], висунувши умову збігу останніх з теоретичними значеннями (10) при врахуванні (11) і (12). При $\chi_{\perp} = 0.58$ Вт/м·К, $\chi_{\parallel} = 1.45$ Вт/м·К, $\rho = 7859$ кг/м³, $\gamma = 1.5$, $v_{\parallel} = 2952$ м/с, $v_{\perp} = 1867$ м/с, $T_D = 155$ К і $T = 300$ К одержимо $\mu_{\parallel} = 0.022$, $\mu_{\perp} = 2.177 \cdot 10^{-3}$.

Тепер перейдемо до обчислення ґраткової теплопровідності матеріалу за умови розсіювання фононів на границях контакту. Користуючись правилом підсумовування зворотних часів релаксації, одержуємо таке відношення теплопровідності матеріалу χ_i^{ef} при розсіюванні на границях контакту до теплопровідності монокристала:

$$\chi_{\parallel,\perp}^{ef} / \chi_{\parallel,\perp} = \pi^{-1} \int_0^1 \int_0^1 \int_0^{2\pi} \frac{zx^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left\{ \frac{k_{\parallel,\perp}^* \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}}{1 + k_{\parallel,\perp}^* Q_{\parallel,\perp}(x) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}} + \frac{2k_{\parallel,\perp}^* \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}}{1 + k_{\parallel,\perp}^* Q_{\parallel,\perp}(x) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}} \right\} d\varphi dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{\parallel,\perp}(x)} + \frac{2}{Q_{\parallel,\perp}(x)} \right) dx \right\}^{-1}. \quad (11)$$

У цій формулі додатково введено позначення:

$$k_{\parallel,\perp}^* = \frac{r_{\parallel,\perp} \gamma^2}{\rho} \left(\frac{k_B T_D}{\hbar v_{\parallel,\perp}} \right)^4 \left(\frac{k_B T_D}{v_{\parallel,\perp}^2} \right). \quad (12)$$

З формули (11) слідує, що для зниження ґраткової теплопровідності на 30–40% за рахунок розсіювання фононів на границях контакту k_{\parallel}^* повинно становити $69.6 \div 167.7$, а $k_{\perp}^* - 1008 \div 2691$. Тому радіус контакту повинен становити $0.4 \div 1.1$ мкм. По найменшому зі значень цей результат збігається з мінімальним радіусом контакту, необхідним для збереження електропровідності формуючого елемента структури екструдованого матеріалу на рівні 90% від електропровідності монокристала. Таким чином, при переході від монокристалу до екструдованого матеріалу його термоелектрична добротність не повинна падати, а при оптимізації розмірів формотворного елемента структури матеріалу ця добротність може навіть зрости.

Висновки й рекомендації:

1. При дрейфовому наближенні при врахуванні розсіювання носіїв заряду на акустичних фонах і границях контакту між частками матеріалу, а також реальної анізотропії зонного спектра й електропровідності матеріалу показано, що при переході від монокристалу до екструдованого матеріалу електропровідність формотворного елемента структури матеріалу зберігається на рівні не нижче 90 % від її значення в монокристалі, якщо радіус контакту між півсферами становить не менш 10.4 довжини вільного пробігу електрона (дірки).
2. Стосовно до Bi_2Te_3 при температурі 300 К це означає, що радіус контакту повинен бути не менше 0.4 мкм, а такі контакти можуть виникати між частками діаметром $40 \div 80$ мкм.
3. Збереження або мала зміна термоелектричної добротності при переході від монокристалу до екструдованого матеріалу може бути пояснена тим, що при розсіюванні фонів на границях контакту між півсферами формотворного елемента його теплопровідність падає, у той час як електропровідність навіть із урахуванням розсіювання носіїв заряду на границях контакту зберігається на колишньому рівні.
4. Співпадання цих результатів з результатами, отриманими в ізотропному наближенні, пояснюється тим, що час релаксації носіїв заряду вважається хоча й анізотропним, але залежним від повної енергії їх, а не від кожного компонента їхнього квазіімпульсу окремо.
5. Така ж оцінка для радіуса контакту, необхідного для зниження ґраткової теплопровідності за рахунок розсіювання фонів на його границях на 30–40 % у порівнянні з монокристалом виходить, якщо поряд з розсіюванням на границях розглядати спільно нормальні процеси й процеси перекидання, пов'язані з розсіюванням фонів один на другому.

Автори роботи вдячні акад. Л.І. Анатичуку за постановку задачі та вагомим критичним зауваженням.

Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . // Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // – М.: Наука, 1972, 320с.
2. Горский П.В. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013, №1. – С.19-27.
3. Горский П.В. Об электропроводности контактирующих частиц термоэлектрического материала. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоэлектричество. – 2013, №2. – С.
4. Миснар А. Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. / А. Миснар // М.: Мир, 1968, 464с.
5. Гантмахер В.Ф. Рассеяние носителей тока в металлах и полупроводниках. / В.Ф. Гантмахер, И.Б. Левинсон // – М.: Наука, 1984, 350с.
6. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1–98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
7. Клеменс П. Влияние тепловых и фононных процессов на затухание ультразвука. / П. Клеменс – В кн.: Физическая акустика. Т.3. Часть Б. Динамика решетки. Под редакцией У. Мэзона. С.244-284. Мир, М.:1968, 526с.

Надійшла до редакції 01.03.2013.

УДК 537.322; 537.323

Касіян А.І., Сандуляк І.І.



Касіян А.І.

Технічний університет Молдови
пр. Штефан чел Маре, 168,
Кишинів, MD – 2004, Молдова



Сандуляк І.І.

ОРГАНІЧНІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ: НОВІ МОЖЛИВОСТІ

Мета роботи полягає в дослідженні можливостей органічних матеріалів для термоелектричних застосувань. Недавно в молекулярних нанодротах були передбачені значення $ZT \sim 15$. Ще більш високі значення ZT були передбачені нами. Однак ці пророкування було в рамках строгої одномірної фізичної моделі. Цілком необхідно оцінити внесок взаємодій між ланцюжками в ці пророкування. Ми надаємо результати моделювання термоелектричних властивостей кристалів йодованого тетрагітетрацену з урахуванням взаємодії між ланцюжками. Встановлено, що в кристалах з низьким ступенем чистоти цією взаємодією можна знехтувати. Однак у більш чистих кристалах вона стає важливою. Визначені критерії, коли цією взаємодією можна знехтувати, а також очікувані значення електропровідності коефіцієнта Зеебека й термоелектричного фактора потужності, обмежені взаємодією між ланцюжками.

Ключові слова: термоелектрика, електропровідність, коефіцієнт Зеебека, фактор потужності, органічні термоелектричні матеріали, йодований тетрагітетрацен

The aim of the paper is to estimate the opportunities of organic materials for thermoelectric applications. Recently in molecular nanowires of conducting polymers the values of $ZT \sim 15$ were predicted. Still higher values of ZT have been predicted by us. However, these predictions were made in the frame of a strictly one-dimensional physical model. It is absolutely necessary to estimate the contribution of interchain interaction to these predictions. We present the results of thermoelectric properties modeling of tetrathiotetracene-iodide crystals, taking into account the interchain interaction. It is established that in crystals with not very high degree of purity this interaction can be neglected. However, in purer crystals it becomes important. The criteria when this interaction can be neglected, as well as the expected values of electrical conductivity, Seebeck coefficient and thermoelectric power factor limited by interchain interaction are determined.

Key words: thermoelectricity, electric conductivity, Seebeck coefficient, power factor, organic thermoelectric materials, tetrathiotetracene-iodide

Вступ

Останніми роками появляється все більше публікацій, присвячених дослідженням термоелектричних можливостей органічних матеріалів. Ці матеріали мають дуже різноманітні, а часто й незвичайні властивості. Звичайно, ці матеріали мають нижчу теплопровідність, ніж неорганічні матеріали. Очікується, що вони будуть мати більш високу термоелектричну ефективність і будуть дешевшими порівняно з відомими неорганічними термоелектричними матеріалами. Таким чином, саме органічні матеріали є незаперечними кандидатами для застосувань

із метою перетворення в термоелектричну енергію хоча б частини з величезного низькоякісного відпрацьованого тепла.

З кожним роком термоелектричні параметри органічних матеріалів поліпшуються. Тепер найбільше виміряне значення термоелектричної добротності за кімнатної температури дорівнює $ZT=0.57$. Воно було отримане в покритих фенілацетиленом кремнієвих нано частках [1]. Зразки були підготовлені у вигляді пресованих таблеток. Виміри показали високе значення коефіцієнта Зеебека $S = 3228.8 \mu\text{В/К}$, малу електропровідність $\sigma = 18.1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, але низьку теплопровідність $\kappa = 0.1 \text{ Втм}^{-1}\text{К}^{-1}$. Це значення ZT досить близьке до тих, які характерні для звичайних термоелектричних матеріалів.

Безліч різних органічних матеріалів досліджуються з метою поліпшення їх термоелектричних властивостей. У [2] було показано, що тонкі плівки пентацена, легованого йодом, можуть бути потенційними кандидатами для гарних термоелектричних матеріалів. У двошаровій структурі, складеній із шару власного пентацена й акцепторного шару з тетрафлуоро-тетрасіанокуїнодіметана, було виміряно значення фактора потужності $P = \sigma S^2 \sim 2.0 \mu\text{Вт/мк}^2$ [3], коли товщини шарів були оптимізовані. Легований ацетилен з дуже високою електропровідністю порядку $1.1 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $S = 28 \mu\text{В/К}$ і $\kappa = 0.7 \text{ Вт}^{-1}\text{К}^{-1}$ показав [4] $ZT = 0.38$ за кімнатної температури. Проблема полягає в тому, що матеріал нестабільний, однак ця проблема може бути розв'язана в майбутньому. У полі (3, 4-етилендіокситіофені) (PEDOT) було виміряно значення $ZT = 0.25$ за кімнатної температури з параметрами [5] $\sigma = 6700 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $S = 220 \mu\text{В/К}$, фактор потужності $P = \sigma S^2 = 324 \mu\text{Вт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$, $\kappa = 0.37 \text{ Вт}^{-1}\text{К}^{-1}$ і полімер стабільний. Було також показано [6], що на відміну від хімічного легування, електрохімічне легування дає можливість краще контролювати ступінь окислення полімеру шляхом керування потенціалом електрода й виміру струму зарядки, досягаючи таким способом поліпшених термоелектричних властивостей.

Японська фірма Fujifilm Corp повідомила в лютому 2013 р. (див. greenoptimistic.com) про створення термоелектричного матеріалу, з використанням органічного полімеру на основі PEDOT з $ZT=0.27$ і навіть вище. Матеріал розроблений разом з національним інститутом передової індустріальної науки і технології. Переваги цього матеріалу – низька вартість і можливість створення перетворювального модуля шляхом використання технологій друкування. Короткий огляд розвитку термоелектричних матеріалів на основі полі (3, 4 – етилендіокситіофена) (PEDOT) за останні роки представлений в [7], де $ZT \sim 1$ передбачений у цьому класі матеріалів.

У [8] минулому розроблені органічні термоелектричні матеріали як типу n , так і p з ZT від 0.1 до 0.2 близько 400 К. Було виготовлено термоелектричний модуль, складений з 35 n - p -елементів, який розвиває потужність $2.8 \mu\text{Вт см}^2$ (найвища для органічних термоелектричних обладнань) з різницею температури $\Delta T = 80 \text{ К}$.

Опубліковано кілька робіт про неорганічні – органічні композити [9-14]. Однак отримані значення ZT ще занадто малі. Було представлено різні теоретичні моделі для опису термоелектричного переносу в органічних матеріалах [15-18]. У молекулярних нано нитках із провідних полімерів були передвіщені значення $ZT \sim 15$ за кімнатної температури [18]. Важливо, що в цій роботі перенос заряду й енергії описаний у стрибковій моделі, яка застосовна у випадку сильного електрон-фононної взаємодії й звичайно дає меншу провідність, ніж у зонній моделі. Передвіщено також, що найбільше значення фактора потужності може досягти $500 \mu\text{Вт/см К}^2$ в PEDOT: P_{ss} молекулярному ланцюжку, що значно більше, ніж у неорганічних нано дротах.

Ще вищі значення $ZT \sim 20$ передбачені нами [19-21] у високо провідних квазіодномірних (ККД) органічних кристалах з переносом заряду. Однак вищенаведені пророкування були зроблені в рамках строго одномірної фізичної моделі. Навіть якщо з експериментальних даних відомо, що взаємодія між молекулярними ланцюжками в ККД кристалах мала, цілком необхідно оцінити внесок цієї взаємодії в перенос заряду й тепла.

Мета пропонованої роботи полягає в тому, щоб виконати детальніше моделювання термоелектричних властивостей ККД кристалів йодованого тетратіотетрацену, TTT_2I_3 , враховуючи взаємодію між ланцюжками. Будуть також перевірені результати роботи [22] у рамках цієї більш повної фізичної моделі. Для простоти застосовано 2D модель. Установлено, що в кристалах з низьким ступенем чистоти цією взаємодією можна знехтувати, тому що розсіювання на домішках уже обмежує рухливість носіїв. Однак у більш чистих кристалах, які допускають вищі значення ZT , ця взаємодія стає важливою. Визначені критерії, коли цією взаємодією можна знехтувати. Визначені також значення електропровідності, коефіцієнта Зеебека й термоелектричного фактора потужності, обмежені взаємодією між ланцюжками.

Двомірна модель для кристала TTT_2I_3

Квазіодномірні органічні кристали йодованого тетратіотетрацену, TTT_2I_3 , утворені з окремих ланцюжків або стопок плоских молекул TTT і іонів йоду. Це – сполука змішаної валентності: дві молекули TTT віддають один електрон ланцюжку йоду, який утворений з іонів I_3^- . Тільки ланцюжки TTT є електропровідними й носіями є дірки. Кристали допускають нестехіометричну сполуку типу $TTT_2I_{3\pm\delta}$ з надлишком або недоліком йоду. Оскільки йод відіграє роль акцептора, концентрація дірок залежить від вмісту йоду й може бути вищою або нижчою від стехіометричної концентрації $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Це дуже важливо, тому що в термоелектричних матеріалах, звичайно, необхідно оптимізувати концентрацію носіїв для того, щоб досягти максимальної ефективності.

Кристали називаються квазіодномірними, тому що носії рухаються головним чином уздовж провідних молекулярних ланцюжків і рідко стрибають із одного ланцюжка на інший. У результаті, електрична провідність уздовж ланцюжків TTT приблизно на три порядки величини більша, ніж у поперечних напрямках. Механізм переносу уздовж ланцюжків є зонним, тоді як у поперечних напрямках вони стрибкові. Завдяки цьому факту раніше, в [23-25], ми знехтували останнім механізмом і розглядали строго одномірну модель кристала. Інакше кажучи, ми знехтували можливістю носія перейти з одного на інший провідний ланцюжок. Це наближення дало можливість нам досліджувати термоелектричні властивості цих кристалів у більш простій фізичній моделі. Тепер ми врахуємо цю можливість, для того щоб визначити, як ця нова взаємодія змінить раніше оцінені значення термоелектричної ефективності.

Для простоти будемо використовувати двомірну модель кристала. Перенос заряду й енергії описується в наближеннях сильно зв'язаних електронів і найближчих сусідів. Енергія дірки з 2D квазіхвильовим k і проекціями (k_x, k_y) має вигляд

$$\varepsilon(k) = -2w_1[1 - \cos(k_x b)] - 2w_2[1 - \cos(k_y a)]. \quad (1)$$

Енергія вимірюється з верхнього краю зони провідності, w_1 і w_2 означають енергії переходу носія між найближчими молекулами уздовж і між ланцюжками, b і a – постійні ґратки уздовж і в поперечному до ланцюжків напрямку. Вісь x спрямована уздовж b , а y – у перпендикулярному напрямку. Умова квазіодномірності кристала означає, що $w_2 \ll w_1$. Частота поздовжніх акустичних фононів має вигляд

$$\omega_q^2 = \omega_1^2 \sin^2(q_x b / 2) + \omega_2^2 \sin^2(q_y a / 2), \quad (2)$$

де 2D квазіхвильовий вектор q має проекції (q_x, q_y) , а ω_1 і ω_2 – це граничні частоти в напрямках x і y , $\omega_2 \ll \omega_1$.

Дві найбільш важливі взаємодії дірок з фононами, розглянуті раніше, доповнені врахуванням стрибків носіїв між ланцюжками. Перша взаємодія подібна до деформаційного потенціалу. Друга

взаємодія є поляронного типу, але обумовлена індукованою поляризацією молекул, що оточують дірку провідності. Квадрат модуля матричного елемента повної взаємодії має вигляд

$$|A(k, q)|^2 = 2\hbar / (NM\omega_q) \{w_1'^2 [\sin(k_x b) - \sin((k_x - q_x) b) + \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + w_2'^2 [\sin(k_y a) - \sin((k_y - q_y) a) + \gamma_2 \sin(q_y a)]^2\}. \quad (3)$$

Тут N – число молекул в основній області кристала, M – маса молекули TTT , w_1' і w_2' – похідні від w_1 і w_2 по міжмолекулярній відстані. В (3) члени, які залежать від k_x і k_y , описують першу взаємодію, а члени, які залежать тільки від q_x і q_y , описують другу взаємодію. Параметри γ_1 і γ_2 мають сенс відношення амплітуд другої взаємодії до першої в напрямку ланцюжків і в поперечному напрямку

$$\gamma_1 = 2e^2\alpha_0 / (b^5 w_1'), \quad \gamma_2 = 2e^2\alpha_0 / (a^5 w_2'), \quad (4)$$

де e – заряд електрона, α_0 – середня поляризованість молекули TTT . Відзначимо, що оскільки w_1 і w_2 позитивні й експоненційно зменшуються зі збільшенням міжмолекулярної відстані, w_1' і w_2' будуть негативними і γ_1 і γ_2 будуть негативними теж. Оскільки зона провідності не є дуже широкою й температура Дебая порівняно низька, зміни хвильових векторів k і q слід брати по всій Бріллоуєнівській зоні дірок і фононів: $-\pi/b \leq k_x \leq \pi/b$, $-\pi/a \leq k_y \leq \pi/a$, $-\pi/b \leq q_x \leq \pi/b$, $-\pi/a \leq q_y \leq \pi/a$.

Розсіювання дірок на домішках також враховується. Домішки вважаються точковими й нейтральними. У цьому випадку темп домішкового розсіювання описується безрозмірним параметром D_0 , який пропорційний концентрації домішки й може бути зроблений дуже малим, якщо чистота кристала досить висока.

Перенос заряду й тепла

Будемо вважати, що уздовж ланцюжків прикладене слабе електричне поле й слабкий градієнт температури. У цьому випадку кінетичне рівняння для нерівноважної функції розподілу може бути лінеаризоване, воно набуває виду рівняння Больцмана. За майже кімнатної температури ми можемо знехтувати в процесах розсіювання від стану k в $k \pm q$ енергією фононів і поперечною кінетичною енергією дірки, тому що ці енергії значно менші від кінетичної енергії дірки уздовж ланцюжків. Тоді кінетичне рівняння розв'язується аналітично й може бути введене поняття часу релаксації як в 1D випадку. Але тепер час релаксації є функцією від k_x і k_y

$$\tau(k_x, k_y) = \frac{\hbar M v_{s1}^2 w_1' |\sin(k_x b)|}{4b^2 k_0 T w_1'^2 [(1 - \gamma_1 \cos(k_x b))^2 + D_0 + w_2'^2 (1 + \gamma_2^2 + 2 \sin^2(k_y a) - 2\gamma_2 \cos(k_y a)) / (2w_1'^2 \sin^2(k_x b))]} \quad (5)$$

Із виведенням (5) ми знехтували членом пропорційності $(bv_{s2} / av_{s1})^2$, що походить від закону дисперсії фононів, де v_{s1} – швидкість звуку уздовж ланцюжків і v_{s2} – швидкість звуку в напрямку перпендикулярному до ланцюжків, k_0 є константа Больцмана. Також в (5) ми замінили функцію розподілу фононів Nq її високотемпературною межею $Nq \cong k_0 T / \hbar \omega_q \gg 1$, тому що за температури, майже кімнатної T_0 , ми маємо $\hbar \omega_q \ll k_0 T_0$. Ми також замінили знаки γ_1 і γ_2 . Звідси й далі γ_1 і γ_2 є позитивними.

Якщо в (5) знехтувати взаємодією між ланцюжками, тобто якщо взяти $w_2 = 0$, $w_2' = 0$, і $\gamma_2 = 0$, тоді виходять колишні результати, які відповідають 1D моделі. Видно, що час релаксації має максимум для значень k_x , близьких до тих, для яких перший член у знаменнику (5) обертається в нуль. Це означає, що для цих значень k_x у зоні провідності обоє дірчато-фононної взаємодії сильно компенсують один одного. В 1D випадку висота максимуму часу релаксації обмежена параметром D_0 , тобто розсіюванням носіїв на домішках. Оскільки поліпшення термоелектричних властивостей

визначається висотою максимуму часу релаксації, було рекомендовано збільшити чистоту кристала, щоб зменшити наскільки можливо D_0 і збільшити висоту максимуму часу релаксації. В 2D моделі висота максимуму обмежена також взаємодією між ланцюжками. Тепер ми повинні визначити значення параметрів, коли остання взаємодія стає більш важливою. У цьому випадку подальше очищення кристала з метою зменшення D_0 не поліпшить термоелектричні властивості, оскільки взаємодія між ланцюжками вже обмежує висоту максимуму часу релаксації.

За допомогою (5) електрична провідність уздовж ланцюжків $TTT \sigma_{xx}$, термоЕРС (коефіцієнт Зеєбека) S_{xx} і фактор потужності P_{xx} можуть бути виражені через транспортні інтеграли в такий спосіб:

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 R_0, S_{xx} = (k_0 / e)(2w_1 / k_0 T) R_1 / R_0, P_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2, \quad (6)$$

де

$$\sigma_0 = (2e^2 M v_{s1}^2 w_1^3 r) / (\pi^2 h a b c (k_0 T)^2 w_1^2), \quad (7)$$

r є число ланцюжків, що проходять через поперечний переріз одиначної ґратки, а R_n – це транспортні інтеграли

$$R_n = \int_0^2 d\varepsilon \int_0^\pi \frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)^n \varepsilon (2 - \varepsilon) n_{\varepsilon, \eta} (1 - n_{\varepsilon, \eta}) d\eta}{\gamma_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + D_0 + w_2'^2 (1 + \gamma_2^2 + 2 \sin^2 \eta - 2 \gamma_2 \cos \eta) / (2 w_1'^2 \varepsilon (2 - \varepsilon))}. \quad (8)$$

Тут для того, щоб вирази для транспортних інтегралів (а також для часу релаксації) були ближчі до 1D випадку, ми ввели замість k_x нову змінну $\varepsilon = (1 - \cos(k_x b))$, де ε має сенс безрозмірної кінетичної енергії дірки, відліченої від дна зони провідності в одиницях $2w_1$. А $\varepsilon_0 = (\gamma_1 - 1) / \gamma_1$ має сенс резонансної енергії (у тих же одиницях), яка відповідає максимуму часу релаксації. Також замість k_y була введена безрозмірна величина $\eta = k_y a$, а $n_{\varepsilon, \eta}$ – функція розподілу Фермі в змінних ε й η . Якщо в (8) поставити $w_2 = 0$, $w_2' = 0$, і $\gamma_2 = 0$, тоді виходять колишні результати, які відповідають 1D моделі.

Термоелектричні властивості

На жаль, термоелектричні властивості можуть бути досліджені тільки чисельно. Вирази (6) – (8) обчислені для квазіоднорізних органічних кристалів TTT_2I_3 з різним ступенем чистоти. Параметри кристалів: $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$ (m_e – маса вільного електрона), $a = 18.35$ А, $b = 4.96$ А, $c = 18.46$ А, $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3$ м/с, $w_1 = 0.16$ еВ, $w_1' = 0.26$ еВ/А⁻¹, $r = 4$. Параметри w_2 і w_2' були оцінені в [26], $w_2 = 1.44 \cdot 10^{-3}$ еВ і $w_2' = 2.34 \cdot 10^{-3}$ еВ/А⁻¹. Значення поляризованості α_0 в TTT_2I_3 може бути оцінене приблизно при порівнянні з відомими поляризованостями інших молекул того ж типу. Ми взяли $\alpha_0 = 45$ А³, чому відповідає $\gamma = 1.7$, як в [22]. Для γ_2 впливає $\gamma_2 = \gamma_1 (a^5 w_1') / (b^5 w_2') = 3.47 \gamma_1$, тобто $\gamma_2 = 5.9$.

Для параметра D_0 ми виберемо три значення: 0.3, що відповідає кристалам, вирощеним газової фази в [27] з $\sigma \sim 3500$ Ом⁻¹см⁻¹; 0.1, що відповідає кристалам, вирощеним методом газової фази в Ref. 28 з $\sigma \sim 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹ і 0.05, що відповідає більш чистим кристалам із дещо вищою $\sigma \sim 1.7 \cdot 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹.

На рис. 1 показано залежності електричної провідності уздовж ланцюжків σ_{xx} від енергії Фермі в одиницях $2w_1$ для цих значень D_0 .

У стехіометричних кристалах TTT_2I_3 концентрація дірок дорівнює $n = 1.2 \cdot 10^{21}$ см⁻³, якій відповідає $\varepsilon_F \sim 0.37$. З рис. 1 видно, що значення σ_{xx} , обчислені в більш повній 2D моделі, практично збігаються з тими, які в минулому обчислені в 1D наближенні, у всьому інтервалі зміни енергії Фермі. Це означає, що для стехіометричних кристалів, і тим більше для кристалів з більш низькою концентрацією носіїв, необхідних для поліпшення термоелектричних властивостей, але з цим ступенем чистоти, досить застосувати більш просте 1D наближення.

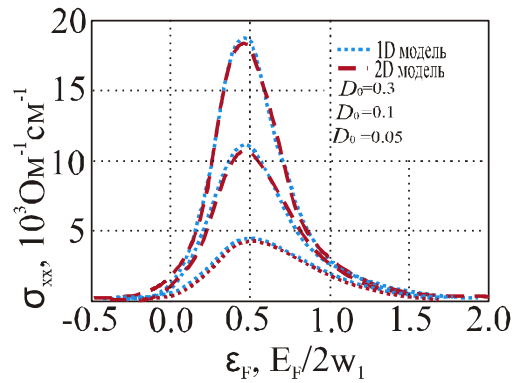


Рис. 1. Електрична провідність вздовж ланцюжків σ_{xx} як функція від енергії Фермі E_F для $\gamma = 1.7$: для нижньої, середньої й верхньої кривих $D_0 = 0.3, 0.1$ і 0.05 відповідно.

На рис. 2 показано залежності термоЕРС (коефіцієнта Зеебека) S_{xx} від енергії Фермі за кімнатної температури. Видно, що в кристалах з розглянутим ступенем чистоти взаємодія між ланцюжками виявляє ще менший вплив на термоЕРС, чому на σ_{xx} : криві для 1D і 2D моделей збігаються. Це також означає, що завдяки додатковому множнику $(\epsilon - \epsilon_F)$ в чисельнику підінтегрального виразу в (8) значення висоти максимуму часу релаксації має менший вплив на термоЕРС, ніж на електричну провідність.

На рис. 3 подано залежності термоелектричного фактора потужності P_{xx} від енергії Фермі. Видно, що криві для 1D і 2D моделей дуже близькі між собою. Для $\epsilon_F = 0.2$ значення $P_{xx} \sim 1.4 \cdot 10^{-2}$ Вт/мК², або в 3.5 раза вищі, ніж в Bi_2Te_3 .

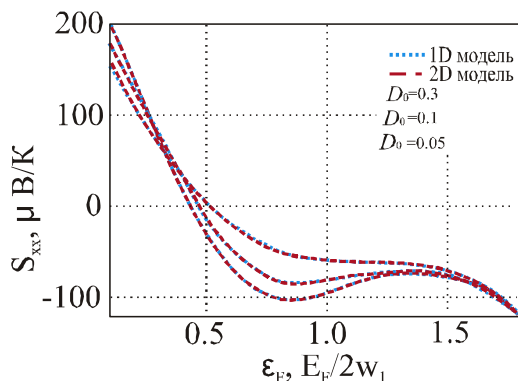


Рис. 2. ТермоЕРС S_{xx} як функція від енергії Фермі E_F : для нижньої, середньої й верхньої кривих $D_0 = 0.05, 0.1$ і 0.3 .

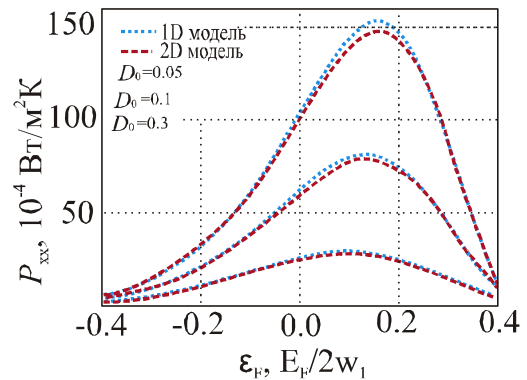


Рис. 3. Фактор потужності як функція від енергії Фермі E_F : для нижньої, середньої й верхньої кривих $D_0 = 0.3, 0.1$ і 0.05 .

Для того щоб визначити, коли взаємодія між ланцюжками стає важливою, розглянемо ще більш чисті кристали TTT_2I_3 з меншими значеннями параметра D_0 : 0.04, 0.03 і 0.02. Цим значенням D_0 і стехіометричним концентраціям відповідають $\sigma_{xx} \sim 2 \cdot 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹, $2.5 \cdot 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹ і $3.2 \cdot 10^4$ Ом⁻¹см⁻¹. Кристали TTT_2I_3 з таким високим ступенем чистоти й відповідно з такою високою провідністю ще не були синтезовані, але це можливо в майбутньому.

На рис. 4 показано залежності електричної провідності уздовж ланцюжків σ_{xx} від енергії Фермі для цих менших значень D_0 . Видно, що тепер відхилення 2D моделі від 1D більш значне, особливо у випадку найчистіших кристалів з $D_0 = 0.02$, коли для стехіометричних кристалів значення провідності в 2D моделі нижче на 10%, ніж в 1D випадку. Але для кристалів із ϵ_F близько 0.2, необхідних для того, щоб збільшити фактор потужності, криві для 1D і 2D моделей практично збігаються.

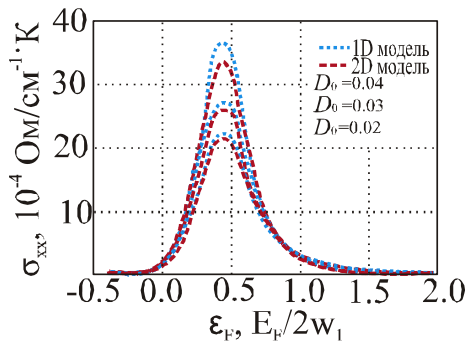


Рис. 4. Електрична провідність уздовж ланцюжків σ_{xx} як функція від енергії Фермі E_F : для нижньої, середньої й верхньої кривих.

На рис. 5 подано залежності термоЕРС S_{xx} від енергії Фермі. Як і слід було сподіватися, відхилення між 1D і 2D моделями є усе ще менші, ніж для σ_{xx} , пунктирні й штрихові криві практично збігаються, особливо в інтервалі ϵ_F між 0.2 і 0.4. Це є додатковим підтвердженням, що висота максимуму часу релаксації впливає на S_{xx} більше, ніж на σ_{xx} . У цьому випадку для розрахунків термоЕРС S_{xx} досить застосувати простішу 1D модель.

Залежності термоелектричного фактора потужності P_{xx} від енергії Фермі показано на

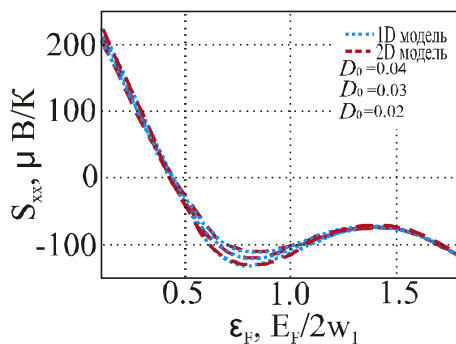


Рис. 5. ТермоЕРС S_{xx} як функція від E_F : для нижньої, середньої й верхньої кривих $D_0 = 0.02, 0.03$ і 0.04 .

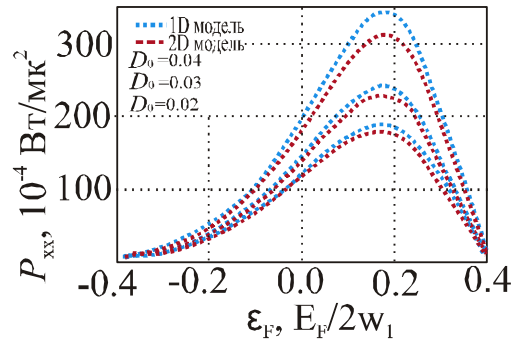


Рис. 6. Фактор потужності як функція від енергії Фермі E_F : для нижньої, середньої й верхньої кривих $D_0 = 0.04, 0.03$ і 0.02 .

Тепер відхилення між 1D і 2D моделями, накопичені від σ_{xx} і S_{xx} , збільшилися, але не дуже значно. Так, навіть у самих чистих кристалах з $D_0 = 0.02$ максимальне значення P_{xx} в 2D моделі менше тільки на 10%. Враховуючи, що похибка моделювання також $\sim 10\%$, ми можемо стверджувати, що для всіх кристалів з розглянутим тут ступенем чистоти більш проста фізична 1D модель застосовна, і передвіщені раніше результати для поліпшення термоелектричних властивостей мають силу. Так, у раніше синтезованих кристалах з $\sigma_{xx} \sim 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ [28] очікується одержати після оптимізації концентрації носіїв значення $P_{xx} \sim 8 \cdot 10^3 \text{ Вт/мк}^2$ (див. рис. 3, крива з $D_0 = 0.1$) або в 2 рази вище, ніж в Bi_2Te_3 . У найчистіших кристалах з $\sigma_{xx} \sim 3.2 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ для стехіометричних сполук максимальне значення P_{xx} очікується $\sim 3.2 \cdot 10^2 \text{ В/мк}^2$ (див. рис. 6, крива з $D_0 = 0.02$), або в 8 раз вище, ніж в Bi_2Te_3 . Цьому значенню P_{xx} відповідають $\sigma_{xx} = 9 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ і $S_{xx} = 190 \text{ мВ/К}$. Це дуже добрий передбачений результат. Звичайно, для кристалів із ще більш високим ступенем чистоти взаємодію між ланцюжками треба брати до уваги.

Висновок

Проаналізовано дослідження нових органічних матеріалів для термоелектричних застосувань, опубліковані за останні два роки. Органічні матеріали усе більше привертають увагу дослідників.

Очікується, що ці матеріали будуть мати більш високу ефективність і будуть менш дорогими, ніж відомі неорганічні матеріали. Найбільш вимірне значення термоелектричної добротності за кімнатної температури дорівнює $ZT=0.57$ і було отримане на покритих фенілацетиленом кремнієвих наночастках. Це значення ZT є досить близьким до тих, які характерні для звичайних термоелектричних матеріалів. У двошаровій структурі, складеній із шару власного пентацена й акцепторного шару з тетрафлуоро-тетрасіанокуїнодіметану, було виміряно значення фактора потужності $P = \sigma S^2 \sim 2.0 \text{ мВт/мк}^2$ [3]. У полі(3, 4-етилендіокситіофені) (PEDOT) було виміряно значення $ZT=0.25$ за кімнатної температури з параметрами [5] $\sigma = 6700 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $S = 220 \text{ мВ/К}$, фактор потужності $P = \sigma S^2 = 324 \text{ мВт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$, $\kappa = 0.37 \text{ Вт}^{-1}\text{К}^{-1}$ і полімер стабільний. $ZT \sim 1$ передбачено в цьому класі матеріалів. Оpubліковано кілька робіт про неорганічні – органічні композити, однак отримані значення ZT ще занадто малі. Цікаво, що в молекулярних нано нитках із провідних полімерів були передбачені значення $ZT \sim 15$ за кімнатної температури [18], незважаючи на стрибковий механізм провідності. Раніше ще вищі значення ZT були передбачені нами у високопровідних квазіодномірних органічних кристалах. Однак, це вищенаведене пророкування було зроблено в рамках строгої одномірної фізичної моделі. У запропонованій роботі ми врахували можливість носія перейти з одного ланцюжка на інший в рамках двомірної фізичної моделі. Розглянуті кристали йодованого тетратіотетрацену, TTT_2I_3 . Показано, що в кристалах з невисоким ступенем чистоти цією додатковою взаємодією можна знехтувати, тому що розсіювання на домішках уже обмежує рухливість носіїв. У цьому випадку передбаченні параметри; $\sigma_{xx} = 9 \cdot 10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, $S_{xx} = 190 \text{ мВ/К}$ і $P_{xx} = 3.2 \cdot 10^{-2} \text{ Вт/мк}^2$, або в 8 разів вищі, ніж в Bi_2Te_3 . Для TTT_2I_3 можливо знехтувати взаємодією між ланцюжками й використовувати 1D наближення для кристалів з електричною провідністю уздовж ланцюжків до $\sigma_{xx} \sim 4 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ або трохи вище. Однак, у більш чистих кристалах з більш високими значеннями σ_{xx} ця взаємодія стає важливою

Ми висловлюємо подяку програмі FP7 комісії ЄС за підтримку з допомогою гранту №.308768.

Література

1. Ashby S. P., Garcia-Canadas J. Min G., Chao Y. Measurement of thermoelectric properties of phenylacetylene-capped silicon nanoparticles and their potential in fabrication of thermoelectric materials. JEM, 2012. DOI: 10.1007/s11664-012-2297-x.
2. Hayashi K., Shinano T., Miyazaki Y., and Kajitani T. Fabrication of iodine-doped pentacene thin films for organic thermoelectric devices, J. Appl. Phys. **109**, 023712, 2011.
3. Harada K., Sumino M., Adachi C., Tanaka S., and Miyazaki K. Improved thermoelectric performance of organic thin-film elements utilizing a bilayer structure of pentacene and 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F4-TCNQ), Appl. Phys. Lett., **96**, 253304, 2010.
4. Xuan Y., et al., Thermoelectric properties of conducting polymers: The case of poly (3-hexylthiophene), Phys. Rev. **B 82**, 115454, 2010.
5. Bubnova O., et al. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the conducting polymer. poly(3,4-ethylenedioxythiophene), Nature Materials, **10**, 429, 2011. DOI: 10.1038/NMAT3012.
6. Bubnova O., Berggren M. and Crispin X. Tuning the thermoelectric properties of conducting polymers in an electrochemical transistor. J. Am. Chem. Soc. **134**, 16456, 2012.
7. Yue R. and Xu L. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as promising organic thermoelectric materials: A mini-review. Synt. Met. **162**, 912, 2012.
8. Sun Y. et al., Organic Thermoelectric Materials and Devices Based on *p*- and *n*-Type Poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s, Adv. Mater. **24**, 932, 2012.

9. Wang Y. Y., Cai K. F., Yin J. L., An B. J., Du Y., Yao X. In situ fabrication and thermoelectric properties of PbTe–polyaniline composite nanostructures, *J Nanopart Res.* **13**,533, 2011.
10. Ao W. Q., Wang L., Li J. Q., Pan F., Wu C. N. Synthesis and Characterization of Polythiophene/Bi₂Te₃ Nanocomposite Thermoelectric Material. *J. Electron. Mat.* **40**, 9, 2011.
11. Toshima N., Jiravanichanun N., Marutani H. Organic thermoelectric materials composed of conducting polymers and metal particles. *J. Electron. Mat.* **41**, 6, 2012.
12. Wang Y., Cai K., Yao X. Facile fabrication and thermoelectric properties of PbTe-modified poly(3,4-ethylenedioxythiophene) nanotubes, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 1163, 2011.
13. Carrete J., Mingo N., Tian G., Agren H., Baev A., and Prasad P. N. Thermoelectric Properties of Hybrid Organic–Inorganic Superlattices, *The Journal of Physical Chemistry C*, **116** (20), 10881, 2012.
14. Yu C., Choi K., Yin L., and Grunlan J. C. Light-Weight Flexible Carbon Nanotube Based Organic Composites with Large Thermoelectric Power Factors. *ACS Nano*, **5** (10), 7885, 2011.
15. Kim G. and Pipe K. P. Thermoelectric model to characterize carrier transport in organic semiconductors, *Phys. Rev.* **B 86**, 085208, 2012.
16. Dudis, D. S.; Ferguson, J. D.; Check, M.; Schmidt, J. E.; Kemp, E. R.; Robbins, T.; Shumaker, J. A.; Chen, G.; Seibel, H. A. Multidimensional nanoscopic approaches to new thermoelectric materials. *Proc. SPIE* 2010, 7683, No. 76830S.
17. Chen J., Wang D., Shuai Z. First-Principles Predictions of Thermoelectric Figure of Merit for Organic Materials: Deformation Potential Approximation, *J. Chem. Theory Comput.* **8** (9), 3338, 2012.
18. Wang Y., Zhou J., and Yang R. Thermoelectric properties of molecular nanowires. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24418, 2011.
19. Casian A., Dashevsky Z., Scherrer H., Dusciac V., Dusciac R. *Proc. of 22nd Intern. Conf. on Thermoel.*, La Grande-Motte, France (IEEE, Piscataway, NJ, 2004), p. 330-335.
20. Casian A., in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap.36.
21. Casian A., Prospects of the thermoelectricity based on organic materials. *J. of Thermoelectricity*, **3**, 45, 2007.
22. Casian A.I., Gorelov B.M., Dubrovin I.V. State of art and prospects of thermoelectricity on organic materials. *J. of Thermoelectricity*, **3**, 7, 2012.
23. Casian A., Dusciac V., and Coropceanu Iu. Huge carrier mobilities expected in quasi-one-dimensional organic crystals. *Phys. Rev.* **B 66**, 165404 (2002).
24. Casian A., Dusciac V., and Nicic V. Thermoelectric opportunities of quasi-one-dimensional organic crystals of tetrathiotetracene–iodide, *J. of Thermoelectricity*, **2**, 33-39, 2009.
25. Casian A., Stockholm J., Dusciac V., Nicic V. Low-Dimensional Organic Crystal Tetrathiotetracene–Iodide as Thermoelectric Material: Reality and Prospects, *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics*, **4**, 95-100, 2009.
26. Casian A., Sanduleac I. Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene -Iodide. *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics* **7**, 706-711, 2012.
27. Isset I.C. Magnetic susceptibility, electrical resistivity, and thermoelectric power measurements of bis(tetrathiotetracene)-triiodide, *Phys. Rev.* **18**, 439 (1978)
28. Hilti B. and Mayer C.W. Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)–Triiodide, (TTT)₂I₃. *Helvetica Chimica Acta*, **61**, Nr 40, 501, (1978).

Надійшла до редакції 16.05.2013

Морозова Н.В., Коробейников І.В., Курочка К.В., Щенников В.В.

Інститут фізики металів Уральського відділення Російської академії наук,
вул. Софії Ковалевської, 18, Єкатеринбург, 620990, Росія

ДОСЛІДЖЕННЯ МАТЕРІАЛІВ, В ЯКИХ ВІДБУВАЮТЬСЯ РІЗКІ СТРИБКИ ЕФЕКТУ ЗЕСЕБЕКА ПРИ ВИСОКОМУ ТИСКУ

Виявлено, що в напівпровідникових сполуках на основі HgTe, Si, Bi₂Te₃, PbTe і т.д. відбуваються різкі стрибки ефекту Зеебека з інверсією знаку (або без неї) при впливі високого тиску до 20 ГПа. Розгляд можливих причин, що приводять до зазначеної вище аномальної поведінки ефекту Зеебека, проведений на основі аналізу особливостей електронної зонної структури, а також зміни дефектно-домішкової системи для різних видів матеріалів.

Ключові слова: ефект Зеебека, високий тиск, напівпровідники

Semiconductor compounds based on HgTe, Si, Bi₂Te₃ and PbTe, etc. have been found to suffer the abrupt jumps of Seebeck effect with (or without) the inversion of its sign under high pressure application up to 20 GPa. The consideration of possible reasons tending to above anomalous behavior of the Seebeck effect is performed basing on the analysis of the electron band structure peculiarities as well as the variation of the defect-impurity system for different kinds of materials.

Key words: Seebeck effect, high pressure, semiconductor

Вступ

Високий тиск зазвичай сильно впливає на матеріали, зокрема, він може викликати різкі зміни термоЕРС (ефекту Зеебека, S) [1]. Ці особливості підходять для застосування в різних електронних пристроях. Мета даної роботи – пошук матеріалів, що володіють вищевказаними різкими змінами ефекту Зеебека, а також виявлення загальних причин такої поведінки.

Деталі експерименту

Вимірювання ефекту Зеебека проводилися в камері високого тиску тороїдального типу з напівсферичними ввігнутими ковадлами, виготовленими з твердого сплаву (карбиду вольфраму) з діаметром вершини ковадла ~ 1 мм [2,3]. Типові розміри зразка $\sim 200 \times 200 \times 250$ мкм³. Камера завантажувалася в автоматизовану установку високого тиску [4]. Значення тиску були визначені з похибкою $\sim 10\%$ по каліброваній кривій "зусилля-тиск" заснованої на відомих фазових переходах, що легко виявляються, викликаних впливом тиску, в Bi , PbS , $PbSe$, $CdSe$ та в інших сполуках [2]. Ковадла, що володіють високою електропровідністю, були використані в якості електричних виходів від зразка. При вимірюванні термоЕРС верхнє ковадло нагрівалося [4]. Різниця температур уздовж товщини зразка (ΔT) вимірювалася за допомогою термопар. Можливий невеликий внесок у значення термоЕРС від ковадл був перевірений шляхом вимірювання S чистого свинцю, що має значення S близьке до нуля ($S \approx -1.27$ мкВ/К) [2-4].

Результати й обговорення

Різкі стрибки S при застосуванні тиску вперше спостерігалися в халькогенідах ртуті HgX ($X - Te, Se$) [1] при фазовому переході під тиском $\sim 0.8-1.6$ ГПа зі структури цинкової обманки в структуру кіноварі, відповідному перетворенню електронної зонної структури з напівметалу – у широкозонний напівпровідник [5-7]. У даній роботі були взяті деякі потрійні сполуки на основі HgX , а також інші сполуки для пошуку зазначеного вище явища.

У сполуках на основі $HgTe$ була також виявлена інверсія знака S у вихідній кубічній решітці при низькому P (~ 0.5 ГПа для $HgTe$ [1]) і в напівпровідниковій фазі поблизу $\sim 4-6$ ГПа (рис.1) [1]. Інверсія S у напівметалевій фазі $HgTe$, імовірно, пов'язана з електронним переходом у безщілинний стан [8], у той час як інверсія S у напівпровідниковій фазі зі структурою кіноварі відповідає зміні парціальних внесків електронів (σ_n) і дірок (σ_p) у сумарну провідність $\sigma = \sigma_n + \sigma_p$ від $\sigma_n/\sigma_p > 1$ до $\sigma_n/\sigma_p < 1$. Поведінка $S(P)$ може бути описана, використовуючи вираження для S власного напівпровідника [9]:

$$S = -\frac{k}{|e|} \left[\frac{b-1}{b+1} \cdot \frac{E_g}{2kT} + \left(r_n + \frac{5}{2} \right) \frac{b}{b+1} - \left(r_p + \frac{5}{2} \right) \frac{1}{b+1} - \frac{3}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} \right], \quad (1)$$

де k – постійна Больцмана, e – заряд електрона, $b = \sigma_n/\sigma_p$ – відношення парціальних провідностей електронів і дірок, E_g – енергетична щілина, T – температура, r_n (r_p) і m_n^* (m_p^*) відповідно параметр розсіювання й ефективна маса щільності станів електронів (дірок).

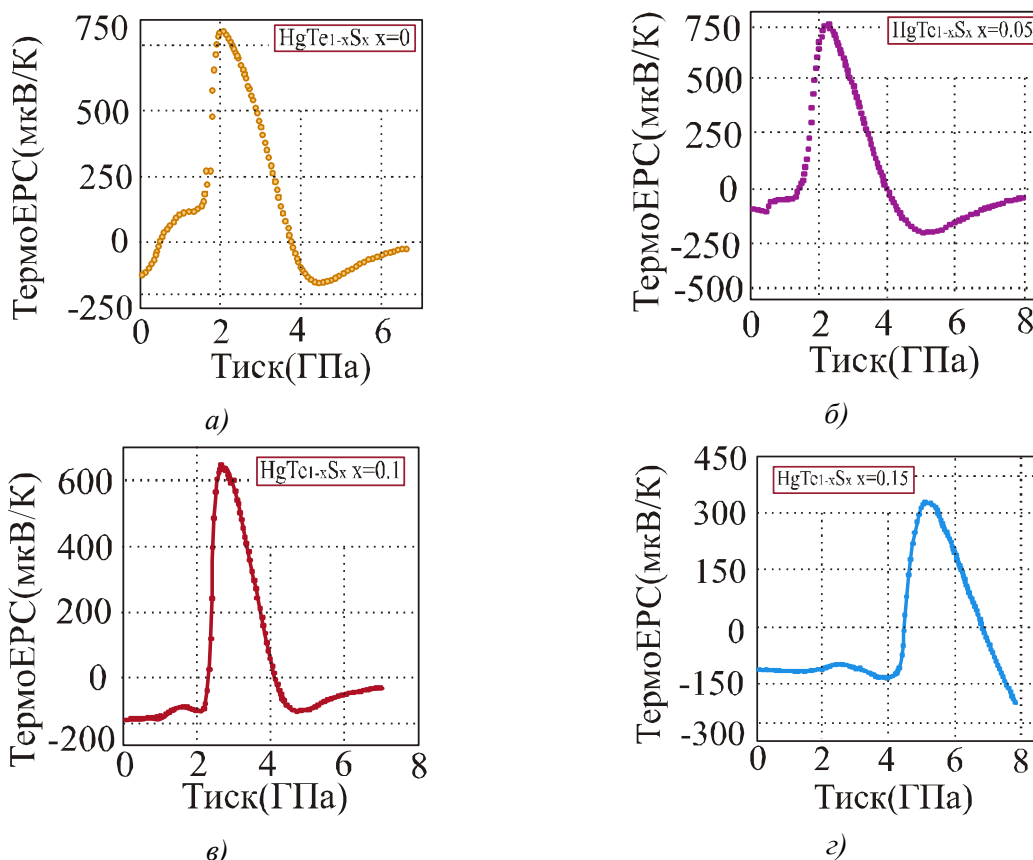


Рис. 1. Залежність термоЕРС від тиску для кристалів $HgTe_{1-x}S_x$.

Відкриття напівпровідникової щілини E_g при фазовому перетворенні напівметал-напівпровідник [1] приводить до різкого стрибка значення S , а зміна відношення парціальних провідностей σ_n/σ_p , обумовлена зміною параметрів електронних і дірочних зон під тиском, а

сама, – ефективних мас і рухливостей електронів і дірок, є причиною інверсії знака S . Обидві особливості зміщуються у бік більш високих тисків зі збільшенням вмісту сірки (x) (рис.1). Фази високого тиску зі структурою кіноварі у кристалів $HgTeS$ повинні бути гарними термоелектриками, подібно до $HgTe$ [10, 11]. Для сполук на основі $HgSe$ спостерігається тільки перша особливість S (різкий стрибок) (рис. 2). Подібна поведінка $S(P)$ спостерігалася також для багатьох напівпровідників при високих тисках до 30 ГПа (PbX , $ZnTe$, $GaAs$ та ін. [10]).

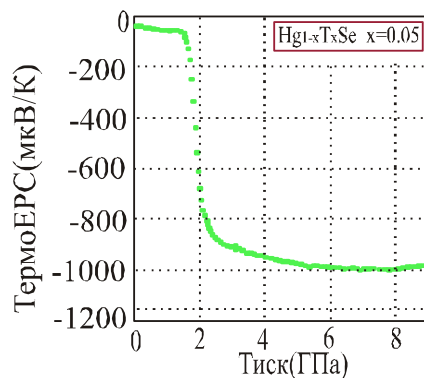


Рис. 2. Залежність термоЕРС від тиску для $Hg_{1-x}Cd_xSe$.

У кристалах $Si_{1-x}Ge_x$ ($x < 0.05$) різкі стрибки S з інверсією знака при помірних тисках [12] далеко від структурних фазових переходів можуть бути також пояснені формулою 1, припускаючи зміну відношення парціальних провідностей внаслідок змін в “домішково-дефектній” системі, яка приводить до ефективного “легування” матеріалів. “Термодонори” в Si пов’язані з міжвузловими атомами кисню й дефектами структури, і, як відомо, залежать від тиску [13]. Зміна σ_p і σ_n у цьому випадку може бути описана формулою (2) для легованого напівпровідника із двома типами носіїв заряду [14]:

$$n = \frac{n_0}{2} + \left[\left(\frac{n_0}{2} \right)^2 + (4A_c A_v)^2 \exp\left(-\frac{E_g}{kT} \right) \right]^{1/2}, \quad (2)$$

$$p = \frac{n_0}{2} + \left[\left(\frac{n_0}{2} \right)^2 + (4A_c A_v)^2 \exp\left(-\frac{E_g}{kT} \right) \right]^{1/2}. \quad (3)$$

Тут, n_0 – різниця концентрацій донорних і акцепторних домішок; k – постійна Больцмана, E_g – напівпровідникова заборонена зона; n і p – концентрації електронів і дірок; A_c і A_v – щільності станів електронних і діркових зон. Зміна в “домішково-дефектній” системі приводить до інверсії знака n_0 і, отже, до кардинальних змін відношення σ_n/σ_p від $\sigma_n/\sigma_p > 1$ до $\sigma_n/\sigma_p < 1$ (рис. 3).

Для сполук на основі Bi_2Te_3 при легуванні виникає топологія поверхні Фермі через багатозонну електронну структуру [15]. Цей топологічний перехід може виникати при застосуванні тиску [15], приводячи до відповідного зсуву електронних і діркових зон і положення рівня Фермі. Легування індієм, як відомо, підсилює аномальну поведінку S у процесі зазначеної вище зміни електронної структури під тиском [15], що проявляється в різних стрибках $S(P)$ близько ~ 1 ГПа (рис.4) [15].

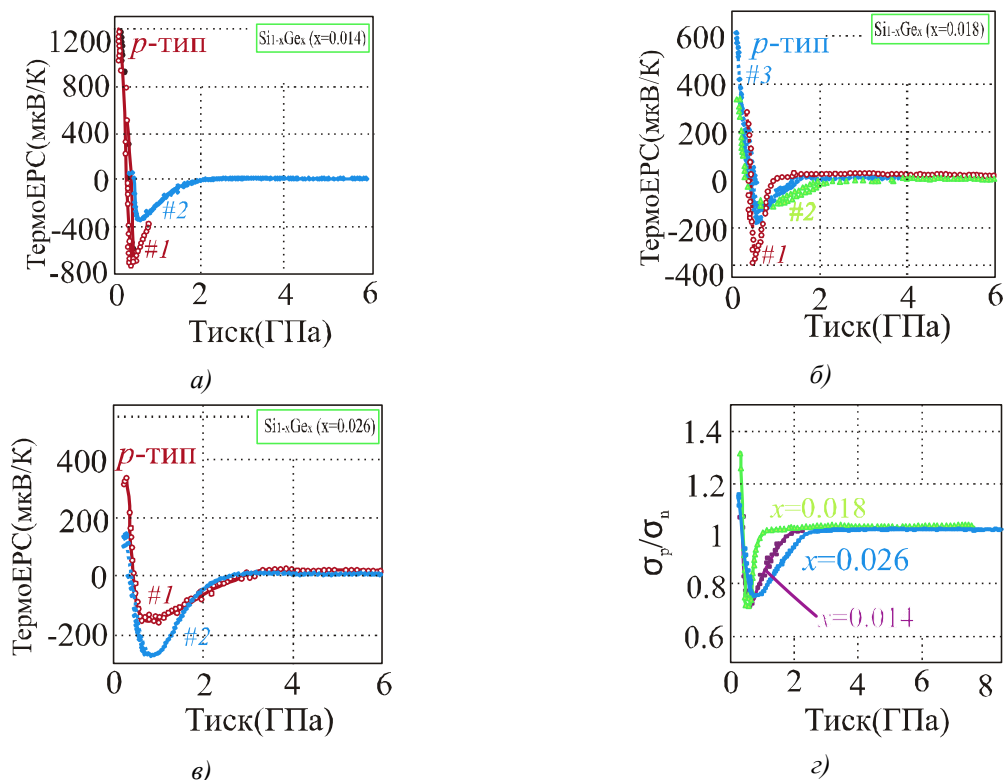


Рис. 3. Залежність термоЕРС (а-в) і відношення провідності дірок до провідності електронів (σ_p/σ_n) (г) від тиску для кристалів $Si_{1-x}Ge_x$. Цифрами зазначені номери мікрорізків, вирізаних з одного кристала $Si_{1-x}Ge_x$ [12].

При тисках $P \sim 3$ ГПа в Bi_2Te_3 відбувається інший топологічний перехід [15], і внаслідок цього з'являється пік на кривих $S(P)$ для подвійних [15] і потрійних сполук на основі Bi_2Te_3 (рис.4).

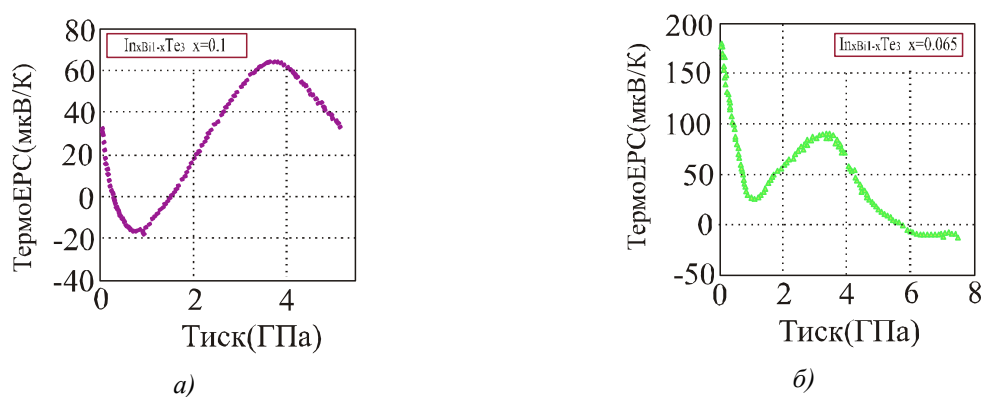


Рис. 4. Залежність термоЕРС від тиску для $In_xBi_{1-x}Te_3$.

Висновки

Різкі стрибки та інверсія знака коефіцієнта Зеебека спостерігається в деяких сполуках під тиском. Основними причинами зазначених явищ є відкриття напівпровідникової щілини при фазовому переході та зміна, або параметрів електронних і діркових зон, або стану “дефектно-домішкової” системи під тиском, що приводить до “легування” і компенсації електронних (діркових) внесків у провідність. Зміна топології поверхні Фермі також можлива для одержання зазначених вище ефектів. Певні фази і стани, що виникають під високим тиском, підходять для

термоелектричного застосування [10,11,15,16]. Експериментальні дані даної роботи підтверджують реалізацію зазначених вище механізмів зміни $S(P)$ для різних видів сполук.

Подяка. Робота виконана за фінансової підтримки Програми РАН (проект № 01.2.006 13394), Уро РАН в рамках програми "речовина при високих щільності енергії" Президії РАН (проект 12-П-2-1004), Міністерства освіти і науки Росії (контракт 14.518.11.7020) і програми орієнтованих фундаментальних досліджень Уро РАН (проект № 13-2-032-ЯЦ)» Автори висловлюють подяку професору В.А. Кульбачинському, В.М. Фрасуняку, Н.В. Абросімову, А. Місюку за надання зразків.

Література

1. Tsidil'kovskii I.M., Shchennikov V.V., Gluzman N.G., Thermoelectric power of mercury chalcogenides at very high pressures, *Sov. Phys. Semicond.*, 17(5), 1983, 604-606.
2. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Manakov A.Y., Measurement of Seebeck effect (thermoelectric power) at high pressure up to 40 GPa, *J. Phys. Chem. Solids*, 71, 2010, 1168-1174.
3. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Shvetsova M.A., Dubrovinsky L.S., and Polian A., Tuning of the stoichiometry of $Fe_{1-x}O$ wüstite by compression, *Phys. Rev. B*, 81, 2010, 060101.
4. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Derevskov A.Y., Shchennikov V.V. Jr., Automated portable high-pressure setup for study of phase transitions in solids, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 2006, 2203-2209.
5. Gluzman N.G., Shchennikov V.V., Investigation of the high-pressure phase of HgSe, *Sov. Phys. Solid State*, 21(10), 1979, 1844-1846.
6. Shchennikov V.V., Gluzman N.G., Pressure-induced zero-gap semiconductor-finite-gap-metal transitions in mercury telluride, *Sov. Phys. Solid State*, 23(10), 1981, 1800-1803.
7. Tsidil'kovskii I.M., Shchennikov V.V., Gluzman N.G., Metallization of mercury chalcogenides under ultrahigh pressures, *Sov. Phys. Solid State*, 24(9), 1982, 1507-1511.
8. Shchennikov V.V., Gavaleshko N.P., Frasunyak V.M., Phase transition in *HgTeS* crystals at high pressure, *Phys. Solid State*, 37(10), 1995, 1943-1946.
9. Seeger K., *Semiconductor Physics*, Wien, NY, Springer, 1973, 514.
10. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., High-Pressure Routes in the Thermoelectricity or How One Can Improve a Performance of Thermoelectrics, *Chem. Mater.*, 22(3), 2010, 635-647.
11. Chen X., Wang Y., Cui T., Ma Y., Zou G., Iitaka T., *HgTe*: A potential thermoelectric material in the cinnabar phase, *J. Chem. Phys.*, 128, 2008, 194713.
12. Korobeinikov I.V., Morozova N.V., Misiuk A., Abrosimov N.V., Shchennikov V.V., "Smart" silicon: Switching between *p*- and *n*-conduction under compression, *Appl. Phys. Lett.*, 101(6), 2012, 062107.
13. Shchennikov V.V., Shchennikov V.S., Streltsov S.V., Korobeinikov I.V., Ovsyannikov S.V., Thermoelectric Power of Different Phases and States of Silicon at High Pressure, *J. Electron. Mater.*, 2013, DOI: 10.1007/s11664-013-2602-3.
14. Paul W., Warshawer D.M., *Solids under pressure*, New York, McGraw-Hill, 1963, 524.
15. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Vorontsov G.V., Manakov A.Y., Likhacheva A.Y., Kulbachinskii V.A., Giant improvement of thermoelectric power factor of Bi_2Te_3 under pressure, *J. Appl. Phys.*, 104, 2008, 053713.
16. Wang Y., Chen X., Cui T., Niu Y., Wang Y., Wang M., Ma Y., Zou G., Enhanced thermoelectric performance of *PbTe* within the orthorhombic *Pnma* phase, *Phys. Rev. B*, 76, 2007, 155127.

Надійшла до редакції 28.05.2013

¹Науково – виробниче об'єднання «Селен» НАН Азербайджану
вул.Фікрета Агасва, 14, Баку, 394975, Азербайджан

²Азербайджанський технічний університет, пр. Гусейн Джавіда, 25,
Баку, AZ 1073, Азербайджан

Гянджинський державний університет, пр. Ісмаїла Хатаї, 187,
Гянджа, AZ 2000, Гянджа

ПОВЕРХНЕВІ НАНОЧАСТИНКИ В $A^V_2B^{VI}_3$

Наночастинки, що формуються на поверхні (0001) в $A^V_2B^{VI}_3$ становлять особливий клас нанооб'єктів, що впливають на властивості об'ємних кристалів. Їхня агрегація в просторі $Te^{(I)}-Te^{(I)}$ відбувається при злипанні атомів, що дифундують, по тими ж механізмах, що й у відомих твердотільних структурах сформованих на вільній поверхні кристалів. Аналіз структури й морфології нанофрагментів проведений на основі АСМ-зображень і рентгендифрактометричних знімків на поверхні (0001) $A^V_2B^{VI}_3$ виявив роль ван-дер-Ваальсової щільності як твердофазного нанореактора в процесі інтеркалізуваня для $Sb_2Te_3 <Cr>$ і твердого розчину $(Bi_2Te_3-Bi_2Se_3) <ZnSe>$.

Ключові слова: рентгендифрактометричний знімок, розведені магнітні напівпровідники, фрактальні кластери, нанореактори

Nanoparticles formed on (0001) $A^V_2B^{VI}_3$ surface are a specific class of nanoobjects affecting the properties of the bulk crystals. Their clustering in $Te^{(I)}-Te^{(I)}$ space occurs with aggregation of diffusing atoms according to the same mechanisms as in known solid-state structures formed on the free surface of crystals. Analysis of nanofragment structure and morphology conducted on the basis of AFM images and X-ray diffraction images on (0001) $A^V_2B^{VI}_3$ surface has revealed the role of van der Waals gap as a solid-phase nanoreactor during intercalation for $Sb_2Te_3 <Cr>$ and $(Bi_2Te_3-Bi_2Se_3) <ZnSe>$ solid solution.

Key words: X-ray diffraction image, diluted magnetic semiconductors, fractal clusters, nanoreactors.

Вступ

Пошук шляхів збільшення термоелектричної ефективності речовин, крім фундаментального значення, має й прикладне значення для вирішення практичних завдань одержання низьких температур термоелектричними методами.

Дотепер було встановлено, що розведені магнітні напівпровідники (РМПП) на основі елементів III й V або II й IV груп періодичної системи елементів переходять при низьких температурах у феромагнітний стан. Зовсім недавно був відкритий феромагнетизм у теллуридіві вісмуту з Fe, після чого в теллуридіві сурми з V при низьких температурах. Виявлено вплив магнітних домішок на термоЕРС, опір, магнетизм, ефект Холла, ефект Шубнікова-де Газа й інші властивості таких кристалів [1].

Дослідження матеріалів, що володіють високою термоелектричною ефективністю в цей час особливо актуально. Оптимальні величини параметрів досягаються введенням різних легуючих

домішок. При цьому для досягнення великого значення термоелектричності необхідно вивчити фундаментальні фізичні властивості матеріалів.

Як легуючі домішки можна використати *Cr*, *Zn*. Однак до теперішнього часу практично мало вивчений вплив цих домішок на енергетичний спектр змішаних кристалів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$, були відсутні дані про термоелектричну ефективність РМПП на основі теллурида сурми й вплив магнітних домішок на осциляційні властивості таких кристалів. Відсутні дані про термоелектричні властивості змішаних кристалів $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ легованих хромом. Не визначена прямими методами анізотропія поверхні Фермі монокристалів p - $(Bi_{1-x}Sb_x)$ і кристалів типу Bi_2Te_3 .

У роботі досліджені зразки трьох типів .

Зразки першого типу – це змішані монокристали телуридів вісмуту й сурми, як нелеговані, так і леговані. Другий тип – це монокристали телуриду сурми, леговані магнітною домішкою хромом. Третій тип – це монокристали телуриду й селеніду вісмуту, леговані залізом.

У роботі [1] проводилося систематичне вивчення впливу легування хромом на гальваномагнітні, термоелектричні, осциляційні й магнітні властивості шаруватих монокристалів Sb_2Te_3 у температурному інтервалі 1.7-300 К. Визначено анізотропію поверхні Фермі прямими вимірами кутових залежностей екстремальних перетинів поверхні Фермі за допомогою ефекту Шубнікова -Де Газа монокристалів $(Bi_{0,5}Sb_{0,5})_2Te_3$.

Сукупність даних про вплив легування галієм, хромом і залізом на термоЕРС, гальваномагнітні властивості й енергетичний спектр необхідна для оптимізації пристроїв і приладів на основі телуридів вісмуту й сурми. Застосування досліджених домішок *Ga*, *Cr*, *Fe* збільшує термоЕРС, а магнітні домішки *Cr*, *Fe*, *Ga* можуть бути використані для створення нових твердотільних приладів з керуванням магнітним полем. Результати досліджень можуть бути покладені в основу розробки перспективної технології одержання матеріалів із заданими властивостями на базі напівпровідників типу телуридів вісмуту й сурми.

У [2] розглянуті підходи до синтезу нанокмполітів на основі нуль-, одно- і двовимірних твердотільних нанореакторів, сформованих порожнинами цеолітів або міжшаровими порожнечами шаруватих сполук.

Наноніти Bi_2Te_3 отримані в матриці пористого оксиду алюмінію [3]. Однак у самому Bi_2Te_3 у результаті кристалізації в міжшарах утворюються частки нанометрового розміру зі зверхстехіометричних атомів [4], також фрактальні структури аналізуються з позицій фізики фрактальних кластерів (ФК). Вони утворюються в процесі росту наноострівців при злипанні твердих часток [5-6]. Вивчення морфології поверхні (0001) Bi_2Te_3 <домішка> і розгляд міжшарових агрегатів зі спостережуваними ансамблями наношарів [6] вимагали внесення ясності по впливу самоорганізованих наночастинок на основі домішок між $T_e^{(1)} - T_e^{(1)} A^V_2B^{VI}_3$ на термоелектричні властивості.

У зв'язку із цим були потрібні нові експериментальні дані по вивченню морфології поверхні (0001) $A^V_2B^{VI}_3$ легованих металами (*Zn*, *Se*, *Cr*).

У світлі викладеного можна сформулювати наступну мету: методом рентгендіфрактометрії (РД) і атомно-силової мікроскопії (АСМ) виявити склад утворюваних інтеркаліруваних міжшарових нанофрагментів, при використанні простору $T_e^{(1)} - T_e^{(1)} A^V_2B^{VI}_3$ у якості нанореактора.

Експеримент і результати

Сполуку Bi_2Te_3 одержували термічним синтезом при 900-950 К, що звичайно проводили у кварцових ампулах, куди завантажували *Bi*, *Te* і домішки в потрібнім співвідношенні. Після синтезу

сплавів їх занурювали в графітізовані ампули (діаметром – 8мм) заново сплавляли й далі вертикальною спрямованою кристалізацією одержували монокристалічні злитки при градієнті температури $\Delta T=120$ град/см і швидкості кристалізації 1.4 см/година. У таких кристалах після сколювання уздовж площини (0001) Bi_2Te_3 досліджувалися морфологія домішкових наночастинок. Зі структурної точки зору такі зразки можна розглядати як інтеркаляційні, оскільки в них можна виділити шари матриці-хазіяна й гостя (домішок). Через слабкий хімічний зв'язок між $T_e^{(1)}$ - $T_e^{(1)}$ тут характерна зміна морфології міжшарового простору при проникненні атомів металів у нього й утворення напівпровідникових наночастинок.

Інтеркаляцію ж атомів Zn й Cr проводили при 600 К. Для цього термічним методом напиляли на очищену поверхню метали уздовж базової площини (0001) на торець зразка. Далі процес інтеркаляції уздовж шарів (0001) проводили при градієнті температури $\Delta T = 50$ град/см, гарячою стороною була напилена частина зразка. На отриманих таким методом зразках були досліджені свіжосколоти поверхні (0001) і аналізовані електронно-мікроскопічні зображення й рентгендіфрактометричні картини.

АСМ і РД дослідження

Електронно-мікроскопічні зображення одержували на АСМ марки NC–AFM. РД дослідження проводилися на установці марки Philips Panalytical (X-ray diffractometer). Приготування чистої поверхні шляхом відколу спеціальними інструментами здійснювалося уздовж базисної площини (0001) на повітрі безпосередньо перед проведенням експериментів.

Для всіх легованих зразків крім АСМ-зображень поверхні (0001) $A^V_2B^{VI}_3$ в 3D масштабі досліджені: АСМ – зображення в 2D масштабі, функції розподілу наночастинок із однаковими розмірами, густина розподілу нанофракталів на поверхні (0001) по висоті.

У монокристалах $Sb_2Te_3<Cr>$, $Bi_2Te_3<Cr>$, $Bi_2Se_3<Se>$ між шарами $T_e^{(1)}$ - $T_e^{(1)}$ отримані наноострівки, що мають нанорозміри (5-20) нм і вважаються наночастиками.

В $A^V_2B^{VI}_3$ атоми – гості ($ZnSe$, Cr) локалізуються у ван-дер-Ваальсовому просторі між телуридними квінтетами. Квінтет складається з п'яти простих шарів. Атоми окремого шару однакові й утворюють плоску гексагональну решітку. Атоми ж кожного наступного шару розташовуються над центрами трикутників, утворених атомами попереднього шару. Атоми $T_e^{(1)}$, мають як найближчих сусідів (шість атомів Bi) по трьох з кожного прилягаючого шару. $T_e^{(1)}$, з однієї сторони пов'язаний із трьома атомами Bi , а з іншого боку – із трьома атомами $T_e^{(1)}$, тобто в решітці є два істотно різних місця для атомів Te [4].

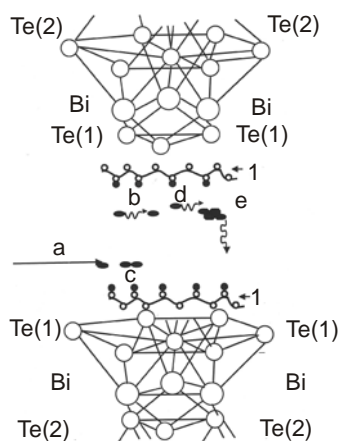


Рис. 1 Схема розміщення атомів вісмуту й телуру в структурі Bi_2Te_3 , наночастинок між $Te^{(1)}$ – $Te^{(1)}$ модельні представлення при інтеркаляції легкодифундуючих домішок в міжшарі.

На рис. 1 наведена схема розташування атомів у кристалічній ґратці Bi_2Te_3 , шляхи дифузії (відзначено стрілкою (a)) і агрегації часток між телуридними квінтетами (b, e, c), що приводять до формування наночарів (1). Відстань між квінтетами порівняно велика, тобто зв'язок $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ дуже слабкий. Найбільш імовірними місцями скупчення й зародження наночасток на основі Zn , Cr , Fe можуть бути вакансії з-під Te , комплекси типу «дислокацій-домішковий атом», границі блоків і зерен, мікротріщини й концентраційні неоднорідності [7-10].

Приведемо експериментальні дані на прикладі систем $Sb_2Te_3<Cr>$, $Bi_2Te_3<Cr>$, $Bi_2Se_3<Se>$. АСМ-зображення наночасток, сформованих на поверхні (0001) при інтеркалюванні хромом і при синтезі телуриду вісмуту разом з Cr з наступною кристалізацією видно з рис. 2-3.

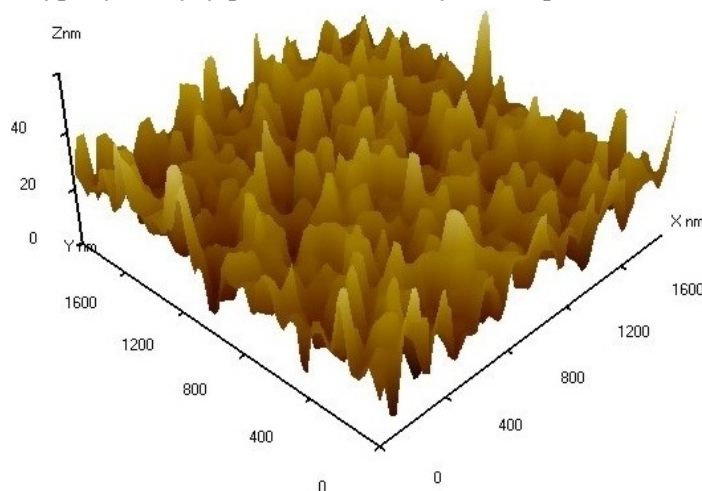


Рис. 2 АСМ-зображення поверхні (0001) телуриду сурми інтеркальованого Cr в 3D масштабі

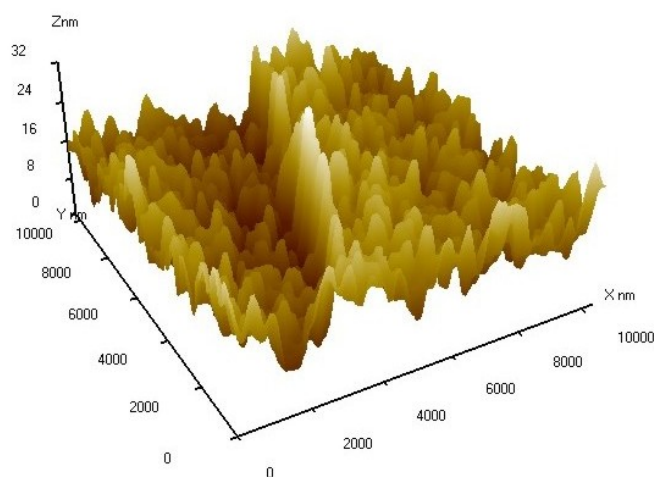


Рис. 3. АСМ-зображення поверхні (0001) інтеркальованого $Bi_2Te_3<Cr>$ в 3D масштабі

При інтеркалюванні при температурі 600 К хром впроваджується в міжшари, як у нанореакторі взаємодіючи зі зверхстехіометричними компонентами Sb_2Te_3 : телуром і сурмою. Про це свідчать рентгендифракційні піки від наночасток $CrSb$, $CrTe$. Рентгендифрактограми

(рис. 4) інтеркальованих зразків $Sb_2Te_3<Cr>$ (отриманих у процесі вирощування кристалів) показують піки в основному від наночасток $CrSb$ при $2\Theta=44^\circ, 52^\circ, 54^\circ$ й 74° , а в $CrTe$ при $2\Theta=54^\circ$ і nanoострівці самого Sb_2Te_3 . Тут простір $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ відіграє роль не тільки нанореактора, але й роль наноконтейнера для хрому (рис.4).

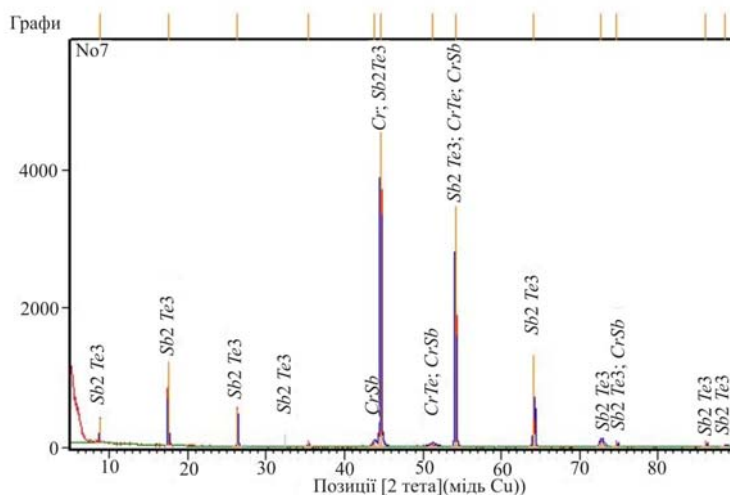


Рис. 4. Рентгендифрактометричний знімок поверхні (0001)

$Sb_2Te_3<Cr>$ легованого Cr

Морфологія поверхні (0001) $Sb_2Te_3<Cr>$ у тривимірному масштабі (3D) при інтеркалюванні Cr представлена на рис. 2; nanoострівки тут складаються з $CrSb$, $CrTe$. Тут помітні сліди Cr й Sb_2Te_3 ; висота nanoострівків коливається в межах від 5 до 20 нм. АСМ $Bi_2Te_3<Cr>$ показує nanoоб'єкти меншого розміру до 15 нм.

РД для $Bi_2Te_3<Cr>$ дана на рис.5: середовище $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ для Cr тут послужило наноконтейнером: ($2\Theta=43^\circ, 51^\circ$) РД – знімки для $Bi_2Se_3<Se>$ представлені на рис. 6, а для твердого розчину n -типу $<ZnSe>$ на рис. 7; РД піки помітні в основному від $ZnSe$ при $2\Theta=45^\circ, 73^\circ$ й 74° . В Bi_2Se_3 ван-дер-Ваальсова щілина відіграє роль не тільки наноконтейнера, але й роль нанореактора.

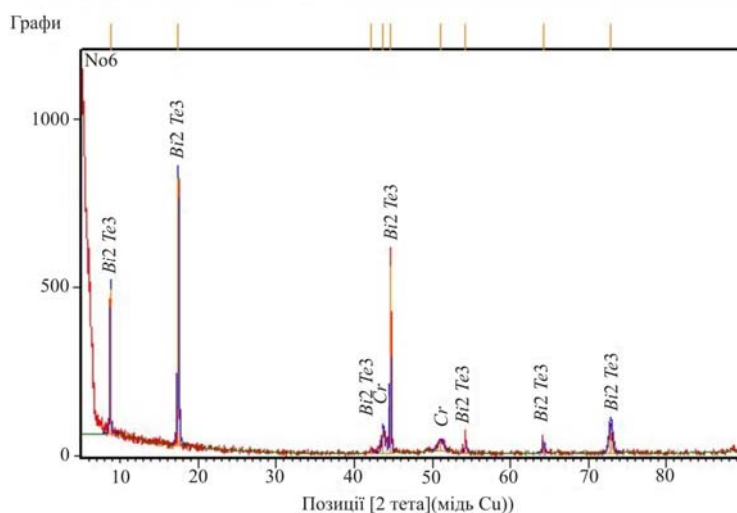


Рис. 5. РД-зображення поверхні (0001) $Bi_2Te_3<Cr>$ (в 3D масштабі)

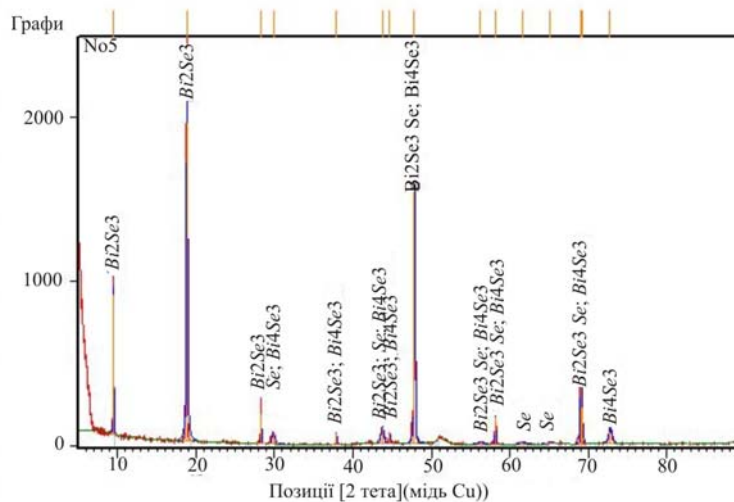


Рис. 6. РД-зображення фрактальних поверхонь в системі $Bi_2Se_3<Se>$

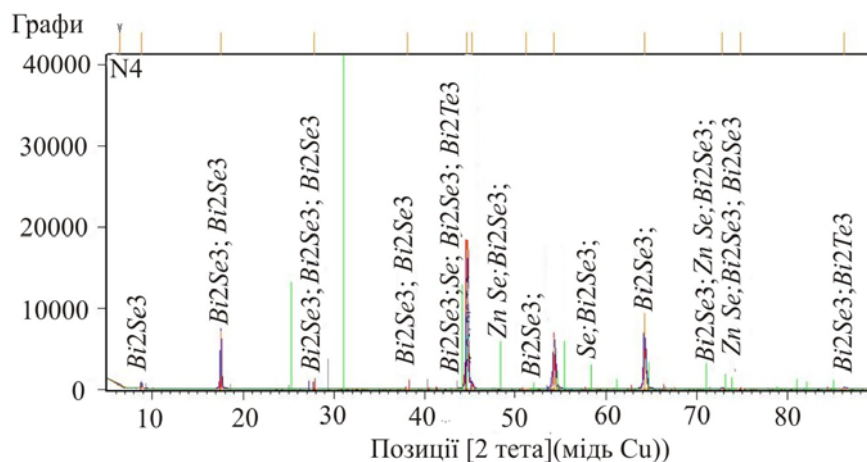


Рис. 7 РД-знімок (0001) в твердому розчині (Bi_2Se_3 4 моль% - Bi_2Te_3 96 моль%) $<ZnSe>$.

Механізм дифузії атомів й їх агрегування

Передбачувані шляхи дифузії часток й їхньої агрегації з подальшим утворенням нанострівок (рис. 1), цілком ймовірно, пов'язані із процесом заповнення домішками місць навколо дислокаційних ям і вакансій з під *Te* на міжшаровій поверхні (0001) $A_2^V B_3^{VI}$. Початок формування нано-комірок відбувається в процесі дифузії домішок уздовж базової поверхні (0001) і з їхнім ростом з поверхні на вакансіях *Te* на теллуридних квінтетах. Взаємодіючи між собою й стикаючись один з одним формуються наностріпки на базисній площині (0001), що наочно відбивається на їхній топографії. Процес коагуляції досягає свого піка, при якому наностріпки створюють єдину нанофрактальну поверхню, що складається із хрому, що ми й спостерігаємо на рис. 3 для системи $Bi_2Te_3<Cr>$.

Схожі АСМ поверхні між $T_e^{(1)} - T_e^{(1)} A_2^V B_3^{VI}$ отримані для $Bi_2Se_3<Se>$ (див. 8), а також для твердого розчину (Bi_2Te_3 96 моль% - Bi_2Se_3 4 моль%) $<ZnSe>$ (рис. 9).

Майже всі етапи заповнення ван-дер-ваальсової зони пов'язані із процесом швидкого входження легкодифундуючих домішок (*Zn*, *Cr* й *Se*) в $A_2^V B_3^{VI}$ уздовж базисної площини в результаті напрямків дифузії (напрямок (а) на рис. 1).

Наноострівки фрактального характеру ростуть із зародка на телуридних вакансіях. Роблячи випадкові блукання атоми Zn , Cr рухаються по базисній поверхні (0001) у результаті градієнтної дифузії. Стикаючись із зародком первинного острівця, що рухаються прилеглі атоми прилипають до нього. Далі з нової точки в просторі між $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ починає рухатися інший атом, роблячи випадкові блукання й знову стикаючись із іншим нанооб'єктом збільшує його розміри.

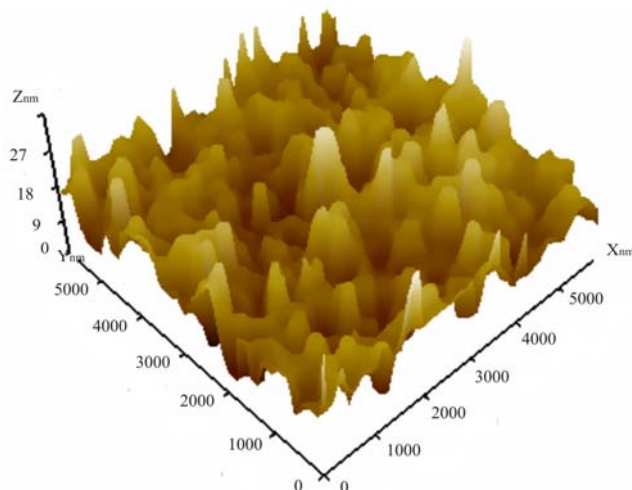


Рис. 8 АСМ-зображення поверхні (0001) в 3D-масштабі $Bi_2Se_3<Se>$.

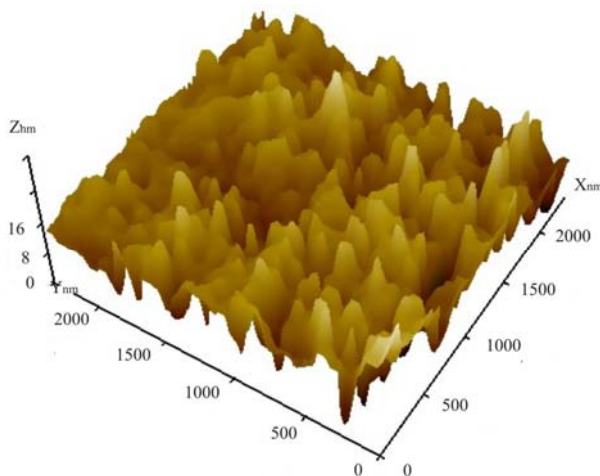


Рис. 9 АСМ- зображення поверхні в 3D – масштабі твердого розчину $(Bi_2Te_3:96\text{моль}\%-4\text{моль}\%)<ZnSe>$.

Розмір міжшарового простору $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$ в $Bi_2Te_3 \sim 3$ нм, висота ж наночасток коливається в межах 10-20нм. Тут можливий й оборотний стиск або розтягання квінтетів. Відстань $T_e^{(1)} - T_e^{(1)}$, можна плавно регулювати, набудовуючи досліджуваний нанореактор на заданий об'єм шляхом наповнення домішками міжшарового простору.

У вивчених системах нанооб'єкти самоорганізувалися й у твердому розчині $(Bi_2Te_3-Bi_2Se_3)<ZnSe>$ супроводжувалися асоціацією часток близьких розмірів (наприклад: Bi_2Se_3 , Se , Bi_2Te_3 й $ZnSe$) – рис. 9.

По геометричній ознаці – мірності отримані нанооб'єкти мають нанорозміри по всіх трьох напрямках: висота їх не перевищує 15-20нм, ширина й довжина коливаються в межах менших 100 нм; тобто по класифікації [2] дані нанооб'єкти можна віднести до наночасток з

неупорядкованим розподілом. Однак у морфології поверхні (0001) спостерігаються нанострівки менших розмірів $\sim 5-10$ нм, які можна віднести до кластерів. Наноутворення, як бачимо, становлять частину міжшарових структур в легованих $A_2^V B_3^{VI}$. На наш погляд вони впливають на аномальний ефект Холла й феромагнетизм у досліджених нами системах. Розглянемо ті фізичні характеристики Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 й їхніх твердих розчинів на які сильно впливають атоми хрому.

Термоелектрична ефективність у твердих розчинах [8]

У твердих розчинах p -типу на основі халькогенідів вісмуту й сурми $p-(Bi.Sb)_2 (Te,Se)_3$ проведений аналіз особливостей зміни термоелектричної ефективності (Z) з врахуванням даних, отриманих при дослідженні термоелектричних і гальваномагнітних властивостей. Показано, що в зразках з оптимальними концентраціями заряду для інтервалу температур 300-370 К у багатокомпонентній сполуці $p-Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ ($x=1.3$, $y=0.06$) визначається високою рухливістю й низькою ґратковою теплопровідністю. Ріст ефективної маси густини станів і збільшення нахилів температурної залежності рухливості в порівнянні з іншими сполуками приводять до збільшення Z у твердому розчині $p-Bi_2Sb_xTe_3$ при $x=1.6$ в інтервалі температур 370-550 К.

Збільшення термоелектричної ефективності в досліджуваних сполуках визначається також зростанням стиску еліпсоїдів постійної енергії уздовж бінарного й бісекторного напрямків і зміною кута між головними осями еліпсоїдів і кристалографічних осей [8].

Зменшення власної провідності в $p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ пластичною деформацією.

Встановлено ефект зменшення власної провідності в вузькозонному напівпровіднику $p-Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ пластичною деформацією. Ефект проявляється в ослабленні зниження коефіцієнта термоЕДС при підвищених температурах, викликаному власною провідністю. Можливі причини ефекту – посилення прозорою орієнтацією кристалічних зерен, утворення наночасток малих розмірів, що приводить до зниження теплопровідності й рухливості переважно міжшарових носіїв заряду.

Аномальний ефект Холла в $Sb_{2-x}Cr_xTe_3$

Шаруваті напівпровідникові структури з нанострівками характеризуються рядом виявлених у них явищ і властивостей, що представляють інтерес для проведення досліджень і привабливих у термоелементах (TE).

Напівпровідники типу Sb_2Te_3 мають ромбоєдричну структуру (просторова група симетрії $R 3m -D_{3d}^5$) з осями симетрії другого C_2 , і третього C_3 порядків. Кристали Sb_2Te_3 завжди мають p -типу провідності із -за високої концентрації точкових заряджених дефектів, переважно антиструктурного типу, тобто атоми сурми займають позиції телуру. Причиною формування таких дефектів є слабка полярність зв'язків $Sb - Te$. Негативний магнітний опір й аномальний ефект Холла, що спостерігається при температурі рідкого гелію на наш погляд зв'язані з впливом наночасток сформованих у середовищі $Te^{(1)} - Te^{(1)} A_2^V B_3^{VI}$ (див. рис. 2).

Коефіцієнт Холла у всіх зразках позитивний і росте з ростом вмісту хрому, що вказує на зменшення концентрації дірок. Однак використати його для розрахунку концентрації дірок не

представляється можливим, тому що в телуридах вісмуту й сурми є дві групи дірок з різними концентраціями й рухливостями які не відомі.

Таким чином, бачимо що ван-дер-Ваальсова щілина – це своєрідний нанореактор, де відбувається зародження квазідвовірних шарів з наноострівками між $Ti^{(1)} - Ti^{(1)}$ на поверхні (0001) $(Sb_2Te_3) Bi_2Te_3$ <домішка>. Ці структурні порожнечі – нанореактори – заповнюються сполуками, наступна модифікація яких приводить до формування наночастин $(CrSb)$. Сформовані порожнинами $Ti^{(1)} - Ti^{(1)}$ шаруватих кристалів нанореактори, відкривають широкі можливості для дизайну наноконкомпозитів із заданими термоелектричними властивостями.

Вивчення морфології поверхні (0001) Sb_2Te_3 і його тверді розчини $Bi_{1,2}Sb_{4,8}Te_9$ <Te> електронно-мікроскопічними й рентгендифрактометричними методами показало, що у ван-дер-Ваальсовій щілині $Ti^{(1)} - Ti^{(1)}$ можуть осідати й атоми які не прореагували з іншими елементами (див. рис. 3). Умови формування в міжшарах – нанореакторах приводять до появи наночастин малих розмірів. Однак ці результати вимагають додаткових досліджень, які будуть опубліковані нами в наступних публікаціях.

В [11] наведений аналіз проблем і підходів у їхньому рішенні для напівпровідникових наноструктур із квантовими точками (КК) стосовно й до досліджуваного нами міжшаровим нанооб'єктам, а також представленими нами даними по однорідності наноострівків у їхньому ансамблі на ванн –дер –Ваальсовій поверхні (0001) $A^V_2B^{VI}_3$ <домішка>. У щільному масиві наноострівків можливе накладення полів пружних деформацій, що приводить до явищ, що викликають зміни електронних властивостей наноструктурованих кристалів. Можна привести ряд проблем, над рішенням яких необхідно продовжити роботи: по-перше в підвищенні однорідності масиву нанооб'єктів (див. рис. 2-3 й 8, 9) по розмірах зі збереженням єдиної форми і їхньої елементної сполуки; по-друге в керуванні просторовим розташуванням (просторово в масиві), з можливістю одержання гранично щільних і вироджених масивів; по-третє в зниженні густини дефектів -протяжних (дислокації) і точкових дефектів. Особливий інтерес представляють наночастинки малих розмірів (≤ 100 нм), як штучних атомів з невеликим числом зв'язаних станів, що характеризуються величиною енергетичного зазору між дискретними рівнями, що забезпечує роботу приладів при температурах 100 -350 К.

Зрівняємо отримані нами на АСМ- зображення рис.9 з дослідженнями [12] у перколяційному кластері КТ $ZnSe$ як фрактального об'єкта.

Дуже важливі результати досліджень зразків із квантовими точками $ZnSe$ із густиною, що відповідає порогу перколяції екситонів і значно перевищуючої його, коли квантові точки утворюють конгломерати [12]. Уперше виявлене випромінювання екситонів з перколяційного кластера зв'язаних квантових точок як фрактального об'єкта. Аналіз структури спектрів фотолюмінесценції зразків показав, що вони визначаються внеском екситонних станів, що перебувають у різних структурних елементах перколяційного кластера, таких як ост (хребет), мертві кінці й внутрішні порожнечі. Створений перколяційний кластер (ПК) зв'язаних часток забезпечує розплив хвильової функції носіїв на макроскопічну відстань. В основі утворення ПК лежить так звана геометрична або квантова перколяція.

Експерименти по провідності зразків дозволяють установити момент появи ПК зв'язаних металевих часток, але з них неможливо одержати інформацію про структуру ПК, тобто про його кістяк, мертві кінці й внутрішні порожнечі. Як відомо, ПК є фрактальним об'єктом, тому не може бути однорідним і суцільним. Отримані АСМ – зображення (рис. 9) можна віднести до ПК отриманого вище порога перколяції. Подальші дослідження будуть необхідні з метою

одержання наноб'єктів на поверхні Bi_2Te_3 з $ZnSe$ із густиною розподілу нижче порога перколяції.

Висновки

1. Аналіз морфології поверхні (0001) $Bi_2Te_3 <Cr, ZnSe>$ показав, що наночастилки формуються між шарами $T_e^{(1)}$ - $T_e^{(1)}$ як у нанореакторі, так й у наноконтейнері.
2. Причина швидкого росту нанофрактальних «острівців», очевидно полягає в тому, що $ZnSe$, Cr , надходять із вакансій у телуридні квінтети.
3. Міжшарові домішки взаємодіють одна з одною з утворенням нанофрагментів з – $CrSb$, $CrTe$, $ZnSe$.
4. Таким чином, між квінтетами $A_2^V B_3^{VI}$ самоорганізувалися наночастилки розмірами 5-10 нм у нанореакторі тільки з $CrSb$ й $ZnSe$, а в системі $Bi_2Se_3 <Se>$ у міжшарах самоорганізувалися наночастилки з Bi_4Se_3 .

Література

1. Тарасов П.М. Термоэлектрические, гальваномагнитные и магнитные свойства легированных монокристаллов $(Bi_{1-x}Sb_x)_2Te_3$ // Автореферат кандидатской диссертации (к.ф.м.н.) Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова, Москва, 2009 с.21.
2. Синтез функциональных нанокомпозитов на основе твердофазных нанореакторов, / Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А.Елисеев // Успехи химии 73 (9), 2004, с.974-998
3. O.Rabin, P.R. Herz, S.B.Cronin, L.Lin, A.I. Akinwande, M.S.Dresselhaus. // Mater. Res.Soc. Symp.Proc. 637, Д.4.7.1, 2001
4. Некоторые особенности формирования нанобъектов в межслоевом пространстве кристаллов типа Bi_2Te_3 , / К Алескеров, С.Ш. Кахраманов, Е.М. Дерун, [и др.] // Ж. Физика, НАН АР, 2007, том XII, №4, с.41-45).
5. Смирнов Б.М., Физика фрактальных кластеров, / Б.М. Смирнов // Москва, «Наука», 1991, с.134
6. Jens Feder // Fractals, Department of Physics University of Oslo Norway, 1988 Plenum Press, New York, p.250
7. Гасенкова И.В. Исследование структуры монокристаллов твердых растворов на основе теллурида висмута / И.В. Гасенкова, Т.Е. Свечникова // Доклады VIII межгосударственного семинара (2002) – Термоэлектрики и их применения, 145-150.
8. Термоэлектрическая эффективность в твердых растворах р – типа на основе халькогенидов висмута и сурьмы при температурах выше комнатной / Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов [и др.] // Физика твердого тела, 2010, том 52, вып. 8. с 1492-1497
9. Гольцман Б.М. Подавление собственной проводимости в p - $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ пластической деформацией / Б.М. Гольцман, В.А. Кутасов, Л.Н. Лукьянова Физика твердого тела, 2008, том 50, вып. 2, с.227 -228
10. Кульбачинский В.А. Аномальный эффект Холла и ферромагнетизм в новом разбавленном магнитном полупроводнике $Sb_2 -xCr_xTe_3$ / В.А. Кульбачинский, П. М Тарасов, // Э. Брюк Письма в ЖЭТФ, 2005, том 81. вып. 7, с.426 - 430

11. Двуреченский А.В. Физические явления и технологии в основе полупроводниковых наноструктур с квантовыми точками для ик –диапазона. / А.В. Двуреченский, А.И. Якимов, // Известия РАН .Серия физическая, 2009, том 73,№1,с.71-75.
12. Бондарь Н.В. Фотолюминесценция и энергия экситонов в перколяционном кластере квантовых точек ZnSe как фрактальном объекте. Н.В.Бондарь, М.С. Бродин. // Физика и техника полупроводников, 2012, том 46, вып.5, с .644 – 648.

Надійшла до редакції 24.01.13

Драбкін І.А.¹, Освенський В.Б.¹, Пархоменко Ю.М.¹, Сорокін А.І.¹,
Пивоваров Г.І.², Булат Л.П.³

¹ВАТ Державний науково-дослідний інститут рідкометалічної промисловості
«ГРЕДМЕТ», Б. Толмачевський пер., 5, Москва, 119017, Росія;

²ФГБНУ Технологічний інститут надтвердих і нових вуглецевих матеріалів «ТИСНУМ»,
вул. Центральна, 7а, Москва, Троїцьк, 142190, Росія;

³Національний дослідницький університет інформаційних технологій, механіки й оптики
«НІУ ІТМО», вул. Ломоносова 9, Санкт Петербург 191002, Росія

АНИЗОТРОПИЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНЫХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НАНОСТРУКТУРОВАНОГО МАТЕРИАЛУ P – ТИПУ НА ОСНОВИ (Bi, Sb)₂Te₃

Досліджено анізотропію термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, отриманого методом спікання в іскровому плазмовому розряді - SPS, у діапазоні температур від 245 до 420 К. Встановлено, що величина анізотропії збільшується з підвищенням тиску й зниженням температури спікання. Коефіцієнт анізотропії електропровідності перевищує коефіцієнт анізотропії теплопровідності. З експериментальних значень електро- і теплопровідності в різних напрямках розраховані коефіцієнти текстури в спресованому матеріалі. Отримані розрахункові температурні залежності термоЕРС задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Для монокристалічного зерна в домішковій області провідності наведено результати розрахунків температурної залежності ґраткової теплопровідності в перпендикулярному й паралельному напрямку до тригональної осі. Починаючи з деякої температури, що залежить від умов одержання зразків, величина термоелектричної ефективності ZT у напрямку, паралельному осі пресування, стає більшою, ніж у перпендикулярному напрямку, що пов'язано з появою неосновних носіїв і відмінністю величин відношення рухливостей дірок і електронів у монокристалічному матеріалі для напрямків, паралельних і перпендикулярних тригональній осі. Зроблено порівняння похибок визначення термоелектричних параметрів матеріалу для методів Хармана й роздільного вимірювання електропровідності, термоЕРС і теплопровідності на різних зразках. В останньому випадку вимірювання електро- і теплопровідності без урахування анізотропії може призвести до одержання завищених значень ZT.

Ключові слова: наноструктурований монокристал, коефіцієнт анізотропії, електропровідність, теплопровідність

Anisotropy of thermoelectric properties of nanostructured $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, material obtained by spark plasma sintering (SPS) method in the temperature range of 245 to 420 K has been investigated. It has been established that anisotropy value is increased with sintering pressure increase and temperature reduction. Electric conductivity anisotropy coefficient is higher than thermal

conductivity anisotropy coefficient. Based on the experimental values of electric and thermal conductivity in different directions, texture coefficients in compacted material have been calculated. The resulting calculated temperature dependences of thermoEMF are in reasonable agreement with the experimental data. The results of calculation of temperature dependence of lattice thermal conductivity in perpendicular and parallel directions with respect to trigonal axis are given for a single-crystal grain in the extrinsic conduction region. Starting from some temperature depending on sample manufacturing conditions, the value of thermoelectric figure of merit ZT in a direction parallel to compaction axis, becomes higher than in a perpendicular direction, which is due to the emergence of minor carriers and the difference in the values of hole-electron mobility ratios in single-crystal material for parallel and perpendicular directions with respect to trigonal axis. Comparison of errors in determination of material thermoelectric parameters with Harman's method and the method of separate measurement of electric conductivity, thermoEMF and thermal conductivity on different samples has been made. In the latter case measurement of electric and thermal conductivity without regard to anisotropy can yield overrated ZT values.

Key words: nanostructured single crystal, the anisotropy coefficient, electrical conductivity, thermal conductivity

Вступ

Сполука Bi_2Te_3 і тверді розчини на її основі мають шарувату кристалічну структуру, у якій моноатомні шари чергуються в послідовності $Te^{(1)} - Bi - Te^{(2)} - Bi - Te^{(1)}$ у напрямку осі c . Ці квадратні шари пов'язані між собою слабкими ван-дер-Ваальсовими силами. Така анізотропна структура визначає анізотропію термоелектричних властивостей вздовж і поперек шарів. В об'ємному полікристалічному зразку анізотропія властивостей виражена тим сильніше, чим вища ступінь текстури, тобто переважна кристалографічна орієнтація зерен.

Добре відомо, що монокристали, полікристали, отримані методами направлена кристалізація розплаву (наприклад, зонною плавкою) або екструзією, мають 100-процентну або близьку до цього текстуру і як наслідок яскраво виражену анізотропію термоелектричних властивостей. У полікристалічному матеріалі, отриманому гарячим пресуванням порошків, імовірність виникнення текстури й анізотропії термоелектричних властивостей зростає зі збільшенням розміру зерен. Починаючи з роботи [1], у якій уперше був отриманий об'ємний наноструктурований матеріал з високими термоелектричними властивостями ($ZT=1.4$), існувала думка, що зразки з безладно орієнтованими нанорозмірними зернами є ізотропними. Тому в більшості наступних робіт, у яких повідомлялося про одержання матеріалу p -типу з високими значеннями ZT , можливість анізотропії термоелектричних властивостей не враховувалася.

Однак при більш ретельному і цілеспрямованому дослідженні, заснованому на вимірюванні термоелектричних властивостей у перпендикулярному й паралельному до осі пресування напрямках, виявлена анізотропія електро- і теплопровідності спресованого матеріалу на основі Bi_2Te_3 , у тому числі отриманого з нанопорошків. Анізотропія, пов'язана з наявністю текстури, більш сильно виражена в матеріалі n -типу [2].

Величина анізотропії, що характеризується коефіцієнтом анізотропії, залежить від сукупності факторів: сполуки твердого розчину [3], морфології часток вихідного порошку [4], а також умов пресування – тиску й температури. Цим пояснюється кількісна відмінність коефіцієнтів анізотропії, що спостерігається в зразках, отриманих за різних умов.

У пропонованій роботі проведено дослідження анізотропії термоелектричних властивостей

наноструктурованого матеріалу $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ р-типу, отриманого методом іскрового плазмового спікання (SPS), залежно від температури й тиску пресування. На відміну від більшості робіт визначення електропровідності, термоЕРС, теплопровідності й термоелектричної ефективності здійснювали двома способами: методом Хармана на одному зразку й роздільним вимірюванням електропровідності, термоЕРС, теплопровідності на різних зразках.

Методика експерименту

Наноструктуровані зразки одержували з нанопорошків синтезованого матеріалу заданої сполуки. Як вихідну сировину використовували Bi (99.999), Sb (99.999), Te (99.999). Синтез здійснювали прямим сплавленням компонентів у запаєних кварцових ампулах. Отримані злитки піддавали механоактиваційній обробці в захисній атмосфері у високоенергетичному планетарному кульовому млині РМ 400 (Retsch, Німеччина). Компактні наноструктуровані зразки матеріалу сполуки $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ одержували методом іскрового плазмового спікання (spark plasma sintering – SPS) в установці SPS-511S (SPS Syntex, Японія). Цей метод має низку переваг порівнянно із традиційним методом гарячого пресування [5]. Попередньо з нанопорошка одержували холоднопресовану таблетку, яку переносили в установку SPS. Усі операції з нанопорошком здійснювали в рукавичному боксі у захисній атмосфері з контролем вмісту вологи й O_2 . Концентрація O_2 підтримувалася на рівні нижче 10 ppm для запобігання окислення порошку.

Спечені в графітовій прес-формі зразки мали товщину від 3 до 10 мм і діаметр 20 мм. Спікання здійснювали за температур 450 і 500°C під тиском 30 і 50 МПа упродовж 5 хв. З отриманих таблеток на станку електроерозійного різання АРТА-151 (Дельта-Тест, Росія) вирізали зразки різного розміру залежно від методу вимірювання властивостей.

Визначення термоелектричних властивостей об'ємного наноструктурованого матеріалу здійснювали двома способами.

У температурному інтервалі 245–355 К виміри здійснювали шестипровідниковим методом Хармана [6] на зразках розміром $2.5 \times 2.5 \times 4$ мм³. Характерною рисою цього методу є те, що термоелектричну ефективність (Z), термоЕРС (α) і електропровідність (σ) визначають прямим вимірюванням на одному зразку, а теплопровідність κ розраховують із формули $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$. При цьому електро- і теплопровідність вимірюють в одному напрямку, перпендикулярному або паралельному до осі стискування.

Врахування теплових втрат за рахунок теплових потоків через провідники, що підводять до зразка й теплового випромінювання зі зразка й проводів, дає можливість суттєво зменшити похибки у вимірюванні Z . Розраховані значення відповідних поправок наведено в роботі [7]. Точність визначення Z методом Хармана набагато вища порівняно з методом роздільного вимірювання α , σ і κ , тому що є часткою від ділення двох електричних напруг, отриманих у процесі експерименту. Перевагою методу Хармана є незалежність результатів від форми зразка й можливість робити вимірювання на зразках малого розміру. Недолік методу Хармана – наявність паяних електричних контактів до зразка, що автоматично додає контактні опори до опору зразка.

Виміри здійснювали на автоматизованому стенді (Гіредмет, Росія) й установці DX-8080 (РМТ, Росія). За нашими оцінками, в методі Хармана похибка вимірювання становить: термоЕРС ± 1.5 %, електропровідності ± 2 %, термоелектричної ефективності ± 3 %, теплопровідності, одержаної розрахунковим шляхом, ± 5 %.

Вимірювання температурних залежностей термоелектричних властивостей в інтервалі температур 300–420 К здійснювали також методом роздільного вимірювання електропровідності, термоЕРС і теплопровідності на різних зразках з наступним розрахунком термоелектричної ефективності. Цим методом, у якому використовується стандартне устаткування, отримані практично всі результати в закордонних роботах останніх років з термоелектрики. Електропровідність і термоЕРС вимірювали на установці ZEM 3 (Ulvac, Японія) на зразках розміром $2.5 \times 2.5 \times 10 \text{ мм}^3$. Теплопровідність розраховували за формулою $\kappa = Dt \times C_p \times d$, де Dt – температуропровідність, C_p – питома теплоємність, d – густина. Кожний із цих параметрів вимірюється на різних зразках, що збільшує похибку визначення κ і, отже, Z . Температуропровідність вимірювали методом лазерного спалаху на установці LFA 457 (Netzsch, Німеччина). Питому теплоємність вимірювали калориметричним методом на зразках розміром $0.7 \times 2 \times 4 \text{ мм}^3$ на установці DSC-404C (Netzsch, Німеччина). Густину зразків вимірювали методом Архімеда.

За нашими оцінками, в методі роздільного вимірювання α , σ і κ похибка становить: термоЕРС $\pm 7 \%$, електропровідність $\pm 4 \%$, теплопровідність $\pm 12 \%$ (з урахуванням похибок вимірювання Dt , C_p і d), термоелектрична ефективність – мінімум $\pm 20 \%$.

Відзначимо, що в зазначеному способі відносна більша похибка вимірювання σ і α у першу чергу пов'язана з невеликою точністю фіксації відстані між термопарами, які одночасно є зондами. При вимірюванні температуропровідності нестационарним методом лазерного спалаху не зовсім ясно, з якою температурою зіставляти вимірювану величину, тому що теплова хвиля, особливо в початковий момент після теплового імпульсу, поширюється в умовах сильного перегріву щодо вихідної температури зразка. Крім того, при вимірюванні на зразках, спресованих з порошків з великою анізотропією теплових властивостей теплова хвиля поширюється не по найкоротшій відстані, а відповідно до локального теплового опору. Це може позначитися на часі проходження теплової хвилі й на вимірюваному значенні температуропровідності.

Таким чином, зазначені вище точності визначення припустимі для вивчення температурних залежностей α , σ і κ , але дають досить приблизну оцінку величини термоелектричної ефективності.

З метою визначення величини анізотропії термоелектричних властивостей за різних температур вимірювання обома способами проводилися як у перпендикулярному, так і паралельному напрямках щодо осі пресування зразка.

Експериментальні результати й обговорення

Спресований полікристалічний матеріал, утворений анізотропними кристалами, локально неоднорідний, тому що складові його монокристалічні зерна мають різну орієнтацію. Результатом будь-яких електричних вимірів на такому матеріалі є якісь ефективні значення вимірюваних величин. Коефіцієнт анізотропії ефективної електропровідності $K_{ep\sigma}$ в спресованому матеріалі будемо характеризувати відношенням

$$K_{ep\sigma} = \frac{\sigma_{ep\perp}}{\sigma_{ep\parallel}}, \quad (1)$$

де $\sigma_{ep\parallel}$ – електропровідність, вимірювана уздовж осі пресування, а $\sigma_{ep\perp}$ – електропровідність у поперечному напрямку. Аналогічним способом можна визначити й анізотропію ефективної

теплопровідності K_{epk} як відношення теплопровідності уздовж і поперек осі пресування.

Експериментальні значення коефіцієнтів анізотропії електропровідності й теплопровідності за кімнатної температури для зразків, отриманих у різних умовах SPS-спікання, наведено в таблиці 1.

Поява анізотропії електропровідності й теплопровідності в спресованих полікристалічних зразках природно зв'язати з виникаючою під час пресування текстурою [3,8]. Ступінь текстури зростає зі збільшенням тиску. Однак з підвищенням температури в результаті рекристалізації текстура слабшає, що призводить до зменшення коефіцієнтів анізотропії.

Тому навіть у відносно невеликому інтервалі зміни тиску й температури SPS спостерігається тенденція до зростання K_{σ} і K_{κ} зі збільшенням тиску й зниженням температури. Згідно із цим, як впливає з результатів, наведених в [3], у зразках р-типу, отриманих SPS-спіканням за 380 °С і тиску 50 МПа, за кімнатної температури $K_{\sigma} = 1.36$, $K_{\kappa} = 1.25$. При цьому анізотропія електропровідності виражена сильніше, ніж анізотропія теплопровідності. Цей ефект особливо сильно проявляється в отриманому методом SPS матеріалі на основі Bi_2Te_3 р-типу, де коефіцієнт анізотропії електроопору за кімнатної температури становить від 1.4 [4] до 1.7 [2].

Таблиця 1

Коефіцієнти анізотропії електропровідності й теплопровідності, виміряні методом Хармана в зразках $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ за кімнатної температури

Режими SPS			$K_{ep\sigma}$	t	$K_{ep\kappa}$	$n \times 10^{-19}$, см ⁻³
Час, хв	Тиск, МПа	Температура, °С				
5	50	450	1.17–1.18	0.20–0.21	1.075–1.09	1.75
5	30	450	1.13–1.145	0.16–0.18	1.07–1.075	
5	50	500	1.12–1.13	0.15–0.16	1.05–1.07	
5	30	500	1.09–1.105	0.11–0.13	1.035–1.05	1.64

У монокристалічному матеріалі є анізотропія електропровідності уздовж тригональної осі $\sigma_{p\parallel}$ й у перпендикулярному напрямку $\sigma_{p\perp}$. Позначимо коефіцієнт анізотропії електропровідності в монокристалі $K_{p\sigma}$

$$K_{p\sigma} = \frac{\sigma_{p\perp}}{\sigma_{p\parallel}}. \quad (2)$$

Для монокристалів сполуки $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$ $K_{p\sigma} = 2.5$ [9]. Якщо у спресованому полікристалічному матеріалі розподіл орієнтації зерен повністю хаотичний, то він має однорідні властивості у всіх напрямках. Для таких матеріалів є наближені формули для розрахунків ефективних значень електропровідності, теплопровідності, ефекту Холла [10-13]. Однак за наявності текстури в спресованому матеріалі виникає анізотропія ефективних значень електропровідності. Для спресованого матеріалу обмежимося лінійним наближенням і припустимо

$$\sigma_{ep\perp} = \frac{2\sigma_{p\perp} + \sigma_{p\parallel}}{3} + t \frac{\sigma_{p\perp} - \sigma_{p\parallel}}{3}, \quad (3)$$

$$\sigma_{ep\parallel} = \frac{2\sigma_{p\perp} + \sigma_{p\parallel}}{3} - t \frac{2(\sigma_{p\perp} - \sigma_{p\parallel})}{3}, \quad (4)$$

де t – коефіцієнт текстури в напрямку, перпендикулярному осі пресування. Множник два перед $\sigma_{p\perp}$ пов'язаний з тим, що перпендикулярних напрямків 2, а паралельних – один.

За відсутності текстури $t = 0$ і $\sigma_{ep\perp} = \sigma_{ep\parallel} = 2\sigma_{p\perp} + \sigma_{p\parallel} / 3$. За ідеальної текстури (монокристал) $t = 1$ і $\sigma_{ep\perp} = \sigma_{p\perp}$, а $\sigma_{ep\parallel} = \sigma_{p\parallel}$. За відсутності текстури відмінність між (3) або (4) і виразом для електропровідності в моделі ефективного середовища [11] перебуває в межах похибки вимірювання і становить 3-4 % у бік завищення ефективних значень, тобто цілком порівняна з похибкою вимірювання електропровідності. Тому можна вважати вирази (3) і (4) придатними для аналізу властивостей спресованого полікристалічного матеріалу за невеликих значень коефіцієнта текстури.

Коефіцієнт анізотропії електропровідності в спресованому матеріалі зв'язаний із властивостями монокристала співвідношеннями, одержуваними з (3) і (4):

$$2\sigma_{ep\perp} + \sigma_{ep\parallel} = 2\sigma_{p\perp} + \sigma_{p\parallel} \quad (5)$$

і

$$\sigma_{ep\perp} - \sigma_{ep\parallel} = t(\sigma_{p\perp} - \sigma_{p\parallel}). \quad (6)$$

Розділивши (6) на (5) і користуючись позначеннями (1) і (2), одержуємо

$$t = \frac{(K_{ep\sigma} - 1)(2K_{p\sigma} + 1)}{(2K_{ep\sigma} + 1)(K_{p\sigma} - 1)}. \quad (7)$$

Розраховані з (7) значення коефіцієнта текстури наведено в таблиці 1. Збільшення тиску від 30 МПа до 50 МПа призводить до росту коефіцієнта текстури приблизно на 0.03–0.04, а збільшення температури спікання від 450⁰С до 500⁰С до такого ж зменшення t .

У моделі ефективного середовища зв'язок між концентрацією носіїв заряду й вимірюваним коефіцієнтом Холла R_{eH} дається виразом [12]

$$R_{eH} = \frac{AB_{eH}}{nec}, \quad (8)$$

де n – концентрація носіїв заряду, e – заряд електрона, c – швидкість світла, A – Холл-Фактор, B_{eH} – ефективний фактор анізотропії. Під час відсутності текстури величину B_{eH} з урахуванням значень ефективних мас можна приблизно вважати рівною 0.8 [14]. У монокристалі відмінність у факторі анізотропії для напрямків, паралельного й перпендикулярного до осі третього порядку, становить 10–15 %. Тому слід очікувати, що за невеликих коефіцієнтів текстури відмінність ефективних факторів анізотропії для різних напрямків буде невелика й порівняна з похибкою вимірів. Тому концентрацію носіїв заряду визначали з ефекту Холла, вимірюваного

за температури 77 К, з врахуванням V_{en} . При цьому Холл-Фактор A вважали рівним одиниці, тому що за цієї температури й концентрації носіїв заряду умова виродження дотримується. Значення концентрації дірок у досліджених зразках наведено в таблиці 1.

Особливий інтерес становить дослідження залежності анізотропії термоелектричних властивостей від температури. На рис. 1, як приклад, подано виміряні методом Хармана температурні залежності електропровідності σ , термоЕРС α , теплопровідності κ і термоелектричної ефективності ZT для зразка, отриманого SPS-спіканням за тиску 50 МПа й температури 450°C, а також відповідні температурні залежності коефіцієнтів анізотропії.

Дані з електропровідності, ефекту Холла й термоЕРС дають можливість розрахувати зі знанням зонних параметрів температурні залежності термоелектричних властивостей у рамках параболічних зон і ізотропного розсіювання носіїв заряду. Труднощі розрахунків полягають у тому, що дані по зонних параметрах різних авторів сильно різняться.

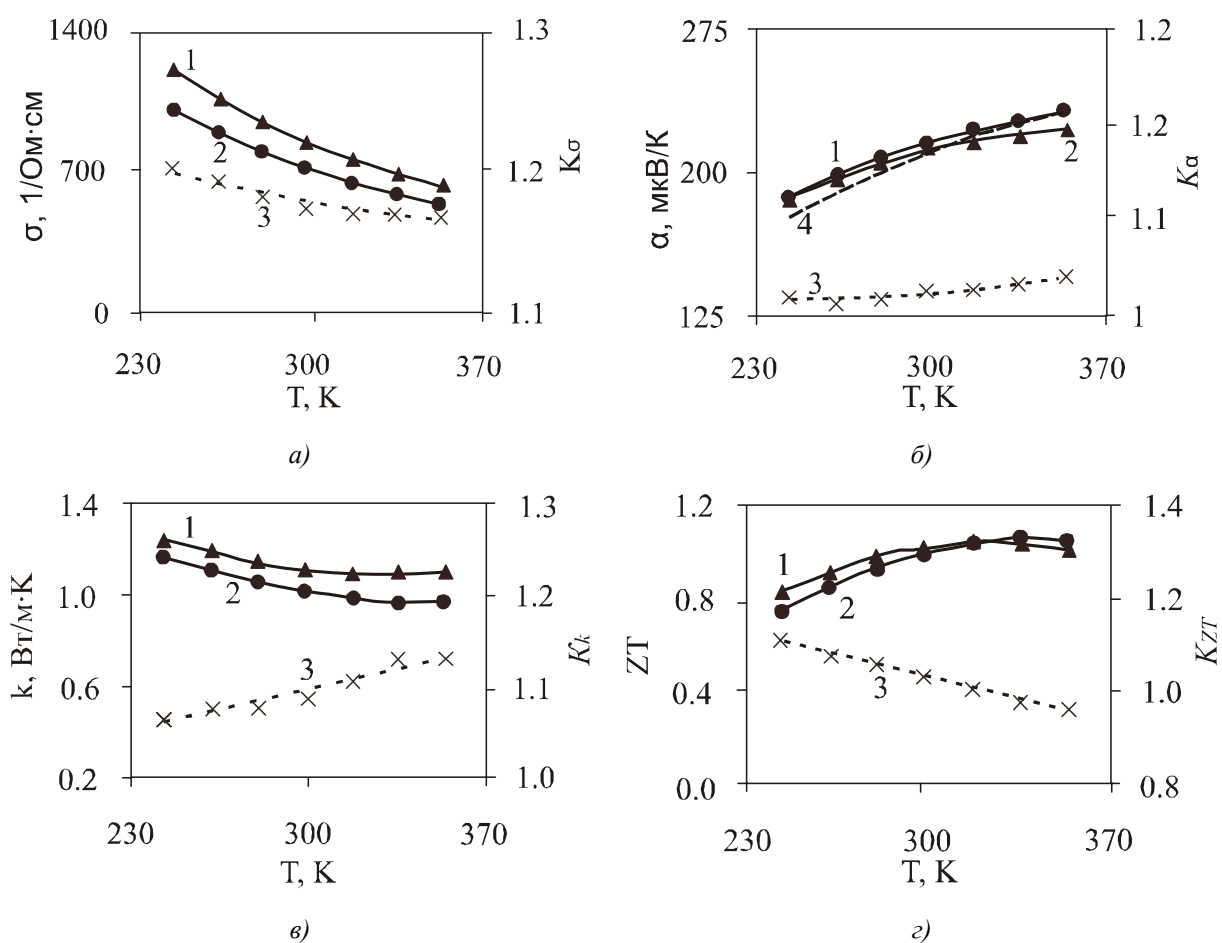


Рис. 1. Температурна залежність електропровідності (а), термоЕРС (б), теплопровідності (в), безрозмірної термоелектричної ефективності (з) зразків $Bi_{0,4}Sb_{1,6}Te_3$, отриманих SPS-спіканням за тиску 50 МПа, температури 450°C. Вимірювання методом Хармана: 1 – перпендикулярно осі стискування, 2 – паралельно осі стискування, 3 – коефіцієнт анізотропії, 4 – результат розрахунків термоЕРС.

Так, ефективна маса густини станів дірок m_p для сполуки $Bi_{0,45}Sb_{1,55}Te_3$ становить $0.43m_e$ за даними [15], а за даними [16] $0.968 m_e$. У своїх розрахунках ми вважали параметр

розсіювання $r = -0.5$, що відповідає акустичному розсіюванню носіїв заряду. Ефективну масу густини станів підбирали з умови найкращого збігання розрахункової й експериментальної температурної залежності термоЕРС. Співвідношення між масами дірок і електронів, співвідношення рухливостей дірок і електронів, ширину забороненої зони й коефіцієнти температурної залежності ефективних мас густини станів і ширини забороненої зони брали з роботи [17]. Параметр розсіювання електронів r вважали рівним параметру розсіювання дірок. З урахуванням сказаного маса густини станів дірок становила $0.58(T/100)^{0.5}m_e$, маса густини станів електронів $0.5(T/100)^{0.5}m_e$.

Рівень Фермі знаходили з розв'язку рівняння нейтральності

$$n_p - n_n = n, \quad (9)$$

де n_p – концентрація дірок, n_n – концентрація електронів. ТермоЕРС для монокристалічних зерен знаходили з

$$\alpha_{n,p} = \frac{k}{e} \left[\frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\mu_{n,p}^*)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\mu_{n,p}^*)} - \mu_{n,p}^* \right], \quad (10)$$

де k – постійна Больцмана, e – заряд електрона, r – параметр розсіювання, F_n – інтеграли Фермі, $F_n(\mu^*) = \int_0^\infty \frac{x^n}{1 + \exp(x - \mu^*)} dx$, $\mu_{n,p}^*$ – наведений рівень Фермі для електронів і дірок. Індеси n і p

вказують на електронну або діркову складову. У прийнятих припущеннях діркова й електронна складові термоЕРС ізотропні, однак сумарна термоЕРС в області змішаної провідності може бути анізотропною. Зв'язок між ефективними значеннями термоЕРС у спресованому полікристалічному зразку й у монокристалічних зернах у рамках моделі (2) і (3) дається співвідношеннями

$$\alpha_{ep\perp} = \frac{\alpha_{p\perp}\sigma_{p\perp}(2+t) + \alpha_{p\parallel}\sigma_{p\parallel}(1-t)}{3\sigma_{ep\perp}}, \quad (11)$$

$$\alpha_{ep\parallel} = \frac{2\alpha_{p\perp}\sigma_{p\perp}(1-t) + \alpha_{p\parallel}\sigma_{p\parallel}(1+2t)}{3\sigma_{ep\parallel}}, \quad (12)$$

де $\alpha_{p\perp}$, $\alpha_{p\parallel}$ – значення термоЕРС в окремих зернах.

Отримані розрахункові температурні залежності термоЕРС представлено на рис. 1 і свідчать про їхню задовільну узгодженість з експериментальними даними. У дослідженому інтервалі температур розбіжність між розрахунковими величинами $\alpha_{ep\perp}$ й $\alpha_{ep\parallel}$ з'являється лише за температур, вищих як 350°C і не перевищує $1-2$ мкВ/К. Експериментальні дані (рис. 1) також свідчать про наявність невеликої анізотропії термоЕРС (близько 2 %) у спресованих зразках. Її появу можна зв'язати із впливом анізотропії розсіювання носіїв заряду на границях зерен. Анізотропія електропровідності в монокристалі також пов'язана з анізотропією довжин вільного пробігу носіїв заряду $K_{p\sigma}$. Під час руху носіїв заряду в окремому зерні полікристалічного матеріалу для напрямку, перпендикулярного тригональній осі, довжина вільного пробігу більша, ніж для паралельного напрямку. Тому процеси розсіювання на границях зерен будуть позначатися сильніше для напрямку, перпендикулярного тригональній

осі, що за наявності текстури призведе до анізотропії ефективних термоЕРС для спресованого матеріалу. Однак цей ефект сам по собі дуже малий і не може призводити до істотної зміни величини електропровідності, тому визначення t , що не враховує розсіювання на границях зерен, можна вважати досить коректним.

Співвідношення типу (2) і (3) із заміною індексу σ на κ слушні й для теплопровідності. З них з урахуванням коефіцієнта текстури, визначеного з результатів вимірювання електропровідності, можна обчислити теплопровідність, паралельну й перпендикулярну осі третього порядку в окремому монокристалічному зерні. Знання параметрів зонної структури робить можливим розрахувати електронну складову теплопровідності κ_{el} за формулами [17]

$$\kappa_{el} = T \left(\frac{k}{e} \right)^2 \left\{ A_n \sigma_n + A_p \sigma_p + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p} \left[\delta_n + \delta_p + \frac{E_g}{kT} \right] \right\}, \quad (13)$$

$$A_{n,p} = \left[\frac{(r+7/2) F_{r+5/2}(\mu_{n,p}^*)}{(r+3/2) F_{r+1/2}(\mu_{n,p}^*)} - \frac{(r+5/2)^2 F_{r+3/2}^2(\mu_{n,p}^*)}{(r+3/2)^2 F_{r+1/2}^2(\mu_{n,p}^*)} \right], \quad (14)$$

$$\delta_{n,p} = \frac{[(r+5/2) F_{r+3/2}(\mu_{n,p}^*)]}{[(r+3/2) F_{r+1/2}(\mu_{n,p}^*)]}, \quad (15)$$

де T – температура, E_g – ширина забороненої зони, під σ_n і σ_p розуміються відповідні величини електропровідності в напрямку, перпендикулярному й паралельному тригональній осі [18]. Перші два члени у фігурних дужках в (13) характеризують внесок електронів і дірок у теплопровідність, останній член являє собою біполярну теплопровідність.

Зробити повний розрахунок теплопровідності, як це було зроблено для термоЕРС, неможливий через те, що немає даних по ґратковій теплопровідності для монокристалів даної сполуки. Тому можна тільки зробити розрахунки ґраткової теплопровідності в монокристалічному зерні для домішкової області провідності, де можна знехтувати внеском електронів у теплопровідність. Результати розрахунків для окремого зерна показують, що ґраткова теплопровідність, паралельна тригональній осі, має звичайну температурну залежність $\kappa_{L\parallel} \sim 1/T$, що ілюструє рис. 2.

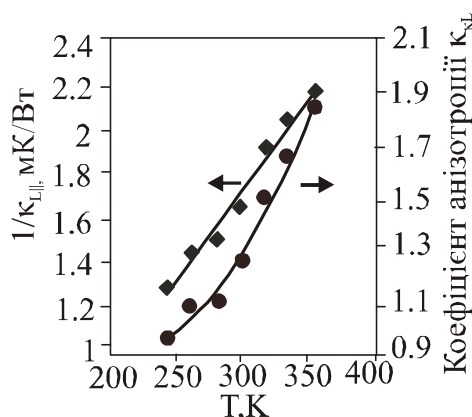


Рис. 2. Температурна залежність ґраткової теплопровідності в окремому зерні для напрямку, паралельного тригональній осі, і коефіцієнта анізотропії ґраткової провідності.

У той же час ґраткова теплопровідність, перпендикулярна тригональній осі, росте з підвищенням температури, у результаті чого зростає з температурою й коефіцієнт анізотропії $K_{k_{\perp}} = \kappa_{L_{\perp}} / \kappa_{L_{\parallel}}$ (мал. 2). Така відмінність у механізмах теплопровідності уздовж і поперек тригональної осі важко зрозуміти в рамках розсіювання всередині зерна. Швидше за все це зв'язано не із внутрішньозерновими властивостями, а з розсіюванням фононів на границях зерна. Довжина вільного пробігу фононів усередині зерна більша для напрямку, перпендикулярного тригональній осі. Тому для цього напрямку розсіювання на границях зерна буде позначатися сильніше. При зниженні температури довжина вільного пробігу фононів росте й розсіювання на границях зерен буде позначатися сильніше, що повинно приводити до вирівнювання довжин вільного пробігу (і, як наслідок, теплопровідності) уздовж напрямків, паралельних і перпендикулярних осі третього порядку.

При цьому наближення коефіцієнта анізотропії теплопровідності до коефіцієнта анізотропії електропровідності (рис. 1) повинно сприяти збільшенню Z з підвищенням температури, тому що це буде зменшувати в полікристалічному зразку вихрові струми, що виникають внаслідок різних шляхів для теплового потоку й електричного струму.

З (9) видно, що визначальну роль у біполярній теплопровідності в напівпровіднику р-типу на початковій стадії, коли $\sigma_p \gg \sigma_n$, відіграє електронна електропровідність. У монокристалічному матеріалі відношення рухливостей електронів і дірок залежить від кристалографічної орієнтації. Для напрямку, перпендикулярного осі третього порядку, біполярна теплопровідність більша, ніж відповідна величина для паралельного напрямку. У спресованому матеріалі при наявності текстури це приводить до того, що в напрямку, перпендикулярному осі пресування, теплопровідність із підвищенням температури росте швидше, у результаті чого швидше, ніж для паралельного напрямку, падає термоелектрична ефективність. Це пояснює перетинання кривих термоелектричної ефективності для паралельного й перпендикулярного напрямків при температурах близько 320 К (рис.1). Розрахунки біполярної складової теплопровідності показують, що при температурі 415 К в перпендикулярному напрямку $\kappa_{bip_{\perp}} = 0,208$ Вт/мК, а $\kappa_{bip_{\parallel}} = 0,059$ Вт/мК.

Відзначені вище закономірності впливу режимів SPS на анізотропію термоелектричних властивостей спостерігаються також при роздільному вимірюванні σ , α , κ . На рисунку 3 представлені виміряні цим методом температурні залежності термоелектричних властивостей і відповідних коефіцієнтів анізотропії для зразків, отриманих методом SPS при тиску 30 МПа й 500 °С.

Для режиму SPS-спікання 30 МПа й 500 °С при кімнатній температурі (~297 К) $K_{e\sigma}$ і $K_{e\kappa}$ нижчі, ніж у зразках, отриманих при 50 МПа й 450 °С (рис.1). Спостережувана відмінність у температурах, що відповідають максимальній ZT і перетинанню кривих ZT_{\perp} і ZT_{\parallel} , на рис. 1 і 3, також ймовірно пов'язана з відмінністю умов спікання зразків. У той же час слід зазначити, що, як видно з рисунка 3, при вимірюванні Dt методом лазерного спалаху відмінності у величинах $\kappa_{e_{\perp}}$ і $\kappa_{e_{\parallel}}$ й відповідно розрахованих ZT_{\perp} і ZT_{\parallel} перебувають у межах похибки методики експерименту.

У зв'язку із цим звернемо увагу ще на одну важливу особливість методики виміру коефіцієнта температуропровідності з використанням установки LFA. Як вказувалося вище, у цьому випадку вимірювані зразки у формі тонких пластин повинні мати розміри 10×10 мм² або діаметром 12 мм, а виміри проводяться в напрямку, перпендикулярному поверхні зразків. У більшості випадків, у тому числі в роботах, у яких повідомляється про дуже високі значення $ZT > 1.3$, використовуються отримані методом гарячого пресування або SPS-спікання зразки у формі таблеток товщиною 2–3

мм. З таких таблеток можна вирізати зразки для виміру Dt потрібного розміру тільки перпендикулярно напрямку стиску, а виміри проводити в напрямку осі стиску. У такий спосіб виникає ситуація, коли вимірювання $\kappa_{e\parallel}$ й $\sigma_{e\perp}$, $\alpha_{e\perp}$ проводяться в різних напрямках, що приводить до істотного завищення величини термоелектричної ефективності.

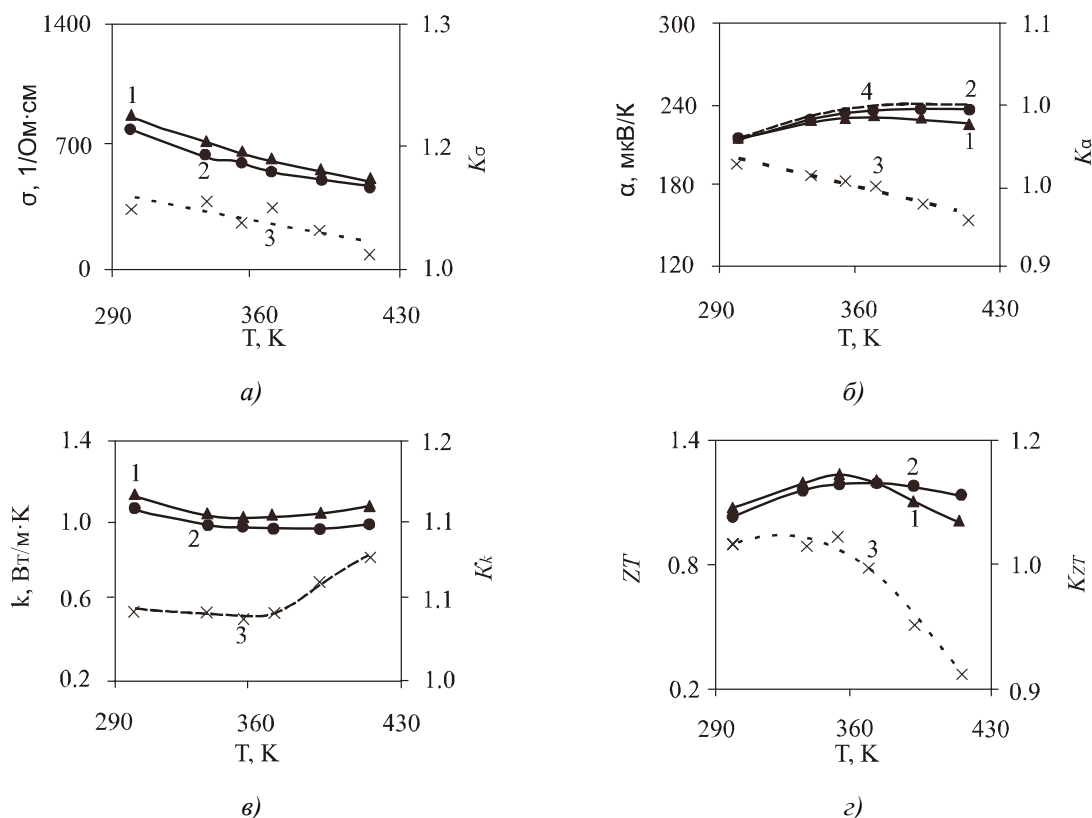


Рис. 3. Температурна залежність електропровідності (а), термоЕРС (б), теплопровідності (в), безрозмірної термоелектричної ефективності (з) зразків $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$, отриманих SPS-спіканням за тиску 30 МПа, температури 500 К. Метод роздільного вимірювання: 1 – перпендикулярно осі стиснення, 2 – паралельно осі стиснення, 3 – коефіцієнт анізотропії, 4 – результат розрахунку термоЕРС.

Наприклад, у роботі [3], в якій для текстурованої таблетки товщиною 13 мм, отриманої методом SPS в режимі 50 МПа, 380°C, при вимірюванні σ_{\perp} і κ_{\parallel} у різних напрямках $ZT \sim 1.7$, а для $\sigma_{e\perp}$ й $\kappa_{e\perp}$ в одному напрямку $ZT \sim 1.1$.

Таким чином, значення $ZT > 1.3$, отримані на тонких зразках без урахування анізотропії, викликають сумнів.

Висновки

Досліджено анізотропію термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріалу $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$ р-типу, отриманого методом іскрового плазмового спікання залежно від тиску й температури пресування. На відміну від більшості робіт визначення термоелектричних властивостей здійснювали як за методом Хармана, так і роздільним вимірюванням електропровідності (σ), термоЕРС (α) і теплопровідності (κ) на різних зразках. У напрямку, перпендикулярному осі пресування, σ_{\perp} і κ_{\perp} вищі, ніж у паралельному σ_{\parallel} і κ_{\parallel} . Встановлено, що анізотропія електропровідності перевищує анізотропію теплопровідності. Величина

коефіцієнтів анізотропії K_σ і K_κ зростає із збільшенням тиску і зниженням температури SPS. З експериментальних значень електро- і теплопровідності в різних напрямках розраховані коефіцієнти текстури в спресованому матеріалі. Отримані розрахункові температурні залежності термоЕРС задовільно узгоджуються з експериментальними даними. Для монокристалічного зерна в домішковій області провідності наведені результати розрахунку температурної залежності граткової теплопровідності в перпендикулярному й паралельному напрямках до тригональної осі. Починаючи з деякої температури, що залежить від умов одержання зразків, величина термоелектричної ефективності ZT у напрямку, паралельному осі пресування, стає більше, ніж у перпендикулярному напрямку, що пов'язано з появою неосновних носіїв і відмінністю величин відношення рухливостей дірок і електронів у монокристалічному матеріалі для напрямків, паралельних і перпендикулярних тригональній осі. Проведено порівняння похибок визначення термоелектричних параметрів матеріалу для методів Хармана й роздільного вимірювання електропровідності, термоЕРС і теплопровідності на різних зразках. В останньому випадку високі значення $ZT > 1.3$, отримані на тонких зразках без врахування анізотропії, можуть бути завищеними внаслідок специфіки вимірювання температуропровідності методом лазерного спалаху.

Література

1. B. Poudel, Q. Hao, Y. Ma, X.Y. Lan, A. Minnich, B. Yu, X. Yan, D.Z. Wang, A. Muto, D. Vashaee, X.Y. Chen, J.M. Liu, M.S. Dresselhaus, G. Chen, Z.F. Ren High-Thermoelectric Performance of Nanostructured Bismuth Antimony Telluride Bulk Alloys// Science.– №5876, V. 320. –2008. –P.634.
2. Experimental studies on anisotropic thermoelectric properties and structures of n-type $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ /Nano Letters. –№10. –2010. –P.3373.
3. J.J. Shen, L.P. Hu, T.J. Zhu and X.B. Zhao The texture related anisotropy of thermoelectric properties in bismuth telluride based polycrystalline alloys// Appl. Phys. Lett.. №124102, V. 99. 2011. P. 356.
4. D. H.Kim, C. Kim, S.H. Heo, H. Kim Influence of powder morphology on thermoelectric anisotropy of spark-plasma-sintered $Bi-Te$ -based thermoelectric materials// ScienceDirect. №5, V. 59. 2011. P. 405.
5. Сопоставление структуры термоэлектрического материала $Bi_{0.5}Sb_{1.6}Te_3$, полученного методами горячего прессования и искрового плазменного спекания / В.Т. Бублик, Д.И. Богомолов, З.М. Дашевский [и др.] Известия ВУЗов. Материалы электронной техники. –№2. –2010.–С. 61.
6. Измерение термоэлектрических образцов методом Хармана / В.Н. Абрютин, И.А. Драбкин, И.И. Марончук [и др.] IX Межгосударственный семинар. Термоэлектрики и их применения. Санкт-Петербург. ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. –2004. С. 303.
7. V. Abrutin, I. Drabkin, V. Osvenski Corrections used when measuring thermoelectric properties by Harman method. Proc. 2nd conference on thermoelectric// Krakov. 2004. P. 4.
8. W. Xie, J. He, S Zhu, and T. Holgate, S. Wang, X. Tang, Q. Zhang, T.M. Tritt Investigation of the sintering pressure and thermal conductivity anisotropy of melt-spun spark-plasma-sintered $(Bi,Sb)_2Te_3$ thermoelectric materials// J. Mater. Res. No.15, V. 26. 2011. P. 2143.
9. O. Madelung, U. Rössler, M. Schulz, (ed.) Collaboration: Authors and editors. The Landolt-Börnstein Database// Springer Materials (<http://www.springermaterials.com>). V. 41C, №3. 1998.

- 17E-17F.
10. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных смесей / В.И. Оделевский // ЖТФ. –№21. –1951. –С.1379.
 11. D. Stroud. Generalized Effective Medium Theory for the Conductivity of an Inhomogeneous Medium// Phys. Rev. B, – №8,V.112. –1975. –P. 3368.
 12. Ting-Kang Xia, D. Stroud. Theory of the Hall Coefficient of Polycrystals: Application to a Simple Model for $La_{2-x}M_xCuO_4$ ($M=Sr,Ba$)// Phys. Rev. B. –№1,V. 37. – 1988. – P. 119.
 13. Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Справочная книга / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк // Ленинград. «Энергия», –1974. –С. 264.
 14. Транспортные свойства в области температур 190-300 К наноструктурированного *p*- $Bi_{0,5}Sb_{1,5}Te_3$, полученного методом искрового плазменного спекания / В.Т. Бублик, З.М. Дашевский, И.А. Драбкин [и др.] // Термоэлектрики и их применение, С–Петербург. – 2010, –С.47.
 15. Термоэлектрическая эффективность в твердых растворах *p*-типа на основе халькогенидов висмута и сурьмы при температурах выше комнатной / Л.Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов [и др.] // ФТТ, –Т.52, Вып. 8, –2010. –С.1492.
 16. M. Stordeur, M. Srölzer, H. Sobottam, V. Rieder. Investigation of the Valence Band Structure of Thermoelectric ($Bi_{1-x}Sb_xTe_3$ Single Crystals)// Phys. Stat. Sol.(b). –№1, V.150. –1988. –P.150.
 17. Житинская М.К. Анизотропия термоЭДС в монокристаллах теллурида висмута / М.К. Житинская, В.И. Кайданов, В.П. Кондратьев // ФТП, –Т.10, Вып. 11. –1976. –С. 2185.
 18. Смирнов И.А. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках / И.А. Смирнов, В.И. Тамарченко // Л Наука. Ленинградское отд. –1977. С. 151

Надійшла до редакції 22.04.2013.

УДК 536.413:537.31/.32:54–31:54.052:666.654



Мацукевич І.В.

Мацукевич І.В., Клиндюк А.І.

Білоруський державний
технологічний університет
вул. Свердлова, 13а,
м. Мінськ, 220006, Республіка Білорусь



Клиндюк А.І.

**СИНТЕЗ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ
 $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M = \text{V} - \text{Zn}$), ОТРИМАНИХ
ЦИТРАТНИМ ГЕЛЬ–МЕТОДОМ**

Цитратним гель-методом синтезовано тверді розчини $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M = \text{V} - \text{Zn}$), досліджено їхню структуру й мікросструктуру, термоЕРС, електропровідність і теплове розширення. Вивчено процеси, що відбуваються при одержанні кераміки $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ цитратним гель-методом. Встановлено, що отримані матеріали є напівпровідниками p -типу. Проаналізовано вплив часткового заміщення катіонів кобальту катіонами 3 d -металів на фізико-хімічні й термоелектричні властивості кераміки $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$. Максимальні значення фактора потужності демонструють тверді розчини $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ і $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ – відповідно 153 і 152 $\mu\text{W}/(\text{mK}^2)$ за 1100 К, що в 1.5 раза більше, ніж для незаміщеного кобальтиту кальцію $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Ключові слова: шаруватий кобальтит кальцію, цитратний гель-метод, електропровідність, термоЕРС, теплове розширення, фактор потужності.

Citrate gel method was used to synthesize $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M = \text{V} - \text{Zn}$) solid solutions, to investigate their structure and microstructure, thermoEMF, electric conductivity and thermal expansion. Processes occurring in the preparation of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ceramics by citrate gel method were studied. It was established that the resulting materials are p -type semiconductors. The influence of partial substitution of cobalt cations by 3d-metal cations on the physical-chemical and thermoelectric properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ceramics was analyzed. Maximum values of power factor are demonstrated by $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ and $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ solid solutions, namely 153 and 152 $\mu\text{W}/(\text{mK}^2)$ at 1100K, which is a factor of 1.5 greater than for unsubstituted calcium cobaltite $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

Key words: layered cobaltite calcium citrate gel method, electrical conductivity, thermoelectric power, thermal expansion, the power factor.

Вступ

Науково значимим й практично важливим завданням є розробка нових термоелектричних матеріалів, ефективних за підвищених температур і стійких у цих умовах до окислення атмосферним киснем. Такими властивостями володіє шаруватий кобальтит кальцію $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$, що характеризується досить високими значеннями фактора потужності й термоелектричної добротності за високих температур [1, 2]. Функціональні характеристики кераміки на основі $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ можуть бути поліпшені за рахунок використання замість твердофазного «м'яких», низькотемпературних методів синтезу [3–6], а також за рахунок хімічної модифікації шаруватого кобальтита кальцію, зокрема з частковим заміщенням катіонів кобальту катіонами 3 d -металів [7–12].

У запропонованій роботі цитратним гель-методом отримано кераміку $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = 3d$ -метал) і вивчено вплив часткового заміщення катіонів кобальту катіонами $3d$ -металів на кристалічну структуру, теплове розширення, електрофізичні й термоелектричні властивості фаз $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$. Показано, що термоелектричні властивості шаруватого кобальтиту кальцію поліпшуються із введенням $3d$ -металу, що заміщає кобальт, а максимальне значення фактору потужності досягає у випадку твердих розчинів $Ca_3Co_{3.85}Fe_{0.15}O_{9+\delta}$ і $Ca_3Co_{3.85}Ni_{0.15}O_{9+\delta}$ – 153 і 152 мкВт/(м·К²) відповідно за 1100 К.

Експериментальна частина

Для синтезу зразків $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn$) готували розчини $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (ч.д.а) ($C_1 = 0.6$ М), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) ($C_2 = 0,8$ М), $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (ч.д.а.), $Fe(NO_3)_3$ (х.ч.), $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а.) (розчини нітратів останніх $3d$ -металів отримували розчиненням оксидів VO_2 (ч.), Mn_2O_3 (ч.), CuO (ч.), ZnO (ч.д.а.) в концентрованій азотній кислоті) ($C_3 = 0.8$ М) й $C_6H_8O_7$ (ч.) ($C_4 = 0.5$ М), які змішували у співвідношеннях (по молях компонентів) $3 : 3.85 : 0.15 : 15$. Отримані розчини упарювали при 343 К до утворення в'язкого фіолетового гелю, який висушували за 383–393 К на електроплитці до утворення карамелеподібної маси. Масу подрібнювали й додатково висушували в муфельній печі упродовж 2 год за 423 К з наступним перетиранням. Утворений брудно-рожевий порошок відпалювали упродовж 4 год при 873 К. Отриманий чорний порошок ретельно перетирали й пресували в таблетки і бруски, які далі відпалювали упродовж 5 год за 1123 К з наступним спіканням упродовж 8 год при 1183–1193 К.

Ідентифікацію зразків і визначення параметрів їх кристалічної структури проводили за допомогою рентгенофазового аналізу (РФА) (рентгенівський дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, Sik_{α} -випромінювання, діапазон зйомки: 5–100 2θ із кроком 0.05, умови зйомки: 40 кВ/40 мА) і ІЧ спектроскопії поглинання (Фур'є-спектрометр Nexus фірми Thermo Nicolet, інтервал частот 300–1500 cm^{-1}). Індекс кисневої нестехіометрії (δ) в $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V - Zn$) визначали за допомогою йодометричного титрування. Удавану густину зразків ($\rho_{експ}$) знаходили за їхньою масою й геометричними розмірами.

Термічний аналіз порошку прекурсорів під час синтезу $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ цитратним гель-методом після висушування за 403 К здійснювали за допомогою системи термічного аналізу Mettler Toledo (Швейцарія) на повітрі в інтервалі температур 298–1173 К зі швидкістю нагрівання 10 К · хв⁻¹.

Мікроструктуру спеченої кераміки досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа JSM-5610 LV із системою хімічного аналізу EDX JED-2201 JEOL. Теплове розширення, електропровідність і термоЕРС спечених керамічних зразків досліджували на повітрі в інтервалі температур 300–1100 К за методиками, описаними в [13–15]. Значення фактора потужності (P) розраховували за формулою

$$P = S^2 \cdot \sigma, \quad (1)$$

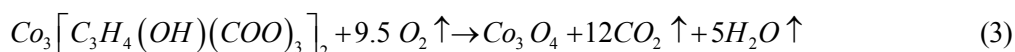
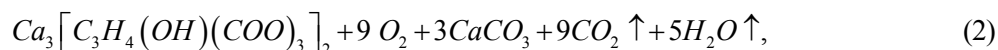
де S – термоЕРС, σ – електропровідність.

Величини енергії активації електропровідності (EA) і коефіцієнта лінійного теплового розширення (α) зразків знаходили з лінійних ділянок залежностей $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ і $\Delta l/l_0 = f(T)$ відповідно.

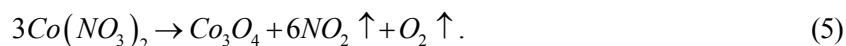
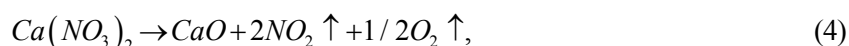
Результати і їх обговорення

Розкладання прекурсорів $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, отриманого цитратним гель-методом, відбувається складним чином: термогравіметричний крива (ТГ) у цьому випадку складається з восьми ділянок

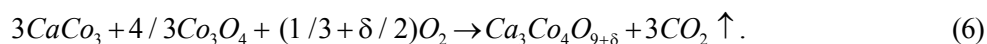
(рис. 1а). На перших двох стадіях процесу втрата маси становить $\approx 2,72\%$ ($298 < T < 373$ К) і $\approx 4,83\%$ ($373 < T < 539$ К), що відповідає виділенню зі зразка відповідно вільної й зв'язаної води [4]. Зменшення маси порошку на третій–шостій стадіях ($\approx 11,95\%$ за $539 < T < 576$ К, $\approx 6,03\%$ за $576 < T < 630$ К, $\approx 2,92\%$ за $630 < T < 688$ К і $\approx 3,79\%$ за $688 < T < 851$ К), що супроводжується вираженими екзотермічними ефектами з екстремумами за 588, 599 і 687 К, відбувається внаслідок східчастого окислення цитратів кальцію ($Ca_3[C_3H_4(OH)(COO)_3]_2$) і кобальту ($C_3[C_3H_4(OH)(COO)_3]_2$) до $CaCo_3$ і Co_3O_4 [4, 5] за реакціями



атмосферним киснем, а також киснем, що виділяється із розкладанням нітратів кальцію й кобальту:



Втрата маси на сьомій стадії ($\approx 10,70\%$ за $851 < T < 1003$ К) супроводжується розмитим ендотермічним ефектом з екстремумом за 997 К й відповідає розкладанню карбонату кальцію з утворенням продукту реакції – $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ [4, 5]:



Зменшення маси на восьмій стадії невелике ($\approx 0,39\%$ за $1003 < T < 1197$ К) і відповідає, мабуть, завершенню реакції утворення $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$.

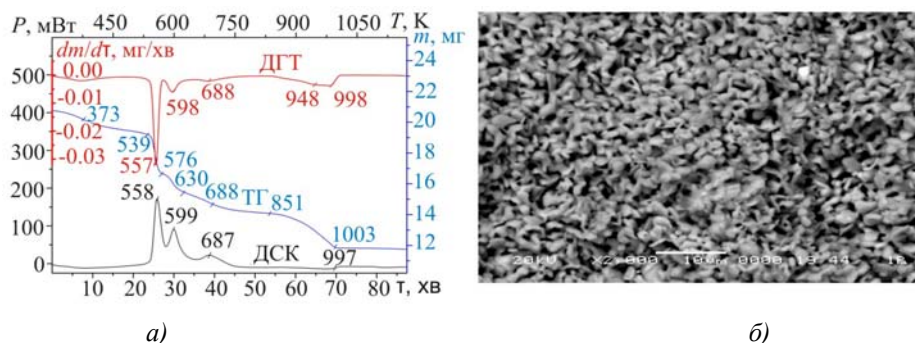


Рис. 1. Результати термічного аналізу прекурсор $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (а) і мікрофотографія поверхні відколу (перпендикулярно осі пресування) кераміки $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (б), отриманої цитратним гель-методом.

Кристаліти $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ мали форму пластин із середніми розмірами $2.5 \times 1.7 \times 0.5$ мкм; при цьому пластини широкою стороною були орієнтовані, головним чином, перпендикулярно осі пресування (рис. 1б), що вказує на часткове текстурування отриманої кераміки.

Після заключної стадії синтезу зразки кобальтиту кальцію $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ і твердих розчинів $Ca_3Co_{3,85}M_{0,15}O_{9+\delta}$ ($M = V - Zn$) були однофазними, у межах похибки РФА, і мали структуру шаруватого кобальтиту кальцію [16] (рис. 2, криві 1–4). Значення параметрів кристалічної структури фаз $Ca_3Co_{3,85}M_{0,15}O_{9+\delta}$ наведено в табл. 1. Величини параметрів елементарного гнізда $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ у межах похибки, що заявляється, збігаються з результатами [16], згідно з якими для шаруватого кобальтиту кальцію $a = 0,48376(7)$; $b_1 = 0,45565(6)$; $b_2 = 0,28189(4)$; $c = 1,0833(1)$ нм; $\beta = 98,06(1)^\circ$.

Як видно із показаних у табл. 1 даних, об'єм елементарного гнізда й параметр нерозмірності (b_1/b_2) твердих розчинів $Ca_3Co_{3,85}M_{0,15}O_{9+\delta}$ зменшуються від $M = V$ до $M = Zn$, що обумовлено

головним чином зменшення параметра b_1 їх кристалічної структури.

ІЧ спектри поглинання порошків $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M = V - \text{Zn}$) містили дві виражені смуги поглинання з екстремумами за $\nu_1 = 563\text{--}573\text{ см}^{-1}$ $\nu_2 = 726\text{--}733\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, криві 5–9), що відповідають, згідно [17], валентним коливанням зв'язків $\text{Co}(M)\text{--O}$ (ν_1) і Ca--O (ν_2) у структурі цих оксидів.

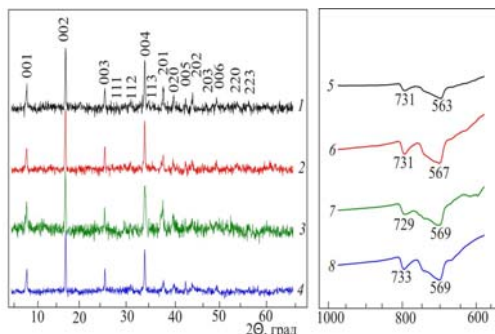


Рис. 2. Порошкові дифрактограми (1–4) (Сук α -випромінювання) і ІЧ-спектри поглинання (5–8) кобальтиту кальцію $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ (1, 5) і твердих розчинів на його основі $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$: $M = \text{Ni}$ (2, 6), Fe (3, 7), Mn (4, 8).

Таблиця 1

Значення параметрів кристалічної структури (a , b_1 , b_2 , c , β , V , b_1/b_2) і індексу кисневої нестехіометрії (δ) шаруватих кобальтитів $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$

M	a , нм	b_1 , нм	b_2 , нм	c , нм	β , °	V , нм ³	b_1/b_2	δ
V	0.4839(7)	0.4591(7)	0.2837(9)	1.085(1)	98.23(6)	0.2386(9)	1.618	0.37
Cr	0.4838(7)	0.4595(8)	0.2841(9)	1.085(1)	98.20(7)	0.2387(9)	1.617	0.42
Mn	0.4830(6)	0.4561(7)	0.2819(9)	1.090(1)	98.26(8)	0.2377(9)	1.618	0.44
Fe	0.4868(5)	0.4557(5)	0.2843(6)	1.089(1)	100.3(1)	0.2378(6)	1.603	0.35
Co	0.4830(7)	0.4562(8)	0.2812(6)	1.085(1)	98.28(8)	0.2365(9)	1.622	0.35
Ni	0.4827(5)	0.4561(6)	0.2839(9)	1.084(1)	98.08(7)	0.2363(9)	1.607	0.35
Cu	0.4838(7)	0.4540(8)	0.2823(9)	1.081(1)	98.16(8)	0.2349(9)	1.608	0.55
Zn	0.4832(6)	0.4544(7)	0.2824(9)	1.083(1)	97.97(7)	0.2354(9)	1.609	0.48

Смуга ν_1 твердих розчинів $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ у порівнянні з незаміщеною фазою $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ зміщується у бік більших хвильових чисел, що вказує на збільшення енергії кобальт–кисневих взаємодій у структурі шаруватого кобальтиту кальцію при частковому заміщенні катіонів кобальту катіонами інших 3 d -металів.

Щільність твердих розчинів $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ змінювалася в межах $2.64\text{--}3.16\text{ г/см}^3$ (табл. 2) і була трохи нижчою, ніж для базового кобальтиту кальцію (3.18 г/см^3), із чого можна зробити висновок, що часткове заміщення кобальту іншими 3 d -металами погіршує спікання кераміки на основі шаруватого кобальтиту кальцію.

Температурні залежності відносного видовження всіх досліджених зразків в інтервалі температур $300\text{--}1100\text{ К}$ були лінійними, із чого випливає, що в цьому інтервалі температур фази $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ не мають структурних фазових переходів. Величина коефіцієнта лінійного теплового розширення (КЛТР) оксидів $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{M}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$ ($M = V - \text{Zn}$) змінювалася в межах $(1.20\text{--}1.31)\cdot 10^{-5}\text{ К}^{-1}$ (табл. 2) і для всіх твердих розчинів (за винятком фази $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.85}\text{Ni}_{0.15}\text{O}_{9+\delta}$) була нижчою, ніж для базового кобальтиту кальцію. Результати дилатометрії добре узгоджуються з даними ІЧ-спектроскопії поглинання, згідно з якими часткове заміщення кобальту іншими 3 d -металами

збільшує енергію міжіонної взаємодії в структурі фази $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$.

Усі досліджені в роботі матеріали були напівпровідниками р-типу ($S > 0$, рис. 3а, б), характер провідності яких в інтервалі температур 800–1000 К змінювався від напівпровідникового до металевого (рис. 3а), що обумовлено частковим відновленням зразків внаслідок виділення частини кисню з їхнього об'єму в навколишнє середовище. Значення електропровідності твердих розчинів $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V - Zn$) були у цілому нижчі, а величина енергії активації електропровідності – вища, ніж для незаміщеної фази (табл. 2, рис. 3а).

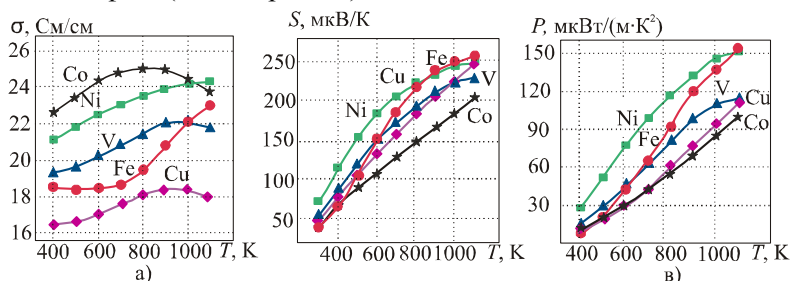


Рис. 3. Температурні залежності електропровідності σ (а), термоЕРС S (б) і фактора потужності P (в) кераміки $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V, Fe, Co, Ni, Cu$).

ТермоЕРС досліджених кобальтитів зростала зі збільшенням температури (рис. 3б) і для твердих розчинів $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V - Zn$) була вищою, ніж для кобальтиту кальцію $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, при цьому найбільші значення термоЕРС спостерігалися для твердих розчинів $Ca_3Co_{3.85}Mn_{0.15}O_{9+\delta}$ і $Ca_3Co_{3.85}Zn_{0.15}O_{9+\delta}$ (табл. 2).

Таблиця 2

Значення удаваної густини (ρ), коефіцієнта лінійного термічного розширення (α), удаваної енергії активації (E_A), електропровідності (σ_{1100}), коефіцієнта термо-ЕРС (S_{1100}) і фактора потужності (P_{1100}) кераміки $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$

M	ρ , г/см ³	$\alpha \cdot 10^5$, К ⁻¹	E_A , еВ	σ_{1100} , См/см	S_{1100} , мкВ/К	P_{1100} , мкВт/(м·К ²)
V	3.02	1.22	0.075	21.7	229	114
Cr	2.86	1.25	0.099	13.7	242	79.8
Mn	2.64	1.21	0.075	7.73	278	59.8
Fe	3.09	1.20	0.068	23.1	258	153
Co	3.18	1.28	0.065	23.8	206	100
Ni	3.12	1.31	0.073	24.3	250	152

Значення фактора потужності оксидної кераміки збільшувалися з ростом температури й для твердих розчинів $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ значно вищі, ніж для незаміщеної фази $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ (рис. 3в), при цьому найбільші значення P демонстрували тверді розчини $Ca_3Co_{3.85}Fe_{0.15}O_{9+\delta}$ і $Ca_3Co_{3.85}Ni_{0.15}O_{9+\delta}$ – 153 і 152 мкВт/(м·К²) відповідно за 1100 К, що обумовлено головним чином високими значеннями термоЕРС цих оксидів.

Висновки

Цитратним гель-методом синтезовано оксидну кераміку $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ ($M = V - Zn$), вивчено її кристалічну структуру й мікроструктуру, на повітрі за температур, вищих від кімнатної, досліджено її теплове розширення, електрофізичні й термоелектричні властивості. Вивчено процеси, що відбуваються з одержанням кобальтиту кальцію цитратним гель-методом. Розраховано значення коефіцієнта лінійного теплового розширення зразків, які склали $(1.20-1.31) \cdot 10^{-5} K^{-1}$. Встановлено, що тверді розчини $Ca_3Co_{3.85}M_{0.15}O_{9+\delta}$ є напівпровідниками р-типу, провідність яких нижча, а термоЕРС вища, ніж у базового кобальтиту кальцію $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$. Найбільш високі значення фактора

потужності серед досліджених складів мають фази $Ca_3Co_{3.85}Fe_{0.15}O_{9+\delta}$ і $Ca_3Co_{3.85}Ni_{0.15}O_{9+\delta}$ – відповідно 153 мкВт/(м·К²) і 152 мкВт/(м·К²) за температури 1100 К.

Подяка. Автори висловлюють подяку Кононовичу В.М. за запис порошкових дифрактограм, Баранниковій Т.І. за запис ІЧ спектрів поглинання й Лугіну В.Г. за проведення електронномікроскопічних досліджень. Роботу виконано в рамках ДПНД «Функціональні й машинобудівні матеріали й технології, наноматеріали й нанотехнології в сучасній техніці», підпрограма «Кристалічні й молекулярні структури» (завдання 1.02).

Література

1. Oxide Thermoelectrics. Research Signpost, Ed. by K.Koumoto, I.Terasak, and N.Murayama (Trivandrum, India, 2002), 255 p.
2. D.Kenfau, D.Chateigner, M.Gomina and J.G.NouDEM, Texture, Mechanical and Thermoelectric Properties of $Ca_3Co_4O_9$ Ceramics, *J. Alloys & Comp.* **490**, 472 (2010).
3. Y.Song, Q.Sun, L.Zhao, F.Wang, and Zh.Jiang, Synthesis and Thermoelectric Power Factor of $(Ca_{0.95}Bi_{0.05})_3Co_4O_9 / Ag$ Composites, *Mater. Chem. and Phys.* **113**, 645 (2009).
4. Y.F.Zhang, J.X.Zhang, Q.M.Lu, and Q.Y.Zhang, Synthesis and Characterization of $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$ Nanoparticles by Citrate Sol-Gel Method, *Mater. Lett.* **60**, 2443 (2006).
5. N.Lerssongkram, S.Pinitsoontorn, and N.Keawprak, Synthesis and Thermoelectric Properties of $Ca_3Co_4O_9$ Prepared by Sol-Gel Method Using PVA, *KKU Research J.* **16**(1), 11 (2011).
6. T.Yin, D.Lui, Y.Ou, F.Ma, S.Xie, J.-F.Li, and J.Li, Nanocrystalline Thermoelectric $Ca_3Co_4O_9$ Ceramics by Sol-Gel Based Electrospinning and Spark Plasma Sintering, *J. Phys. Chem. C* **114**, 10061 (2010).
7. Y.Wang, Y.Sui, X.Wang, W.Su and X.Lui, Enhanced High-Temperature Thermoelectric Characteristics of Transition Metals Doped $Ca_3Co_4O_{9+\delta}$, *J. Appl. Phys.* **107**, 033708 (2010).
8. Y.Wang, Y.Sui, P.Ren, L.Wang, X.Wang, W.Su, and H.Fan, Strongly Correlated Properties and Enhanced Thermoelectric Response in $Ca_3Co_{4-x}M_xO_{9+\delta}$ ($M = Fe, Mn, \text{ and } Cu$), *Chem. Mater* **22**, 1155 (2010).
9. Ch.-J. Liu, L.-Ch. Huang, and J.-Sh. Wang, Improvement of the Thermoelectric Characteristics of Fe-doped Misfit-Layered $Ca_3Co_{4-x}Fe_xO_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$), *Appl. Phys. Lett.* **89**, 204102 (2006).
10. Ch.-J. Liu, J.-L. Chen, L.-Ch. Huang, Zh.-R. Lin, and Ch.-L. Chang, X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Fe-doped Misfit-Layered $Ca_3Co_{4-x}Fe_xO_{9+\delta}$ ($x = 0, 0.05, 0.1, \text{ and } 0.2$), *J. Appl. Phys.* **102**, 014908 (2007).
11. L.Xu, F.Li, and Y.Wang, High-Temperature Transport and Thermoelectric Properties of $Ca_3Co_{4-x}Ti_xO_{9+\delta}$, *J. Alloys & Comp.* **501**, 115 (2010).
12. T.Morimura, M.Hasaka, Sh.-I.Kondo, H.Nasashima, and H.Maeda, Microstructures and Thermoelectric Properties of Sintered $Ca_3Co_4O_9$ -based oxide, *J. Electr. Mat.* **41**, 1217 (2012).
13. Клиндюк А.И. Свойства фаз $RBaCuFeO_{5+\delta}$ ($R = Y, La, Pr, Nd, Sm-Lu$) / А.И. Клиндюк, Е.А. Чижова // Неорган. матер. – 2006. Т. – 42. № 5. – С. 611.
14. Клиндюк А.И. Термоэлектрические свойства некоторых перовскитных оксидов / А.И. Клиндюк, Е.А. Чижова [и.д.р.] // Термоэлектричество. – 2009. – № 3. – С. 76–84
15. A.K.Tripathi, H.B.Lal, Electrical Transport in Rare-Earth Orthochromites, *Mater. Res. Bull.* **15**(2), 233 (1980).
16. A.C.Masset, C.Michel, A.Maignan, M.Hervieu, O.Toulemonde, F.Studer, B.Raveau, J.Hejtmanek, Misfit-Layered Cobaltite with an Anisotropic Giant Magnetoresistance: $Ca_3Co_4O_9$, *Phys. Rev. B.* **62**(1), 166 (2000).
17. Y.Zhang, J.Zhang, Rapid Reactive Synthesis and Sintering of Textured $Ca_3Co_4O_9$ Ceramics by Spark Plasma Sintering, *J. Mater. Proc. Technol.* **208**, 70 (2008).

Надійшла до редакції 06.08.2012

УДК 621.315.592:541.124.16:536.75

Коржуєв М.О., Свєчнікова Т.Є.



Коржуєв М.О.

Інститут металургії й матеріалознавства
ім. О.О. Байкова РАН,
Ленінський проспект, 49, Москва 119991,
Російська Федерація



Свєчнікова Т.Є.

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОБМЕЖЕННЯ
КОРИСНОЇ ПОТУЖНОСТІ

АВТОМОБІЛЬНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРІВ
І ПЕРСПЕКТИВИ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ НА ТРАНСПОРТІ

Аналізуються експериментальні характеристики автомобільних термоелектричних генераторів (АТЕГ), установлених на вихлопну трубу (ВТ) автомобіля. Показано, що низькі корисні потужності $W_e = 0.2-0.6$ кВт і неефективність рекуперації теплових втрат (РТВ) автомобіля за допомогою АТЕГ (загальний виграш у потужності автомобіля $\Delta W \sim 0$) пов'язані із труднощами теплообміну на границі «вихлопні гази (ВГ)/ АТЕГ». У результаті питомі потужності АТЕГ виявляються низькою $\hat{W}^{ATEG} = W_e/m^{ATEG} \sim 20-30$ Вт/кг (тут m^{ATEG} – маса АТЕГ), що пояснюється в роботі в рамках теорії О.С.Охотіна, що враховує високі теплові опори теплообмінників АТЕГ. Показано, що використання для розрахунків АТЕГ теорії А.Ф.Іоффе, яка не враховує теплових опорів теплообмінників, дає завищені оцінки W_e , ΔW , \hat{W}^{ATEG} і ККД η^{ATEG} , а також невірний прогноз оптимальної ширини забороненої зони E_g^{opt} матеріалів віток. Показано, що перспективи використання АТЕГ великої потужності в автомобілях у цей час істотно обмежені. Обговорюються можливості поліпшення характеристик АТЕГ.

Ключові слова: термоелектрика, автомобілі, рекуперація теплових втрат.

Experimental characteristics of the exhaust pipe automotive thermoelectric generators (ATEGs) analyzed. It is shown that low useful power $W_e = 0.2-0.6$ kW and inefficiency of the ATEGs for the automotive waste heat recovery (WHR) (The general prize in power of the car is $\Delta W \sim 0$) are a consequence of the difficulties for heat exchange on border «exhaust gas (EG) - ATEG». As a result specific power ATEG also appears low $\hat{W}^{ATEG} = W_e/m^{ATEG} \sim 20-30$ W/kg (Here m^{ATEG} is mass ATEG). Low values W_e and \hat{W}^{ATEG} are explained using the theory of A.S.Okhotin, considering regularly high parasitic thermal resistance of the heat exchangers ATEG. It is shown that use for calculations the theory of A.F. Ioffe which does not consider high thermal resistance of heat exchangers, gives overestimated values for W_e , ΔW , \hat{W}^{ATEG} and efficiency η^{ATEG} , and also the incorrect forecast of optimum energy gap E_g^{opt} of the materials necessary for ATEG. It is shown that prospects of use ATEG of the big power in cars are essentially limited now. Discussed some ways to improve performance of the modern ATEGs.

Key words: thermoelectricity, cars, waste heat recovery.

Вступ

У цей час світовий автомобільний парк перевищив ~ 1 млрд. одиниць, у результаті автомобілі стали основними забруднювачами атмосфери Землі вихлопними газами (ВГ) і непридатним теплом [1]. Сучасні двигуни внутрішнього згоряння (ДВЗ) автомобілів мають досить високий ККД $\eta^{ДВЗ} \sim 0.4$. Однак значна частина потужності палива, що згоряє, Q_0 і частина корисної потужності ДВЗ $W^{ДВЗ} = \eta^{ДВЗ} Q_0$

безповоротно губиться в атмосферу через вихлопну трубу (ВТ) ($Q_0^{BT} \sim 0.3Q_0$), систему охолодження (СО) ($Q_0^{CO} \sim 0.3Q_0$), трансмісію й допоміжні механізми автомобіля (L) ($Q_0^L \sim 0.2 Q_0$) (рис. 1а). У результаті на подолання сили опору руху автомобіля FR звичайно витрачається потужність не більш $WT^{ABTO} \sim \frac{1}{2} W^{ДВЗ} \sim 0.2 Q_0$ [3, 4] (рис. 1а). Звідси виникає необхідність збору й наступного використання (рекуперації) теплових втрат (РТП) і економії палива автомобілем [1, 4-6]. Для цих цілей із середини ХХ століття в різних країнах розробляються автомобільні термоелектричні генератори (АТЕГ), які розміщуються на вихлопній трубі (ВТ) автомобіля (рис.1б) [3- 12]. При цьому частина тепла ВТ $Q_0^{ATEG} < Q_0^{BT}$ приділяється на вхід АТЕГ, де перетвориться в корисну електричну потужність $We = \eta^{ATEG} Q_0^{ATEG}$ за допомогою ефекту Зеебека. (Тут $\eta^{ATEG} \leq 0.01-0.05$ і Q_0^{ATEG} – ККД і потужність теплового потоку на вході АТЕГ) (рис.1б) [1, 2]. У результаті за умови $V_0 = \text{const}$ потужність автомобіля збільшиться на величину $\Delta W = We$, а відносна витрата палива відповідно зменшиться $\delta A = \Delta A/A \sim -\Delta W / 0.2 Q_0 < 0$ (Тут A і ΔA – вихідна витрата палива автомобілем і його зміна при установці АТЕГ, V_0 – швидкість руху автомобіля) [4, 13].

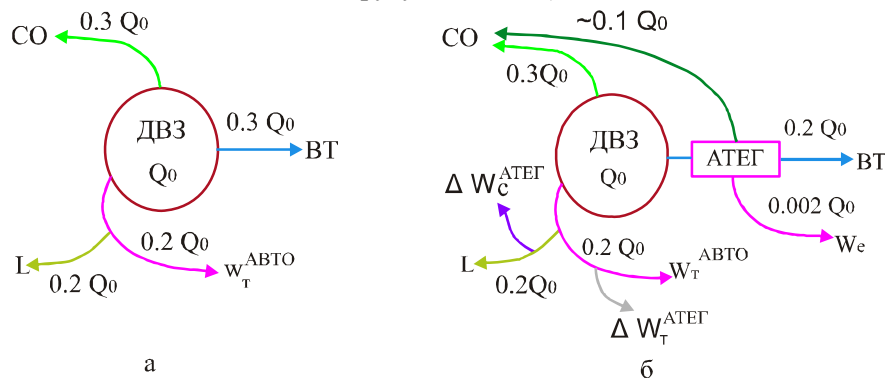


Рис. 1. Потіки тепла і енергії в автомобілі до (а) й після (б) установки АТЕГ на ВТ. Тут Q_0 і W_T^{ABTO} – потужність згораючого палива і її частина, витрачена на рух автомобіля; L – втрати в механізмах автомобіля; ΔW_T^{ATEG} і ΔW_C^{ATEG} – затрати на транспортування й охолодження АТЕГ ($\eta^{ATEG} = 0.02$; $We = 0.2 \text{ кВт}$; $\Delta W_T^{ATEG} = 0.1 \text{ кВт}$; $\Delta W_C^{ATEG} = 0.2 \text{ кВт}$).

Однак, на практиці співвідношення $\Delta W = We$ в автомобілі ніколи не виконується, оскільки АТЕГ потребує витрат частини потужності ДВЗ $\Delta W^{ДВЗ} = \Delta W_T^{ATEG} + \Delta W_C^{ATEG}$ на своє транспортування ($\Delta W_T^{ATEG} > 0$) і примусове охолодження холодних спаїв ($\Delta W_C^{ATEG} \geq 0$) (рис.1б) [13-15].

$$\Delta W = We - \Delta W_T^{ATEG} - \Delta W_C^{ATEG} \quad (1)$$

При цьому потужність РТВ автомобіля відповідно зменшується і навіть може стати негативною у випадку, якщо сервісні витрати ΔW_T^{ATEG} і ΔW_C^{ATEG} виявляться значними [13- 15]. Таким чином, на практиці можливі два основні режими роботи АТЕГ в автомобілі. Це- 1) режим реальної РТВ із економією палива ($0 < \Delta W < We$, $\delta A < 0$); 2) режим простої генерації енергії (ПГЕ), коли РТВ не відбувається, а загальна витрата палива й викид парникових газів автомобілем збільшується ($\Delta W < 0 < We$, $\delta A > 0$) [13-18].

Метою даної роботи було дослідження сучасного стану проблеми АТЕГ. Аналізуються експериментальні характеристики прототипів серійних АТЕГ, розроблених останнім часом для мотоциклів, автомобілів і вантажівок [1- 5, 7]. Показано, що у всіх випадках експлуатаційні характеристики АТЕГ виявляються суттєво нижче очікуваних розроблювачами, у результаті більшість АТЕГ працюють у малоефективному режимі ПГЕ [3, 6, 13]. Низька ефективність сучасних АТЕГ зв'язується в роботі з термодинамічними обмеженнями їх питомої потужності $\hat{W}^{ATEG} = We/m^{ATEG} < 20- 30 \text{ Вт/кг}$ (тут m^{ATEG} – маса АТЕГ) у системі «АВТОМОБІЛЬ + АТЕГ». Низькі значення \hat{W}^{ATEG} пояснені в роботі за допомогою теорії А.С. Охотіна [20], що враховує більші паразитні теплові

опори теплообмінників АТЕГ $R_{TO}^{АТЕГ}$ на границі «ВГ/ АТЕГ». Показано, що через систематично більші $R_{TO}^{АТЕГ}$ перспективи використання АТЕГ великої потужності в автомобілях у цей час істотно обмежені. Обговорюються різні шляхи поліпшення характеристик АТЕГ, серед яких основним представляється вдосконалювання їх теплообмінників.

1. Система «АВТОМОБІЛЬ + АТЕГ»

При установці АТЕГ в автомобілі утворюється складна термодинамічна система «АВТОМОБІЛЬ + АТЕГ», що містить дві різні теплові машини (ТМ) (ДВЗ і АТЕГ) [13- 15]. Установка АТЕГ збільшує загальну масу автомобіля $m^{АВТО+АТЕГ} = m^{АВТО} + m^{АТЕГ}$ і його фронтальні габарити $\Delta S^{АВТО+АТЕГ} \approx \Delta S^{АВТО} + \Delta S^{АТЕГ}$, у результаті зростає сила опору руху $FR \rightarrow FR + \Delta FR$ (Тут $m^{АВТО}$ – маса автомобіля, $S^{АВТО}$ й $\Delta S^{АТЕГ}$ – фронтальні габарити автомобіля й АТЕГ) (а \rightarrow б, рис.2) [3]. Крім того, з ростом $We > 0$ у системі «АВТОМОБІЛЬ + АТЕГ» розвивається конфлікт теплових машин (ТМ) (ДВЗ і АТЕГ). Причиною конфлікту є конкуренція ТМ за джерела й стоки тепла в системі [14]. Розвиток конфлікту ТМ у системі «АВТОМОБІЛЬ + АТЕГ» знижує ефективність роботи ДВЗ і обмежує ріст We і ΔW АТЕГ [13- 18]. Нижче розглянуто, як впливають усі перераховані вище фактори на експериментальні характеристики АТЕГ.

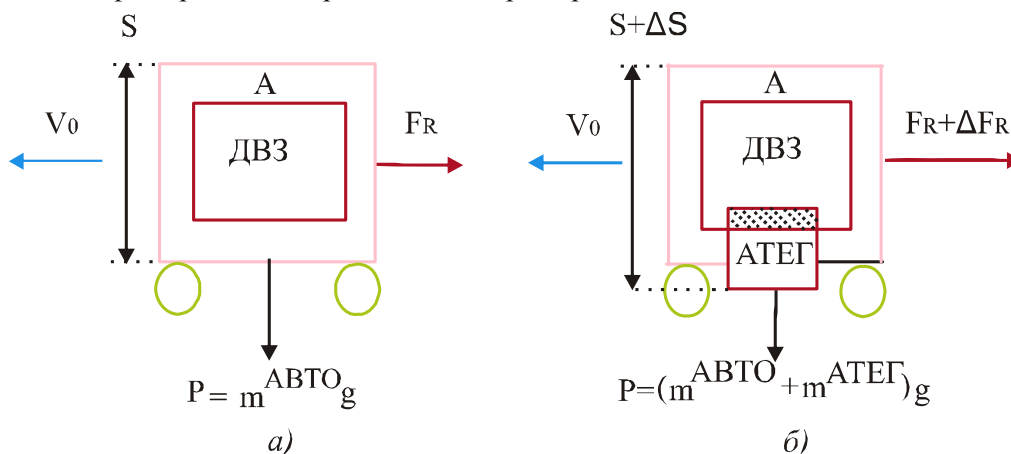


Рис. 2. Зміна маси m , ваги P , фронтальних габаритів ΔS , сили опору рухові ΔFR й поява області конфлікту теплових машин (ДВЗ і АТЕГ) (зашифрована) при установці АТЕГ на автомобіль (А) (а \rightarrow б).

1.1. Експериментальні характеристики АТЕГ

У табл.1 наведені експериментальні характеристики прототипів серійних АТЕГ, розроблених для мотоциклів, автомобілів, пікапів і вантажівок [1, 2- 7]. За даними робіт [1, 2- 7] нами були розраховані питома потужність транспортних засобів $\dot{W}^{АВТО} = W^{АВТО} / m^{АВТО}$, а також питома потужність установлених на них АТЕГ $\dot{W}^{АТЕГ} = We / m^{АТЕГ}$, потужність РТВ ΔW і зміна відносної витрати палива δa автомобілем при роботі АТЕГ на повну потужність (табл.1). При розрахунках використовували співвідношення (1), де для простоти вважалися $\Delta W_c = 0$; $\Delta W_T^{АТЕГ} = \Delta W_T^{АТЕГ} + \Delta W_2^{АТЕГ}$. (Тут $\Delta W_T^{АТЕГ} = 0.1 \Delta W^{ДВЗ} m^*$ і $\Delta W_2^{АТЕГ} = 0.1 W^{ДВЗ} S^*$ – додаткові витрати потужності ДВС на подолання тертя катання й опору повітря при русі автомобіля, $m^* = m^{АТЕГ} / m^{АВТО}$ й $S^* = \Delta S^{АТЕГ} / S^{АВТО}$ – мас – фактор і форм – фактор АТЕГ в автомобілі). З табл. 1 видно, що ефективність роботи сучасних АТЕГ (табл.1), у цілому, виявляється низькою.¹ Максимальні величини We АТЕГ не перевищували $\sim 1/3$ - $2/3$ від розрахункових значень, необхідних для електроживлення транспортних засобів. При цьому всі АТЕГ (табл.1) працювали переважно в малоефективному режимі ПГЕ ($\Delta W < 0$) (мотоцикли, легкові автомобілі), або в режимі РТВ, близькому до режиму

ПГЕ (пікапи, вантажівки). Зміна режимів ПГЕ → РТВ (табл.1) була пов'язана зі зменшенням мас-фактору m^* і форм-фактору S^* АТЕГ у ряді мотоцикл → вантажівка.

Таблиця 1

Характеристики прототипів серійних АТЕГ, розроблених для різних транспортних засобів [1, 2- 7]

№	Характеристики	Мотоцикл ^a	Легковий автомобіль ^b	Пікап ^c	Вантажівка ^d
1. Транспортний засіб	Літраж V , л	0.4	3.4	5.3	14
	і тип двигуна	Б	Д	Б	Д
	Потужність ДВЗ, $W^{ДВЗ}$, кВт	7.4	125	146	162
	Маса, $m^{АВТО}$, кг	150	1545	2770	10000
	Питома потужність, $\dot{W}^{АВТО}$, Вт/ кг	49	81	53	16,2
	Питома потужність руху, $\dot{W}T = \frac{1}{2} \dot{W}^{ДВЗ}$, Вт/ кг	24	40	26	8
	Фронтальні габарити, $S^{АВТО}$, м ²	0.7	2.5	4	5
2. АТЕГ	Потужність ДВЗ, $W^{ДВЗ}$, кВт	7.4	125	146	162
	Досягнута максимальна потужність, W_e , Вт	10	200	300* 600**	400*** 1000**
	Необхідна потужність, W_e , Вт	100- 200	~600	~1000	>1000
	Матеріал віток АТЕГ	Fe ₂ Val	(Bi, Sb) ₂ Te ₃	Pbte	(Bi, Sb) ₂ Te ₃
	Маса, $m^{АТЕГ}$, кг	~3	13	39.1	13
	Питома потужність, $\dot{W}^{АТЕГ}$, Вт/ кг	3.3	15	7.7* 15.4**	30.8*** 76.9****
	Габарити, $\Delta S^{АТЕГ}$, див ²	100	220	590	412
3. Втрати потужності	Мас – фактор, m^*	0.02	0.008	0.014	0.001
	Форм – фактор, S^*	0.014	0.009	0.015	0.008
	Втрати на мас – фактор m^* , $\Delta W T_1^{АТЕГ}$, Вт	20	143	279	29
	Втрати на форм – фактор S^* , $\Delta W T_2^{АТЕГ}$, Вт	14	149	292	180
	Загальний виграш у потужності (РТП), ΔW , Вт	- 24	- 92	- 271*29**	191***791***
3. Втрати потужності	Зміна витрати палива, $\delta A = \Delta W / (0.2 Q_0)$, %	0.65	0.15	0.37* - 0.04**	- 0.24*** 0.97****
	Втрати на мас – фактор m^* , $\Delta W T_1^{АТЕГ}$, Вт	20	143	279	29

^{a)} Suzuki [7]; ^{b)} BMW531 [5, 6]; ^{c)} GM Sierra 1500 [3]; ^{d)} ДВЗ NTC-350 [3]; * - рух у місті ($V_0 \sim 60$ км/год); ** - рух по швидкісній автостраді ($V_0 \sim 110-150$ км/год) [3]; *** – отримане на практиці; **** – очікуване розрахункове значення. Тип двигуна: Б – бензиновий; Д – дизельний.

У результаті на практиці РТВ виявлялася можливою тільки для вантажівок ($m^{АВТО} > 6$ Т; $\Delta W > 0$, $\delta A < 0$), але не для легкових автомобілів, пікапів ($m^{АВТО} = 2-5$ Т; ΔW , $\delta A \sim 0$) і мотоциклів ($m^{АВТО} \ll 1$ Т; $\Delta W < 0$, $\delta A > 0$). З табл.1 видно також, що при $m^* = \text{const}$ потужність РТВ Δw можна збільшити шляхом зменшення форм – фактору АТЕГ ($S^* \rightarrow 0$).¹ У цьому випадку величина Δw буде

¹ Це можна зробити за рахунок використання обтікачів і «утопленого» монтажу АТЕГ [3, 9].

обмежуватися тільки двома основними факторами – We і m^{ATEG} , що визначають питому потужність АТЕГ \hat{W}^{ATEG} . Згідно з нашими розрахунками, питомі потужності АТЕГ для всіх транспортних засобів виявлялися низькими $\hat{W}^{ATEG} < 20-30$ Вт/кг і іноді не перевищували навіть питомої потужності ДВЗ, витраченої на рух транспортного засобу $\hat{W}_T^{ABTO} = \frac{1}{2} \hat{W}^{ДВЗ} \sim 15-26$ Вт/кг (табл.1) [4, 13]. У результаті для мотоциклів, легкових автомобілів і пікапів маємо $\hat{W}_T^{ABTO} > \hat{W}_e$ тобто виграш у загальній потужності автомобіля, одержуваний за рахунок корисної потужності We АТЕГ, не компенсує сервісних витрат ДВЗ навіть на транспортування АТЕГ (табл.1). Навпаки, для вантажівок одержуємо $We > WT$, що пов'язано з відносно низькими питомими витратами потужності на рухи ($\hat{W}^{ABTO} < \hat{W}^{ATEG}$) (табл.1). Питання про низьку питому потужність \hat{W}^{ATEG} вимагає спеціального обговорення.

1.2. Низька питома потужність АТЕГ

У табл.2 дане порівняння питомої потужності \hat{W}^{ATEG} з питомою потужністю термоелектричних генераторів (ТЕГ) інших типів ($\hat{W}^{ТЕГ}$), що використовують рідкі або тверді теплоносії [19, 21- 23]. Згідно табл.2, при використанні тих самих термоелектричних матеріалів (ТЕМ) маємо $\hat{W}^{ТЕГ}/\hat{W}^{ATEG} \geq 10-20$. Відповідно за умови $We = \text{const}$ маси АТЕГ будуть суттєво перевищувати маси ТЕГ інших типів ($m^{ATEG}/m^{ТЕГ} \sim 10-30$ і більше) (табл.2).

Таблиця 2

Порівняння питомої потужності \hat{W}^{ATEG} з питомою потужністю термоелектричних генераторів інших типів $\hat{W}^{ТЕГ}$, що використовують рідкі або тверді теплоносії

Матеріал віток	Густина, d , г/см ³	Питома потужність, \hat{W} , кВт/кг		Відношення $\hat{W}^{ТЕГ}/\hat{W}^{ATEG}$
		АТЕГ	Інші ТЕГ	
<i>Bi-Sb-Te-Se</i>	6.5-7.8	0.015 [3]	0.17-0.3 [21] ~0.2 [4]	11-20
<i>PbTe</i>	8.16	0.008-0.015 [3]	0.2-0.25 [4, 21]	13-31
<i>SiGe</i>	2.5-2.9	0.003 [3, 8]	≤ 1.2 [21]	400
<i>Mg₂Si_{0.4}Sn_{0.6}</i>	~2.9	~0.07-0.1 [8, 23]	~0.8-1 [23]	8-14

Як відомо, маса віток ml , необхідна для одержання заданої корисної потужності We ТЕГ, дається виразом

$$ml = Vd = 2Wel^2d / (A\Delta T^2), \quad (2)$$

де V і d – об'єм і густина ТЕМ, l – висота віток, $A = Z\kappa = \alpha^2\sigma$ – параметр термоелектричної потужності; α , σ і κ – диференціальна термоЕРС, питома електропровідність і теплопровідність матеріалу, ΔT – робочий перепад температур на вітках термопари [22]. З виразу (2) випливає, що для тих самих ТЕМ ($A, d = \text{const}$), співвідношення $\hat{W}^{ТЕГ}/\hat{W}^{ATEG} \sim 10-30$ (табл.2) можна пояснити збільшеною висотою віток l АТЕГ і зменшеними робочими перепадами температур на їхніх вітках ΔT . Порівняння конструктивних особливостей АТЕГ і ТЕГ підтвердило зазначене припущення. Дійсно, висота віток АТЕГ досягає $l^{ATEG} \sim 5; 7.5$ і 10 мм [3, 4, 7, 22], тоді як у ТЕГ інших типів вона значно менша (звичайно $l^{ТЕГ} \leq 1-3$ мм) [21, 23]. У такий же спосіб, робочі перепади температур на вітках АТЕГ виявляються суттєво меншими $\Delta T^{ATEG} \sim \frac{1}{2} \Delta T_0$ [9, 24] у порівнянні з ТЕГ інших типів, де звичайно $\Delta T^{ТЕГ} \sim \Delta T_0$ (Тут ΔT_0 – розташовуваний перепад температур, забезпечуваний джерелом тепла) [21, 23]. У результаті за інших рівних умов маємо $W_e^{ТЕГ}/W_e^{ATEG} \sim 2, m^{ATEG}/m^{ТЕГ} \sim 2-10$, що дає $\hat{W}^{ТЕГ}/\hat{W}^{ATEG} \sim 10-20$ згідно з табл.2.

Низькі значення $\dot{W}^{\text{АТЕГ}}$ зв'язані нижче із труднощами теплообміну в системі «АВТОМОБІЛЬ+ АТЕГ» [2, 13- 15].

2. Розрахунки АТЕГ

2.1. Теплообмін у системі «АВТОМОБІЛЬ + АТЕГ»

Будучи, на відміну від ДВЗ, двигуном «зовнішнього» згоряння, АТЕГ потребує двох додаткових теплообмінників, що підключаються до джерел і стоків тепла в автомобілі [2, 15]. Для стоку тепла АТЕГ звичайно використовується «штатна» або додаткова автономна СО з водяним або повітряним охолодженням [3- 6].² В якості джерел тепла для АТЕГ, крім ВТ, ми розглянемо також ДВЗ і з якими зв'язані додаткові резерви РТВ автомобілів (рис.1). Тепло у ДВЗ, ВТ і СО переноситься за рахунок руху нагрітих газів і рідин у трубах. Тепло в АТЕГ переноситься фононами й електронами за рахунок теплопровідності віток і ефекту Пельтье (у режимі генерації енергії) [2, 17]. При цьому механізми теплопереносу в АТЕГ виявляються менш ефективними, ніж комбінована тепло – і масопередача у трубах [13- 15]. У результаті тепловий опір АТЕГ ($R_{\text{T}}^{\text{АТЕГ}}$), суттєво перевищує теплові опори ДВЗ, ВТ, СО ($R_{\text{T}}^{\text{ДВЗ, ВТ, СО}}$), що визначає труднощі теплообміну в системі [13, 14]. Крім того, оскільки масопередача у вітках АТЕГ неможлива,² для відводу тепла до АТЕГ в автомобілі можна використовувати тільки паралельне підключення АТЕГ до труб [13, 16]. У цьому випадку до АТЕГ можна відвести не весь тепловий потік у трубі ($Q_0^{\text{ДВЗ, ВТ, СО}}$), а тільки його малу частину $Q_0^{\text{АТЕГ}} \sim Q_0^{\text{ДВЗ, ВТ, СО}} \cdot R_{\text{T}}^{\text{ДВЗ, ВТ, СО}} / (R_{\text{T}}^{\text{АТЕГ}} + R_{\text{T}}^{\text{ДВЗ, ВТ, СО}}) \ll Q_0$, обернено пропорційну $R_{\text{T}}^{\text{АТЕГ}}$.

Схема паралельного підключення АТЕГ до ВТ показана на рис. 3. З рис.3 видно, що процесу відводу тепла від ВГ до АТЕГ (стрілка) перешкоджають нерухливі шари газу й нагару (коксу) з низькою теплопровідністю, адсорбовані на границі теплообміну «ВГ/ ВТ» (2, 4) [2, 23, 26]. Шар адсорбованого газу (товщиною $d \sim 1-2$ мкм) постійно є присутнім на внутрішній стороні ВТ при будь-яких швидкостях руху ВГ у ВТ ($V^{\text{ВГ}}$) (2, рис.3) [2]. При цьому шари коксу (4, рис.3) можуть досягати товщини $z \sim 1$ мм і більше в «холодних» частинах ВТ [13, 16].

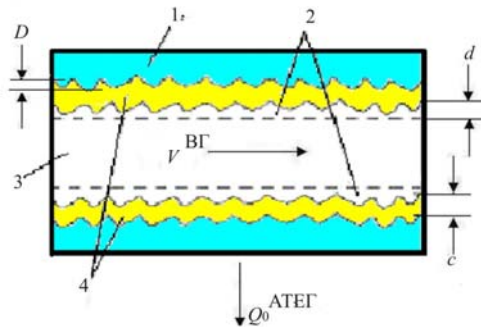


Рис. 3. Паралельне підключення АТЕГ до ВТ. 1 – корпус ВТ; 2 – шар адсорбованого газу; 3 – ВГ; 4 – кокс; d, c – товщина шарів газу і коксу; $V^{\text{ВГ}}$ – швидкість ВГ; D – широкуюватість внутрішньої поверхні ВТ, $Q_0^{\text{АТЕГ}}$ – вхідний тепловий потік АТЕГ

Внаслідок високих теплових опорів адсорбованих шарів (2, 4, рис.3) теплові опори АТЕГ суттєво збільшуються. При цьому вхідні теплові потоки $Q_0^{\text{АТЕГ}}$ і робочі перепади температур на вітках АТЕГ відповідно зменшуються $\Delta T \sim \Delta T_0 \cdot R_{\text{T}}^{\text{АТЕГ}} / (R_{\text{T}}^{\text{ТО}} + R_{\text{T}}^{\text{АТЕГ}})$ [11, 13, 24]. Зазначені особливості теплообміну в системі (АВТОМОБІЛЬ + АТЕГ) були враховані нами при виборі теплової моделі АТЕГ [13].

2.2. Теплова модель АТЕГ

Використана в роботі теплова модель АТЕГ показана на рис. 4 [13]. Модель (рис. 4) враховує теплові опори ВТ $R_{\text{ВТ}}^{\text{T}} = R_0^{\text{T}} + R_1^{\text{T}}$ (тут R_0^{T} і R_1^{T} – початкова частина й залишкова ВТ), віток термопар ${}^{\text{R}}3\text{T}$, а також «гарячого» і «холодного» теплообмінників R_3^{T} і R_4^{T} $R_{\text{ТО}}^{\text{T}} (R_{\text{ТО}}^{\text{T}} = R_3^{\text{T}} + R_4^{\text{T}})$. У табл.3 наведені формули розрахунків параметрів АТЕГ для моделі (рис.4), що відповідають

режимам максимальної потужності (I) і максимального ККД (II). Граничні умови відповідали: 1) постійній температурі спаїв ($T_h = \text{const}$, $T_c = \text{const}$) (теорія А.Ф. Іоффе) [19] і 2) постійній температурі теплоносіїв ($T_h' = \text{const}$, $T_c' = \text{const}$) (теорія О.С. Охотіна) [20].

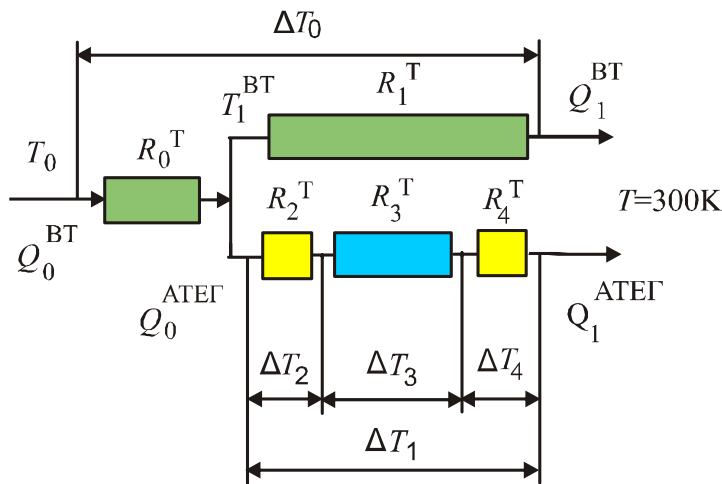


Рис. 4. Теплова модель паралельного підключення АТЕГ до ВТ й відповідні перепади температур ΔT_i (режим холостого ходу АТЕГ).

Теплові опори секцій:

R_0^T – початок ВТ; R_1^T – залишкова частина ВТ; R_3^T – віток термопар; R_2^T і R_4^T – «гарячий» і «холодний» теплообмінники АТЕГ [13].

Порівняння рис. 4 і табл. 3 показує, що теорія Іоффе [19] урахує тільки внесок віток термопар (R_3^T) і їх контактних електричних опорів (через параметр β) у загальний тепловий і електричний баланс АТЕГ ($R_3^T \neq 0$, $R_0^T = R_1^T = R_2^T = R_4^T = 0$, інтегральний критерій Бю АТЕГ $Bi = R_3^T / (R_2^T + R_4^T) = \infty$) (рис.4). Однак, на практиці для всіх АТЕГ маємо $Bi \sim 1$ [13], так що теорія Іоффе [19] виявляється для АТЕГ не кращим наближенням [20]. Нижче показано, що для розрахунків АТЕГ краще підходить теорія Охотіна [20], яка враховує внесок теплообмінників R_{TO}^T АТЕГ у тепловий баланс системи ($R_2^T, R_3^T, R_4^T \neq 0$, $Bi \sim 1$, рис.4).

2.3. Теорії Іоффе й Охотіна

Для розрахунків АТЕГ використовували шарувату циліндричну модель довжиною $L = 0.6$ м, з внутрішнім діаметром $D = 0.05$ м [13]. Оптимальну висоту віток АТЕГ $l = 0.5$ див (Bi_2Te_3) оцінювали з умови $Bi = M_0$ (табл.3). При розрахунках товщину плівки адсорбованого газу на поверхні теплообміну «ВТ/ ВТ» вважали рівною шорсткості ВТ ($d \sim D \approx 0.0001$ м) (2, рис. 3). Внесок шару коксу (4, рис. 3) в R_2 для простоти не враховували [13]. Розрахунки вели з використанням законів Ома й Кірхгофа для електричних і теплових ланцюгів АТЕГ [13]. При розрахунках використовували значення $Q_0^{ДВЗ, ВТ, CO} = Q_0; 0.3 Q_0; 0.3 Q_0$; $\Delta T_0^{ДВЗ, ВТ, CO} \sim 1400, 650$ і 50 К, і $Q_0 = 100$ кВт (бензиновий двигун потужністю $W^{ДВЗ} \approx 54$ л.с.).

На рис. 5 наведені результати розрахунків теплових опорів $RT = \Delta T / Q$ (А) і розташовуваних теплових напорів ($Q\Delta T$) (В) для ДВЗ (область камери згоряння), ВТ і 3 (область від водяної «сорочки» ДВЗ до радіатора) при водяному (4) і повітряному охолодженні (5) АТЕГ. З рис.5 випливає, що у всіх випадках для АТЕГ виконується співвідношення $RT^{ATEG} \gg RT^{ДВЗ, ВТ, CO}$, причому при переході від водяного охолодження до повітряного охолодження тепловий опір RT^{ATEG} додатково зростає ~ 2 рази (4 \rightarrow 5). Тому нижче ми розглядаємо тільки випадок водяного охолодження АТЕГ ($R_4^T = 0$).¹

На рис. 6–8 показані залежності ККД η^{ATEG} , а також робочого перепаду температур на вітках ΔT і оптимальної висоти віток l залежно від ZT зразків, розраховані за допомогою теорій Іоффе [19] і Охотіна [20] у режимах максимального ККД і максимальної потужності (табл.3). Згідно із проведеними розрахунками, у режимі максимального ККД значення η у теоріях Іоффе [19] і

¹ Повітряне охолодження АТЕГ по необхідності використовується тільки в мотоциклах [1, 7].

Охотіна [20] збігаються (крива 1, рис.6). Однак, при переході до режиму максимальної потужності (у якому і працює АТЕГ) ці теорії дають різні значення ηW . Теорія Іоффе дає $\eta W \sim 0.8 \cdot \eta$, а теорія Охотіна – $\eta W \sim 0.22 \cdot \eta$ (криві 2 і 3, рис.6).

Таблиця 3

Оптимальні значення параметрів ТЕГ у режимах максимальної потужності (I) і максимального ККД (II) при різних граничних умовах. Затемнена область співвідношень, придатних для розрахунків АТЕГ*

Режим	Параметри	Граничні умови	
		Фіксована температура спаїв: $Th = \text{const}, Tc = \text{const}$ [19]	Фіксована температура теплоносіїв: $Th' = \text{const}, Tc' = \text{const}$ [20]
I. Максимальної потужності	Відносне електричне навантаження, $M = R/r$	1	$A^* = M_0$
	Потужність, We	$E_{xx}^2 / (4r) = W \Delta T^{2/4}$	$E_{xx}^2 / (4 A^* r) = W \Delta T^2 / (4 A^*)$
	Перепад температури на вітках, ΔT	$(Th - Tc)$	$(Th' - Tc') (A^* + 1) / (4 A^*)$
	ККД, $\eta (W_{max})$	$\eta_3 / (2 + 4/Zth - \eta_3/2)$	$\sim 0.22 \eta_3 (M_{0-1}) / (M_0 + Tc' / Th')$
	Оптимальна безрозмірна висота віток, l_0	$\beta \sim 0.1$	$Bi = M_0$
II. Максимального ККД	Відносне електричне навантаження, $M = R/r$	M_0	M_0
	Потужність, We	$M_0 E_{кз}^2 / [r (1 + M_0)^2]$	0
	Перепад температури на вітках, ΔT	$(Th - Tc)$	$(Th' - Tc')$
	ККД, $\eta (W_{max})$	$\eta_3 (M_{0-1}) / (M_0 + Tc / Th)$	$\eta_3 (M_{0-1}) / (M_0 + Tc' / Th')$
	Оптимальна безрозмірна висота віток, l_0	∞	∞

* Тут $M = R/r$ - відносне електричне навантаження АТЕГ; R - електричний опір навантаження; $r = r_0 (1 + \beta)$ - електричний опір АТЕГ; r_0 - електричний опір віток; $\beta = (rj + rc) / rsc$ - коефіцієнт електричних втрат; rj , rc і rsc - електричні опори контактів, комутаційних пластин і напівпровідникового матеріалу віток, $M_0 = (1 + Z \bar{T})^{1/2}$; $Z = Z_0 / (1 + \beta)$ і Z_0 - термоелектрична добротність ТЕГ з врахуванням і без врахування електричних втрат; $T = 1/2 (Th + Tc)$ - середня температура; $E_{xx, кз} = (ap - an) \Delta T_{xx, кз}$ - ЕРС холостого ходу й короткого замикання термопар; ap і an диференціальна термоЕРС з p - p - і n - n - віток термопар; $\eta_c = (Th - Tc) / Th$ - фактор Карно; $A^* = E_{xx} / E_{кз} = (1 + Z \bar{T}) / (1 + Bi)$ - постійна АТЕГ, $RT = (R_3 + R_4 + R_5)$ - сума теплових опорів віток і теплопереходів; $Bi = R_{пп}^T / R_{то}^T$ - відношення теплових опорів напівпровідникових віток АТЕГ і теплообмінників (інтегральний критерій Бю АТЕГ).

Крім того, у режимі максимальної потужності теорія Охотіна [20] передбачає залежність перепаду температур ΔT на вітках АТЕГ від співвідношення його теплових і електричних характеристик (A^* і M). У результаті очікувані значення We і оптимальна висота віток l також виявляються залежними від теплових опорів теплообмінників ($R_2^T, R_4^T \neq 0$) і відносного електричного навантаження $M = R/r$ АТЕГ (I, табл.3). Настільки значна відмінність теорій Іоффе [19] і Охотіна [20] (рис. 6- 8) пов'язана з врахуванням у теорії [20] внеску більших паразитних теплових опорів теплообмінників R_2^T і R_4^T (мал.4), які в теорії [19] покладаються рівними нулю. Отриманий результат можна пояснити за допомогою відомого правила Х. Ленца (рис.9), яке

застосовно до будь-якого джерела енергії, що працює в режимі максимальної потужності [27, 28]. Оскільки будь-який ТЕГ є тепловою й електричною машиною одночасно, правило Ленца, загалом кажучи, повинно застосовуватися до нього двічі, а саме, спочатку до теплових, а потім до електричних кіл [17].

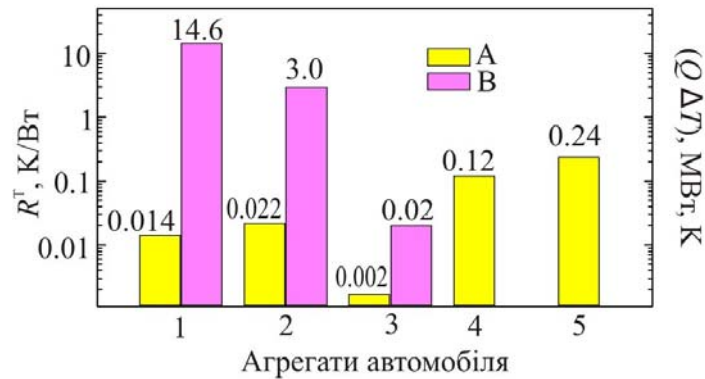


Рис. 5. Теплові опори $R^T = \Delta T / Q$ (A) й наявні теплові напори $(Q\Delta T)$ (B) для різних агрегатів автомобіля. 1 – ДВЗ; 2 – ВТ; 3- СО; 4- 5- АТЕГ стандартних розмірів з вітками з Bi_2Te_3 ($l=5$ мм). Олодження АТЕГ: 4 - водяне; 5 – повітряне (розрахунок по моделі рис.4, при $R_0 = 0$).

2.4. Правило Ленца

Згідно із правилом Ленца для електричних кіл, максимальна потужність We АТЕГ як електричної машини досягається при рівності електричних опорів віток (r) і навантаження (R) ($r = R$) (рис.9б) [19, 20]. З іншого боку, згідно із правилом Ленца для теплових ланцюгів, максимум теплового напору $(Q\Delta T)$ на вітці АТЕГ досягається за умови рівності теплових опорів теплообмінників і віток ($R_{TO}^T = rt$, рис.9в; $R_{TO}^T = R_2^T + R_4^T$, $rt = R_3^T$, рис.4). Обидві теорії [19, 20] застосовують правило Ленца до електричних кіл АТЕГ (рис.9б), однак, тільки теорія Охотіна [20] додатково застосовує правило Ленца до його теплових ланцюгів (рис.9в) (табл.3). У теорії Іоффе [19] тепловим опором теплообмінників нехтують ($R_{TO}^T = 0$, табл.3), відповідно правило Ленца до теплових ланцюгів АТЕГ не застосовується. У результаті перепад температур на вітках виявляється рівним розташованому перепаду температур, заданому джерелом тепла ($\Delta T_0 = \Delta tr$, рис. 9в). Таке наближення гарно виконується у випадку ТЕГ, що використовують тверді, або рідкі теплоносії (табл.2).

У теорії Охотіна [20], де $R_{TO}^T \neq 0$ (рис. 9в), у результаті застосування правила Ленца до теплових ланцюгів АТЕГ одержуємо для режиму холостого ходу $\Delta T = \frac{1}{2} \Delta T_0$ (3, мал.7) [20].¹ У режимі максимальної потужності величина Δt на вітках АТЕГ у теорії [20] додатково зростає з ростом ZT (крива 2, мал.7) [20]. Відповідно, у теорії [20] оптимальна довжина віток l АТЕГ зростає в порівнянні з теорією Іоффе [19], при цьому збільшення l виявляється пропорційним теплопровідності до ТЕМ (криві 4 \rightarrow 1, рис.8).

Теорії [19] і [20] дають також різний прогноз для величини корисної потужності We , АТЕГ в автомобілі (рис.10). На рис.10 наведені вихідні теплові потоки $Q_0^{ДВЗ}$, $Q_0^{ВТ}$ і $Q_0^{СО}$ в автомобілі (а) ($I \rightarrow III$), зазначена їхня частка, яку можна відвести до АТЕГ ($Q_0^{АТЕГ}$) (б), і розрахована корисна потужність $We = \eta^{АТЕГ} Q_0^{АТЕГ}$ ($\eta^{АТЕГ} = 0.05$) при роботі АТЕГ у режимі

⁵ Раніше правило Ленца для теплових ланцюгів АТЕГ враховувалось в [9, 24].

максимальної потужності без врахування теплових опорів теплообмінників (теорія Іоффе [19]) (в) і з врахуванням їх внеску (теорія Охотіна [20]) (г).

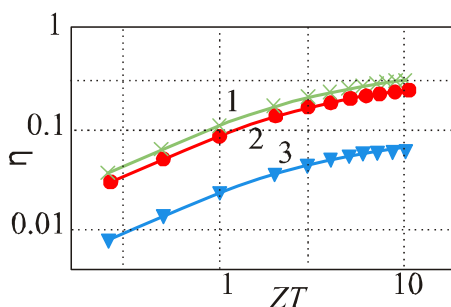


Рис. 6. ККД $\eta^{АТЕГ}$ в залежності від термоелектричної добротності матеріалів віток термопар ZT . Режими: 1- максимального ККД; 2, 3 – максимальної потужності. Теорії: 1, 2- Іоффе [19]; 1, 3 - Охотіна [20] ($T_h = 300\text{ K}$; $T_c = 300\text{ K}$).

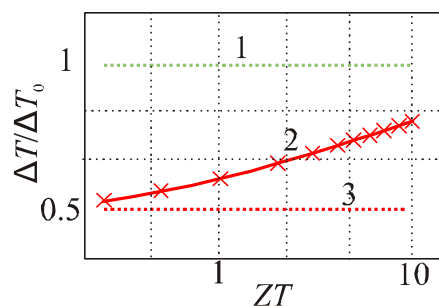


Рис. 7. Відношення робочого перепаду температур ΔT на вітках АТЕГ до різниці температур теплоносіїв $\Delta T_0 = (T_h - T_c)$ в режимі максимальної потужності в залежності від термоелектричної добротності віток ZT . Теорії: 1- Іоффе [19]; 2, 3 – Охотіна [20]; 3 – правило Ленца.

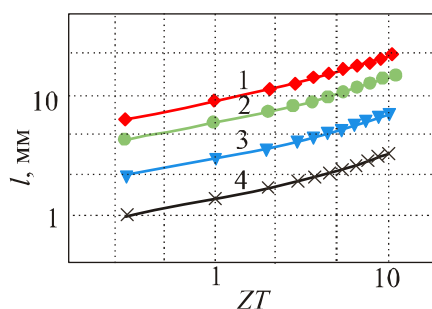
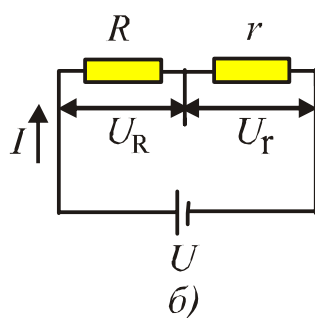


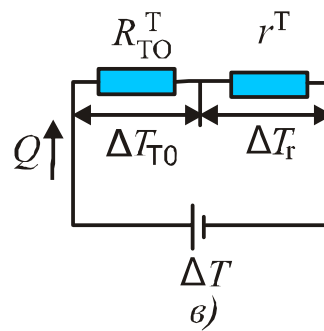
Рис. 8. Оптимальна Довжина віток l АТЕГ (1-3) і ТЕГ (4) в залежності від термоелектричної добротності ZT (водяне охолодження). Матеріали віток: 1 – $PbTe$; 2, 4 – Bi_2Te_3 ; 3 – «фононні скла». Теплопровідності: κ , Вт / (см К): 1 – 0.025; 2, 4 – 0.015; 3 – 0.005. Теорії: 4 – Іоффе [19]; 1-3 – Охотіна [20].



а)



б)



в)

Рис. 9. Академік Е. Х. Ленц (1804- 1865) (офіційний портрет РАН) [27, 28] (а) й використання його правила до електричних ($R=r$) (б) і теплових ($R_{TO}^T=r^T$) (в) ланцюгів АТЕГ. R і r – електричні опори зовнішнього

З рис.10 видно, що теорія Іоффе дає в ~ 3 рази завищені оцінки потужності АТЕГ $We = 0.5$; 0.17 і 0.003 кВт при установці АТЕГ на ДВЗ (I), ВТ (II) і СО (III) (с). У дійсності, при врахуванні паразитного теплового опору теплообмінників $R_{TO}^T \approx R_2^T$ маємо $We < 0.5$; 0.17 і 0.003 кВт (d, рис.10), що становить ~ 0.5 ; 0.2 і 0.03% від потужності, що виділяється при згорянні палива Q_0 .

Останні оцінки відповідають експерименту (таб.1), тому теорія Охотіна [20] є більш гарним наближенням для розрахунків АТЕГ, ніж теорія Іоффе [20].¹ Подальший розвиток теорії АТЕГ припускає детальне врахування взаємодії ТМ у системі «АВТОМОБІЛЬ+АТЕГ».

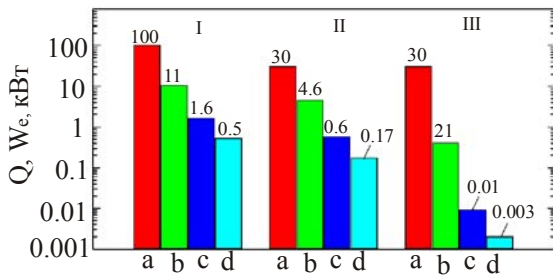


Рис. 10. Наявні вхідні теплові потоки автомобіля Q (a), їх доля, котру можна відвести до АТЕГ ($Q_0^{АТЕГ}$) (b) і максимальна корисна потужність We^{max} АТЕГ (c, d) (водяне охолодження). Теорії: c – Іоффе [19]; d – Охотіна [20]. Місце встановлення АТЕГ: I- ДВЗ; II- ВТ; III- СО. ($Q_0=100$ кВт, $ZT=1$).

3. Конфлікт ДВЗ і АТЕГ

3.1. Розміщення АТЕГ в автомобілі

Конфлікт різних ТМ, що утворюють одну термодинамічну систему, являє собою широко розповсюджене в техніці явище [2]. Особливістю конфлікту ДВЗ і АТЕГ у системі «АВТОМОБІЛЬ – АТЕГ» є його залежність від місця розташування АТЕГ в автомобілі [13]. Згідно рис. 3 і 10, у якості джерела тепла для АТЕГ в автомобілі по параметрах RT і $(Q_0\Delta T)$ підходять ВТ ($Q_0^{АТЕГ} \leq 0.3Q_0$) і ДВЗ ($Q_0^{АТЕГ} \leq Q_0$). Установка АТЕГ на СО ($Q_0^{АТЕГ} \leq 0.3Q_0$) виявляється неефективною внаслідок малості RT і $(Q_0^{СО}\Delta T)$ СО.¹ Однак установка АТЕГ у ДВЗ також виявляється неефективною через конфлікт ДВЗ і АТЕГ, що розвивається з ростом We у системі «АВТОМОБІЛЬ + АТЕГ» [13- 15]. Дійсно, при установці АТЕГ у ДВЗ ТМ конкурують за потужність палива, що спалюється, Q_0 [15]. У цьому випадку конфлікт ТМ швидко розвивається з ростом We , що приводить до різкого зниження загального ККД системи (ДВЗ+ АТЕГ)

$$h^{ДВЗ+АТЕГ} = h^{ДВЗ} (1 - \delta) + h^{АТЕГ} \delta, \quad (3)$$

де $\delta = Q_0^{АТЕГ} / Q_0$ – частка тепла, що приділяється від ДВЗ до АТЕГ [15]. Зниження $\eta^{ДВЗ+АТЕГ}$ системи має простий фізичний зміст, оскільки частина потужності палива, що згоряє, Q_0 використовується менш ефективно ТМ ($\eta^{АТЕГ} \ll \eta^{ДВЗ}$) [2, 15]. Із цієї причини АТЕГ у ДВЗ в цей час не встановлюється, незважаючи на великий наявний тепловий напір ($Q\Delta T$) і прийнятне значення теплового опору $R_T^{ДВЗ}$ (1, рис.5) [17, 18].²

З іншого боку, при установці АТЕГ на ВТ, ТМ конкурують за периферійні теплові потоки в системі ($Q_0^{ВТ}$ і $Q_0^{СО}$), при цьому конфлікт ТМ відповідно зменшується. У цьому випадку, основний вплив АТЕГ на роботу ДВЗ виражається в зниженні температури ВТ ($T^{ВТ}$) і в підвищенні температури З ($T^{СО}$). Теорія Іоффе [19] не передбачає зниження $T^{ВТ}$ (табл.3), однак у теорії Охотіна [20] зниження $T^{ВТ}$ при роботі АТЕГ великої потужності може виявитися значним (до 100 К) [13]. У результаті величина We АТЕГ обмежується за рахунок зниження фактору Карно η_c , а також внаслідок відкладання при цьому на внутрішній стороні ВТ шару коксу, що утрудняє теплообмін (4, рис.4) [13- 14]. Згідно з нашою оцінкою, при товщині шару коксу $d=0.3$ мм величина We АТЕГ може зменшитися в 3- 5 раз [17- 18]. З іншого боку, підвищення $T^{СО}$ веде до перевантаження СО, що викликає необхідність збільшення потужності приводів З ($\Delta W C^{АТЕГ}$) [13- 15]. Беручи до уваги, що $\Delta W C^{АТЕГ} \sim 0.03 Q_1^{АТЕГ}$ (тут $Q_1^{АТЕГ}$ – потужність теплового потоку на виході АТЕГ), одержуємо $\Delta W C^{АТЕГ} \sim We$. Таким чином, при

⁶ Згідно нашій оцінці, ефективність РТВ СО можна збільшити до 10 раз і більше, при розміщенні гарячих стиків термопар АТЕГ в корпус ДВЗ.

⁷ Розміщення АТЕГ в ДВЗ може виявитись ефективним в майбутньому по досягненню паритету $\eta^{АТЕГ} \sim \eta^{ДВЗ}$ в результаті підвищення ZT ТЕМ.

врахуванні ΔW_C^{ATEG} реальна потужність РТВ ΔW може суттєво знизитися в порівнянні з врахуванням тільки мас – фактору m^* АТЕГ (табл.1) [18].

3.2. Реальні режими роботи АТЕГ

На рис.11 показано, як зменшується потужність РТП автомобіля ΔW (1) з ростом W_e АТЕГ при послідовному врахуванні внеску мас – фактору m^* АТЕГ (1 \rightarrow 2), а також додаткових витрат потужності на охолодження АТЕГ ΔW_C^{ATEG} (2 \rightarrow 3). При розрахунках m^* АТЕГ (рис.11) вважалось $m^{ATEG} = km \cdot ml$, де ml – загальна маса матеріалів віток (Bi_2Te_3) (2), $km = 2$ – коефіцієнт, що враховує масу арматури АТЕГ. З рис.11 видно, що в результаті врахування втрат на мас – фактор m^* АТЕГ система переходить від режиму ідеальної РТП (А) ($\Delta W = W_e$) до режиму реальної РТП (В), де усе ще можлива економія палива ($0 < \Delta W < W_e$). Потім при додатковому врахуванні сервісних витрат ΔW_C^{ATEG} (4) система переходить до режиму ППЕ (С), де витрата палива автомобілем зростає ($\Delta W < 0$, $\delta A > 0$) (рис.11) [17, 18].

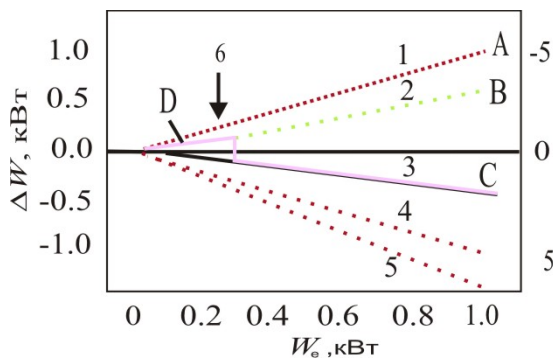


Рис. 11 Залежність потужності РТВ автомобіля ΔW від потужності W_e АТЕГ (1-3). Режими: 1 – без врахування витрат ($\Delta W = W_e$); 2 – врахування витрат на рух; 3 – врахування витрат на охолодження СО й рух (5). Витрати: 4 – охолодження СО; 5 – охолодження СО й рух. Режими: А – ідеальна РТВ; В, D – реальна РТВ; С – ППЕ; D – використання резервів СО. 6 – момент включення додаткової потужності приводів СО. (Резерв СО- 30% (9 кВт), $Q_0 = 100$ кВт; $k_m = 2$; $\eta^{ATEG} = 0.03$; $l = 6$ мм; Bi_2Te_3).

З рис. 11 випливає, що при малих корисних потужностях $W_e \geq 0$ і $\Delta W_C^{ATEG} = 0$ (інтервал D) будь-який АТЕГ може працювати в автомобілі в режимі реальної РТВ (В) при $\Delta W_C^{ATEG} = 0$, якщо використовувати для охолодження холодних спайв АТЕГ резерви штатної СО автомобіля [14]. Довжина інтервалу D на рис.11 відповідає резерву СО по потужності охолодження $\Delta W_C \sim 30\%$ (9 кВт). При надходженні більшої потужності від АТЕГ у СО (при $W_e > 0.2$ кВт) включаються додаткові приводи 3 (стрілка 6, рис.11) і АТЕГ переходить у режим ППЕ (3), де витрата палива автомобілем збільшується ($\Delta W < 0$, $\delta A > 0$). Таким чином, використовуючи комбінований режим роботи DC (рис.11) можна по необхідності, або, знижуючи W_e , підвищувати потужність РТВ ΔW , або навпаки – збільшувати W_e , переводячи АТЕГ у режим ППЕ.

На рис. 12 показані залежності ефективного ККД АТЕГ $\eta^* = \eta^{ABTO} W_e / \Delta W_{ДВЗ}$ в описаних режимах В, С і D (рис.11). З рис. 12 видно, що в режимі реальної РТП (В і D) величина η^* АТЕГ виявляється досить високою (~ 0.5) (В). При переході до режиму ППЕ (3) величина η^* зменшується до ~ 0.12 , але також суттєво перевищує власний ККД АТЕГ як ТМ ($\eta^{ATEG} \sim 0.03$) (3, рис.12). Механізм збільшення ефективного ККД η^* АТЕГ в автомобілі в режимах (В, С і D, рис.11) має простий фізичний зміст [18]. Як відомо, АТЕГ використовує непридатне тепло автомобіля, що саме по собі не вимагає збільшення витрати палива δA [1]. Збільшення витрати палива ($\delta A > 0$) необхідно тільки для компенсації сервісних витрат ДВЗ на транспортування ($\Delta W_T > 0$) і охолодження холодних спайв АТЕГ ($\Delta W_C^{ATEG} \geq 0$). Ці компенсації проводяться за рахунок росту потужності ДВЗ, який є ТМ із більш високим ККД, ніж АТЕГ ($\eta^{ДВЗ} = 0.2-0.4$). Таким чином, співвідношення $\eta^{*ATEG} > \eta^{ATEG}$ (1-3, рис.12) є наслідком кооперативного ефекту в системі «АВТОМОБІЛЬ+ АТЕГ» [18]. Описані енергозберігаючі режими роботи АТЕГ (В, С, D, рис.11 і 12) становлять практичний інтерес. При цьому у всіх режимах (В, С, D, рис.11 і 12)

ефективність роботи АТЕГ може бути підвищена за рахунок використання нових ТЕМ з поліпшеними характеристиками [13, 14].

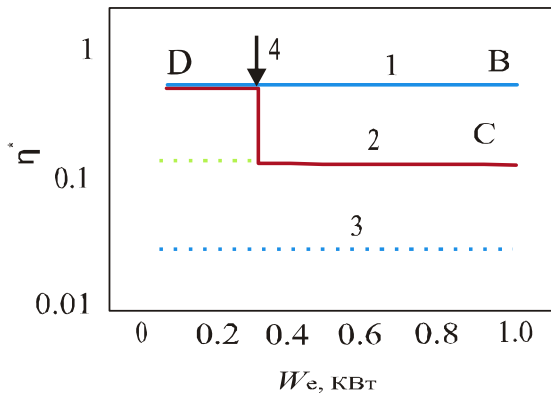


Рис. 12. Залежності ефективного ккд $\eta^* = \eta^{АТЕГ} W_e / \Delta W^{ДВЗ}$ генерації електричної енергії за допомогою АТЕГ в автомобілі. Режими: В, D – реальна РТВ (1), С – ПГЕ (2), 3 – ККД АТЕГ як ізольованої ТМ. 4 – момент включення додаткової потужності приводів СО.

4. Термоелектричні матеріали для АТЕГ

На рис. 13 наведені температурні залежності безрозмірної добротності ZT і оптимальна ширина забороненої зони $E_g^{opt} \sim 8k_0T$ (тут k_0 – постійна Больцмана) ТЕМ, придатних для використання в АТЕГ [15]. Показані перепади температур ΔT_0 для бензинових і дизельних двигунів (b, d) і їх реальні значення (a, c), зменшені через теплові опори теплообмінників. З рис.13 видно, що теорії Іоффе [19] і Охотіна [20] приводять до суттєво різних критеріїв пошуку ТЕМ для АТЕГ. Згідно з теорією Іоффе [19] для АТЕГ потрібні матеріали із шириною забороненої зони $E_g^{opt} = 0.4- 0.6$ еВ ($T_{max} = 700- 1100$ К) (d, b, рис.13). З [30, 31] випливає, що саме ТЕМ з $E_g^{opt} = 0.4- 0.6$ еВ інтенсивно розроблялися фахівцями останнім часом (5, 7, рис.13). Однак при врахуванні правила Ленца для теплових ланцюгів АТЕГ (рис.9), реальні перепади температур на вітках АТЕГ ΔT і оптимальна ширина забороненої зони ТЕМ будуть менше - $E_g^{opt} \sim 0.25- 0.4$ еВ ($T_{max} = 400- 700$ К) (a, c, рис.13) [20]. Такі сплави з $E_g^{opt} \sim 0.25- 0.4$ еВ у цей час відсутні, на що вказує «провал», що існує на сімействі кривих $ZT=f(T)$ в інтервалі температур $T = 400- 700$ К (відзначений стрілкою 9, рис.13). З ТЕМ, наявних у цей час, для АТЕГ найкраще підходять сплави типу $Bi - Sb - Te - Se$ з $E_g \sim 0.2$ еВ (2, рис.9), які широко використовуються розробниками АТЕГ (табл.1). Недавно максимум ZT цих сплавів нам вдалося трохи збільшити й зрушити у бік високих температур шляхом їхнього легування індієм (1, рис.13) [29]. Серед інших матеріалів, придатних для АТЕГ, можна відзначити сплави на основі $Mg- Si- Sn$ з малою густиною $d \sim 3$ г/см³ і шириною забороненої зони $E_g = 0.5$ еВ, злегка більшою оптимальної (6, 7, рис.13). Використання сплавів на основі $Mg- Si- Sn$ може привести до істотного зниження мас – фактору m^* АТЕГ [23, 32].

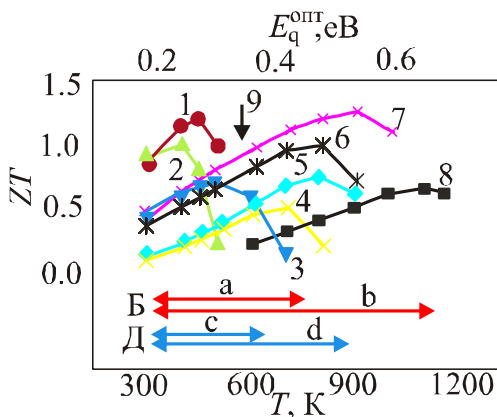


Рис. 13. Температурні залежності безрозмірної добротності ZT і оптимальна ширина забороненої зони E_g^{opt} ТЕМ. 1 - $n- Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}<I, In>$ [29]; 2, 3 - $Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3$ [30, 31]; 4 - $p- Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ [23]; 5 – $PbTe$ [31]; 6 - $n- Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ [32]; 7 – $AgPb_x(SbTe)_{1-x}$ (LAST) [31]; 8 – $Ge-Si$ [31]; 9 – «провал». Очікувані ΔT_0 (b, d) і реальні ΔT (a, c) перепади температур на вітках АТЕГ. Двигуни: a, b - бензинові (B); c, d – дизельні (D).

5. Обговорення результатів

Технологія РТВ автомобілів за допомогою АТЕГ розвивається із середини ХХ сторіччя в різних країнах [12]. Однак ефективний АТЕГ дотепер так і не створений, що звичайно пов'язується розробниками АТЕГ з технічними труднощами [1, 3 – 7]. Зазначений термін (більш 50 років) суттєво перевищує звичайний час розробки будь-якого технічного продукту (кілька років). Це показує, що успішному розв'язку проблеми АТЕГ перешкоджають не одні тільки технічні труднощі [13 – 14].

У даній роботі встановлено, що РТВ автомобілів за допомогою АТЕГ має тверді термодинамічні обмеження. Висновок заснований на аналізі результатів експериментальних досліджень прототипів серійних АТЕГ, розроблених останнім часом для мотоциклів, легкових автомобілів і вантажівок [1, 3 – 7]. Показано, що у всіх випадках експериментальні характеристики АТЕГ виявляються суттєво нижчі розрахункових [1, 3- 7], що зв'язано в роботі з використанням при розрахунках теорії Іоффе [19], яка не враховує високі теплові опори теплообмінників на границі «ВГ/ВТ». У результаті очікувані характеристики АТЕГ виявилися завищеними, а перспективи використання АТЕГ в автомобілях надто оптимістичними [1, 3- 7].

З іншого боку, отримані на практиці низькі експериментальні характеристики сучасних АТЕГ (табл.1), були пояснені в роботі за допомогою теорії Охотіна [20], що враховує систематично високі паразитні теплові опори теплообмінників АТЕГ на границях «ВГ/ ВТ» [2]. Додатково факторами, що знижують характеристики АТЕГ, є різномірність АТЕГ і ДВЗ як ТМ, у результаті чого в системі (АВТОМОБІЛЬ + АТЕГ) виникають труднощі теплообміну. Крім того, з ростом We у системі (АВТОМОБІЛЬ + АТЕГ) розвивається конфлікт ТМ (ДВЗ і АТЕГ), що обмежує We і W АТЕГ. Як наслідок, питомі потужності АТЕГ \hat{W}^{ATEG} суттєво поступаються по величині питомої потужності ТЕГ інших типів, що використовують рідкі, або тверді теплоносії (табл.2) [18].

Відповідно, основним способом поліпшення характеристик АТЕГ у цей час представляється вдосконалювання їх теплообмінників (резерв по питомій потужності \hat{W}^{ATEG} до 10 раз і більш) [18]. При цьому підвищення термоелектричної ефективності ZT ТЕМ, за нашими оцінками, у цей час може мати лише допоміжний характер (реальний резерв по \hat{W}^{ATEG} до 2 раз). Отриманий висновок підтверджується літературними даними. Дійсно, найбільший прогрес у поліпшенні характеристик АТЕГ останнім часом досягнеться саме шляхом поліпшення конструкцій теплообмінників АТЕГ [3, 9, 11, 26]. Здається, що зараз, поряд з удосконалюванням теплообмінників, не слід відмовлятися також від використання енергозберігаючих режимів роботи АТЕГ, описаних в даній роботі (рис.11 і 12). У літературі є приклади використання подібних режимів роботи АТЕГ фірмами – розробниками. Це – демонстрація ефективності РТП автомобілів на прикладі АТЕГ малої потужності $We \leq 0.2$ кВт [6]. Висувалися також пропозиції заміни (повної, або часткової) автомобільних генераторів з ремінним приводом більш сучасними АТЕГ зі збільшеним ККД $\eta^{*ATEG} > 0.1-0.5$ [10].

Висновки

1. При установці автомобільного термоелектричного генератора (АТЕГ) на вихлопну трубу (ВТ) автомобіля виникають істотні термодинамічні обмеження на величину одержуваної корисної електричної потужності We і рекуперованої енергії ΔW .
2. Тому перспективи використання АТЕГ великої потужності для рекуперації теплових втрат і скорочення витрати палива в автомобілях ($\Delta W > 0$, $\delta A < 0$) у цей час істотно обмежені.

3. Проте, АТЕГ помірної потужності можуть ефективно використовуватися в автомобілях у режимах РТВ і ПГЕ, враховуючи їхні високі ефективні ККД ($\eta^{*АТЕГ} > 0.1-0.5$), підвищені за рахунок кооперативного ефекту в системі «АВТОМОБІЛЬ + АТЕГ».

Література

1. Vining C.B. The Limited Role for Thermoelectrics in Climate Crisis // J. Thermoelectricity. 2008. – №4. – P.7-19.
2. Техническая термодинамика. / В.А. Кириллин, В.В. Сычев, А.В. Шейндлин М.: Энергия. 1974. 448 с.
3. Saqr K.M., Mansour M.K., Musa N.N., Thermal Design of Automobile Exhaust-based Thermoelectric Generator Objectivities and Challenges // International Journal of Automotive Technology. 2008. V.9. № 2..P.155- 160.
4. Rove D.M., Smith J., Thomas G., and Min G. Weight Penalty Incurred in Thermoelectric Recovery of Automobile Exhaust Heat // J. Electronic Materials. 2011. - V.40. - № 5. - P.784-788.
5. Lieb J., Neugebauer S., Eger A., Linde M., Masar B., Stütz W. The Thermoelectric Generator from BMW is Making Use of Waste Heat // MTZ. 2009. - V.70. - №4. - P. 4- 11.
6. Eger A., Linde M. The BMW Group. Roadmap for the Application of Thermoelectric Generators. San Diego. 2011. - 23 p.
7. Kajikawa T. Advanced Thermoelectric Power Generation in Japan // J. Thermoelectrisity. 2011. - №3 – P. 5- 18.
8. Espinosa N., Lazard M., Aixala L., Scherrer H. Modeling Thermoelectric Generator Applied to Diesel Automotive Heat Recovery // J. Electronic Materials. - 2010. - V.39.- №9.- P.1446-1455.
9. Anatyчук L.I., Luste O.J., and Kuz R.V. Theoretical and Experimental Study of Thermoelectric Generators for Vehicles // J. Electronic Materials. - 2011.- V.40. - № 5. - P.1326-1331.
10. Fairbanks J. W., Development of automotive thermoelectric generators and air conditioner/heaters // Proceedings of XIV International Forum on Thermoelectricity, Moscow 17- 20.05.2011, Report 1.1 [On line: <http://forum.inst.cv.ua/>].
11. Термоелектричний генератор для бензинового двигателю. / Л.И. Анатычук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер // Термоелектричество. – 2012. – №2. –С.81 –94.
12. Файнзильбер Э. М. Использование тепла отработавших газов двигателей в термоелектрическом генераторе для питания элементов электрооборудования автомобилей / Э.М. Файнзильбер, Л.М. Драбкин // Автомобильная промышленность. – 1966. – №7 – С.9 – 10.
13. Коржуєв М.А. Некоторые узкие места автомобильных термоелектрических генераторов и поиск новых материалов для их устранения / М.А. Коржуєв, Ю.В. Гранаткина // Термоелектричество. – 2012. – №1. – С.81 – 94.
14. Коржуєв М.А. О конфликте двигателей внутреннего сгорания и термоелектрических генераторов при рекуперации тепловых потерь в автомобилях / М.А. Коржуєв // Письма в ЖТФ.- 2011. – Т.37. – №4. – С.8 – 15.
15. Korzhuev M.A., Katin I.V. On the Placement of Thermoelectric Generators in Automobiles // Journal of Electronic Materials. 2010. - V.39. - №9. - P. 1390-1394.
16. Korzhuev M.A., Katin I.V. Reduced life time of the vehicles by installation thermoelectric generator on exhaust pipe of the internal combustion engine // Chaos and Structures in Nonlinear Systems. Theory and Experiment. Karaganda: E.A.Buketov State University. - 2012. – P. 250 – 254.

17. Коржуєв М.А., Катин И.В. Возможные экономические последствия для термоэлектрической автомобильной отраслей, связанные с началом массового производства автомобильных термоэлектрических генераторов. // Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.И. Федорова, Л.Н. Лукьяновой. Спб.: Rep.68p Korjuev. [Online] [http:// www.ioffe.ru/Thermolab](http://www.ioffe.ru/Thermolab)
18. Коржуєв М.А. Некоторые особенности автомобильных термоэлектрических генераторов (АТЭГ), а также перспективы их использования на транспорте. / М.А. Коржуєв., И.В. Катин // Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.И. Федорова, Л.Н. Лукьяновой. Спб.: Rep.67p Korjuev. [Online] [http:// www.ioffe.ru/Thermolab](http://www.ioffe.ru/Thermolab)
19. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. / А.Ф. Иоффе М-Л: Изд-во АН СССР. 1956. 104 С.
20. Термоэлектрические генераторы. / А.С. Охотин, А.А.Ефремов, В.С. Охотин [и др.] М.: Атомиздат. 1976. 320 с.
21. Поздняков Б. СТермоэлектрическая энергетика. / Б.С. Поздняков, Е.А. Коптелов М., Атомиздат. 1974 . 264 с.
22. Котырло Г.К.Расчет и конструирование термоэлектрических генераторов и тепловых насосов. / Г.К. Котырло, Ю.Н. Лобунец // Киев: Наукова Думка. 1980. 328 с.
23. Исаченко Г.Н., Зайцев В.К., Федоров М.И., Гуриева Е.А., Константинов П.П. Термоэлектрические свойства твердых растворов между соединениями Mg_2X ($X= Si, Ge, Sn$) р- типа // Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.В.Ведерникова, Л.Н.Лукьяновой. СПб.: ПИЯФ. - 2010. - С. 99- 102.
24. Snyder G. J. Thermoelectric Power Generators. Efficiency and Compatibility // In: Thermoelectric Handbook. Macro to Nano. Ed: D.M.Rowe. CRC Press. Taylor & Francis.: Boca Rato, London, N.Y. 2006. P. 9.1 – 9.26.
25. Anatyshuk L.I. Thermoelectricity. V. 2. Thermoelectric power converters. – Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity. – 2003. - 376 p.
26. Плеханов С.Н., Новиков В.Э., Терекоев А.Я. Термоэлектричеству в России – 250 лет. // Термоэлектрики и их применения. Под ред. Plehanov. Спб.: Rep.19p Korjuev. [Online] [http:// www.ioffe.ru/Thermolab](http://www.ioffe.ru/Thermolab)
27. Академия наук СССР. Персональный состав (1724- 1917). Книга 1 – М., Наука, 1974. – 480 с.
28. Gliozzi M. Storia della fisica. Torino: Italy. - 1965. - 464 p.
29. Свєчнікова Т.Є., Нихезина И.Ю., Коржуєв М.А. Термоэлектрические свойства кристаллов $n-Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}<I, In>$ // Неорганические материалы. - 2011. - Т.47. - №12. - С. 1314–1318.
30. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J. Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments. Berlin, Heidelberg, N.Y.: Springer. - 2001.- 293 с.
31. Sootsman J.R., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. New and Old Concept in Thermoelectric Materials // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – V.48 – P.8616 –8639/
32. Fedorov M.I. Band structure parameters influence on the thermoelectric figure of merit // Proc. 5-th European Conf. on Thermoelectrics. Ukraina. Odessa: Thermion Comp. - 2007. - P.35- 40.

Надійшла до редакції 20.03.2013

**Білінський-Слотило В.Р., Вихор Л.М., Михайловський В.Я.,
Мочернюк Р.М., Семізоров О.Ф.**

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

ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ГЕНЕРАТОРНИХ МОДУЛІВ НА ОСНОВІ *CoSb* ШЛЯХОМ ВИКОРИСТАННЯ СЕКЦІЙНИХ І КАСКАДНИХ СТРУКТУР

*Подано результати комп'ютерного моделювання термоелектричних генераторних модулів з однорідних, секційних та функціонально-градієнтних матеріалів (ФГМ) на основі *CoSb*. Показано, що ККД модулів з однорідних матеріалів досягає ~8%, двосекційних – ~10%, модулів з ФГМ – ~11%. Дослідження характеристик двокаскадних модулів показали, що використання в холодному каскаді матеріалів на основі телуриду вісмуту, а в гарячому – скутерудитів підвищує ефективність термоелектричних перетворювачів до 12%.*

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

*Results of computer simulation of thermoelectric generator modules of homogeneous, segmented and functionally-graded materials (FGM) based on *CoSb* are presented. It is shown that the efficiency of modules made of homogeneous materials reaches ~8%, two-segmented materials - ~10%, FGM – ~11%. Studies on characteristics of two-stage modules have shown that bismuth telluride materials as the cold stage, and skutterudites as the hot stage improve the efficiency of thermoelectric converters to 12%.*

Key words: generator modules, heat recovery, thermoelectric energy converters, FGM.

Вступ

Теплові відходи промислового виробництва та двигунів внутрішнього згорання є одним із факторів екологічного забруднення навколишнього середовища. Рекуперація цих відходів шляхом прямого перетворення теплової енергії в електричну та повернення її в робочі цикли суттєво покращить екологічну ситуацію. Тому створення ефективних рекуператорів відходів тепла – актуальне економічне та екологічне завдання.

Термоелектричний спосіб прямого перетворення теплової енергії в електричну є достатньо привабливий для утилізації теплових відходів різноманітних промислових теплових установок та двигунів. Відсутність рухомих частин і можливість функціонування в екстремальних умовах забезпечують термоелектричним генераторам енергії високу надійність. Головним чинником, що обмежує широке використання термогенераторів у рекуператорах є низька ефективність перетворення теплової енергії в електричну, зумовлена низьким значенням безрозмірної добротності термоелектричних матеріалів $ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa$ (де α – коефіцієнт термоЕРС, T – температура, σ – електропровідність, κ – теплопровідність).

У зв'язку з цим виникає потреба у використанні нових ефективних, дешевих та екологічно чистих матеріалів. Упродовж останнього десятиліття увагу дослідників привертають скутерудити

[1]. Це перспективні матеріали на основі $CoSb$ для широкого застосування в термогенераторах, які працюють за температур гарячої сторони до 773 К. Вони характеризуються достатньо високими значеннями коефіцієнтів термоЕРС і електропровідності. Для підвищення їх добротності використовуються два основні технологічні способи [1]: перший ґрунтується на заповненні порожнин кристалічної гратки матеріалів на основі $CoSb$ атомами рідкоземельних елементів шляхом легування; другий спосіб пов'язаний з використанням легування для підвищення розсіювання на точкових дефектах, а також регулювання концентрації носіїв заряду.

Аналіз результатів експериментальних досліджень термоелектричних характеристик скутерудитів [1-9] показує, що для отримання матеріалів n -типу провідності найбільш ефективними легуючими домішками для $CoSb_3$ є In , Ga , Ni , Eu , Te , Se , S [2-6], а для матеріалів p -типу провідності з покращеними параметрами легування доцільно проводити відразу декількома елементами, а саме: Fe і Yb ; Fe , Yb і La ; Ca і Fe ; Ca і Mn [7-9].

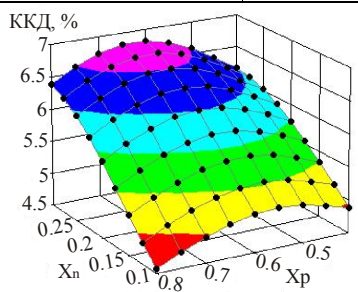
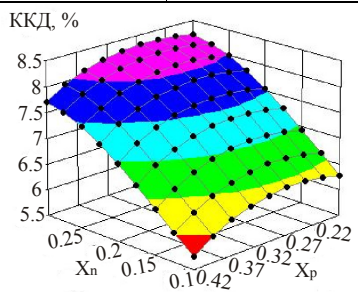
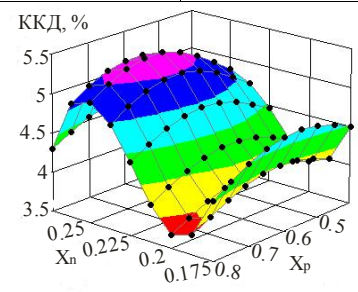
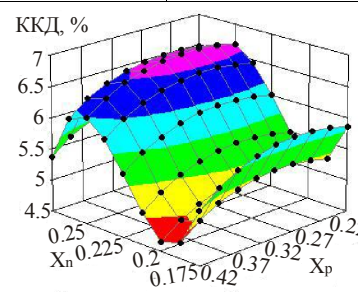
Мета даного дослідження – оцінка можливості підвищення ефективності генераторних модулів з однорідних, секційних, функціонально-градієнтних і каскадних структур шляхом визначення оптимального рівня легування матеріалів на основі скутерудитів.

Проектування секційних термоелектричних модулів та модулів з ФГМ

Пошук оптимального складу матеріалів на основі $CoSb$ для однорідних та секційних віток термоелектричних модулів здійснено з використанням методів теорії оптимального керування [10, 11].

Таблиця 1

Параметри генераторних модулів з однорідних матеріалів на основі $CoSb_3$ при $T_{\text{гар}} = 773 \text{ K}$, $T_{\text{хол}} = 323 \text{ K}$

Вітка p -типу Вітка n -типу	$Yb_xFe_2Co_2Sb_{12}$ ($x=0.4-0.8$) [7]	$Yb_xLa_{0.85-x}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ ($x=0.17-0.42$) [9]
$Tl_{0.1}In_xCo_4Sb_{12}$ ($x=0.1-0.3$) [12]	$x_n=0.3$ $x_p=0.65$ $P=19 \text{ Вт}$ $\eta=6.8 \%$	$x_n=0.3$ $x_p=0.25$ $P=22 \text{ Вт}$ $\eta=8.3 \%$
		
$CoSb_{2.875x}Ge_{0.125}Te_x$ ($x=0.175-0.275$) [13]	$x_n=0.25$ $x_p=0.62$ $P=15 \text{ Вт}$ $\eta=5.35 \%$	$x_n=0.25$ $x_p=0.25$ $P=18.4 \text{ Вт}$ $\eta=6.75 \%$
		

У розрахунках використано експериментальні залежності термоелектричних параметрів термоЕРС, електропровідності та теплопровідності від температури і концентрації легуючих домішок зразків *n*- та *p*-CoSb. Розрахунки зроблено для модулів з наступними параметрами: кількість термоелементів 32 пари, висота віток 5.6 мм, площі поперечних перерізів віток 4x4 мм². Величини контактних опорів приймалися рівними 5·10⁻⁵ Ом·см².

Результати розрахунків характеристик термоелектричних модулів з однорідних матеріалів на основі CoSb в робочому інтервалі температур 323-773 К показано в табл.1. Наведено оптимальні концентрації легуючих домішок x_n та x_p в матеріалах віток, за яких досягається максимальний ККД η і відповідна потужність P модулів та представлено залежності ККД від концентрації домішок у вітках.

Аналіз даних, наведених у табл.1, показує, що залежності ККД модулів від розподілу домішки ітербію у матеріалах для віток *p*-типу провідності, а саме $La_{0.85}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ та $Fe_2Co_2Sb_{12}$, характеризуються плавною зміною, що вказує на незначний вплив концентрації легуючої компоненти вітки *p*-типу на характеристики модулів. Стосовно *n*-вітки, то залежності ККД модулів від концентрації індію в $Tl_{0.1}Co_4Sb_{12}$ характеризуються суттєвим зростанням із збільшенням концентрації легуючої компоненти, в той час як легування телуrom *n*-CoSb_{2.875}Ge_{0.125} призводить до появи двох екстремумів.

Максимальний ККД $\eta=8.3$ % у модуля з матеріалів $n-Tl_{0.1}In_{0.3}Co_4Sb_{12} / p-Yb_{0.25}La_{0.6}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$. Тому саме ці сполуки доцільно використовувати для створення функціонально-градієнтних термоелектричних матеріалів шляхом формування неоднорідного розподілу домішок.

На рис.1 наведено визначені комп'ютерними методами оптимальні розподіли концентрації індію x_n уздовж вітки *n*-типу провідності із $Tl_{0.1}In_xCo_4Sb_{12}$ та концентрації ітербію x_p уздовж вітки *p*-типу із $Yb_xLa_{0.85-x}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$.

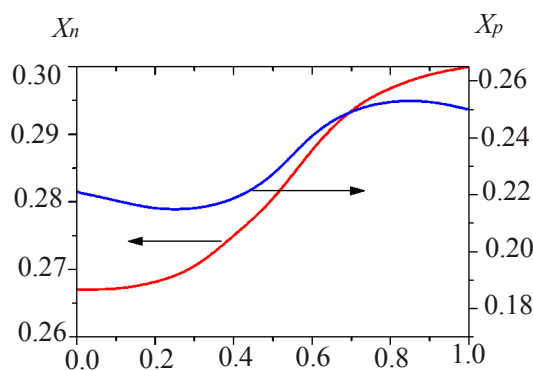


Рис. 1. Розподіл концентрації легуючих домішок уздовж висоти віток для генераторних модулів з ФГМ на основі $n-Tl_{0.1}In_xCo_4Sb_{12} / p-Yb_xLa_{0.85-x}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$. $x/L=0$ відповідає холодній стороні вітки.

Максимальний ККД модуля з оптимальним розподілом легуючих домішок у вітках (рис.1) з перепадом температур 323-773 К досягає 10.6 %, а генерована електрична потужність – 29.7 Вт.

Результати розрахунків модулів з двосекційних віток наведено в табл.2. Визначено оптимальні матеріали кожної секції *n*- та *p*-віток, а також їх висоти, за яких досягається максимальний ККД η модулів.

Як для модулів з однорідних матеріалів, так і для двосекційних віток найвищий ККД

досягається з використанням матеріалів $Tl_{0.1}In_xCo_4Sb_{12}$ n -типу та $Yb_xLa_{0.85-x}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ p -типу провідності (табл.2).

Таблиця 2

Параметри генераторних модулів з двосекційних віток
на основі CoSb₃ при $T_{zap} = 773$ К, $T_{хол} = 323$ К

Вітка p -типу Вітка n -типу	$Yb_xFe_2Co_2Sb_{12}$ ($x=0.4-0.8$) [7]		$Yb_xLa_{0.85-x}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ ($x=0.17-0.42$) [9]	
$Tl_{0.1}In_xCo_4Sb_{12}$ ($x=0.1-0.3$) [12]	$x_n^{zap}=0.3$ $x_n^{хол}=0.27$ $x_p^{zap}=0.68$ $x_p^{хол}=0.62$	$\ell_n^{zap}=2.8$ мм $\ell_n^{хол}=2.8$ мм $\ell_p^{zap}=2.8$ мм $\ell_p^{хол}=2.8$ мм	$x_n^{zap}=0.295$ $x_n^{хол}=0.27$ $x_p^{zap}=0.25$ $x_p^{хол}=0.218$	$\ell_n^{zap}=2.9$ мм $\ell_n^{хол}=2.7$ мм $\ell_p^{zap}=2.7$ мм $\ell_p^{хол}=2.9$ мм
	$P=27$ Вт $\eta=9.1$ %		$P=28.8$ Вт $\eta=10.3$ %	
$CoSb_{2.875-x}Ge_{0.125}Te_x$ ($x=0.175-0.275$) [13]	$x_n^{zap}=0.25$ $x_n^{хол}=0.238$ $x_p^{zap}=0.7$ $x_p^{хол}=0.632$	$\ell_n^{zap}=2.8$ мм $\ell_n^{хол}=2.8$ мм $\ell_p^{zap}=2.8$ мм $\ell_p^{хол}=2.8$ мм	$x_n^{zap}=0.25$ $x_n^{хол}=0.24$ $x_p^{zap}=0.234$ $x_p^{хол}=0.202$	$\ell_n^{zap}=2.9$ мм $\ell_n^{хол}=2.7$ мм $\ell_p^{zap}=2.7$ мм $\ell_p^{хол}=2.9$ мм
	$P=22.6$ Вт $\eta=7.35$ %		$P=24.6$ Вт $\eta=8.5$ %	

Дослідження каскадних генераторних модулів

З використанням оптимальних матеріалів, вибір яких для кожного каскаду проводився за допомогою методів теорії оптимального керування таким чином, що холодні і гарячі каскади характеризувалися максимальними ККД в температурному інтервалі 323-523 К і 523-773 К відповідно, розраховано конструкції двокаскадних модулів розміром 40x40 мм² (табл.3) за умови послідовного з'єднання холодного і гарячого каскадів, а також теплової та електричної узгодженості каскадів.

У розрахунках використано експериментальні концентраційно-температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів на основі BiTe [14]. У модулі №1 для обох каскадів вибрано матеріали на основі скутерудитів. У модулях №2 і №3 для низькотемпературного каскаду використано BiTe. У табл. 3 подано оптимальні для кожного з каскадів значення електропровідності σ за 300 К матеріалів на основі BiTe та оптимальні концентрації домішок у скутерудитах, а також розраховані значення потужностей і ККД модулів.

З наведених у табл.3 даних видно, що ККД генераторного модуля, в якому для обох каскадів вибрано матеріали на основі CoSb, досягає ~10.2 % (модуль №1), що є нижчим показником, ніж при виборі для холодного каскаду матеріалів на основі BiTe ($\eta \approx 11.2$ %, модуль №2). Електрична узгодженість каскадів при цьому забезпечується оптимальними значеннями висот термоелементів кожного каскаду. Використання послідовно-паралельного з'єднання термоелементів холодного каскаду (модуль №3) дає можливість підвищити ефективність модуля майже до 12 %.

Таблиця 3

Параметри двокаскадних генераторних модулів з матеріалів
на основі $CoSb_3$ за $T_{гар} = 773\text{ К}$, $T_{хол} = 323\text{ К}$

№ п/п	Параметр		Значення параметра		
			Модуль №1	Модуль №2	Модуль №3
1.	Матеріали віток холодного каскаду	Вітка n -типу	$Tl_{0.1}In_{0.27}Co_4Sb_{12}$	$(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований I_2 , $\sigma_0^n = 1365\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	
		Вітка p -типу			
2.	Матеріали віток гарячого каскаду	Вітка n -типу	$Yb_{0.196}La_{0.654}Fe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$	$(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований Pb , $\sigma_0^p = 1570\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$	
		Вітка p -типу			
3.	Площа перерізу віток холодного і гарячого каскадів, мм^2		1.8x4.3		
4.	Висота вітки холодного каскаду, мм		2.9	2.7	3
5.	Висота вітки гарячого каскаду, мм		3	3.3	3
6.	Кількість пар віток холодного і гарячого каскадів		48		
7.	Електрична потужність P , Вт		14.1	13.8	16
8.	Напруга U , В		4.1	4.4	3.6
9.	Струм I , А		3.5	3.2	4.4
10.	ККД η , %		10.2	11.2	11.9

Залежності ККД та генерованої електричної потужності двокаскадних модулів на основі $Bi_2Te_3/CoSb_3$ від температури їх гарячої поверхні наведено на рис.2.

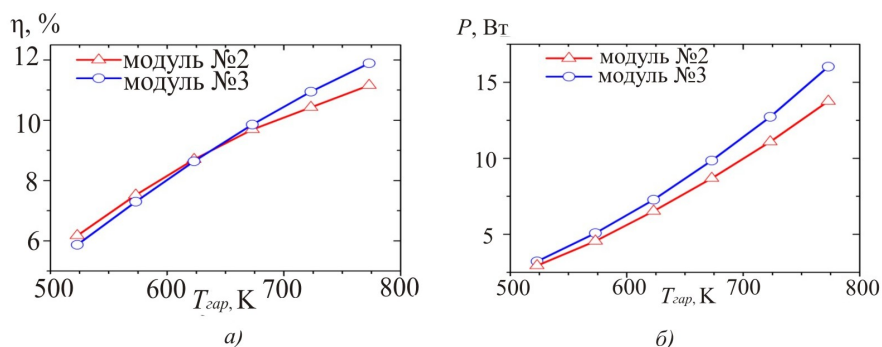


Рис. 2. Залежності ККД η (а) та електричної потужності P (б) двокаскадних модулів на основі $Bi_2Te_3/CoSb_3$ від температури їх гарячої поверхні $T_{гар}$ за умови холодної температури $T_{хол} = 323\text{ К}$.

За умови температури гарячої поверхні 773 К ефективність модуля №3 ($\eta = 11.9\%$) вища, ніж модуля №2 ($\eta = 11.16\%$). Із зменшенням температури $T_{гар}$ ККД спадає і за $T_{гар} = 623\text{ К}$ ККД обох модулів однаковий, а з подальшим зниженням температури гарячої сторони дещо більшу ефективність має модуль №2.

З наведених даних видно, що з використанням для каскадів і секцій аналогічних матеріалів ККД двокаскадних модулів фактично не перевищує ККД модулів з двосекційних віток.

Висновки

Методами комп'ютерного моделювання визначено оптимальні параметри матеріалів для секцій та оптимальні функції неоднорідностей ФГМ, за яких досягається максимальна ефективність термоелектричних генераторних модулів з матеріалів на основі скутерудитів.

ККД модулів в інтервалі робочих температур 323 – 773 К знаходиться в межах 5-8 % для модулів з однорідних матеріалів, 7-10 % для модулів з двосекційних віток і наближається до 11 % для модулів з ФГМ. Використання у модулях на основі $CoSb$ замість однорідних матеріалів двосекційних віток робить можливим збільшити їх ККД в 1.2 – 1.4 раза.

Дослідження каскадних структур показали, що використання в холодному каскаді матеріалів на основі $BiTe$, а в гарячому скутерудитів дає можливість забезпечити ККД термоелектричного перетворення теплової енергії на рівні 11-12 %.

Література

1. C.Uher, Skutterudite-Based Thermoelectrics. Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano. Edited by D.M.Rowe (CRC Press, 2006), P.34-1–34-13.
2. A. Harnwungmoung, K.Kurosaki, T.Plirdpring, T.Sugahara, Yu.Ohishi, H.Muta, and Sh.Yamanaka, Thermoelectric properties of Ga-added $CoSb_3$ based Skutterudites, J. Applied Physics **110**, 013521 – 013521-5 (2011).
3. S.-Ch. Ur, Il-H.Kim, Electronic Transport Properties of Ni-doped $CoSb_3$ Prepared by Hot Pressing, J. Korean Physical Society **55**(3), 942-946 (2009).
4. Y.Z.Pei, S.Q.Bai, X.Y.Zhao, W.Zhang and L.D.Chen, Thermoelectric Properties of $Eu_yCo_4Sb_{12}$ Filled Skutterudites, Solid State Sciences **10**(10), 1422-1428 (2008).
5. B.Duan, P.Zhai, L.Liu, Q.Zhang, and X. Ruan, Beneficial Effect of Se Substitution on Thermoelectric Properties of $Co_4Sb_{11.9-x}Te_xSe_{0.1}$ Skutterudites, J.Solid State Chemistry **193**, 8-12 (2012).
6. B.Duan, P.Zhai, L.Liu, and Q.Zhang, Enhanced Thermoelectric Performance in Sulfur-Doped $Co_4Sb_{11.9-x}Te_xS_{0.1}$ Skutterudites, Materials Letters **79**, 69-71 (2012).
7. Ch.Zhou, D.Morelli, X.Zhou, G.Wang, and C.Uher, Thermoelectric Properties of *p*-type Yb-filled Skutterudite $Yb_xFe_yCo_{4-y}Sb_{12}$, Intermetallics **19**(10), 1390-1393 (2011).
8. K.-H. Park, Il-H. Kim, Thermoelectric Properties of *Ca*-filled $CoSb_3$ -based Skutterudites Synthesized by Mechanical Alloying, J. Electronic Materials **40**(5), 493-498 (2011).
9. L.Zhou, P.Qiu, C.Uher, X.Shi, and L.Chen, Thermoelectric Properties of *p*-type $Yb_xLa_yFe_{2.7}Co_{1.3}Sb_{12}$ Double-Filled Skutterudites, Intermetallics **32**, 209-213 (2013).
10. Вихор Л.Н. Комп'ютерне проектування термоелектричних генераторних модулів / Л.Н. Вихор // Термоелектрика. – №2. – 2005. – С.60 – 67.
11. Анатичук Л.И. Термоелектричество. Том IV. Функционально-градиентные термоелектрические материалы. – / Л.И. Анатичук, Л.Н. Вихор // Черновцы: Букрек, 2012. – 180 с.
12. A.Harnwungmoung, K.Kurosaki, A.Kosuga, M.Ishimaru, Th.Plirdpring, R.Yimnirun, J.Jutimoosi, S.Rujirawat, Yu.Ohishi, H.Muta, and Sh. Yamanaka, Enhancement of Thermoelectric Properties of $CoSb_3$ -based Skutterudites by Double Filling of Tl and In, J. Applied Physics **112**, 043509 – 043509-6 (2012).
13. X.Su, H.Li, Q.Guo, X.Tang, Q.Zhang, and C.Uher, Structure and Thermoelectric Properties of *Te*- and *Ge*-doped Skutterudites $CoSb_{2.875-x}Ge_{0.125}Te_x$, J. Electronic Materials **40**(5), 1286-1291 (2011).
14. L.N.Vikhov, L.I.Anatychuk, Generator Modules of Segmented Thermoelements, Energy Conversion and Management **50**, 2366-2372 (2009).

Надійшла до редакції 24.01.13

УДК 621.362

Назаренко О.О.



Назаренко О.О.

Московський державний технічний університет
радіотехніки, електроніки й автоматики
вул. Погодінская, 14/16,
Москва, 119121, Росія

**ПІДВИЩЕННЯ НАДІЙНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ
ОХОЛОДЖУВАЧІВ ВАКУУМНИМИ ПОЛІМЕРНИМИ
ПОКРИТТЯМИ**

Досліджено вплив захисних париленових покриттів на стійкість мініатюрних ТЕО до зберігання на повітрі за підвищеної температури й вологості, а також до впливу агресивних розчинів. На основі отриманих результатів обрано тип париленового покриття й визначено його оптимальну товщину. Проведено випробування ТЕО на основі методів, викладених у стандарті MIL-STD-883F, і встановлено, що застосування париленового покриття збільшує надійність ТЕО: підвищується стабільність параметрів за тривалого зберігання в умовах підвищеної температури (125 °C) і вологості, захищаються елементи конструкції від впливу агресивних середовищ. Показано, що в результаті нанесення на ТЕО париленового покриття його теплофізичні характеристики практично не змінюються: величина максимального перепаду температури ΔT_{max} однокаскадного ТЕО в порівнянні з первісним значенням зменшується на 0,3 °C.

Ключові слова: термоелектричні охолоджувачі, надійність, полімерне покриття, хімічно активне середовище

The effect of parylene protective coatings on reliability of miniature thermoelectric coolers (TECs) was studied. According to the results of research the type of parylene was selected and optimal thickness of parylene coating was determined. Miniature TECs with and without parylene coatings were tested accordingly to standard MIL-STD-883F methods. It was shown that parylene coatings increase TEC's durability under high-temperature storage (125°C), high humidity and especially under the influence of aggressive aqueous solutions. Parylene covering doesn't noticeably decrease TEC's characteristics: for instance, the maximum temperature difference ΔT_{max} of the single-stage TECs was reduced by only 0.3°C as compared with the initial values.

Key words: thermoelectric coolers, reliability, polymer coating, chemically active medium

Вступ

Надійність роботи ТЕО суттєво обмежується під час експлуатації у звичайній повітряній атмосфері й агресивних середовищах через взаємодію елементів конструкції з навколишнім середовищем, що знижує ефективність роботи модуля через виникнення проблем, пов'язаних з корозією або конденсацією вологи з утворенням «теплового моста» між гарячими і холодними спаями ТЕО[1].

Ефективним способом захисту ТЕО від утворення конденсату є герметизація шляхом нанесення на бічні поверхні ТЕО суцільного полімерного покриття (рис. 1).

Для цих цілей використовуються силіконові, епоксидні або лакові покриття з їх багаторазовим нанесенням й утворенням шару товщиною 50...80 мкм, наприклад, двохкомпонентного покриття лаку УР-231 і кремнійорганічного герметика ВГО-1 [4]. Однак такі покриття можуть руйнуватися за багаторазових циклічних температурних впливів. Крім того, втрати тепла по периметру помітно знижують характеристики ТЕО, зокрема величина максимального перепаду температури ΔT_{\max} однокаскадних ТЕО зменшується на 3-5 К. Для захисту мініатюрних ТЕО цей метод практично не використовується.

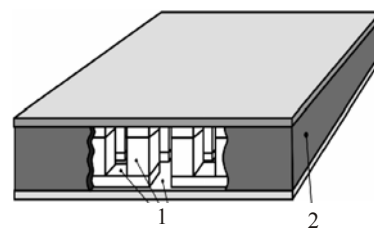


Рис. 1. ТЕО з подвійною герметизацією лаком УР-231 (1) й герметиком ВГО-1 (2).

Компанією Rmt ltd розроблено і запатентовано метод захисту ТЕО, у тому числі мініатюрних і багатокаскадних (патент РФ № 41549), від корозії. На внутрішні й зовнішні поверхні ТЕО наносять суцільну захисну плівку з парилена (рис.2). Однак у даному патенті не вказані конкретний тип париленового покриття і його товщина.

Тонкий шар полі - пара - ксилілена (3-5 мкм)

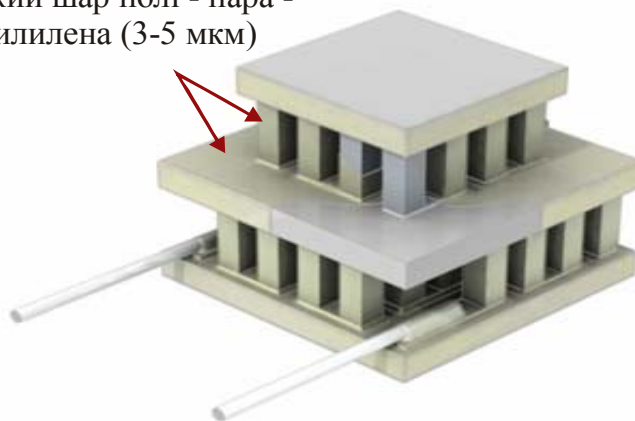


Рис. 2. Полімерне покриття полі-пара-ксилілен.

До найефективних вакуумних париленових покриттів можна віднести полімерні покриття на основі полі-пари-ксилілену (ППК типу Parylenn), полі – дихлор – пари – ксиліленові (ParylenD) і фторполімерів (ParylenF), осадження яких відбувається з газової фази (минаючи рідину) за нормальної або зниженої (до 0 °С) температури, і для формування покриття не потрібно температурного затвердіння. Висока рівномірність покриттів по товщині, у тому числі на гострих зрізах і у вузьких (< 1 мкм) зазорах, роблять їх незамінними для складнопрофільних поверхонь. Ці фактори забезпечують полі – пари – ксиліленовим покриттям (за товщини в межах від 3 до 10 мкм) захисні властивості на рівні або краще покриттів на основі епоксидних, кремнійорганічних і поліуретанових смол товщиною 50 – 80 мкм. Вакуумні покриття забезпечують надійне функціонування ТЕО, що захищаються, під час роботи в умовах підвищеної вологості, зміни температур у широкому діапазоні (від – 80 до + 100 °С), а також впливу біологічних, хімічних та інших факторів [3].

Метою пропонованої роботи є вибір типу париленового покриття й визначення його оптимальної товщини за результатами вивчення стійкості мініатюрних ТЕО до впливів навколишнього середовища.

Вибір типу покриття й методика експерименту

Розглянувши фізичні властивості полімерів ParylenN, ParylenD і ParylenF (табл.1), можна помітити, що найкращими показниками порівнянно з іншими ППК має ParylenF, він має найменшу вологопроникність ($<0.0009\text{г}/(\text{см}^2\cdot\text{год})$) і є найбільш термостійким матеріалом ($\sim 400^\circ\text{C}$ на повітрі). Але висока вартість матеріалу робить його економічно не вигідним для використання в серійному виробництві. ParylenF доцільно використовувати для герметизації високотемпературних ТЕО, а також для спеціальних завдань, що вимагають стабільності параметрів в умовах підвищеного впливу навколишнього середовища.

ParylenN володіє найнижчою термостійкістю (80°C), що обмежує область його застосування й не відповідає умовам проведених випробувань.

ParylenD має вологопроникність $0.1\text{ г}/(\text{см}^2\cdot\text{год})$ й термічну стійкість 150°C , що задовольняє вимоги випробувань, які проводились у рамках даної роботи. Тому для дослідження захисних якостей покриттів було обрано ParylenD.

Таблиця 1

Основні властивості полі-пари-ксилілена й дихлор-пари-ксилілена

Показник	Значення		
	ParylenN	ParylenD	ParylenF
Діелектрична проникність за 60 Гц	2.65	2.84	2.28
Електрична міцність, кВ/мм	240	145	141
Питомий об'ємний опір у нормальних умовах, Ом·м	10^{15}	$8\cdot 10^{14}$	$6\cdot 10^{14}$
Тангенс кута діелектричних втрат за 60 Гц	0.0002	0.003	0.003
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	400	310–330	270
Температура плавлення, $^\circ\text{C}$	60-70	110	140
Межа міцності за розтягування, МПа	63	42	42
Термічна стійкість при атмосфері, $^\circ\text{C}$	80-90	140-150	380-400
Водопоглинання за 24 години, %	0.01	0.06	0.02
Вологопроникнення, $\text{г}/(\text{см}^2\cdot\text{год})$	0.3	0.1	0.009

Для синтезу захисного полімеру в низькому вакуумі як вихідну речовину використовували ди-хлорзаміщений [2.2]-парациклофан, який являє собою дрібнокристалічний порошок білого кольору із густиною $1.42\text{ г}/\text{см}^3$ і температурою плавлення $\sim 310\dots 330^\circ\text{C}$. [6].

Оскільки адгезія дихлор – пари – ксиліленової (ParylenD) плівки до поверхні гетероструктури багато в чому залежить від замінників у бензольнім кільці структури паріциклофанів і матеріалу поверхні, що покривається, то з формуванням захисного шару ParylenD поверхня попередньо обробляється парами сілану [5].

Формування покриття ParylenD здійснюється шляхом двостадійного росту: нанесення проміжного адгезійного шару сілана товщиною 10 нм і осадження основного захисного шару ППК за постійної температури сублимації вихідної речовини ПЦФ.

Для нанесень ParylenD покриття використовувався метод газофазного осадження. Процес осадження проводився за тиску в замкненій системі сублиматор – піролізатор – камера осадження 8 Па й температури поверхні виробу $\sim 40^{\circ}\text{C}$ упродовж 45 хв[5].

Як дослідні зразки ТЕО для нанесень захисних полімерних покриттів використовували термоелектричні охолоджувачі серій 1MD04-012, 1ML06-029 і 1MC06-060 виробництва компанії Rmtltd, основні робочі параметри яких наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Основні робочі параметри ТЕО

Тип ТЕО	ΔT_{max} , К	Q_{max} , Вт	I_{max} , А	U_{max} , В
1ML06-029-09	71	3.85	1	3.55
1MD04-012-07	72	0.38	0.8	0.85
1MC06-060-10	71	6.05	1.5	7.4

Критерієм оцінки стійкості термоелектричних модулів до впливів навколишнього середовища прийнято зміну електричного опору і термоелектричної добротності Z після впливів на величину не більше 5% від початкових вимірних значень. Цей критерій використовується компанією RMT і відповідає стандартам надійності, що розроблені корпорацією Telcordia. Вимоги до ТЕО сформульовані в документі Telcordiagr-468-Core (Generic reliability assurance requirements for optoelectronic devices used in telecommunications equipment), який містить загальні вимоги до надійності виробів і компонентів для оптоелектроніки, а також методи їх випробувань.

Методи випробувань ТЕО, викладені в Telcordiagr-468-Core, базуються на американському військовому стандарті MIL-STD-883F. У цьому стандарті сформульовано методи випробувань виробів мікроелектроніки для військових і аерокосмічних застосувань.

Виміри проводилися на Z-Метрі серії DX4165 виробництва компанії Rmtltd.

Для оцінки запропонованого методу захисту ТЕО від впливу агресивних середовищ і вологи проводилися такі випробування:

- зберігання на повітрі за підвищеної температури;
- вплив хімічного середовища;
- вплив вологи.

Результати випробувань

Перевірка теплофізичних параметрів ТЕО. Перед нанесенням на модулі 1MC06-060-10 париленових покриттів вимірювали максимальну різницю температур (ΔT_{max}) у вакуумі відповідно до вимог ТУ8420 001 34609988 12 «Технічні умови. ТЕО», яка становила в середньому 70.1°C . Виміри повторили після нанесення на ці ж ТЕО покриттів ParylenD товщиною 5 мкм, що дало в середньому $\Delta T_{\text{max}} = 69,8^{\circ}\text{C}$, тобто зменшення ΔT_{max} становило 0.3°C .

Зберігання за підвищеної температури. Для визначення стійкості ТЕО із захисним покриттям ParylenD товщиною 0, 3 і 5 мкм за підвищеної температури використовували три партії ТЕО1MD04-012-07 по 11 модулів у кожній. ТЕО піддавали зберігання на повітрі за 125°C упродовж 1100 годин (прискорені випробування) замість рекомендованого Telcordiagr-468-Core $85^{\circ}\text{C}/2000$ годин.

До і після випробувань зразки проходили візуальний контроль і вимірювання R і Z . Результати вимірів до й після випробування показано в табл.3.

Таблиця 3

Результати випробувань модулів IML04-012-07 за зберігання на повітрі за температури 125°C упродовж 1100 годин.

Товщина покриттів	Електричний опір R , Ом		Відносна зміна в %	Термоелектрична добротність Z_{x1000} , 1/K		Відносна зміна в %
	До випробування (R_1)	Після випробування (R_2)		До випробування (Z_1)	Після випробування (Z_2)	
Без покриттів	1.61	1.66	3.11	2.67	2.60	-2.62
3 мкм	1.62	1.65	1.85	2.67	2.63	-1.50
5 мкм	1.62	1.65	1.85	2.66	2.63	-1.13

На рис. 3, 4 зображено графіки зміни основних параметрів термоелектричних охолоджувачів. Для всіх партій ТЕО зміна R і Z порівнянно з первісними значеннями не перевищила 5% критерію. З наведених графіків видно, що вихідні параметри термоелектричних охолоджувачів з париленими покриттями стабільніші, ніж параметри модулів без покриття. Таким чином, полі – дихлор – пари – ксиліленові покриття сприяє стабілізації параметрів модулів у процесі зберігання за підвищеної температури. Можливо, це пов'язане із захистом термоелектричних матеріалів і контактних покриттів від окислення за підвищеної температури.

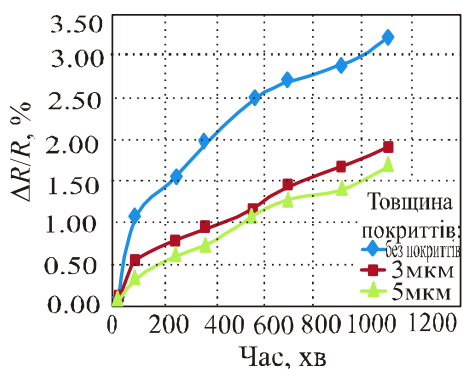


Рис. 3 Відносна зміна електричного опору із часом.

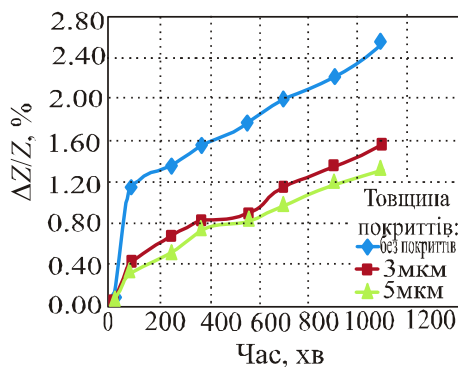
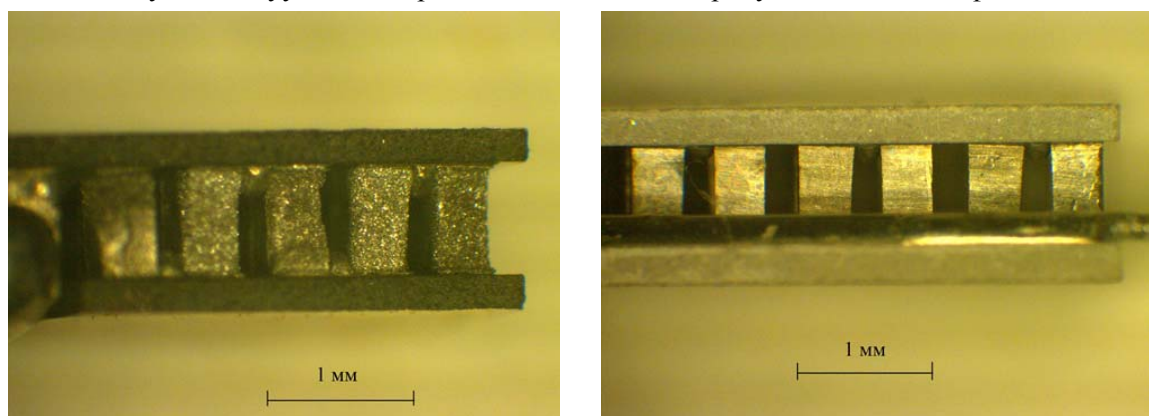


Рис. 4 Відносна зміна термоелектричної добротності із часом.

Вплив хімічного середовища. Випробування ТЕО в хімічно активному середовищі здійснювались на основі стандарту mil-STD-883F, метод 1009.8. З метою визначення ефективності застосування полі – дихлор – пари – ксиліленових покриттів різної товщини для захисту ТЕО було використано більш жорсткі умови, ніж в mil-STD-883F: 10% водяний розчин *NaOH* замість 3%, тривалість випробування збільшена з 240 годин до 336 годин. Після випробування зразки проходили візуальний контроль і вимір параметрів за критеріями, описаними раніше.

Випробування здійснювалися на ТЕО зразках 1MD04-012-07, покритих вакуумними плівками ParylenD товщиною 3 і 5 мкм шляхом витримки в 10% розчині гідроксиду натрію (*NaOH*) упродовж 336 годин.

Зовнішній вигляд ТЕО після випробувань показано на рис. 5. Видно, що не захищені париленом вітки термоелектричних охолоджувачів розрушилися у розчинах *NaOH*. У той же час вітки модулів з вакуумним покриттям 5 мкм після випробувань не мали дефектів.



а) б)
Рис. 5. Зовнішній вигляд ТЕО серії 1MD04-012 після випробувань на вплив 10 % розчину гідроксиду натрію (*NaOH*) 336 годин: а) – без покриття, б) – з вакуумним герметизуючим покриттям ParylenD товщиною 5 мкм.

Результати вимірів параметрів ТЕО показано в табл. 4.

Таблиця 4

Результати вимірів параметрів модулів 1MD04-012-07 до й після впливу 10%-ого розчину *NaOH*

Товщина покриттів	Електричний опір R, Ом		Відносна зміна в %	Термоелектрична добротність Z, x100 1/K		Відносна зміна в %
	До випробування (R ₁)	Після випробування (R ₂)		До випробування (Z ₁)	Після випробування (Z ₂)	
Без покриттів	1.11	2.97	167.57	2.53	0.96	-62.01
3 мкм	1.17	1.75	49.57	2.52	2.10	-16.40
5 мкм	1.11	1.17	4.98	2.49	2.38	-4.42

На рис. 6 і 7 подано графіки залежності зміни електричного опору й термоелектричної добротності ТЕО в процесі витримки в 10 % розчині *NaOH*.

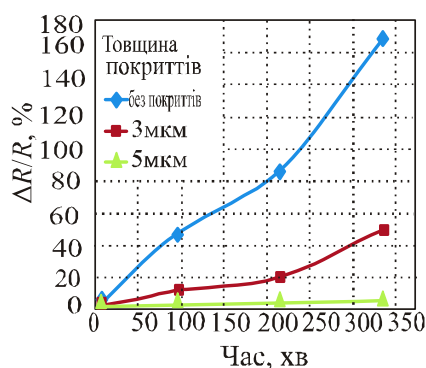


Рис. 6. Залежність відносної зміни електричного опору R термоелектричних охолоджувачів від часу зберігання в 10%-ому розчині NaOH .

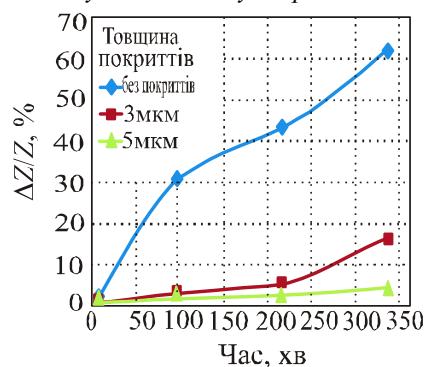


Рис. 7. Залежність відносної зміни термоелектричної добротності Z модулів IMD04-012-07 від часу зберігання в 10%-ом розчині NaOH

Результати візуального контролю й електричних вимірювань показують, що ТЕО без париленового покриття не витримали даного випробування. Параметри термоелектричних охолоджувачів з покриттям ParylenD виявились більш стабільними, причому зміни обох параметрів (R і Z) ТЕО з 3-мікронним покриттям ParylenD перевищили 5%-й критерій, а з 5-мікронним – не вийшли за межі критерію.

У другій частині випробувань на стійкість до впливу хімічного середовища оцінювався вплив на ТЕО, що перебували під електричним навантаженням, 10% водного розчину NaCl . Випробування здійснювалися на зразках ТЕО IMC06-060-10 без покриття й з покриттям ParylenD . Зразки поміщали в ємність із сольовим розчином і подавали напругу 3,7 В ($1/2 U_{\text{max}}$) упродовж 336 годин. Результати випробування показано в табл. 5.

Таблиця 5

Результати випробувань модулів IMC06-060-10 до впливу 10%-им розчином NaCl під напругою 3,7 В.

Товщина покриттів	Електричний опір R , Ом		Відносна зміна в %	Термоелектрична добротність $Z \times 1000$, 1/К		Відносна зміна в %
	До випробування (R_1)	Після випробування (R_2)		До випробування (Z_1)	Після випробування (Z_2)	
Без покриттів	1.15	-	-	2.56	-	-
3 мкм	1.14	1.23	7.89	2.58	2.40	-7.16
5 мкм	1.15	1.20	4.34	2.55	2.43	-4.71

У процесі випробувань вітки модулів без покриттів були зруйновані повністю. Параметри термоелектричних охолоджувачів з вакуумним полімерним покриттям товщиною 3 мкм вийшли за межі 5% критерію, з покриттям 5 мкм залишилися в межах 5%.

Вплив вологи. Випробування здійснювалися у відповідності зі стандартом MIL-STD-883F, метод 1004.7, з метою визначення ефективності захисту ТЕО покриттям ParylenD від вологи. Для випробування, як і раніше, були відібрані 3 партії зразків 1MD04-012-07, з покриттям ParylenD товщиною 3 мкм, 5 мкм, без покриття. Графічний показ випробування на вологостійкість зображено на рис.8.

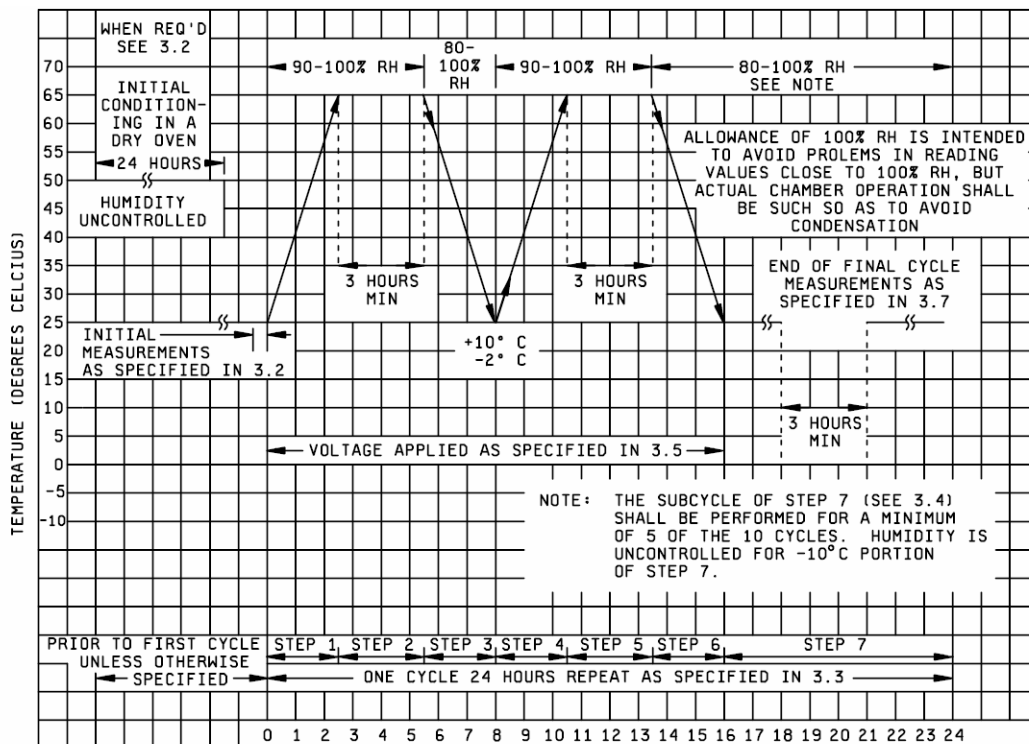


Рис. 8. Графічний показ випробування вологостійкості.

Результати випробування ТЕО на вплив вологи наведено в табл.6.

Таблиця 6

Результати випробування модулів 1MD04-12-07 на вплив вологи

Товщина покриттів	Електричний опір, R, Ом		Відносна зміна $\frac{(R_2 R_1)}{R_1 \cdot 100}, \%$	Термоелектрична добротність Zx1000, 1/K		Відносна зміна $\frac{(R_2 R_1)}{R_1 \cdot 100}, \%$
	До випробування (R1)	Після випробування (R1)		До випробування (R1)	Після випробування (R1)	
Без покриттів	1.12	1.14	1.79	2.58	2.54	-1.62
3 мкм	1.15	1.16	0.79	2.52	2.49	-1.15
5 мкм	1.15	1.157	0.61	2.59	2.57	-0.74

З отриманих результатів випробування ТЕО випливає, що всі модулі пройшли випробування, параметри модулів залишилися в межах 5%. Слід зазначити, що параметри ТЕО з покриттям ParylenD зберігають більш високу стабільність на відміну від модулів без покриття.

Висновки

Досліджена стійкість ТЕО з покриттям ParylenD під час зберігання на повітрі в умовах підвищеної температури (125°C). Показано, що основні параметри термоелектричних охолоджувачів з покриттям з полі – дихлор – пари – ксилілена залишаються більш стабільними при тривалім зберіганні (більше 1000 годин) в умовах підвищеної температури (125°C), на відміну від ТЕО без покриття.

Установлено, що термоелектричні охолоджувачі без захисних покриттів зазнають сильне руйнування під впливом агресивних середовищ (10% NaCl, 10%NaOH). Відзначено, що покриття з полі – дихлор – пари – ксилілена здатні захистити ТЕО від хімічного впливу із товщиною покриття 5 мкм.

Здійснено дослідження надійності ТЕО в умовах підвищеної вологості, відзначено, що відхилення параметрів усіх охолоджувачів не перевищує 5%. При цьому найбільшою стабільністю властивостей характеризуються охолоджувачі з покриттям товщиною 5 мкм.

Покриття ParylenD практично не впливає на теплофізичні властивості ТЕО, зокрема, величина максимального перепаду температури ΔT_{\max} однокаскадних ТЕО зменшується на 0.3°C.

Виходячи з отриманих результатів, можна зробити висновок про те, що для ефективного захисту й стабілізації параметрів ТЕО товщина покриття ParylenD повинна становити 5 мкм.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. / Л.И. Анатычук – К.: Наук. думка, 1979, – 768 с.
2. Вайнер А.Л. Каскадные термоэлектрические источники холода. / А.Л Вайнер М.: Советское радио, 1976. – 136 С.
3. Уразаев В.И. Влагозащита печатных узлов. / В.И. Уразьев // Техносфера, 2006. – С.167
4. Штерн Ю.И. Технология герметизации термоэлектрических модулей / Ю.И. Штерн // Материалы электронной техники. – 2008. – № 4.
5. Ланцев А.Н. Исследование структурных и электрических свойств полимерных пленок ппк методом электретно-термического анализа / А.Н. Ланцев, П.А.Лучников, А.А. Назаренко // Вестник науки Сибири. – 2012. – № 4 (5) – С.34-41
6. Кардаш И.Е. Химия и применение поли-п-ксилиленов / И.Е. Кардаш, А.В. Пибалк, А.Н Праведников // Итоги науки и техники Серия: Химия и технология ВМС. – М.: ВИНТИ, 1984. – Т. 19. – С. 66–150.

Надійшла до редакції 15.05.2013

Сімкін А.В., Бірюков А.В., Рєпніков Н.І., Іванов О.Н.

Белгородський державний національний дослідницький університет
вул. Перемоги, 85, Белгород, 308015, Росія

ВИПРОБУВАННЯ НА НАДІЙНІСТЬ ГЕНЕРАТОРНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ БАТАРЕЙ, ВИГОТОВЛЕНИХ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ МЕТОДУ ПЛАЗМОВО – ДУГОВОГО НАПИЛЮВАННЯ

Проведені тривалі випробування зразків термоелектричних генераторних батарей на стійкість до циклічної зміни температури на їхніх теплопереходах. Залежно від кількості циклів простежені та проаналізовані зміни основних технічних характеристик модулів: електричної потужності при оптимальному навантаженні, внутрішнього опору та ЕРС батарей при досягненні розрахункової різниці температур. За результатами випробувань внесені корективи в технологію виготовлення батарей.

Ключові слова: термоелектричні генераторні батареї, надійність, циклічна зміна температури, характеристика батареї, механічне руйнування

Long term test of generator thermopile samples for temperature cycling on their heat spreaders was performed. Depending on the number of cycles, changes in the basic technical characteristics of modules were traced and analyzed: electric power under optimal load, internal resistance and electromotive force (EMF) of thermopiles on achievement of design temperature difference. According to test results, amendments were introduced into thermopile manufacturing technique.

Key words: thermoelectric generator battery, reliability, cyclic temperature changes, characteristic battery, mechanical destruction

Вступ

Надійність роботи термоелектричного генератора (ТЕГ) оцінюється як імовірність безаварійної роботи установки протягом певного часу, наприклад її терміну служби. При оцінці придатності та перспективності, особливо автономної термоелектричної установки, надійність відіграє першочергову роль, оскільки вихід з ладу автономної морської або космічної енергоустановки може мати серйозні наслідки [1].

Основним конструктивним вузлом будь-якого ТЕГ, що визначає ресурс, напрацювання на відмову і, значною мірою, вартість усього виробу, є термоелектричний модуль, що складається з термоелектричних генераторних батарей (ТГБ). ТЕГ містять зазвичай десятки й сотні ТГБ і ще більшу кількість спаїв і з'єднань, кожне з яких може бути причиною порушення роботи ТЕГ.

При нагріванні й охолодженні термоелектричних елементів на контактних шарах віток можуть виникати великі градієнти температур, а отже, механічні напруги, що викликають утворення тріщин, розшарування та інші ушкодження термоелектричного матеріалу. При цьому може різко збільшитися електричний опір контактів і, таким чином, знизитися потужність і ККД термоелектричних елементів [1].

Метою даної роботи було вивчення надійності ТГБ, у яких комутацію основних елементів виробу – напівпровідникових віток, здійснювали методом плазово-дугового напилювання. Надійність оцінювали шляхом проведення тривалих випробувань зразків ТГБ на стійкість до циклічної зміни температури на теплопереходах. Усі досліджувані зразки виготовляли за єдиною технологією. При цьому в конструкції були використані напівпровідникові вітки телуриду вісмуту, отримані методами зонної перекристалізації та порошкової металургії. Досліджені причини зміни основних технічних характеристик ТГБ у ході випробувань.

Методика експерименту та зразки

Для проведення експерименту були виготовлені дрібні партії зразків (4 – 5 шт. кожного типу) термоелектричних генераторних батарей типу П – НТ - 6 з використанням екструдованих віток і П – НТ - 8 з вітками, отриманими методами зонної плавки та гарячого пресування.

Конструкція зразків ТГБ аналогічна батареям ТЕБ 7.5/2.5, представленим в [2], але має ряд удосконалень (див. рис. 1).

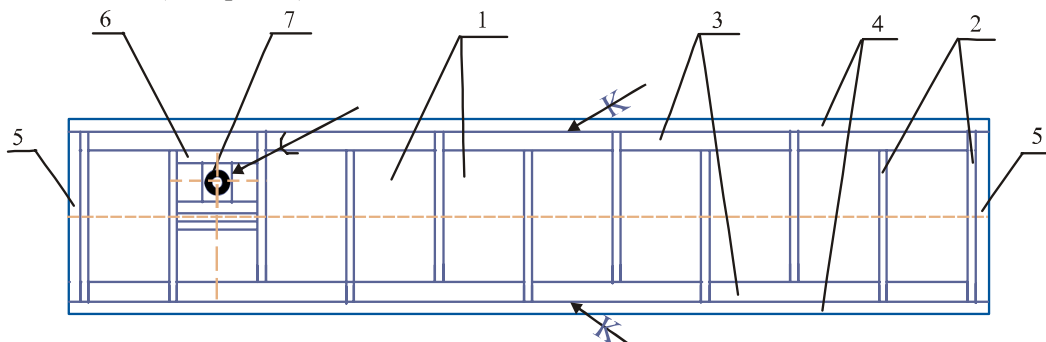


Рис. 1. Схематичне зображення ТГБ-П-НТ у розрізі: 1 – термоелемент; 2 – склотекстолітова касета; 3 – металеве покриття (підкомутаційний і комутаційний шари); 4 – керамічні теплопереходи; 5 – ізоляційне покриття; 6 – електричний контакт; 7 – електричний провід.

Температурні поля в ТГБ безпосередньо пов'язані з появою механічних напруг, що виникають через відмінність у КТР елементів, що утворюють жорстку конструкцію батареї. Такі термічні напруги приводять до появи тріщин, порушення контактів і, як наслідок, руйнування термоелектричного виробу. Ці явища багато в чому залежать від властивостей термоелектричних матеріалів [1].

У ТГБ термоелемент не є механічно вільною системою, тому що практично завжди пов'язаний з іншими елементами конструкції (основою, теплообмінником та ін.). Термоелемент не має можливості вільно змінювати свою форму при зміні температури, і ця обмеженість у деформації є причиною виникнення внутрішніх напруг, і якщо не прийняти спеціальних заходів, то величина цих напруг може перевищити допустимі значення і привести до руйнування термоелемента. Чим менша висота термоелемента, тем сильніше вигинається напівпровідник (менший радіус кривизни) віток [3], тим більші виникаючі механічні напруги, а, отже, вища імовірність руйнування термоелемента і виходу з ладу ТГБ.

Усереднені значення технічних характеристик зразків у порівнянні із прототипом ТЕБ 7.5/2.5 [2] представлено у таблиці 1.

Таблиця 1

Технічні характеристики ТГБ

Умовне позначення батареї	-	№ 1	№ 2	№ 3
Маркування батареї виробником	ТЕБ 7.5/2.5 по даним [2]	П-НТ-6 вітки екструзія	П-НТ-8 вітки зонна плавка	П-НТ-8 вітки пресування
Розміри ТЕБ, мм	67x78.5x8.5	57x78x9	57x78x11	57x78x11
Кількість термопар	83	68	68	68
Розміри віток, мм	5x5x6	5x5x6	5*5*8	5x5x8
Електрична потужність, Вт	7.5	8.0	6.0	7.0
Напруга при оптимальному навантаженні, В	2.5	2.0	2.05	2.3
Робоча температура гарячої сторони, °С	305	300	300	300
Робоча температура холодної сторони, °С	100	100	100	100
Внутрішній опір, Ом	≤ 0.35	0.26	0.34	0.37

Подібні твердження підтверджуються практичними результатами випробувань: в [2] описана картина різкого зростання внутрішнього опору (фактичного виходу з ладу) ТЕБ 7.5/2.5 (висота віток 6 мм) після проведення 40 – 70 циклічних змін температури на теплопереходах ТГБ даного типу.

Авторами також були отримані досить скромні результати при проведенні циклічних випробувань на батареях типу П-НТ-6 (висота віток 6 мм) з вітками, виготовленими методами зонної плавки та пресування: батареї втрачали більше 5% генерованої електричної потужності після проходження не більше 100 циклів.

Для проведення циклічних ресурсних випробувань була виготовлена установка, зображена на рис. 2.



Рис. 2. Фотографія установки для ресурсних випробувань ТГБ плоского типу.

Установка дозволяє проводити випробування на трьох ТГБ незалежно одна від одної. Кожна із трьох батарей затискується між нагрівником, що дозволяє створювати й підтримувати температуру на гарячій стороні ТГБ до 450 °С, і холодильником, що дозволяє підтримувати

температуру на холодній стороні ТГБ від 30 °С до 100 °С. Точність підтримки температур на холодильнику та нагрівнику не гірше ± 2 °С, розкид температур по площі холодильника та нагрівника не більше 1 °С. Температура контролюється трьома термопарами розташованими в різних місцях на холодній стороні та двома на гарячій. Термопари, закарбовані в нагрівач і холодильник прилягають безпосередньо до теплопереходів ТГБ. Керування потужністю нагрівника та електромагнітними клапанами холодильників здійснюється програмно із ПК, підключеного до установки. Згідно з методикою експерименту температура на теплопереходах зразків ТГБ змінювалася згідно із циклограмою, наведеною на рис. 3.

При закріпленні ТГБ між нагрівником і холодильником електричні виводи ТГБ підключаються до «Блоку навантаження» установки. При включенні програми виконання випробувань, нагрівником здійснюється нагрівання гарячої сторони ТГБ до температури $T_Г=300\pm 2$ °С. Після досягнення даної температури здійснюється підтримка температури до підвищення й вирівнювання температури на холодній стороні до $T_Х=60\pm 2$ °С. Після досягнення зазначених температур «Блоком навантаження», програмно, здійснюється вимірювання вольтамперної характеристики (ВАХ) ТГБ при $\Delta T=240$ °С. Отримані дані ВАХ з порядковим номером проведеного циклу записуються у файл.

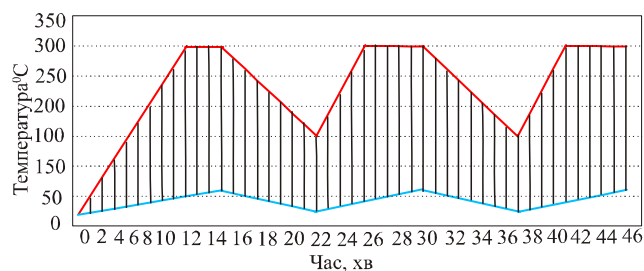


Рис. 3. Графік зміни температури на теплопереходах ТГБ при проведенні випробувань: червоним кольором показана зміна температури на гарячій стороні, а синім на холодній стороні.

Після закінчення вимірювання ВАХ, вимикається нагрівник і здійснюється напівцикл охолодження до температури на гарячій стороні 150 ± 2 °С. При цьому температура на холодній стороні падає до 25...30 °С. При здійсненні процесів нагрівання і охолодження, через батарею протікає струм. На цей період, «Блоком навантаження» встановлюється опір, відповідний до значення оптимального навантаження при даній ΔT . При встановленні параметрів проведення випробування значення оптимального навантаження задається оператором. Діапазон вимірювання ВАХ і кількість точок у ній так само задається програмно. По тривалості весь температурний цикл нагрівання й охолодження не перевищує 17 хв для батареї типу П-НТ-6. На рис. 4 наведена типова ВАХ, отримана на установці для ресурсних випробувань ТГБ при досягненні заданої ΔT .

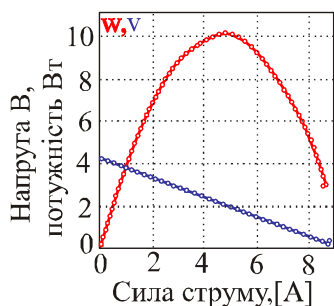


Рис. 4. ВАХ батареї №2 отримана на установці для ресурсних випробувань: $T_Г=300$ °С, $\Delta T=240$ °С, червоним кольором показана зміна потужності, синім – напруги від величини струму.

Результати й обговорення

За результатами попередньо проведених випробувань П-НТ-6, виготовлених із застосуванням віток, отриманих зонною плавкою та пресуванням, було вирішено виготовити із цих матеріалів батареї типу П-НТ-8 з висотою віток 8 мм. Потенційно, батареї з вітками більшої висоти більш надійні [3]. Спочатку стабільність характеристик у ході тривалого випробування (більше 600 циклів) показала батарея №1 з екструдованими вітками.

На рис. 5 наведений графік зміни потужності від числа термоциклів для досліджуваних зразків ТГБ.

Кожна точка на графіку рис. 6 відповідає виміряному значенню ЕРС (максимальне значення напруги при відсутності струму див. рис. 4) у точці циклограми, коли температура гарячої сторони $T_{Г} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$.

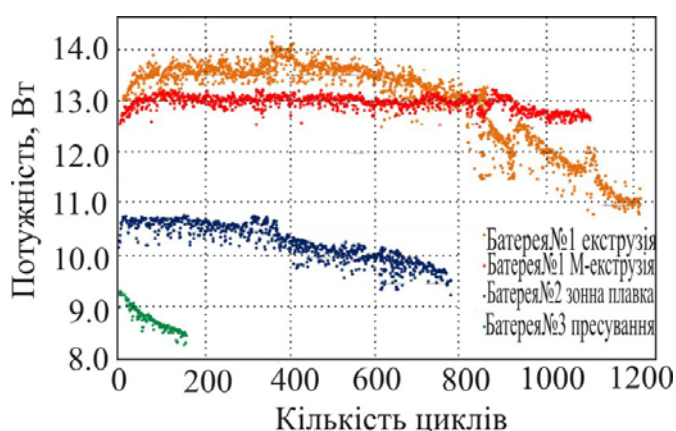


Рис. 5. Графік зміни максимальної потужності при $T_{Г} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$, генерованої зразками ТГБ – П-НТ у ході випробувань на стійкість до циклічної зміни температури на теплопереходах.

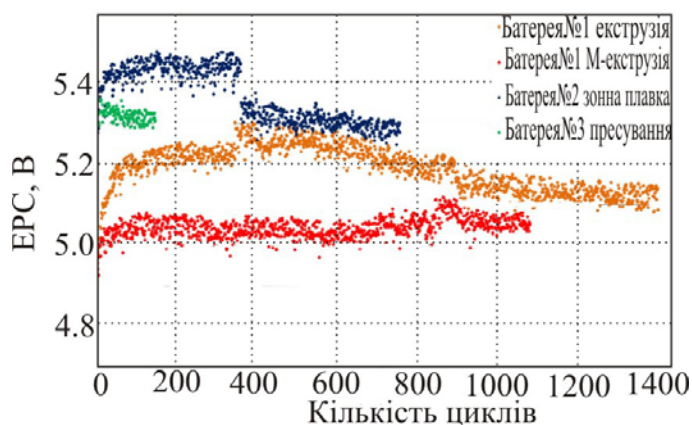


Рис. 6. Графік зміни ЕРС зразків ТГБ при $T_{Г} = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta T = 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ у ході випробувань на стійкість до циклічної зміни температури на теплопереходах.

Відомо [1, 4, 5], що електрична потужність ТГБ:

$$W = E_{II} \cdot I = \frac{E^2 \cdot R}{(R + r)^2}, \quad (1)$$

де

$$E_{II} = (T_{Г} - T_{Х}) \cdot \alpha_{сер} - I \cdot r = \Delta T \cdot \alpha_{сер} - I \cdot r \quad (2)$$

– вихідна напруга на навантаженні;

$$E = (T_{\Gamma} - T_{\chi}) \cdot \alpha_{cep} \quad (3)$$

– напруга між електричними виводами розімкнутої ТГБ, тобто ЕРС;

R – електричний опір корисного навантаження;

r – внутрішній опір самої ТГБ при заданій

$$\Delta T = T_{\Gamma} - T_{\chi}; \quad (4)$$

T_{Γ} , T_{χ} – температури на гарячій і холодній сторонах ТГБ відповідно;

$$\alpha_{cp} = \frac{1}{T_{\Gamma} - T_{\chi}} \cdot \int_{T_{\chi}}^{T_{\Gamma}} \alpha_{1,2}(T) dT; \quad (5)$$

де $\alpha_{1,2}(T)$ – функція коефіцієнта термоЕРС від температури, що характеризує властивості матеріалу віток [1, 4, 5].

Кожна точка графіка, зображеного на рис. 5 отримана за умови максимальної потужності, тобто коли $R = r$ [1]. Таким чином, максимальна потужність ТГБ, що віддається корисному навантаженню, може досягати

$$W = \frac{E^2}{4r}. \quad (6)$$

З (6) видно, що головна характеристика, що цікавить у першу чергу кінцевих споживачів ТГБ і конструкторів, що проектують ТЕГ – максимальна потужність (рис. 5), що віддається корисному навантаженню, залежить від ЕРС (рис. 6) і внутрішнього опору ТГБ.

Розкид точок при близьких значеннях номера циклу на графіках, зображених на рис. 5 і рис. 6 пов'язаний з наявністю похибки підтримки й відтворення ΔT і власне похибкою вимірювання напруги та струму в колі.

Аналізуючи графіки, можна зробити наступні висновки: для батарей №1 і № 1-М з екструдованими вітками і №2 на початковому етапі проведення випробування (перші 50 – 70 циклів) спостерігається ріст максимальної потужності, обумовлений ростом ЕРС батарей, що у свою чергу з (3) може бути пов'язане з ростом «реальної» різниці температур ΔT на спаях термоелектричних елементів, тобто зниженням теплового опору на теплопереходах ТГБ. Так само, збільшення ЕРС на цьому етапі може бути пов'язане з ростом коефіцієнта термоЕРС α матеріалу віток, за рахунок виникаючого при циклюванні температурного відпалу напівпровідникового матеріалу в складі працюючої батареї.

Зміна температури уздовж вітки термоелектричного елемента викликає термічні напруги в матеріалі. Термічні напруги обумовлюються також нерівномірними температурними полями в місцях підведення й відводу тепла, що може викликати більші втрати теплового потоку, який у загальному випадку повинен пройти по теплопроводу, через електричну ізоляцію, сполучні шини між вітками термоелектричного елемента та численні спаї і контакти між ними. Втрати температурного градієнта при цьому можуть досягати значних величин і помітно позначитися на ККД термоелектричного елемента [1].

Для батареї №3 при циклюванні не було відзначено настільки значимого росту максимальної потужності, навпаки, як і у випадку з П-НТ-6 з вітками із цього матеріалу та вітками зонної плавки, спостерігалось плавне зменшення максимальної потужності без значної зміни ЕРС. Падіння потужності пов'язане зі значним ростом внутрішнього опору ТГБ: перед проведенням випробування внутрішній опір батареї, виміряний при кімнатній температурі становив 0.37 Ом, а після проведення 160 температурних циклів – 0.45 Ом.

Характеристики батареї №2 були відносно стабільними до 366 термоциклу, після якого ЕРС відносно різко знизилася на 0.1 В. Аналіз ТГБ після зняття з випробувань показав розтріскування й відшарування керамічного теплопереходу в одному з кутів по гарячій стороні батареї. У цьому куті був порушений тепловий потік через термоелементи з утворенням локального перегріву комутації по гарячій стороні. Ситуація погіршувалася локальним перегрівом цієї області за рахунок збільшення виділення тепла Джоуля. Все це прискорило процес руйнування ТГБ (ріст внутрішнього опору) в ході наступних термоциклів. Перед проведенням випробування внутрішній опір батареї, виміряний при кімнатній температурі, становив 0.361 Ом, а після проведення 765 температурних циклів – 0.407 Ом.

Різниця температур на теплопереходах ТГБ приводить до виникнення статистичних і динамічних механічних напруг на компонентах, що входять в його конструкцію. При цьому циклічні теплові, а значить і механічні впливи на конструктивні елементи модуля, відповідно стиск, розширення та вигин, можуть приводити до механічних напруг, що перевищують межі міцності матеріалів, що входять у ТГБ. Втома матеріалів при циклічних механічних впливах є причиною руйнування батарей [6].

Очевидне руйнування батареї №1 з вітками з екструдованого матеріалу почалося після 830 термоциклів. Максимальна потужність почала відносно різко падати, хоча ЕРС знижувалася досить повільно. З (б) випливає, що падіння потужності обумовлене ростом внутрішнього опору. Перед проведенням випробування внутрішній опір батареї, виміряний при кімнатній температурі становив 0.26 Ом. Після проведення 830 температурних циклів – 0.31 Ом.

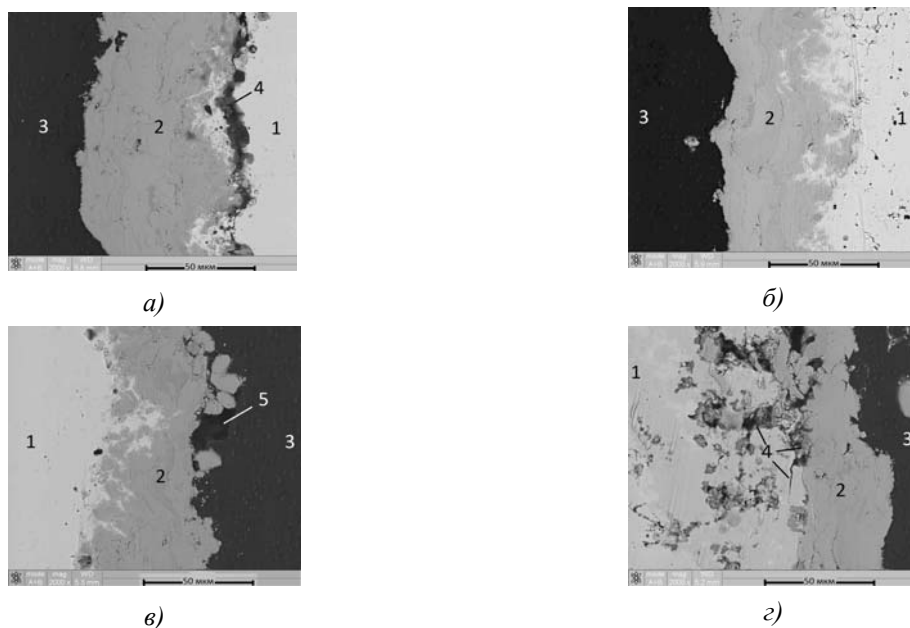


Рис. 7. РЕМ-зображення перехідних шарів приконтактної області віток з холодної (а і б) і гарячої (в і з) сторони зразка термоелемента: вітки n-типу (а і в) і р-типу (б і з): 1 – напівпровідникова вітка телуриду вісмуту (екструзія), 2 – бар'єрний шар підкомутації, 3 – комутаційний шар сплаву алюмінію, 4 – руйнування (тріщини, розшарування та ін.), 5 – пори в комутаційному шарі сплаву алюмінію що виникли при напильованні.

До кінця випробування ТГБ (після 1620 циклів) внутрішній опір батареї становив 0.47 Ом і вона продовжувала генерувати 10.4 Вт максимальної потужності. Батарея №1 була знята з випробувань, з її розташованих по периметру віток був витягнутий термоелемент для ретельного аналізу змін що відбулися в ньому. З термоелемента був виготовлений бічний шліф. Опір цього зразка до та після механічного впливу не змінився.

Бічний шліф термоелемента досліджувався з використанням оптичного мікроскопа OLYMPUS GX51 зі збільшеннями до 1000 крат. За допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ) Quanta 200 3D вивчалася морфологія зразка (див. рис. 7): у режимі вторинних електронів (SE) і в режимі обернено-розсіяних електронів (BSE). Елементний аналіз, проведений методом рентгеноспектрального мікроаналізу з використанням енерго-дисперсійного спектрометра EDAX показав, що дефекти 4 і 5 рис. 7 є порожнинами заповненими газом.

Отримані результати випробувань ТГБ дозволили внести корективи в технологію плазмодугового напилювання бар'єрного та комутаційного шарів термоелементів батареї. За скоректованою технологією був виготовлений зразок батареї № 1-М з екструдованими вітками. Зразок був підданий випробуванню на стійкість до циклічної зміни температур на теплопереходах по тій же методиці. Результати випробувань також представлені на рис. 5 і рис 6. Перед проведенням випробування внутрішній опір батареї, виміряний при кімнатній температурі, становив 0.26 Ом, а після проведення 1085 температурних циклів – 0.275 Ом.

Ґрунтуючись на результатах роботи [6] можна припустити, що перебуваючи в перепаді температур, батарея приймає форму еліптичного параболоїда, що приводить до росту механічних зсувних напруг у спаях термоелектричних елементів зі збільшенням координати елемента щодо геометричного центру ТГБ. Зсув елементів у кутах модуля найбільший [6]. Залежність величини деформації поверхонь ТГБ є лінійною функцією різниці температур.

Раніше, авторами в роботі [7], був проведений ряд механічних випробувань над напівпровідниковими вітками телуриду вісмуту, отриманими різними методами. Максимальні значення руйнівного навантаження при проведенні впливу сили на зсув були отримані саме на вітках, отриманих за допомогою екструзії та зонної плавки (батареї №1 і №2). Через те, що руйнування, що виникає від механічних напруг, відбувається в основному по напівпровідниковому матеріалу в безпосередній близькості до комутаційних шарів і по переходу напівпровідник – бар'єрний шар, важливою є стійкість матеріалу віток до зсувних механічних навантажень. Також, звичайно, залишається визначальною є наявність і глибина порушених шарів на поверхні комутаційних площин віток [7 – 11].

Висновки

1. Встановлено, що термоелектричні генераторні батареї з напівпровідниковими вітками з низькотемпературного матеріалу телуриду вісмуту, скомутованими за технологією плазмодугового напилювання є надійними до циклічної зміни температур на теплопереходах і здатні витримувати більше 1000 циклів зміни температури від 300°C до 150°C на гарячій стороні та від 60°C до 20°C на холодній стороні ТГБ при тривалості циклу нагрівання і охолодження не більше 17 хв. При цьому основні технічні характеристики батареї: електрична потужність, внутрішній опір і ЕРС не знижуються більш ніж на 5%.
2. Батареї, виготовлені з використанням плазмодугового методу комутації, з вітками більшої висоти, є потенційно більш надійними до циклічної зміни температур на теплопереходах ніж ТГБ із тими ж вітками, але меншої висоти.
3. Перебуваючи в перепаді температур, в батареї виникають механічні зсувні напруги, що приводять до руйнувань в основному по напівпровідниковому матеріалу в безпосередній близькості до комутаційних шарів і по переходу напівпровідник – бар'єрний шар. Руйнування виникають як на холодній стороні, так і на гарячій. Максимальні руйнування виникають у термоелектричних елементах віток, що перебувають у рядах, по периметру батареї, при цьому в

кутах батареї виникають максимальні механічні напруги.

4. Робота виконана при фінансовій підтримці Фонду сприяння розвитку малих форм підприємств у науково-технічній сфері, Держконтракт №8095 р/12669 від 18.06.2010 р., фінансовій підтримці Міністерства освіти і науки РФ, з використанням приладової бази Центру колективного користування науковим устаткуванням «Діагностика структури й властивостей наноматеріалів» Белгородського державного національного дослідницького університету.

Література

1. Охотин А.С. Термоэлектрические генераторы / А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский.; под ред. А.П. Регеля – М.: Атомиздат, 1971. – 288 с.
2. CATEG based power sources for autonomous automated systems and technical facilities controlling the state of gas mains and the work of gas wells / А.А. Pustovalov, V.V. Gusev, L.P. Nebera [and other] // Journal of Thermoelectricity – 1998. – № 4. – С. 65 – 71.
3. Покорный Е.Г. Расчёт полупроводниковых охлаждающих устройств / Е.Г. Покорный, А.Г. Щербина, – Ленинград: Издательство наука ленинградское отделение, 1969. – 204 с.
4. Бурштейн А.И. Физические основы расчёта полупроводниковых термоэлектрических устройств / Бурштейн А.И. – М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1962. – 135 с.
5. Марченко О.В. Методы расчета термоэлектрических генераторов / О.В. Марченко, А.П. Кашин, В.И. Лозбин, М.З. Максимов; – Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1995. – 222 с.
6. Деформации термоэлектрического модуля при прохождении через него тока / А.В. Соловьёва, С.В. Бобженко, П.С. Крохин // Термоэлектричество – 2009. – № 1. – С. 71 – 74.
7. Повышение надёжности термоэлектрических генераторных батарей собранных с применением коммутации методом плазменно-дугового напыления / А.В. Симкин, А.В. Бирюков, Н.И. Репников, [и др.] // Доклады XIII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение» – 2012. – 540 с.
8. Преимущества использования электроэрозионной резки и газоплазменного напыления при коммутации термоэлементов на основе экструдированного теллурида висмута / А.В. Бирюков, Н.И. Репников, О.Н. Иванов [и др.] // Термоэлектричество – 2011. – № 3. – С. 36 – 42.
9. Влияние состояния контактной поверхности на адгезионную прочность коммутационных слоёв термоэлементов на основе экструдированного теллурида висмута / А.В. Симкин, А.В. Бирюков, Н.И. Репников, [и др.] // Термоэлектричество – 2012. – № 2. – С. 13 – 19.
10. Дифрактометрическое изучение структурных механизмов нарушения адгезии антидиффузионного покрытия никеля на термоэлектрических материалах *Bi-Te-Se* / В.Б. Освенский, В.В. Каратаев, Н.В. Малькова [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования – 2001. – №3. – С. 95 – 98.
11. Изучение структурных механизмов – нарушения адгезии антидиффузионного покрытия никеля на ТЭМ *Bi-Sb-Te* / В.Б. Освенский, В.В. Каратаев, Н.В. Малькова [и др.] // Материалы электронной техники – 2002. – С. 70 – 73.

Надійшла до редакції 11.04.2013

НОВИНИ

XV МІЖНАРОДНИЙ ФОРУМ З ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ

XV Міжнародний форум з термоелектрики, присвячений відомому вченому Томасу Йогану Зеєбеку, відбувся на його батьківщині в м. Таллінні (Естонія) 21 – 24 травня 2013 року. Форум організований Міжнародною термоелектричною академією (МТА), Департаментом електроніки ім. Томаса Йогана Зеєбека Талліннського технологічного університету та Інститутом термоелектрики НАН і МОН України.



XV Міжнародний форум по термоелектриці

До складу Міжнародного оргкомітету Форуму ввійшли: голова – Л. Анатичук (Україна), члени – С. Ашмонтас (Литва), Х.Д. Голдсмід (Австралія), Ю. Гуревич (Мексика), Т. Кадзікава (Японія), С. Сидоренко (Україна), Т. Кайа (США), Д. Стокгольм (Франція), Т. Трітт (США), М. Федоров (Росія), Л. Чен (Китай). Голова місцевого оргкомітету – М. Мін (Естонія).

У роботі Форуму брали участь провідні спеціалісти з 22 країн світу.

На Форумі було представлено 92 доповіді, з них – 4 доповіді про історію термоелектрики, 8 запрошених лекцій-доповідей провідних вчених світу про досягнення в термоелектриці в різних країнах світу, 35 усних і 45 стендових доповідей.

Форум відкрив президент Міжнародної термоелектричної академії, академік

Национальної академії наук України Л.І. Анатичук.

Хвилиною мовчання учасники форуму ушанували пам'ять пішовших з життя в 2011-2013 рр. членів МТА.

Особлива увага приділена Томасу Йогану Зеєбеку. З доповіддю «Томас Йоганн Зеєбек – людина і вчений» виступив професор Департаменту електроніки ім. Томаса Йогана Зеєбека Талліннського технологічного університету, доктор



Е. Велмре (Естонія)

Е. Велмре (Естонія).



*Президент МТА, доктор
Л. Анатичук (Україна)*

Президент МТА, доктор Л. Анатичук (Україна) представив фільм про роль Т.Й. Зеєбека в термоелектриці.



Л. Вихор (Україна)

Відзначив, що основи досліджень і розробок технології термоелектричного генерування потужності в Японії значно змінилися після аварії на ядерній станції Фукусіма в березні 2011 р. Доктор Кадзікава відзначив також, що термоелектричні генератори на основі рекуперації відпрацьованого тепла, що довели високу ефективність і тривалий термін служби при використанні вдосконалених модулів на основі *Bi-Te*, переходять у Японії до стадії промисло-

Історії відкриття об'ємного ефекту Зеєбека присвятила свою доповідь член-кореспондент МТА, доктор Л. Вихор (Інститут термоелектрики, Україна).

Із запрошеною доповіддю про останні дослідження і розробки в області термоелектричних технологій генерування потужності в Японії виступив академік МТА, доктор Т. Кадзікава (Шонан Технологічний інститут, Японія). У своїй

доповіді він відзначив, що основи досліджень і розробок технології термоелектричного генерування потужності в Японії значно змінилися після аварії на ядерній станції Фукусіма в березні 2011 р. Доктор Кадзікава відзначив також, що термоелектричні генератори на основі рекуперації відпрацьованого тепла, що довели високу ефективність і тривалий термін служби при використанні вдосконалених модулів на основі *Bi-Te*, переходять у Японії до стадії промисло-



Т. Кадзікава (Японія)

освоєння. Про прогрес у Китаї за останні два роки доповів академік МТА, доктор Л. Чен (Шанхайський інститут кераміки, Китай).

З доповіддю про розвиток термоелектрики в Росії в 2010-2012 рр. виступив академік МТА, доктор

Л.П. Булат (Національний дослідницький університет інформаційних технологій,



Л. Чен (Китай)

механіки і оптики, Росія). У його роботі розглядалися результати фундаментальних і прикладних науково-дослідницьких робіт, які виконувалися в університетах, інститутах і на підприємствах Російської Федерації.

З доповіддю про застосування термоелектрики в автомобілях, їх комфорт і ефективність

використання палива від колективу авторів з компанії Genthern (США) виступив доктор В. Йовович. Він В. Йовович. Він відзначив, що термоелектричні прилади, розроблені компанією Genthern, в автомобілях для забезпечення дода-



Л. Булат (Росія)



В. Йовович (США)

успішно використовуються в автомобілях для забезпечення додаткового комфорту пасажирів.

Член-кореспондент МТА Й. Шиохара (Національний інститут науки матеріалів, Японія) представив свою доповідь про розвиток термоелектрики в Південно-Східній Азії.

Роботу форуму супроводжували цікаві дискусії та обговорення, які тривали і під час неформального спілкування учасників.



Ю. Гуревич (Мексика)



В.М. Грабов (Росія)



С. Ашмонтас (Литва)



Й. Градаускас (Литва)

Запрошені наукові доповіді по фізиці термоелектрики зробили:

академік МТА, доктор нерівноважних носіїв струму в термоелектричному охолодженні», академік МТА, доктор

Вихор. (Україна) «Оптимальні функції в термоелектриці», академік МТА, доктор

Снайдер (США) «Охолоджувач Томсона, отриманий із застосуванням фактора сумісності до аналізу термоелектричних пристроїв», академік МТА, доктор

Грабов (Росія) «Термоелектрокінетичні явища як перспективний напрямок у термоелектриці, академік МТА, доктор

Ашмонтас (Литва) «Термоелектрика гарячих носіїв», доктор Я. Тобола (Польща)

«Вивчення властивостей переносу електронів від базових розрахунків до пошуку ефективних термоелектриків», член – корис-

пондент МТА, доктор Градаускас (Литва) «Термоелектрика гарячих носіїв, викликаних інфрачервоним лазерним випромінюванням, у напівпровідникових структурах.



Й. Шиохара (Японія)

Ю. Гуревич (Мексика) «Роль



Д. Снайдер (США)



Я. Тобола (Польща)



А. Касіян (Молдова)

«Термоелектрика гарячих носіїв, викликаних інфрачервоним лазерним випромінюванням, у напівпровідникових структурах.

З доповідями про термоелектричне матеріалознавство виступили:



Ж.-К. Теденак (Франція)



Рогачова О.І. (Україна)



В. Ксі (Китай)



О.Н. Урюпін (Росія)

академік МТА, доктор Касіян(Молдова) «Органічні термоелектричні матеріали: нові можливості», академік МТА, доктор Федоров (Росія) «Сучасні термоелектричні матеріали», член-кореспондент МТА, доктор Теденак (Франція), доктор Кантареро (Іспанія)

«Теплопровідність кремнієвих нанодротів», член-кореспондент МТА, доктор Рогачова (Україна) «Концентраційні аномалії термоелектричних властивостей у твердих розчинах», доктор Й. Нішино (Японія) «Розробка термоелектричних сполук Гейслера для використання в області акумулювання енергії», доктор В. Ксі (Китай) « Про досягнення в Лабораторії передових технологій синтезу і обробки матеріалів Уханського Технологічного Університету», доктор Грін (Німеччина) «Що думають хіміки про термоелектрику. Термоелектричні дослідження в Інституті хімічної фізики твердих тіл Товариства Макса Планка в Дрездені», доктор Урюпін (Росія)

«Термоелектричні властивості нанодротів у каналах азбесту і пористому склі», член-кореспондент МТА, доктор В.В. Щенніков (Росія) «Вплив фізичних і геометричних факторів на властивості термоелектричних матеріалів», доктор Ф. Гаскоїн(Франція) «Термоелектричні властивості інтерметалічного голандиту», доктор А. Удал (Естонія) « Чи зможуть SiC і ефект фононного гальмування змінити парадигму термоЕРС при низьких температурах?».



М.І. Федоров (Росія)



А. Кантареро (Іспанія)



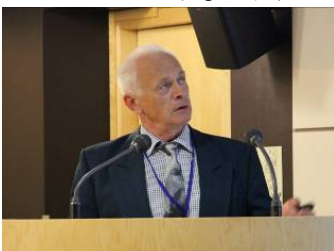
Й. Нішино (Японія)



Ю. Грін (Німеччина)



Ф. Гаскоін (Франція)



С.П. Яцишин (Україна)



Г.А. Араkelов (Росія)



Г. Мін (Великобританія)



Д. Такаї (Японія)

Про застосування термоелектрики виступили: доктор Яцишин (Україна) «Термоелектричні сенсори температури в умовах екстремальної експлуатації», академік МТА, доктор Філін (Польща) «Застосування термоелектрики в побутовій техніці: учора, сьогодні, завтра», член-кореспондент МТА, доктор Араkelов «Фотоелектричні сенсори з термоелектричним охолодженням. Сучасний стан, проблеми і перспективи», член-кореспондент МТА, доктор Тереків (Росія) «Термоелектричні генератори індустриального призначення на поновлюваному виді палива», доктор Г. Мін (Великобританія) «Теорія термоелектричних приладів для роботи при заданій тепловій потужності», доктор Войцеховський (Польща) «Характеристика високоефективних сегментованих термопар $Bi_2Te_3/CoSb_3$ для автомобільних застосувань», доктор Назаренко «Підвищення надійності термоелектричних охолоджувачів за допомогою вакуумного полімерного покриття», Іванов А.С. Росія «Про діяльність компанії «РИФ», Д. Такаї (Японія) «Презентація компанії Z-max». У своїй доповіді «Глобальні проекти у термоелектриці та шляхи їх реалізації» президент МТА, доктор Л. Анатичук (Україна) привів ряд нових напрямків застосування термоелектрики, заснованих на використанні ефекту Зеебека.



В.В. Щенніков (Росія)



А. Удал (Естонія)



С. Філін (Польща)



А.Я. Тереків (Росія)



К. Войцеховський (Польща)



Президент МТА, доктор Л. Анатичук



*Вручення Золотого призу МТА
Гуревичу Ю.Г.*

Яцишин Святослав Петрович, Національний університет "Львівська політехніка", Україна; доктор Урюпін Олег Миколайович, ФТІ ім. А.Ф.Іоффе, Росія; доктор Володимир Йовович, компанія Gentherm, США.

Нагороджені Почесним Золотим призом МТА в номінації " За фундаментальний внесок у розвиток термоелектрики" – академік МТА, доктор Гуревич Юрій Генріхович; у номінації "За технологію і якість термоелектричної продукції" – ВАТ "Корпорація НПО "РИФ" і ТОВ " ЕРА-СФТІ".

Однак, головною подією на Форумі було відкриття пам'ятника Зєсбеку.



*Вручення Золотого призу МТА
директору ВАТ "Корпорація
НПО "РИФ" Іванову А.С.*



Пам'ятник Т.Й. Зєсбеку



Відкриття пам'ятника Т.Й. Зеебеку



Зовнішній вигляд пам'ятника Т.Й. Зеебеку

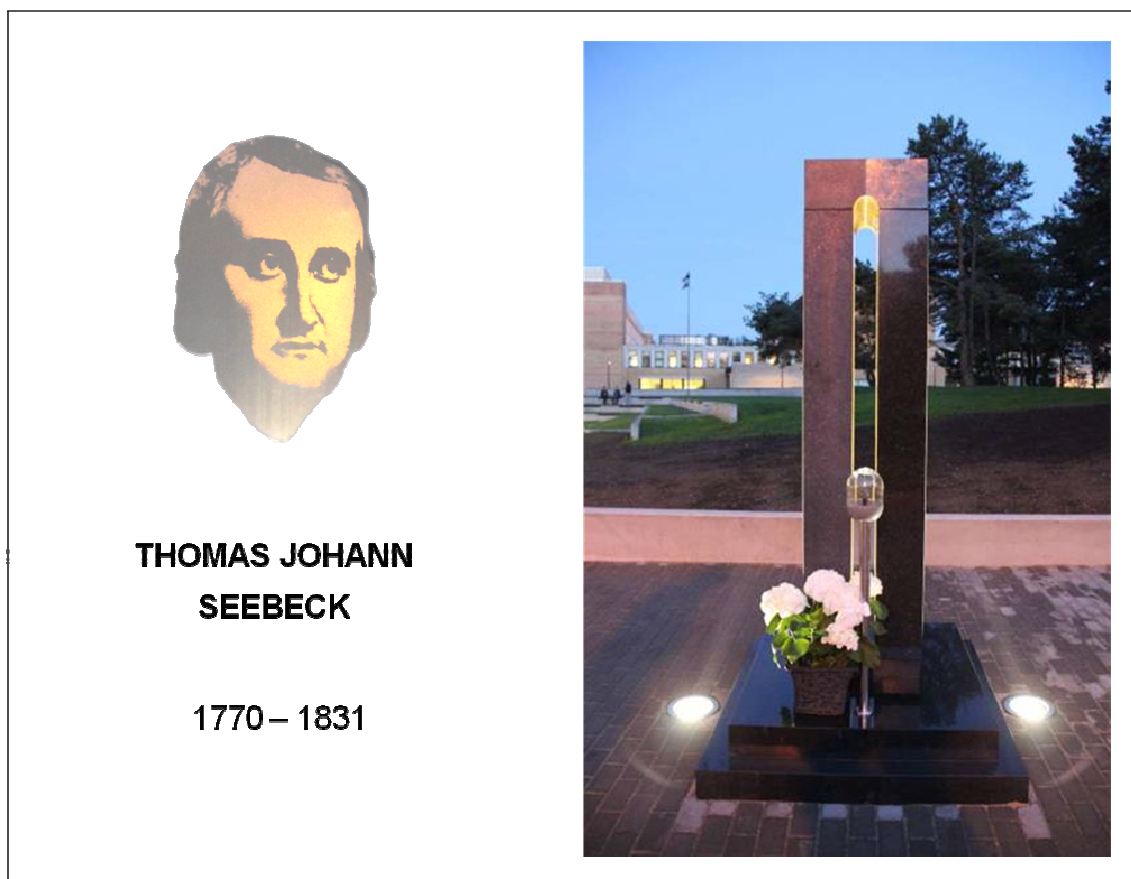


Пам'ятник створено на кошти 42 членів Міжнародної термоелектричної академії з 15 країн світу. Їхні імена викарбувані на пам'ятнику. Спонсорами пам'ятника стали також 16 термоелектричних компаній з різних країн.

Ідея пам'ятника належить доктору Анатичуку, скульптор пам'ятника – пані Куульбуш. Пам'ятник символізує короткозамкнену термопару Зеєбека. Лазерними технологіями отримане 3-d зображення Зеєбека.

На пам'ятнику встановлена також діюча модель досліду Зеєбека. Пам'ятник відкрито в урочистій обстановці 24 травня 2013 р. Так вдячні сподвижники термоелектрики ушанували пам'ять видатного вченого

Діюча модель досліду Зеєбека Томаса Йоганна Зеєбека.



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>
--

<p>Дата Підписи</p>

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 фталоцианіні [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]. ...

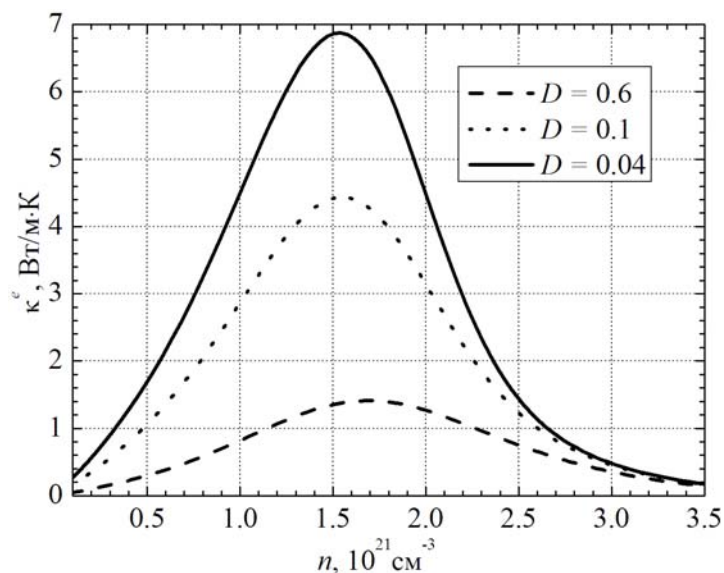


Рис. 1. Залежності електронної теплопровідності κ^e від n .

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

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.