

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 6

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, В.М. Крамар, В.М. Катеринчук, О.Я. Лусте, А.О. Фаріон, Т.Г.Подбегаліна

Схвалено до друку Вченою радою Інституту термоелектрики
Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

Адреса редакції:

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

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: jt@inst.cv.ua

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

Підписано до друку: 25.12.13. Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

Надруковано з оригінал-макету, виготовленого редакцією журналу «Термоелектрика»,
у типографії видавництва “Букрек”,
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

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



**Вельмишановні
читачі журналу
“Термоелектрика”!
Редакція журналу
вітає Вас
с Новим 2014 роком!**

ЗМІСТ

Теорія

- Горський П.В., Мельничук С.В. Вплив ефектів шаруватості та зарядового упорядкування на термоЕРС термоелектричних матеріалів у квантуючому магнітному полі 7

Матеріалознавство

- Розгачова О.І., Дорошенко Г.М., Пінегін В.І., Дресселхаус М.С. Електронні фазові переходи і структурна нестабільність у твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ 14
- Урюпін О.М., Іванов Ю.В., Шабалдін А.А., Константинов Є.В. Термоелектричні властивості наноструктур у хризотиловому азбесті та пористому склі 22
- Круглов І.А., Серебряная Н.Р., Півоваров Г.І., Бланк В.Д. Метастабільна фаза Bi_2Te_3-t , отримана безпосередньо з окремих елементів 34
- Щенніков В.В., Коробєйніков І.В., Морозова Н.В. Вплив фізичних та «геометричних» факторів на властивості термоелектричних матеріалів 41

Конструювання

- Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А. Про вплив термоелектричного джерела електрики, що використовує тепло тіла людини, на покази сенсора температури і густини теплового потоку 53
- Черкез Р.Г., Максимук М.В., Феняк П.П. Проектування термоелектричних проникних структур на основі силіцидів Mg і Mn 62

Метрологія і стандартизація

- Анатичук Л.І., Гаврилюк М.В., Лисько В.В., Сенюк Ю.І. Вимірювання термоелектричних властивостей матеріалів при високих температурах 71

Термоелектричні вироби

- Анатичук Л.І., Барабаш П.А., Ріферт В.Г., Розвер Ю.Ю., Усенко В.І., Черкез Р.Г. Термоелектричний тепловий насос, як засіб підвищення ефективності системи очищення води для біологічних потреб при космічних польотах 78
- Москалик І.А., Маник О.М. Про використання термоелектричного охолодження у практиці кріодеструкції 84

Новини

- Джефрі Снайдер (до 45-річчя від дня народження) 95
- Марлоу Р. 96

УДК 538.9

Горський П.В., Мельничук С.В.



Горський П.В.

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

**ВПЛИВ ЕФЕКТІВ ШАРУВАТОСТІ ТА
ЗАРЯДОВОГО ВПОРЯДКУВАННЯ НА
ТЕРМОЕРС ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ У КВАНТУЮЧОМУ
МАГНІТНОМУ ПОЛІ**



Мельничук С.В.

В основному зонна структура матеріалів, у тому числі термоелектричних, і механізми розсіювання носіїв заряду в них вивчаються переважно за допомогою ефектів де-Гааза – ван-Альфена й де-Гааза – Шубнікова. Однак виділити осциляції магнітної сприйнятливості і тим більше провідності з їхньої загальної залежності від магнітного поля складно. У той же час осциляції термоЕРС можна спостерігати безпосередньо. В силу цього осциляції термоЕРС в квантуючому магнітному полі можна розглядати як додатковий вимірвальний засіб для вивчення зонної структури матеріалів, у тому числі термоелектричних, і механізмів розсіювання носіїв заряду в них. У пропонованій статті розглядається вплив ефектів шаруватості й зарядового впорядкування на термоЕРС термоелектричних матеріалів у квантуючому магнітному полі. Ефекти шаруватості враховуються за допомогою того, що енергетичний зонний спектр матеріалу описується наближенням ефективної маси в площині шарів і наближенням сильного зв'язку в напрямку, перпендикулярному шарам. Квантуюче магнітне поле й градієнт температури передбачаються спрямованими перпендикулярно шарам. Зарядове впорядкування вважається міжшаровим і розглядається як просте чергування шарів з різною електронною густиною. Розрахунки здійснюються в рамках кінетичного рівняння Больцмана в наближенні постійного часу релаксації. У процесі розрахунків показано, що шарувата структура навіть у випадку замкнених поверхонь Фермі (ПФ) приводить до зростання амплітуди осциляцій термоЕРС і запізнювання їх фази в порівнянні з наближенням ефективної маси. У той же час на максимум величини термоЕРС в квантуючому магнітному полі ефекти шаруватості за замкнених ПФ впливають слабо й призводять лише до незначного зрушення цього максимуму в область більш слабких магнітних полів.

Вплив міжшарового зарядового впорядкування проявляється у двоякоперіодичній структурі осциляцій термоЕРС у квазікласичних магнітних полях і багатократному перемиканні їх полярності в більш сильних полях. Ці перемикання синхронізовані зі змінами хімічного потенціалу газу носіїв заряду у квантуючому магнітному полі. З переходом в зарядово-впорядкований стан при обраних параметрів моделі зонного спектра шаруватого кристала термоЕРС зростає порівнянно з неупорядкованим станом в 5.9 – 13.5 рази у квазікласичних магнітних полях і в 7.6 – 18.4 рази в більш сильних квантуючих магнітних полях.

Ключові слова: термоелектричний матеріал, термоЕРС, шаруватість, зарядове впорядкування, квантуюче магнітне поле, хімічний потенціал, час релаксації, осциляції, полярність, перемикання.

For the most part, the band structure of materials, thermoelectric included, and the mechanisms of charge carrier scattering in them are studied using de Haas-van Alphen and Shubnikov-de Haas effects. However, it is difficult to separate the oscillations of magnetic susceptibility, the more so, conductivity, from their total magnetic field dependence. At the same time, thermoEMF oscillations can be observed directly. By virtue of this, thermoEMF oscillations in a quantizing magnetic field

can be regarded as a complementary measuring tool for the study of the band structure of materials, thermoelectric included, and the mechanisms of charge carrier scattering in them. This paper is concerned with the impact of layered structure effects and charge ordering on thermoEMF of thermoelectric materials in a quantizing magnetic field. Layered structure effects are taken into account in that the energy band spectrum of material is described by the effective mass approximation in layer plane and tight-binding approximation in a direction normal to layers. Quantizing magnetic field and temperature gradient are assumed to be normal to layers. Charge ordering is thought to be interlayer and is regarded as a simple alternation of layers with different electron density. Calculations are based on the Boltzmann kinetic equation in the approximation of constant relaxation time. In the course of calculations it has been shown that the layered structure even in the case of closed Fermi surfaces (FS) results in amplitude increase of thermoEMF oscillations and their phase delay as compared to the effective mass approximation. At the same time, the layered structure effects with closed FS affect scarcely the thermoEMF maximum in a quantizing magnetic field and cause only a slight displacement of this maximum towards weaker magnetic fields. The impact of interlayer charge ordering is manifested in a biperiodic structure of thermoEMF oscillations in quasi-classical magnetic fields and multiple reversal of their polarity in stronger fields. These reversals are synchronized with changes in chemical potential of charge carrier gas in a quantizing magnetic field. When passing into the charge-ordered state with selected parameters of a model of band spectrum of a layered crystal, thermoEMF increases as compared to the disordered state by a factor of 5.9 to 13.5 in quasi-classical magnetic fields and by a factor of 7.6 to 18.4 in stronger quantizing magnetic fields.

Key words: thermoelectric material, thermoEMF, layered structure effects, charge ordering, quantizing magnetic field, chemical potential, relaxation time, oscillations, polarity, reversal.

Вступ

Модель зонного спектра шаруватого кристала було запропоновано Р. Фівазом 1967 року [1]. У рамках цієї моделі рівні енергії шаруватого кристала в квантуючому магнітному полі, з індукцією B , перпендикулярному шарам, визначаються так:

$$\varepsilon(n, k_z) = \mu^* B(2n + 1) + \Delta(1 - \cos ak_z). \quad (1)$$

У цій формулі n – номер рівня Ландау, k_z – компонента квазіімпульсу в напрямку, перпендикулярному шарам, $\mu^* = \mu_B m_0 / m^*$, μ_B – магнетон Бора, m_0 – маса вільного електрона, m^* – ефективна маса електрона в площині шару, Δ – півширина міні-зони, що описує міжшаровий рух електронів, a – відстань між трансляційно еквівалентними шарам. Вважається, що ефекти шаруватості проявляють себе тільки у випадку відкритих поверхонь Фермі (ПФ), тобто тоді, коли відлічений від дна мінізони провідності хімічний потенціал системи ζ задовільняє умові $\zeta > 2\Delta$, тобто коли ПФ є відкритою. Мета запропонованої роботи – демонстрація прояву ефектів шаруватості за $\zeta > 2\Delta$ ефектів зарядового впорядкування на прикладах залежності термоЕРС шаруватого кристала від індукції квантуючого магнітного поля за гелієвих температур. Прикладне значення цієї роботи полягає в тому, що за допомогою осциляцій термоЕРС в квантуючому магнітному полі можна вивчати зонну структуру матеріалів, у тому числі термоелектричних, і механізми розсіювання носіїв заряду в них.

Розрахунки та аналіз польової залежності термоЕРС шаруватого кристала без зарядового впорядкування

Використання кінетичного рівняння Больцмана призводить до такої загальної формули для термоЕРС шаруватого кристала:

$$\alpha_{zz} \equiv \alpha = \frac{\sum_{\beta} \tau_{\beta} v_{z\beta}^2 \frac{\partial f^0(\varepsilon_{\beta})}{\partial T}}{e \sum_{\beta} \tau_{\beta} v_{z\beta}^2 \frac{\partial f^0(\varepsilon_{\beta})}{\partial \zeta}}. \quad (2)$$

У цій формулі $\beta \equiv (n, k_z)$, T – абсолютна температура, e – модуль заряду електрона, τ_{β} – час релаксації, $v_{z\beta}$ – поздовжня швидкість електрона, f^0 – розподіл Фермі-Дірака, інші позначення пояснені вище.

Обчислення термоЕРС шаруватого кристала з зонним спектром (1) за постійного часу релаксації призводить до такої формули:

$$\alpha_{zz} = \frac{\pi \alpha_0 A}{B + C}. \quad (3)$$

Тут $\alpha_0 = k/e$, k – постійна Больцмана, а безрозмірні коефіцієнти A , B , C визначаються так:

$$A = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} f_l^{th} \left\{ \sin \left(\pi l \frac{\zeta - \Delta}{\mu^* B} \right) \left[(C_0 - C_2) J_0 \left(\frac{\pi l \Delta}{\mu^* B} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r (2C_{2r} - C_{2r+2} - C_{2r-2}) J_{2r} \left(\frac{\pi l \Delta}{\mu^* B} \right) \right] + \cos \left(\pi l \frac{\zeta - \Delta}{\mu^* B} \right) \times \right. \\ \left. \times \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r (2C_{2r+1} - C_{2r+3} - C_{|2r-1|}) J_{2r+1} \left(\frac{\pi l \Delta}{\mu^* B} \right) \right\}, \quad (4)$$

$$B = 0.5(C_0 - C_2). \quad (5)$$

$$C = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l f_l^{\sigma} \left\{ \cos \left(\pi l \frac{\zeta - \Delta}{\mu^* B} \right) \left[(C_0 - C_2) J_0 \left(\frac{\pi l \Delta}{\mu^* B} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r (2C_{2r} - C_{2r+2} - C_{2r-2}) J_{2r} \left(\frac{\pi l \Delta}{\mu^* B} \right) \right] - \sin \left(\pi l \frac{\zeta - \Delta}{\mu^* B} \right) \times \right. \\ \left. \times \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r (2C_{2r+1} - C_{2r+3} - C_{|2r-1|}) J_{2r+1} \left(\frac{\pi l \Delta}{\mu^* B} \right) \right\}. \quad (6)$$

У цих формулах $J_n(x)$ – функції Бесселя першого роду n – го порядку дійсного аргументу, а коефіцієнти, що модулюють, визначаються як

$$C_0 = \arccos(1 - \zeta - \mu^* B / \Delta), \quad (7)$$

$$C_m = \sin m C_0 / m \text{ при } m \neq 0. \quad (8)$$

Вирахування $\mu^* B$ з ζ явно враховує факт конденсації носіїв заряду на дні підзони з номером $n = 0$ в ультраквантовій межі.

Крім того,

$$f_l^{th} = \left[sh(\pi^2 l k T / \mu^* B) \right]^{-1} \left[1 - (\pi^2 l k T / \mu^* B) cth(\pi^2 l k T / \mu^* B) \right]. \quad (9)$$

$$f_l^{\sigma} = (\pi^2 l k T / \mu^* B) \left[sh(\pi^2 l k T / \mu^* B) \right]^{-1}. \quad (10)$$

У цих формулах $\text{sh}(x)$ і $\text{cth}(x)$ – гіперболічні синус і котангенс відповідно. У наближенні ефективної маси коефіцієнти A , B , C визначаються так:

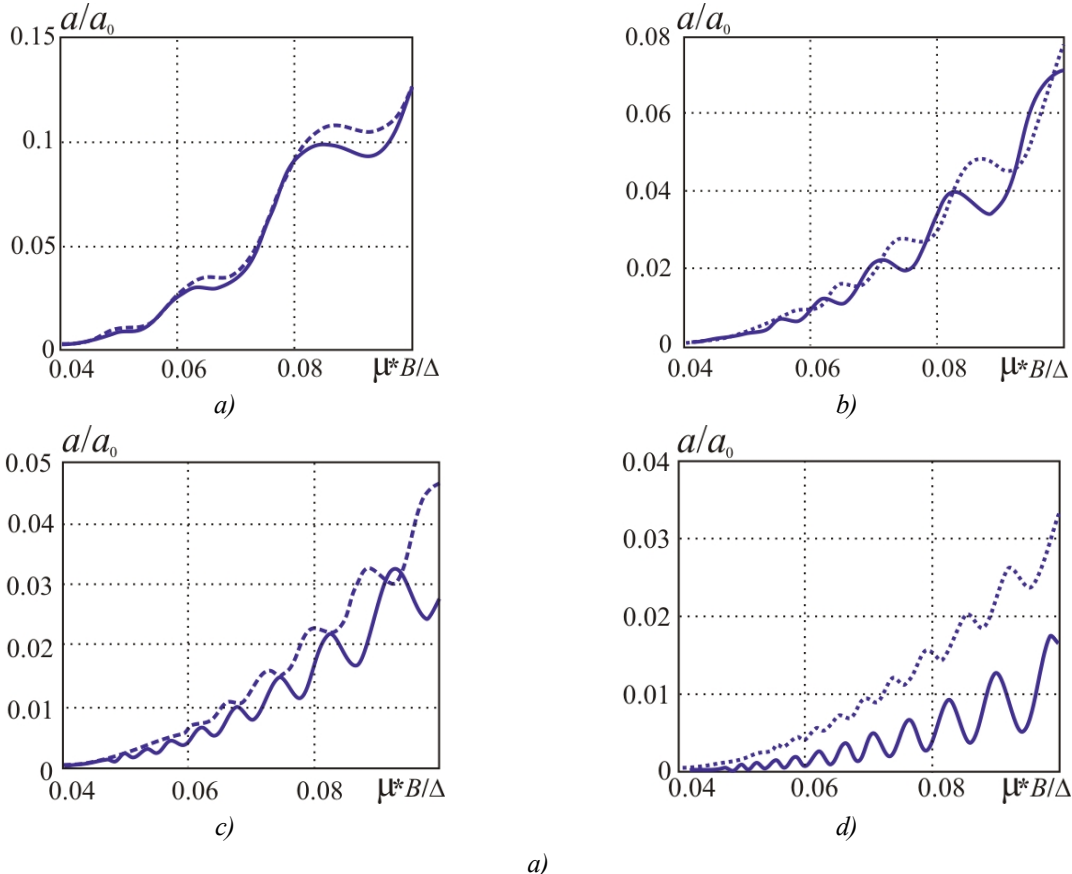
$$A = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^{l-1} f_l^{th} \left\{ \frac{\mu^* B}{\pi l \Delta} \sqrt{\frac{2(\zeta - \mu^* B)}{\Delta}} - \frac{1}{\pi} \left(\frac{\mu^* B}{l \Delta} \right)^{3/2} \left[\cos\left(\frac{\pi l \zeta}{\mu^* B}\right) \times \right. \right. \\ \left. \left. \times C \left(\sqrt{2l \left(\frac{\zeta}{\mu^* B} - 1 \right)} \right) + \sin\left(\frac{\pi l \zeta}{\mu^* B}\right) S \left(\sqrt{2l \left(\frac{\zeta}{\mu^* B} - 1 \right)} \right) \right] \right\}. \quad (11)$$

$$B = \frac{1}{6} \left[2 \left(\frac{\zeta - \mu^* B}{\Delta} \right) \right]^{3/2}. \quad (12)$$

$$C = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l \frac{f_l^{\sigma}}{\pi} \left(\frac{\mu^* B}{l \Delta} \right)^{3/2} \left[\sin\left(\frac{\pi l \zeta}{\mu^* B}\right) \times C \left(\sqrt{2l \left(\frac{\zeta}{\mu^* B} - 1 \right)} \right) - \cos\left(\frac{\pi l \zeta}{\mu^* B}\right) S \left(\sqrt{2l \left(\frac{\zeta}{\mu^* B} - 1 \right)} \right) \right]. \quad (13)$$

В формулах (11) і (13) $C(x)$ і $S(x)$ косинус- і синус-інтеграли Френеля відповідно.

Рівняння, що визначають хімічний потенціал електронного газу у квантуючому магнітному полі для реального шаруватого кристала й у наближенні ефективної маси, наведено в роботі [2]. Результати обчислення термоЕРС шаруватого кристала у квантуючому магнітному полі наведено на рис. 1 і 2.



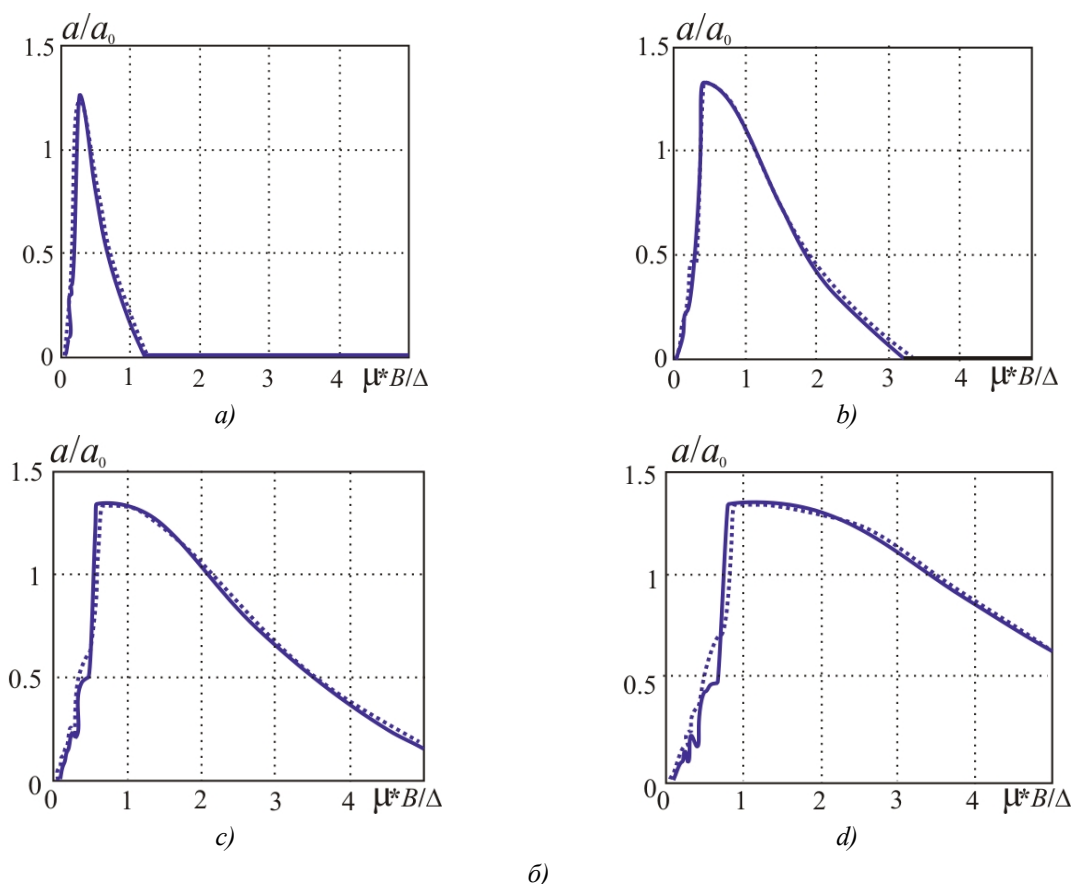


Рис.1. Польові залежності термоЕРС шаруватого кристала:

а) у квазікласичному наближенні, б) у широкому інтервалі магнітних полів за $kT/\Delta = 0.03$.

Суцільні криві відповідають реальному шаруватому кристалу, пунктирні – наближенню ефективної маси. На графіках латинська буква a відповідає відношенню ζ_0/Δ рівному 0.5, б-1, с-1.5, д-2.

Із графіків видно, що у квазікласичних магнітних полях ефекти шаруватості виражаються в запізнюванні фази й збільшенні відносного внеску осциляцій термоЕРС зі зниженням її величини в цілому. У більш сильних магнітних полях наявний оптимальний діапазон цих полів, у якому ефекти шаруватості виражені найсильніше, але на максимум величини термоЕРС ці ефекти впливають слабо й призводять лише до його незначного зміщення в область більш слабких магнітних полів.

Вплив зарядового впорядкування на термоЕРС шаруватих кристалів у квантуючому магнітному полі

Якщо зарядове впорядкування в шаруватому кристалі розглядати як просте чергування більш і менш заповнених електронами шарів, то коефіцієнти A , B , C , у наближенні постійного часу релаксації визначаються так: [3]

$$A = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l f_l^{th} \int_{-(\gamma-b)}^{\sqrt{w^2\delta^2+1}} |y^{-1}| \sqrt{(1+w^2\delta^2-y^2)(y^2-w^2\delta^2)} \sin[\pi l b^{-1}(\gamma-y)] dy, \quad (14)$$

$$B = 0.5 \int_{-(\gamma-b)}^{\sqrt{w^2\delta^2+1}} |y^{-1}| \sqrt{(1+w^2\delta^2-y^2)(y^2-w^2\delta^2)} dy, \quad (15)$$

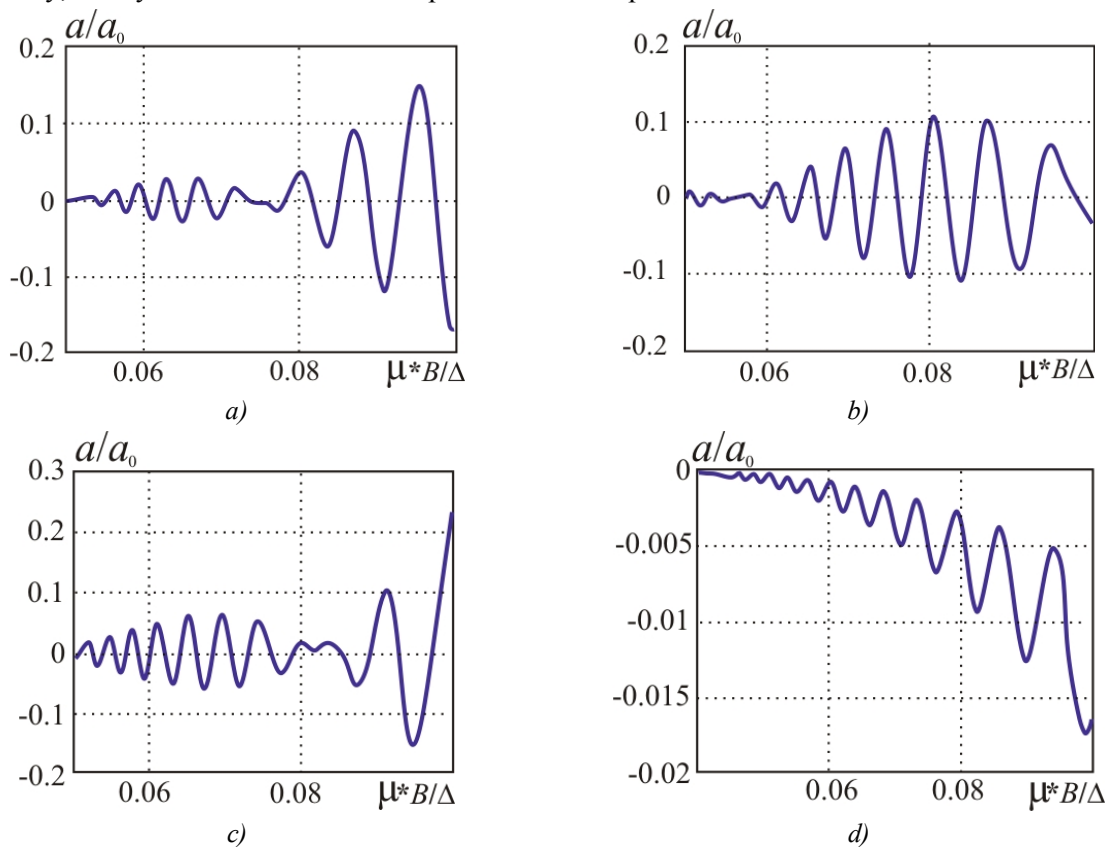
$$C = \sum_{l=1}^{\infty} (-1)^l f_l^\sigma \int_{-(\gamma-b)}^{\sqrt{w^2\delta^2+1}} |y^{-1}| \sqrt{(1+w^2\delta^2-y^2)(y^2-w^2\delta^2)} \cos[\pi l b^{-1}(\gamma-y)] dy. \quad (16)$$

У цих формулах $\gamma = \zeta/\Delta$, $b = \mu^*B/\Delta$, $w = W_0/\Delta$. Крім того, δ – параметр порядку, що змінюється в інтервалі від 0 до 1, W_0 – ефективна взаємодія, що призводить до зарядового впорядкування. За такого впорядкування рух носіїв заряду в напрямку, перпендикулярному шарам, описується формулою

$$W(k_z) = \pm \sqrt{W_0^2\delta^2 + \Delta^2 \cos^2 ak_z}. \quad (16)$$

Рівняння, що визначають польові залежності хімічного потенціалу й параметра порядку наведено в роботі [4]. Результати обчислення термоЕРС зарядово-впорядкованого шаруватого кристала наведено на рис. 2.

Із графіків видно, що зарядове впорядкування проявляє себе у двоякоперіодичній структурі осциляцій в квазікласичних магнітних полях, перемиканні їх полярності в більш сильних магнітних полях і різкому падінні величини термоЕРС після точки топологічного переходу, якому відповідає останнє перемикання полярності.



a)

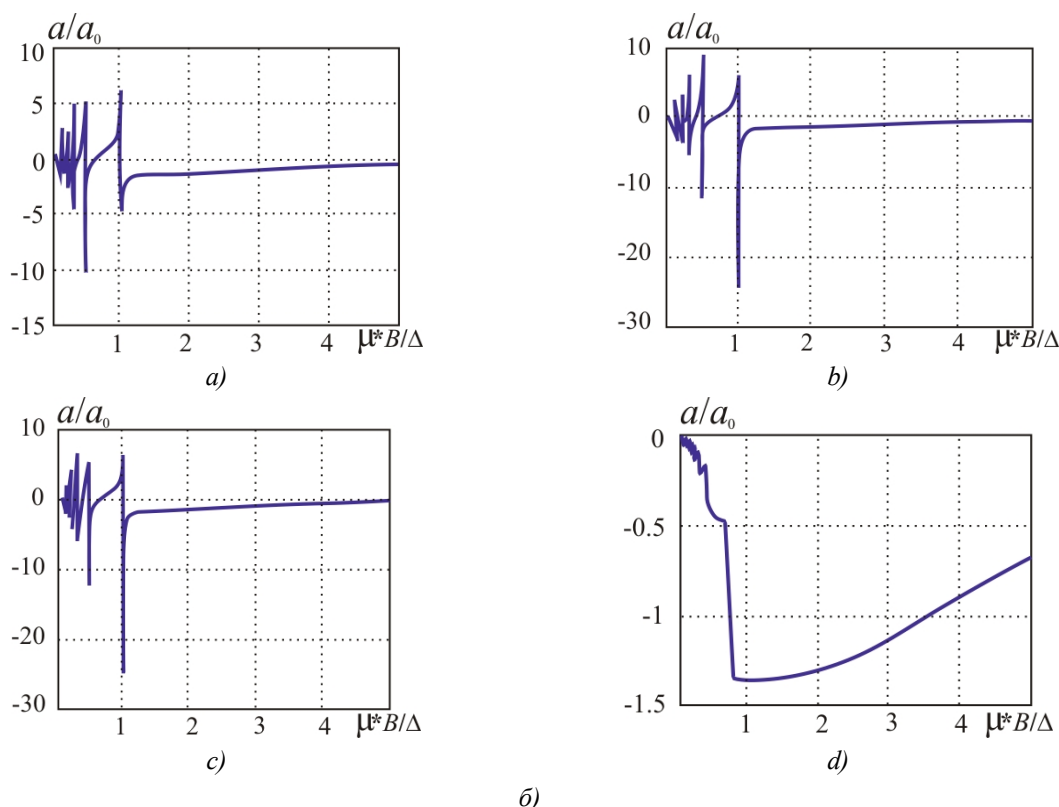


Рис.2. Польові залежності термоЕРС шаруватого зарядово-впорядкованого кристала:

а) в квазікласичних магнітних полях; б) в широкому інтервалі магнітних полів.

На графіках латинська буква a відповідає відношенню W_0/ζ_{02D} рівному

1.5, б-2, с-2.5, д-0 (невпорядкований стан).

Висновок

1. Ефекти шаруватості проявляють себе в збільшенні відносного внеску та запізнюванні фази осциляцій термоЕРС у квазікласичних магнітних полях, існуванні оптимального діапазону, де вони виражені найбільш сильно в проміжних магнітних полях і незначному зміщенні максимуму термоЕРС у бік більш слабких магнітних полів.
2. Зарядове впорядкування проявляє себе у виникненні двоякоперіодичної структури осциляцій, перемиканні полярності термоЕРС у сильних магнітних полях і різкому падінні величини термоЕРС після точки топологічного переходу від відкритої ПФ до замкнутої.

Література

1. Fivaz R.F. Band spectrum of layered crystals. //J. Phys. Chem. Sol. – 1967. – 28. – p. 839-843.
2. Gorskyi P.V. Power factor for layered thermoelectric materials with closed Fermi surface in quantizing magnetic field. //Ukr. J. Phys. – 2013. – 58. – p. 371- 377.
3. Горський П.В. Влияние зарядового упорядочения на термоЭДС слоистых кристаллов в квантующем магнитном поле. / П.В. Горский // Термоелектричество. – 2012. – №4. – С.19-27.
4. Горський П.В. Продольная электропроводность слоистых зарядово-упорядоченных кристаллов в сильном квантующем магнитном поле. / П.В. Горский // ФТП. – 2011. –Т.45. – С.928-935.

Надійшла до редакції 25.09.13

УДК 548.736

Рогачова О.І.¹, Дорошенко Г.М.¹, Пінегін В.І.¹, Дресселхаус М.С.²¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002, Україна;²Массачусетський технологічний інститут, просп. Массачусетс 77,
Кембридж, МА 02139, США**ЕЛЕКТРОННІ ФАЗОВІ ПЕРЕХОДИ І СТРУКТУРНА НЕСТАБІЛЬНІСТЬ
У ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $Bi_{1-x}Sb_x$**

Проведено рентгенографічне дослідження сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі концентрацій $x = 0 - 0.1$. Встановлено, що зі збільшенням концентрації Sb до $x \sim 0.02$ параметри елементарної комірки (a , c) лінійно зменшуються, а ширина дифракційної лінії збільшується. В інтервалі концентрацій $x = 0.025 - 0.1$ графіки $a(x)$ і $c(x)$ помітно відрізняються від лінійного закону Вегарда, а максимальні відхилення відповідають складам, за яких наявний перехід у безцілинний стан та інверсія енергетичних зон ($x = 0.03 - 0.035$) і перехід напівметал-напівпровідник ($x = 0.06 - 0.07$). У зазначених інтервалах концентрацій, а також в інтервалі $x = 0.005 - 0.01$, спостерігається зменшення ширини дифракційної лінії. Припускається, що структурна нестабільність, яка відбувається у цих особливих діапазонах концентрації твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$, пов'язана зі змінами в спектрі електронів за перколяційному переході, переході в безцілинний стан та інверсії зон, і при переході напівметал-напівпровідник.

Ключові слова: тверді розчини $Bi-Sb$, склад, кристалічна структура, параметри елементарної комірки, ширина дифракційної лінії, електронний перехід.

An X-ray study of $Bi_{1-x}Sb_x$ alloys in the concentration range $x = 0 - 0.1$ was carried out. It was established that up to Sb concentration $x \sim 0.02$ the unit cell parameters (a , c) decrease linearly with increasing concentration, and the diffraction linewidth increases. In the concentration interval of $x = 0.025 - 0.1$ the $a(x)$ and $c(x)$ curves noticeably deviate from the Vegard straight line, with maximum deviations corresponding to the compositions at which the transition to a gapless state and the energy band inversion occurs ($x = 0.03 - 0.035$) and the semimetal-semiconductor transition ($x = 0.06 - 0.07$) takes place. In the indicated concentration regions, and also in the interval $x = 0.005 - 0.01$, a decrease in the X-ray diffraction line width is observed. It is suggested that the structural instability occurring in these special concentration ranges in $Bi_{1-x}Sb_x$ solid solutions is connected with changes in the electron spectrum under the percolation transition, the transition into a gapless state and band inversion and under a semimetal – semiconductor transition.

Key words: $Bi-Sb$ solid solutions, composition, crystal structure, unit cell parameter, X-ray line width, electronic transition

Вступ

Нині кристали твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ та низьковимірні структури на їх основі привертають велику увагу як перспективні термоелектричні і магнітоелектричні матеріали для холодильних пристроїв за температур, нижчих ~ 200 К [1]. З іншого боку, такі тверді розчини є

цікавими матеріалами фізики твердого тіла, тому бо мають вкрай низькі ефективні маси електрона і аномально високу рухливість та довжину вільного пробігу носіїв заряду [2-4]. Останнім часом інтерес до дослідження транспортних властивостей кристалів і тонких плівок $Bi_{1-x}Sb_x$ також різко збільшився також у зв'язку з прогнозом [5,6] і наступним експериментальним спостереженням [7] в кристалах $Bi_{1-x}Sb_x$ особливих властивостей, характерних для топологічних ізоляторів [5,8].

Напівметали Bi і Sb є електронними аналогами, мають подібний тип хімічного зв'язку і в нормальних умовах кристалізуються в аналогічну структуру (типу миш'як), яка описується з використанням не тільки ромбоєдричної ґратки, але також гексагональної і гранецентричної псевдокубічної [9]. Bi і Sb утворюють між собою безперервний ряд твердих розчинів [9].

Вивченню електронної структури твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ присвячена велика кількість робіт (наприклад [10-15]). У вісмуті T -валентна зона перекривається із зоною провідності L_a в T -точці зони Бріллюена. В L -точці наявна ще одна валентна зона L_s , відокремлена від зони провідності невеликим зазором (E_g). Сьогодні відомо, що зі збільшенням концентрації Sb , енергетичний зазор між зонами L_a і L_s зменшується і за деякої критичної концентрації ($x = 0.02 - 0.04$ відповідно даних різних авторів), реалізується безщільний стан (БЩС) та відбувається інверсія зон [10-15]. У подальшому енергетична щілина між зонами L_a і L_s знову зростає. З іншого боку, зі збільшенням концентрації Sb T -валентна зона зменшується з енергією, та її перекриття з зонами в L і T -точках (ΔE) перетворюється на нуль при $0.06 \leq x \leq 0.07$, в наслідок чого відбувається перехід напівметал-напівпровідник (НМНП). У зв'язку з можливістю радикальної зміни зонної структури твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ зі зміною складу у указаному діапазоні концентрацій ці матеріали дуже зручні для вивчення особливостей електронних фазових переходів (ЕФП).

У [16,17] ми повідомляли про спостереження в твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі концентрацій 0.5 – 1.5, 2.5 – 3.5 і 6 – 8 ат.% Sb аномалій на ізотермах гальваноманітних і термоелектричних властивостей. Отримані аномалії були віднесені до критичних явищ, що супроводжують перехід перколяційного типу з розведеного до концентрованого твердого розчину, переходи в БЩС і НМНП відповідно. Беручи до уваги сильну електрон-фононну взаємодію в твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ [18-20], можна очікувати, що зміна спектру електронів зумовить зміни фононного спектру, який у свою чергу призведе до появи особливостей на ізотермах низьких фізичних властивостей, котрі визначаються структурною підсистемою кристала. В [20] для твердого розчину $Bi_{0.97}Sb_{0.03}$, легованого акцепторною домішкою, спостерігалось збільшення високочастотної діелектричної проникності ϵ_∞ до 30% від діелектричної проникності для вісмуту ($\epsilon_\infty = 100$). Збільшення високочастотної діелектричної проникності свідчить про збільшення поляризованості валентних електронів у кристалах $Bi_{0.97}Sb_{0.03}$ і є наслідком аномально малого значення ширини забороненої зони в L -точці для даного складу. У зв'язку з високою поляризованістю таких валентних електронів електронні і ґраткові (фононні) властивості, очевидно, сильно взаємозалежні. Це, у свою чергу, викликає пом'якшення поперечних фононних мод і збільшення жорсткості поздовжніх мод оптичних коливань кристалічної ґратки і робить цілком можливою наявність фазового переходу. Проте, про безпосереднє спостереження у твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ запропонованих структурних фазових переходів що не повідомлялося.

У зв'язку з цим виникає питання, чи може ЕФП супроводжуватися структурними змінами кристалічної ґратки, обумовленими перерозподілом атомів, спрямованим на досягнення

конфігурацій, що відповідають мінімуму потенціальної енергії.

Залежності параметрів елементарної комірки від складу сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ визначалися в низці робіт [17,21-33]. Більшість авторів повідомляють про майже лінійну зміну параметрів a і c (гексагональна ґратка) зі зміною складу в усьому інтервалі концентрацій, хоча деякі автори [10,23,25,26,28] вказують на відхилення цих залежностей (в основному $c(x)$) від лінійного закону Вегарда. Наприклад, у [10] спостерігалось відхилення від лінійної залежності параметра елементарної комірки c для монокристалічних сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі концентрацій $x = 0 - 0.08$. Однак, на думку авторів [24], така нелінійна поведінка викликана неоднорідністю сплавів, що пов'язано з недостатньою тривалістю відпалу (24 години за 523 К). Авторами роботи [31], які вимірювали параметри елементарної комірки вздовж монокристалічних зливків, вирощених методом Чохральського з градієнтом концентрації $x = 0 - 0.18$, зареєстровано аномальне збільшення параметра елементарної комірки c для перерізу зливку, що відповідає $x \sim 0.07 - 0.09$. Проте автори пояснили аномальне зростання зі специфікою технології вирощування.

У роботах [17,33], в яких вивчалися тверді розчини $Bi_{1-x}Sb_x$ у діапазоні складів $x = 0 - 0.05$ [17] і $x = 0 - 0.08$ [33], котрі піддавалися відпалу за 520 К упродовж 100 [17] або 200 [33] годин, було показано, що параметри елементарної комірки a і c зменшуються майже лінійно зі збільшенням концентрації Sb до $x = 0.02$. Після цього спостерігається відхилення від лінійної залежності, яке стає найбільш вираженим поблизу $x = 0.03$. Було зроблено припущення, що перехід у БЦС та інверсія симетрії валентної зони і зони провідності супроводжується структурними змінами. Тим не менше, необхідно брати до уваги, що тривалість відпалу (100 – 200 годин) може виявитися недостатньою для повної гомогенізації зразків. Щоб виключити вплив цього технологічного фактора, необхідне проведення рентгенівських дифракційних досліджень з використанням зразків, що піддавалися відпалу впродовж більш тривалого часу.

Завдання цієї роботи – проведення детальних рентгенографічних досліджень сплавів $Bi_{1-x}Sb_x$ після тривалого відпалу з метою виявлення структурної нестабільності, пов'язаної з наявністю ЕФП.

Результати цього дослідження показали, що переходи у БЦС і НМНП супроводжуються структурними змінами, які виражаються в аномальному збільшенні параметрів елементарної комірки і зменшенні ширини дифракційних ліній.

Експеримент

Полікристалічні зразки $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі концентрацій $x = 0 - 0.1$ отримані з високочистих елементів (не менше 99.999 %) шляхом їх сплавлення за $T = (1020 \pm 10)$ К у кварцових ампулах, вакуумованих до 10^{-3} Па, і витримки у розплаві за вказаної температури протягом 5-6 годин. Після синтезу зливки охолоджувалися на повітрі і потім піддавалися відпалу упродовж 720 годин за температури (520 ± 5) К, після чого повільно охолоджувались разом з піччю. Для забезпечення ідентичності умов синтезу всі зразки було виготовлено одночасно. Результати мікроструктурного аналізу показали, що всі виготовлені полікристалічні сплави $Bi_{1-x}Sb_x$ були однофазними з середнім розміром зерна $d \approx 300$ мкм. Хімічний склад і однорідність зразків контролювалися електронним мікроаналізом (JSM-6390 LV, Jeol Ltd.), рентгенівською фотоелектронною спектроскопією з використанням скануючого електронного мікроскопа (XPS-800 Kratos) і рентгенівського флуоресцентного аналізу. Було показано, що відхилення хімічного складу зразків від заданого не перевищує 5%, а ступінь гомогенності зразків задовільна. Однорідність зразків додатково контролювалась методами вимірювання

мікротвердості і термоЕРС, які показали, що розкид величин зазначених параметрів знаходився у межах похибки вимірювань.

Рентгенографічні дослідження порошків твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ здійснено на дифрактометрі ДРОН-2 у фільтрованому випромінюванні мідного аноду (фільтр – Ni). Параметри елементарної комірки a і c розраховані після обробки дифракційних профілів, яка включала згладжування, відділення лінії фону, виключення λ - $K_{\alpha 2}$ – складової дублету і точного визначення положення максимуму. Помилка визначення a і c становила $\Delta a = 2 \cdot 10^{-4}$ нм і $\Delta c = 4 \cdot 10^{-4}$ нм. Отримані значення параметрів елементарної комірки ($a = 0.4546$ нм, $c = 1.1853$ нм) для чистого Ві добре відповідають опублікованим в інших роботах [22-25].

Результати та обговорення

На рис. 1, а для прикладу наведено фрагменти дифрактограм у безпосередній близькості від дифракційного рефлексу (0 1 14) для зразків з різними значеннями x . На рис. 1, б подано залежності параметрів елементарної комірки a і c від складу твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$. Як видно з рис. 1, б збільшення концентрації Sb до $x = 0.02$ призводить до практично лінійного зниження обох параметрів a і c відповідно до закону Вегарда. Однак з подальшим збільшенням x у двох концентраційних інтервалах $x = 0.025 - 0.035$ і $x = 0.05 - 0.07$ на графіках $a(x)$ і $c(x)$ спостерігається відхилення від прямої лінії.

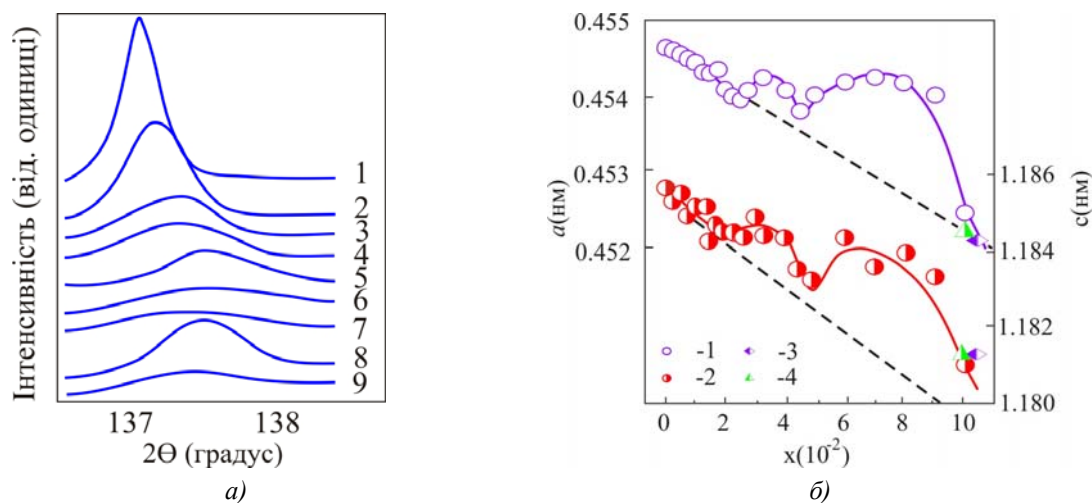


Рис. 1. Фрагменти дифрактограм у безпосередній близькості від дифракційного рефлексу (0 1 14) (а) і залежності параметрів a і c (б) твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ від концентрації Sb:
 (а): $x = 0$ (1); 0.01 (2); 0.02 (3); 0.0325 (4); 0.045 (5); 0.05 (6); 0.06 (7); 0.07 (8); 0.08 (9).
 (б): 1 – a ; 2 – c ; 3 – [25]; 4 – [28]; лінія – закон Вегарда.

Наявність концентраційних аномалій на графіках $a(x)$ і $c(x)$ свідчить на користь структурних змін у кристалічній ґратці. Беручи до уваги характер змін структури енергетичних зон твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$, можна припустити, що виявлені структурні зміни пов'язані як з переходом до БЦС, так і з інверсією енергетичних зон в L -точці Бріллюена [3, 4] ($x = 0.025 - 0.035$), так і з переходом НМНП ($x = 0.05 - 0.07$).

Відомо, що важливими характеристиками, котрі впливають на ширину рентгенівських дифракційних ліній, є коливання міжатомної відстані у зв'язку з наявністю мікронапружень і невеликий розмір областей когерентного розсіювання [34]. В однорідних твердих розчинах розширення рентгенівських дифракційних ліній може бути викликано порушенням у розподілі

атомів різних типів і статичним зміщенням атомів, оточуючих домішковий атом, щодо їх положення в ідеальній кристалічній ґратці. У нашому випадку інструментальний фактор і структурні характеристики зразків можна виключити, оскільки дифрактограми для всіх твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ було отримано в однакових умовах зйомки, за опромінення одного і того ж об'єму речовини, з однаковими ступенями дисперсності порошку і деформаційного зміщення. Тому можна припустити, що зміна ширини дифракційної лінії за зміни концентрації домішкових атомів пов'язана з внутрішніми структурними змінами.

Розширення рентгенівських дифракційних ліній, які ми спостерігаємо після введення першої частини атомів Sb (рис. 2), легко пояснити, враховуючи, що введені в кристал чужорідні атоми збільшують рівень локальних напружень кристалічної ґратки. Однак подальше різке зниження $\Delta B/B_0$ показує, що в певних інтервалах концентрації напруження кристалічної ґратки зменшуються.

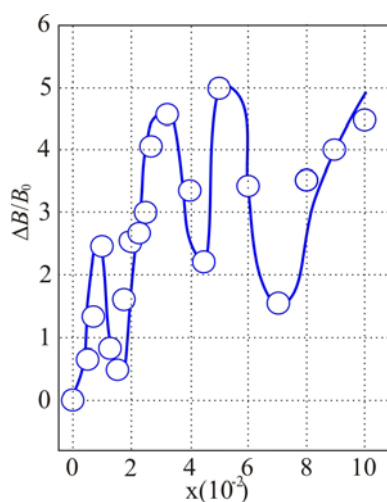


Рис. 2. Залежність відносної напівширини дифракційної лінії $\Delta B/B_0$ для рефлексу (0 1 14) від концентрації Sb у твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$.

У зв'язку з цим можна припустити, що в домішковій підсистемі кристала наявні процеси самоорганізації, котрі призводять до появи впорядкованої структури. Такі процеси самоорганізації можуть включати дальній порядок домішкових атомів («кристалізацію домішкової рідини») і ближній порядок (утворення комплексів). Формування впорядкованої структури має призвести до відновлення періодичності ґратки, тобто до зниження числа дефектів у ній. Тому варто очікувати зменшення $\Delta B/B_0$, що і спостерігається в області концентрацій $x = 0.005 - 0.01$, $x = 0.025 - 0.03$ і $x = 0.05 - 0.07$. У свою чергу формування надбудови може призвести до появи точки екстремуму на залежностях різних властивостей.

Для реалізації далекого порядку атомів домішки середня відстань d між атомами домішки ($d=1/n_0^{1/3}$, де n_0 – концентрація домішкових атомів) має відповідати їх рівномірному розподілу по вузлах кристалічної ґратки (наприклад, $d = na_0$ і $d = na_0 / 4^{1/3}$ відповідно, для простої кубічної і ГЦК ґраток, сформованих атомами домішок, де n – ціле число, a_0 – параметр елементарної комірки матеріалу матриці). Якщо ми припустимо, що кристалічна ґратка твердого розчину $Bi_{1-x}Sb_x$ являє собою гранецентровану псевдокубічну структуру, то $a_0 = V^{1/3}$, де V – об'єм елементарної комірки. Простий грубий розрахунок показує, що склади, які є оптимальними для впорядкування у випадку формування гранецентрованої кубічної кристалічної ґратки із атомів Sb (тобто склади, для яких виконується умова $d = na_0 / 4^{1/3}$), близькі до $x = 0.01$ ($n = 4$), $x = 0.02$ ($n = 3$) і $x = 0.07$ ($n = 2$). Різке зниження $\Delta B/B_0$, яке спостерігається в безпосередній близькості

від зазначених складів (рис. 2), підтверджує можливість впорядкування. За достатньо широкою області твердого розчину, із зростанням концентрації домішки, можуть бути реалізовані різні варіанти впорядкування. Проте, щоб довести наявність впорядкування та визначити його тип, потрібні спеціальні рентгеноструктурні дослідження, що виходять за рамки цієї роботи.

На рис. 3 поряд із залежністю $a(x)$, що отримана в цій роботі (рис. 1, б), наведено ізотерми магнітоопору $\Delta\rho/\rho$ і холлівська рухливість носіїв заряду μ_H , що були отримані для твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ за $T = 80$ К і $B = 0,9$ Тл в [16]. Видно, що положення точок екстремумів поблизу $x = 0.03$ і $x = 0.07$ на ізотермах граткових і електронних властивостей подібні один до одного. Відзначимо те, що аномалія в діапазоні $x = 0.005 - 0.01$, яка спостерігалась в [16] для електронних властивостей і у нашій роботі для ширини рентгенівської дифракційної лінії, не проявляється на параметрах елементарної комірки. Це спостереження показує, що формування каналів протікання, які спричинюють значний вплив на транспортні явища і на величину $\Delta B/B_0$, не викликає помітних змін параметрів елементарної комірки.

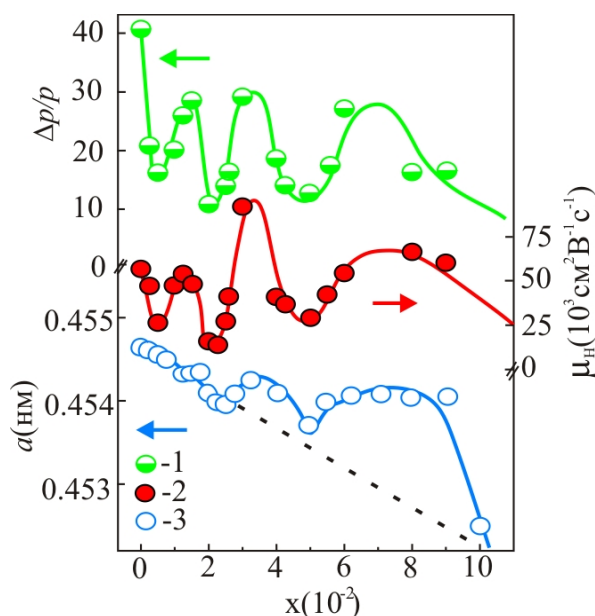


Рис. 3. Залежності магнітоопору $\Delta\rho/\rho$ (1), холлівської рухливості носіїв заряду μ_H (2), і параметра елементарної комірки a (3) в твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ від концентрації Sb за кімнатної температури: (1), (2) – дані [16] і (3) – дані цієї роботи.

Таким чином, як видно з отриманих даних, електронні фазові переходи, що відбуваються в досліджуваному діапазоні концентрацій, супроводжуються процесами структурної впорядкованості. Останні проявляються через різке зменшення ширини дифракційних ліній і відхилення залежності параметрів елементарної комірки від закону Вегарда у концентраційних інтервалах, в яких спостерігаються екстремуми електронних властивостей. Нині важко сказати, який чинник – електронний або структурний – первинний у визначенні концентраційних аномалій властивостей твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$, оскільки в кристалах електронна і граткова підсистеми тісно пов'язані і можуть вважатися незалежними лише умовно. Не слід також виключати, що для кожного з критичних діапазонів концентрацій ($x = 0.005 - 0.01$, $x = 0.025 - 0.03$ і $x = 0.05 - 0.07$) можуть бути два фазових переходи – електронний та структурний, – які відбуваються за близьких концентрацій сурми.

Висновки

Вперше встановлено, що в твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ у діапазоні концентрацій $x = 0 - 0.1$ на залежностях параметрів елементарної комірки і напівширини рентгенівських дифракційних ліній від концентрації Sb виявлена різна немонотонна поведінка: в безпосередній близькості від складів $x = 0.03$ і $x = 0.07$ спостерігаються максимальне позитивне відхилення від закону Вегарда і в безпосередній близькості від композиції $x = 0.01, 0.03$ і 0.07 наявне звуження рентгенівських дифракційних ліній. Отримані результати показують, що електронні фазові переходи (перехід перколяційного типу до домішкового континууму, перехід до безщілинного стану, що супроводжується інверсією в L -точці, і перехід напівметал-напівпровідник), що мають місце в тих самих інтервалах концентрацій, де відбуваються структурні зміни в кристалічній ґратці, можливо, пов'язані з формуванням упорядкованих структур. Це, у свою чергу, вказує на сильну електрон-фононну взаємодію в твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$.

Подяки. Автори висловлюють подяку доктору Ользі Нащечкіній і Шуан Тан за плідне і стимулююче обговорення. Ця робота виконана за підтримки Українського фонду Державних фундаментальних досліджень (грант № UU 42/006-2011) і CRDF грант № UKP2-7074-KK-12. Автор (МТІ) дякує за підтримку грантів # NSF/DMR-1107339 і # RF01224242.

Література

1. D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 1995. p. 701.
2. V.S. Edelman Electrons in bismuth, Adv. Phys., 25 (6), p. 555-613 (1976).
3. B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer and S. Scherrer, Transport properties of Bi-rich Bi-Sb alloys, J. Phys. Chem. Solids, 57 (1), p. 89-99 (1996).
4. A. Banerjee, B. Fauqué, K. Izawa, A. Miyake, I. Sheikin, J. Flouquet, B. Lenoir and K. Behni, Transport anomalies across the quantum limit in semimetallic $Bi_{0.96}Sb_{0.04}$, Phys. Rev. B 78, 161103 (2008).
5. L. Fu, C.L. Kane and E.J. Mele, Topological insulators in three dimensions, Phys. Rev. Lett., 98, 106803 (2007).
6. S. Murakami, Phase transition between the quantum spin Hall and insulator phases in 3D: emergence of a topological gapless phase, New Journal of Physics, 9, p. 356-372 (2007).
7. D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava, and M.Z. Hasan, A topological Dirac insulator in a Quantum Spin Hall phase, Nature, 452, p. 970-974 (2008).
8. J.E. Moore and L. Balents, Topological invariants of time-reversal-invariant band structures, Phys. Rev. B, 75, 121306 (2007).
9. Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом, Наука, / Ю.А. Угай, Е.Г. Гончаров, Г.В. Семенова [и др.] // М., 1989 С. 240.
10. A.L. Jain, Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys, Phys. Rev., 114 (6), p. 1518-1528 (1959).
11. Брандт Н.Б. Чудинов С.М., Караваев В.Г. Исследование бесщелевого состояния, индуцированного магнитным полем в сплавах висмут-сурьма, / Н.Б. Брандт, С.М. Чудинов, В.Г. Караваев // ЖЭТФ, 70 (6), p. 2296-2317 (1976)
12. E.E. Mendez, A. Misu and M.S. Dresselhaus, Pressure dependent magnetoreflexion studies of Bi and $Bi_{1-x}Sb_x$ alloys, Phys. Rev. B, 24 (2), p. 639-863 (1981).
13. E.J. Tichovolsky and J.G. Mavroides, Magnetoreflexion studies on the band structure of bismuth-antimony alloys, Solid State Commun., 7, p. 927-931 (1969).

14. R. Herrmann, W. Braune and G. Kuca, Cyclotron resonance of electrons in semimetallic bismuth-antimony alloys, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 68 (1), p. 233-242 (1975).
15. W. Braune, G. Kuka, H.J.Gollnest and R. Herrmann, Microwave Spectroscopy in Semimetallic Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 89 (1), p. 95-101 (1978).
16. E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova and M.S. Dresselhaus, Proc. Conf. Thermoelectrics, July-August 2006, Vienna, Austria, ISSN 1094-2734, p. 107-110.
17. E.I. Rogacheva, A.A. Yakovleva, V.I. Pinegin and M.S. Dresselhaus, Concentration anomalies of properties in $Bi-Sb$ semimetallic solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, 69 (2), p. 580-584 (2008).
18. I.L. Yarnell, I.L. Warren, R.G. Wenzel and S.H. Koenig, Phonon Dispersion Curves in Bismuth, *J. Res. Dev.*, 8 (3), p. 234-240 (1964).
19. J. Sosnowski, S. Bednarski, W. Bühler, A. Czachor and E. Maliszewski, Phonon Dispersion Relations in the $Bi_{0.95}Sb_{0.05}$ Alloy, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 104 (1), p. 97-102 (1981).
20. Степанов Н.П. Плазмон-фонон-поляритоны в легированных акцепторной примесью кристаллах висмут-сурьма, / Н.П. Степанов // ФТП, 38 (5), p. 552-555 (2004).
21. E.G. Bowen and W. Morris-Jones, X-ray investigation of the Bismuth-Antimony, *Philosophical Magazine, Series 7*, 13 (87), p. 1029-1032 (1932).
22. W.F. Ehret and M.B. Abramson, The Nature of the Solid Phase in the System Antimony-Bismuth. *J. Am. Chem. Soc.*, 59 (2), p. 385-388 (1934).
23. R. Cucka and C.S. Barrett, The crystal structure of Bi and solid solutions of Pb, Sn, and Te in Bi, *Acta Crys.*, 15 (9), p. 865-872 (1962).
24. M. Dugue, Proprietes electriques des solutions solides bismuth-antimoine *Phys. Stat. Sol.* 11, p. 149-158 (1965).
25. J.P. Dismukes, R.J. Paff, R.T. Smith and R.J. Ulmer, Lattice parameter and density in bismuth-antimony alloys, *Chemical and Engineering Data*, 13 (3), p. 317-320 (1968).
26. V.J. Meisalo, Lattice parameters of Bi-Sb alloys at 4,2K, *Applied Crystallography*, 3 (2), p. 224-228 (1970).
27. N. Wagner and O. Brümme, Remarks on the Relation between Crystal Structure and Electronic Band Structure in Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 75, p. K157-161 (1976).
28. H. Berger, B. Christ and J. Troschke, Lattice Parameter Study in the $Bi_{1-x}Sb_x$ Solid-solution System, *Crystal Research and Technology*, 17 (10), p. 1233-1239 (1982).
29. U. Pietsch, The Validity of Vegard's Rule for the Solid Solution System $Bi_{1-x}Sb_x$, *Phys. Stat. Sol. (b)*, 110 (1), p. K5-K9 (1982).
30. R. Martin-Lopez, B. Lenoir, X. Devaux, A. Daucher and H. Scherrer, Mechanical alloying of BiSb semiconducting alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 248, p. 147-152 (1998).
31. G.N. Kozhemyakin, D.V. Lutskiy, M.A. Rom and P.V. Mateychenko, Growth of Sb_xBi_{1-x} gradient single crystals by the Czochralski method with Bi feed, *J. Crystal Growth*, 311, p. 1466-1470 (2009).
32. J. Druzek, Positron preferential annihilation in Bi-Sb alloys, *Phys. Stat. Sol. B*, 246(10), p. 2238-2241 (2009)
33. Рентгенографическое исследование твердых растворов висмут-сурьма, Научный вестник Ужгородского национального университета. / А.Н. Дорошенко, А.А. Дроздова, В.И. Пинегин [и др.] // Серия: Физика. 2011 30, с. 107-112.
34. Уманский Ю.С. Рентгенографическое исследование металлов и полупроводников, / Ю.С. Уманский // *Металлургия*. – М. 1969, с. 38.

Надійшла до редакції 26.11.2013

¹Фізико-технічний інститут ім. А.Ф. Йоффе, вул. Політехнічна, 26
Санкт - Петербург, 194021, Росія

²Російський Державний педагогічний університет ім. О. І. Герцена
наб. Річки Мойки, 48, Санкт - Петербург, 191186, Росія

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУР У ХРІЗОТИЛОВОМУ АЗБЕСТІ ТА ПОРИСТОМУ СКЛІ

Вивчено наноструктури антимоніду індію та вісмуту в каналах хризотилового азбесту та пористих склах. У каналах азбесту формуються досить досконалі квазіодномірні дроти, а в пористих склах – тривимірні мережі напівпровідникових матеріалів. В інтервалі температур 80-400 К виміряні електричний кондактанс і термоЕРС цих наноструктур. Показано, що транспортні властивості композитів сильно залежать від типу матриці й матеріалу напівпровідника, що формує наноструктуру. Багато особливостей транспортних властивостей досліджених нанодротів можуть бути, принаймні, якісно описані теорією латтінджерівської рідини. В нанодротах у каналах хризотилового азбесту термоелектричний фактор потужності швидко зростає зі збільшенням температури.

Ключові слова: термоелектрика, латтінджерівська рідина, нанодріт, хризотіловий азбест, пористе скло.

The nanostructures of indium and bismuth antimonides in chrysotile asbestos channels and porous glasses have been studied. In asbestos channels, sufficiently perfect quasi one-dimensional wires are formed, and in porous glasses – three-dimensional nets of semiconductor materials. The electric conductance and thermopower of these nanostructures have been measured in the temperature range of 80 to 400 K. It is shown that transport properties of composites depend heavily on the type of a die and the semiconductor material forming a nanostructure. Many features of transport properties of the investigated nanowires can be, at least qualitatively, described by the Luttinger liquid theory. In the nanowires in chrysotile asbestos channels, the thermoelectric power factor increases quickly with a rise in temperature.

Key words: thermoelectricity, luttinger liquid, nanowire, chrysotile asbestos, porous glass.

Вступ

Останнім часом ведуться інтенсивні пошуки матеріалів і структур з безрозмірною термоелектричною ефективністю $ZT \gg 1$. Дослідження виконуються в різних напрямках, однак значне збільшення термоелектричної ефективності в порівнянні зі значенням $ZT = 1$ було експериментально отримане тільки в наноструктурах. 2001 року Венкатасубраманіан зі співробітниками виготовили надгратки на основі телуриду вісмуту з безрозмірною термоелектричною ефективністю 2.4 за кімнатної температури [1]. Приблизно в той же час Харман зі співробітниками [2] синтезували надгратки $PbSnSeTe/PbTe$, що складаються з квантових точок, з $ZT = 2.0$ за $T = 300$ К. 2005 року Харману вдалося значно поліпшити свій результат [3] і одержати за температури 550 К для надграток $PbSeTe/PbTe$ значення $ZT \approx 3.0$.

Вищі значення ZT поки одержати не вдається, тому пошук нових низькорозмірних структур для термоелектричного перетворення енергії залишається актуальним завданням.

Теоретичні оцінки показують, що більші значення термоелектричної ефективності можуть мати наноструктури, що складаються з ультратонких нанодротів діаметром менше 10 нм [4-7]. Однак тепер у різних лабораторіях світу інтенсивно досліджуються досить товсті нанодропи діаметром ~ 50 нм із таких термоелектричних матеріалів, як Bi , $Bi_{1-x}Sb_x$, Bi_2Te_3 , $InSb$, Si [8-14], а також нерегулярні наноструктури вісмуту в пористих матрицях [15-17]. Усі ці структури або мають більші характерні діаметри, або суттєво відрізняються своєю топологічною структурою від квазіодномірних дротів. Тому помітного збільшення термоелектричної ефективності в цьому напрямку досліджень поки одержати не вдалося.

Слід зазначити принципову відмінність електронних властивостей квазіодномірних дротів від відповідних властивостей наноструктур більшої розмірності. У квазіодномірних дротах електрон-електронна взаємодія призводить до утворення особливого сильно-корельованого стану електронної підсистеми, що одержав назву латтінжерівської рідини [18]. Рівноважні й транспортні властивості латтінжерівської рідини радикально відрізняються від властивостей фермі-газу. Наприклад, електричний кондактанс (зворотний опір) одномірного провідника швидко росте зі збільшенням температури [19-21], як у напівпровідників. ТермоЕРС латтінжерівської рідини лінійно збільшується з температурою [22-25], як у металів. Більше того, деякі розрахунки прогнозують значне посилення термоЕРС латтінжерівської рідини порівняно з термоЕРС фермі-газу [22,26]. Усі ці властивості латтінжерівської рідини досить перспективні щодо термоелектричних застосувань.

У пропонованій роботі вивчено деякі особливості термоелектричних властивостей ультратонких дротів антимоніду індію й вісмуту в каналах хризотилового азбесту й пористого скла. Зазначені наноструктури мають порівняні діаметри дротів ($\sim 5-7$ нм), з яких вони утворені, але відрізняються топологією й ступенем шорсткості поверхні. Показано, що ці особливості наноструктур призводять до різкої відмінності їхніх транспортних властивостей.

Напівпровідникові наноструктури в пористих матрицях

Оцінки показують, що ультратонкі нанодропи антимоніду індію й, можливо, вісмуту діаметром, меншим, ніж 10 нм, повинні бути квазіодномірними провідниками, тому що електрони в них заповнюють тільки нижню підзону енергетичного спектра, що виникає в результаті розмірного квантування. Виготовлення й використання одиночних нанодртів таких розмірів є важкорозв'язною проблемою, тому ми досліджували напівпровідникові наноструктури, отримані вдавненням розплавленого матеріалу під дією високого гідростатичного тиску в пори діелектричних матриць [27]. Як матриці використовувалися хризотиловий азбест і пористі скла.

Природний мінерал хризотиловий азбест [25,27] являє собою щільну упаковку довгих нанотрубок, розміри яких залежать від геологічного родовища або умов синтезу. Внутрішні діаметри азбестових нанотрубок звичайно мають значення 1-10 нм, зовнішні діаметри – 10-100 нм. У кожному конкретному зразку розкид значень внутрішніх діаметрів невеликий. Використані в даній роботі зразки мали середні діаметри каналів 5-7 нм. Ці канали заповнювалися розплавом $InSb$ або Bi за тиску ~ 15 кбар. Зразки, вирізані із заповнених таким способом шматків азбесту, склалися з $10^5 - 10^7$ паралельних азбестових нанотрубок, зображення яких, отримані за допомогою електронного скануючого мікроскопа (СЕМ),

показано на рис. 1. У середині кожної нанотрубки добре видно канал, заповнений напівпровідниковим матеріалом.

Аналіз рентгенівського дифракційного спектра азбестової матриці, заповненої антимонідом індію, показав, що із входженням напівпровідника в канали нанотрубок його стехіометричний склад зберігається. При цьому спостерігається висока поперечна заповнюваність каналів і формуються нанокристаліти з середнім характерним розміром 4.4 нм [28].

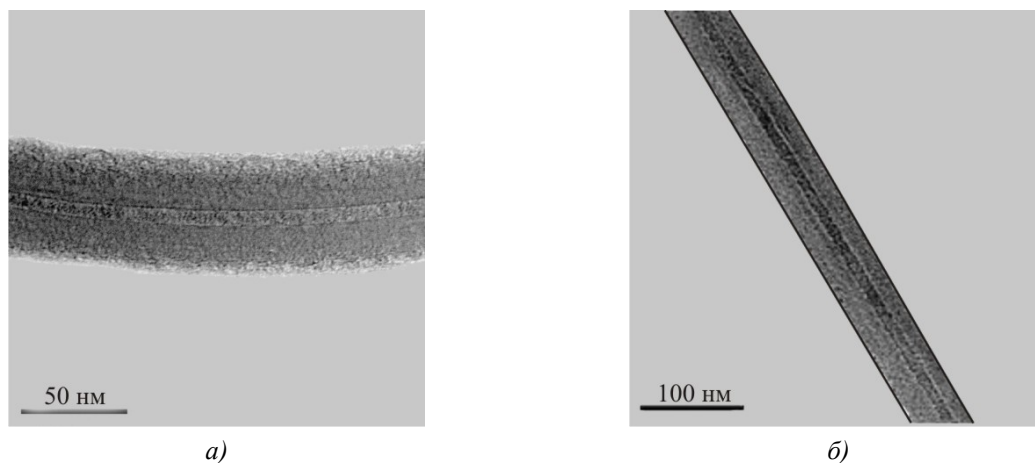


Рис. 1. СЕМ-зображення двох нанотрубок хризотил-азбесту, заповнених *InSb*.

Твердий каркас пористого скла [27, 29, 30] складається, в основному з SiO_2 . Концентрація цього окису приблизно дорівнює 96 %. Крім цього, матеріали з'єднуються один з одним і утворюють тривимірну мережу, що складається з коротких каналів. На відміну від хризотилового азбесту канали в пористім склі мають складну форму поверхні, що сильно відрізняється від циліндричної. Характерною рисою пористих скел є вузький максимум у розподілі пор по їхніх поперечних розмірах. Ширина цього максимуму на половині висоти приблизно дорівнює 0.15 середнього діаметра пор у зразку [30]. У той же час, змінюючи умови синтезу скел, середній діаметр пор можна варіювати в межах від декількох ангстрем до декількох мікрометрів.

У цій роботі відбиралися пористі скла із середнім поперечним розміром пор ~ 7 нм, близьким до середнього діаметра каналів у хризотиловому азбесті. У цьому випадку з'являється можливість здійснення порівняльного аналізу термоелектричних властивостей довгих квазіодномірних дротів і тривимірних мереж, що складаються з коротких нанодротів з тими ж характерними розмірами. На рис. 2 показано СЕМ-зображення поверхонь двох пористих скел з різними розмірами пор. На фотографіях порам відповідають більш темні області. Видно, що на рис. 2 а пори мають середній діаметр ~ 1 мкм, а на рис. 2 б показано скло з характерними розмірами пор 6-10 нм, які майже збігаються із внутрішніми діаметрами описаних вище азбестових нанотрубок.

Виготовлення напівпровідникових наноструктур у пористих склах здійснювалося тим же методом, який використовувався для створення нанодротів в азбестових матрицях. У капсули, що використовувались для приготування композитних зразків, одночасно закладалися шматочки хризотилового азбесту й відповідного пористого скла.

Для визначення сполуки виготовлених наноконкомпозитів використовувався енергодисперсійний рентгенівський аналізатор INCA X-Act компанії Oxford Instruments. Рентгенівські спектри та атомна структура пористого скла, заповненого *InSb*, показано на рис. 3.

У межах помилки вимірів концентрація індію та сурми в композиті відповідає стехіометричній сполуці вихідного напівпровідника.

Таким чином, описана методика приготування зразків напівпровідникових наноструктур дає можливість створювати як довгі квазіодномірні дроти в каналах хризотилового азбесту діаметром 5-7 нм, так і тривимірні мережі з коротких нанодротів приблизно такого ж діаметра. Слід зазначити, що, незважаючи на порівняні характерні розміри, ці наноструктури відрізняються топологією. Крім того, поперечні розміри дроту в пористім склі змінюються при зсуві в поздовжньому напрямку. Тому електронна зонна структура напівпровідникової мережі в пористім склі, очевидно, може розглядатися, як сукупність зв'язаних квантових точок.

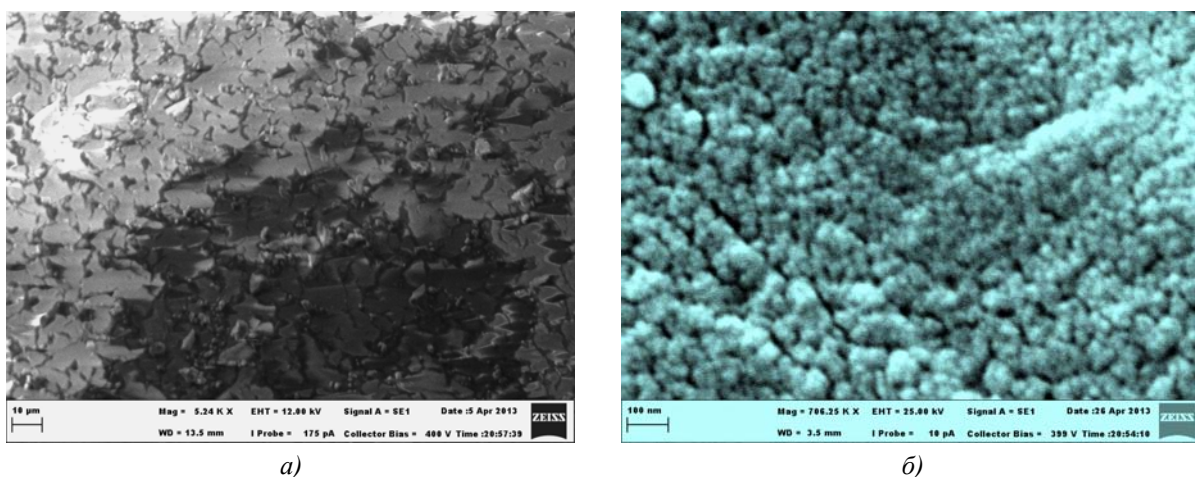
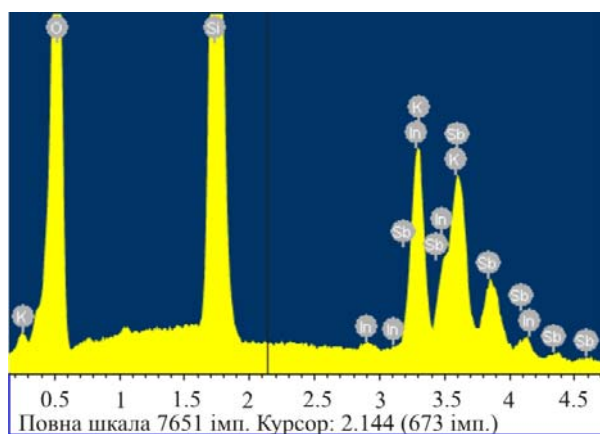


Рис. 2. СЕМ-зображення структури двох пористих скел з поперечними розмірами пор ~ 1 мкм (а) і 6-10 нм (б).



Елемент	Сполука (ат. %)
O	66.45
Si	21.10
K	0.20
In	6.24
Sb	6.02

Рис. 3. Рентгенівський спектр і результати аналізу сполуки пористого скла, заповненого InSb.

Метод вимірювання термоЕРС наноструктур

Отримані описаним вище способом зразки наноструктур можуть мати високі електричні опори $\sim 10^6 - 10^8$ Ом, тому що в процесі виготовлення не всі канали у вихідних матрицях заповнюються напівпровідниковим матеріалом. Дослідження термоелектричних властивостей таких об'єктів вимагає спеціальних методів вимірювання кінетичних коефіцієнтів. Найбільш складною проблемою є вимірювання термоЕРС за високих значень електроопору зразків.

Розроблена нами експериментальна установка призначена для вимірювання термоЕРС пучків нанодротів в інтервалі температур 80 – 400 К. У цій установці використаний порівняльний метод вимірювання термоЕРС. На вимірюваному й еталонному зразках створюється однаковий перепад температури ΔT , який потім розраховується, виходячи з відомої термоЕРС еталонного зразка. Такий підхід не вимагає прямого вимірювання ΔT і підвищує точність результату, завдяки збільшенню відношення сигнал/шум.

Виготовлені з пучків нанодротів зразки мали довжину 1 – 2 мм і перетин $\sim 0.01 \text{ мм}^2$. Для забезпечення омичного контакту використовувалися індієві електроди. З метою мінімізації опору відстань між індієвими електродами встановлювалася порядку 0.3 – 0.1 мм. Для вимірювання термоЕРС використовувалися високоомні вольтметри з вхідним опором не менше 10 ГОм. Основні елементи експериментальної установки показано на рис. 4.

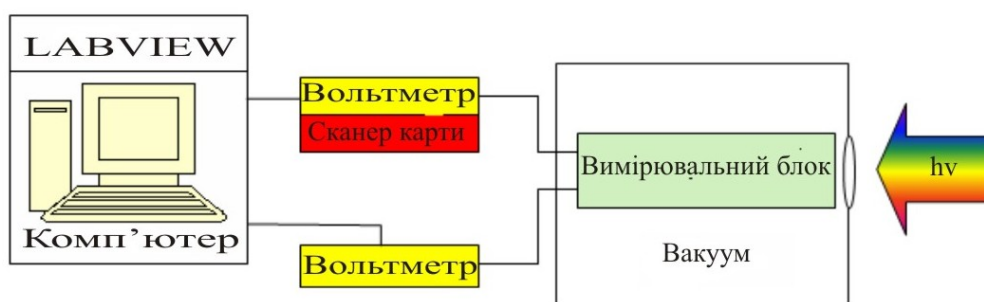


Рис. 4. Спрощена схема вимірювальної установки.

Вимірювальний блок поміщений у вакуумну камеру. Основним елементом вимірювального блоку є тримач з розташованими на ньому двома парами затискачів, в одній з яких затиснутий досліджуваний зразок, а в іншій – еталон. Як еталон використовувався калібрований константан. Для зменшення електричних наведень у вимірювальних колах затискачі були електрично ізольовані від корпусу вимірювального блоку зі збереженням необхідного теплового контакту. Для створення перепаду температур не можна використовувати електричні нагрівачі через виникаючі електричні наведення й електричне шунтування зразка за рахунок струмів втрат кіл. Тому перепад температури на зразках створювався освітленням приймальної пластини гарячих затискачів. З метою мінімізації паразитних теплових потоків обидві пари затискачів закривалися тепловим екраном.

На рис. 5 зображено одну з пар затискачів. Ліворуч розташовується холодний затискач (8), що має добрий тепловий контакт з тримачем, тому його температура відрізняється від температури масиву не більше, ніж на 2 К. Праворуч розташовується гарячий затискач (6). Між цим затискачем і мідним масивом (1) поміщений теплоперехід з нержавіючої сталі (3), що має відносно великий тепловий опір, що й забезпечує можливість одержання перепаду температур на зразку. Нагрівання гарячого затискача здійснюється інтенсивним пучком світла, що падає на приймач теплового випромінювання (5), який зачорнювався з метою поліпшення поглинання світла. Така конструкція забезпечує надійне затінення досліджуваного об'єкта.

Вимірювання температурної залежності термоЕРС досліджуваного об'єкта здійснювалося одночасно з вимірюванням термоЕРС еталона. Результати вимірювання надходили в комп'ютер, і за отриманими даними розраховувався коефіцієнт термоЕРС зразка

$$S_{зр} = S_{ет} \cdot U_{зр} \cdot K(T) / U_{ет}, \quad (1)$$

де $S_{ет}$ – коефіцієнт термоЕРС еталона, $U_{зр}$ – напруга на зразку, $U_{ет}$ – напруга на еталоні, $K(T)$ – поправочний коефіцієнт, що враховує невелику відмінність перепадів температури на зразку й еталоні, яка визначається при паралельному вимірюванні двох еталонів.

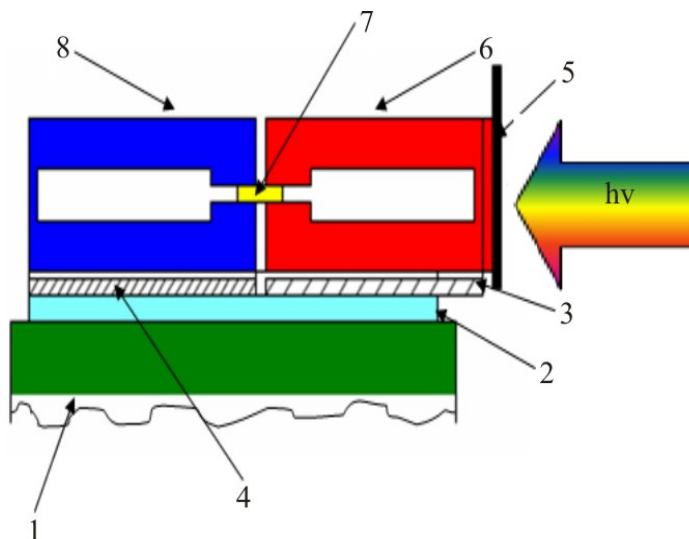


Рис. 5. Схема тримача зразків: 1 – мідний масив; 2 – діелектрична підложка з ВеО; 3 – нержавіюча сталь; 4 – мідна пластина; 5 – нагрівальний елемент (Cu); 6 – гарячий затискач; 7 – зразок або еталон; 8 – холодний затискач.

На рис. 6. показано результати тестування описаної експериментальної установки. Вимірювалась температурна залежність коефіцієнта термоЕРС S_{11} монокристала $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ і порівнювалася з аналогічною залежністю, отриманою традиційним абсолютним методом вимірювання термоЕРС. Вибір монокристала $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ як тестового матеріалу обумовлений високою однорідністю, стабільністю властивостей, високими значеннями термоЕРС і практичною ізотропністю термоелектричних властивостей. Відмінність температурних залежностей коефіцієнта термоЕРС того самого кристала $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$, вимірюваних абсолютним і відносним методами, не перевищує 10%, що є цілком задовільним результатом.

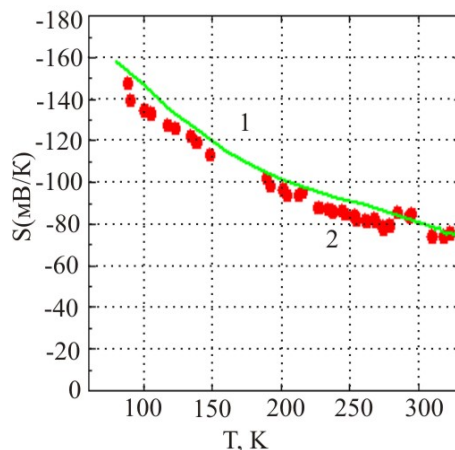


Рис 6. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС монокристала $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$, виміряні абсолютним (1) і відносним (2) методами.

Результати вимірювань і обговорення

Усі досліджувані наноструктури складаються з ультратонких нанодротів, що мають порівняльні поперечні розміри. Оцінки показують, що сильне розмірне квантування електронного спектра повинно призводити до появи в них широкої забороненої зони (~500 меВ), а енергетичний зазор між першою й вище розташованими підзонами повинен бути більш, ніж 200 меВ. Тому за температур, нижчих 300 К, у домішковій провідності мають брати участь лише електрони (усі досліджені наноструктури мали *n*-тип провідності) нижньої підзони спектра. В цих умовах можна було б очікувати подібності температурних залежностей електронних кінетичних коефіцієнтів усіх розглянутих наноструктур. Однак вимірювання показали, що термоелектричні властивості цих наноструктур якісно різні. Вони залежать від типу використовуваної матриці й напівпровідникового матеріалу, що заповнює її. Більше того, вони можуть сильно відрізнитися навіть у зразків, вирізаних з одного вихідного шматка композиту. Велика різноманітність властивостей і фізичних процесів, що їх визначають, вимагають подальшого дослідження. Нижче ми зупинимося лише на деяких характерних рисах розглянутих наноструктур.

Усі однотипні зразки (наприклад, нанодроти *InSb* в азбестовій матриці) можна умовно розділити на три групи. Зразки першої групи мають великий опір $R > 10^5$ Ом при 300 К. Для цієї групи зразків характерні різкі скачки електроопору під час охолодження й нагрівання. Звичайно, ці скачки необоротні й після декількох циклів вимірювань призводять до зростання опору до 10^{14} Ом і більше. Ми вважаємо, що в цих зразках є лише невелика кількість дефектних наскрізних дротів (дротових кластерів у пористих склах). Під дією пружних напружень, що виникають зі зміною температури, і електроміграції дефектів дроти розриваються, що призводить до різкого зростання опору.

За значної прикладеної електричної напруги можливий погоджений розрив цілого масиву дротів [31], який ініціюється електростатичним полем першого дроту, що розірвався, і призводить до практично повного руйнування зразка. У деяких випадках під час термоциклювання спостерігаються оборотні скачки опору (див. рис. 7). Однозначної інтерпретації цього ефекту ми дати не можемо. Можливо, така поведінка наноструктури обумовлена відмінністю коефіцієнтів лінійного теплового розширення напівпровідника й матриці, що призводить до виникнення деформацій, які зі зниженням температури розривають дроти, а потім при нагріванні відновлюють провідність.

Зразки другої групи мають низькі опори ($< 10^3$ Ом), плавно й оборотно змінні при варіюванні температури. ТермоЕРС цих зразків зі зміною температури часто змінює знак, а температурні залежності кондактанса в наноструктурах антимоніду індію мають активаційний характер [32], як у масивних напівпровідників. Приклад такої залежності $S(T)$ для нанодротів вісмуту в азбестовій матриці наведено на рис. 8 (червона крива). Така поведінка зразків другої групи пояснюється наявністю в них тріщини, заповненої напівпровідником. При цьому утворюється провідний канал з характерним розміром ~1 мкм. Розсіювання електронів поверхнею каналу зменшує їхній внесок у термоЕРС і приводить до зміни знака коефіцієнта Зеєбека (класичний розмірний ефект).

Найбільший інтерес з фізичної й практичної точок зору являють зразки третьої групи. Вони відносно стабільні й за кімнатної температури мають опори $10^3 < R < 10^7$ Ом. ТермоЕРС у них пропорційна температурі (іноді є невеликі відхилення від пропорційності), як у металах. Кондактанс, як правило, збільшується з ростом температури, як у напівпровідниках. Однак на відміну від них залежність $G(T)$ не має активаційної природи. Термоелектричні властивості

зразків цієї групи визначаються зробленими досить досконало квазіодномірними напівпровідниковими дротами або їх тривимірними мережами.

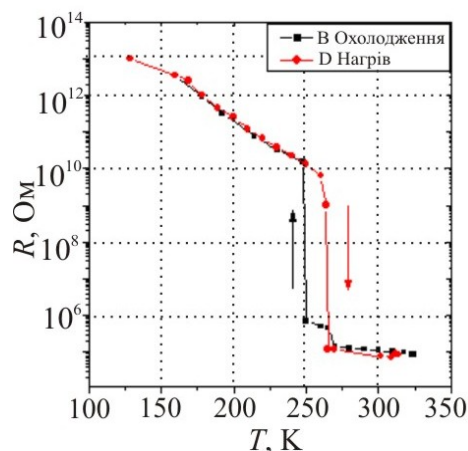


Рис. 7. Температурна залежність електроопору зразка *InSb* в азбестовій матриці, що належить до першої групи. Стрілки вказують напрямки зміни температури.

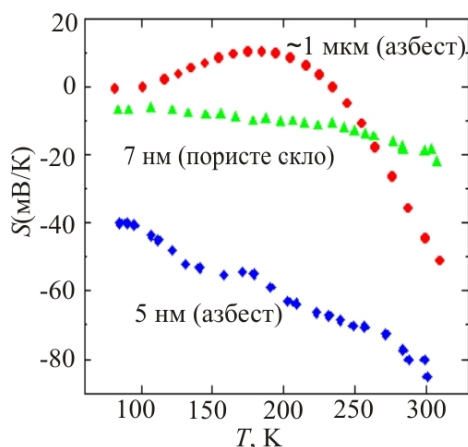


Рис. 8. Температурні залежності термоЕРС вісмуту в нанотрубках хризотилового азбесту (сині ромби), у нанопорах пористого скла (зелені трикутники) і в тріщині азбестової матриці (червоні кружки). Зазначені приблизні характерні розміри структур.

Особливу увагу слід приділити термоелектричним властивостям ультратонких дротів *InSb* в азбестовій матриці (зразки третьої групи). Як ми вже відзначали, у квазіодномірних провідниках через посилення впливу електрон-електронної взаємодії формується сильно-корельований стан електронної підсистеми, названий латтінжерівською рідиною [18]. На відміну від фермі-рідини елементарними збудженнями в латтінжерівській рідині є не квазічастки, а колективні збудження, подібні до фононів. Згідно з теорією температурна залежність лінійного кондактанса латтінжерівської рідини, що містить дефект (або кілька незалежних дефектів), повинна описуватися степеневою функцією $G \propto T^\alpha$, де показник степені α визначається величиною міжелектронної взаємодії [19, 20]. ТермоЕРС має бути пропорційна температурі [22, 23]. Ці залежності для одного зі зразків з квазіодномірними дротами *InSb* показано на рис. 9, причому, для наочності графік залежності $G(T)$ побудовано у подвійному логарифмічному масштабі. Видно, що графік на рис. 9, а за $T < 250$ К практично лінійний і відповідає залежності $G \propto T^{5.2}$. Показана на рис. 9, б термоЕРС того ж зразка в області $T < 300$ К

дійсно пропорційна температурі. Невеликі відхилення показаних кривих від теоретичних залежностей при $T > 250$ К, очевидно, пов'язані з порушенням умови сильного виродження електронної підсистеми, яка визначає застосовність теорії латтінжерівської рідини.

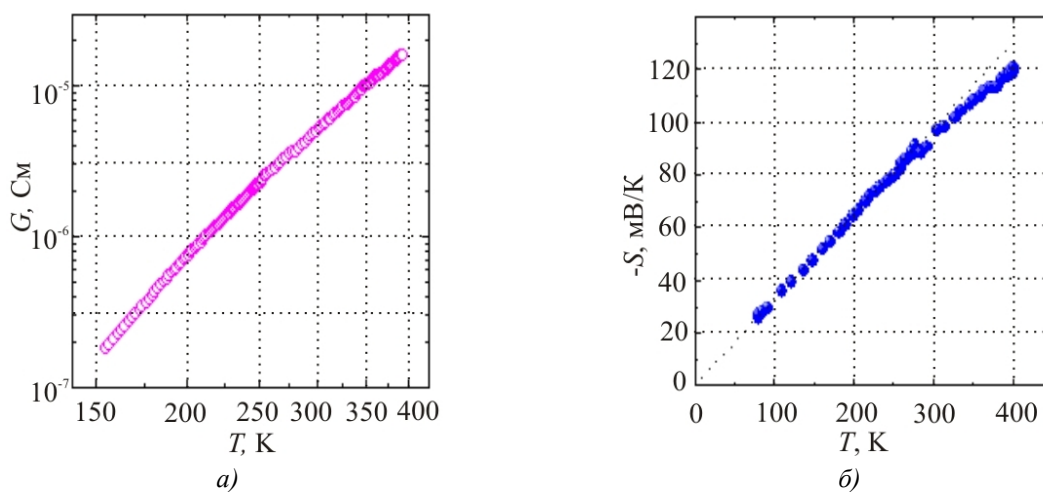


Рис. 9. Температурні залежності кондактанса (а) і термоЕРС (б) зразка, вирізаного із хризотилового азбесту, заповненого *InSb*. Пунктирна лінія – залежність $S \propto T$.

Слід зазначити, що для виготовленого зразка, дані якого подано на рис. 9, використовувався антимонід індію, легований телуром. За нашими оцінками концентрація електронів у ньому була $\sim 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. При цьому енергія Фермі в масивному *InSb* повинна бути ~ 270 меВ, а в дротах діаметром 7 нм – ~ 60 меВ. Тому значення термоЕРС на рис. 9, б невеликі. В аналогічних зразках, але не легованих телуром, абсолютна величина термоЕРС при кімнатній температурі може досягати 200 мкВ/К [24].

На відміну від квазіодномірних дротів *InSb* в азбестовій матриці, аналогічні зразки, що складаються з вісмутівих дротів того ж діаметра, мають практично незалежний від температури кондактанс. Температурну залежність термоЕРС одного з таких зразків показано на рис. 8 (синя крива). Вона мало відрізняється від залежності, представленої на рис. 9, б. Однак у цьому випадку строга пропорційність коефіцієнта Зеєбека температурі, якщо й існує, то тільки в низькотемпературній області. Такі відмінності властивостей однотипних наноструктур поки що пояснити не вдається. Можливо, це пов'язано з поверхневими станами [33], які визначають електронні властивості тонких плівок і дротів вісмуту.

Термоелектричні властивості наноструктур на основі пористого скла відрізняються від розглянутих властивостей нанодротів у хризотилітовому азбесті. Кондактанс тривимірних мереж, утворених короткими дротинами, як антимоніду індію, так і вісмуту, повільно росте зі збільшенням температури [21,34]. Температурна залежність термоЕРС вісмуту в пористім склі зображена на рис. 8 (зелена крива). Відмінна риса цієї залежності – аномально малі значення термоЕРС. Вона, наприклад, в 4-5 разів менша термоЕРС квазіодномірних дротів вісмуту в азбесті. Однозначне пояснення настільки різкої відмінності властивостей наноструктур з однаковими характерними розмірами в наш час відсутнє. На перший погляд, може здатися, що сильна нерегулярність форми вісмутівих дротів у пористім склі повинна призвести до сильної андерсонівської локалізації електронів. Однак у роботі [34] показано, що в таких наноструктурах за низьких температур можлива лише слабка локалізація носіїв заряду.

Найімовірніша причина сильної відмінності значень термоЕРС двох розглянутих типів наноструктур полягає в різній природі їх електронних станів. У квазіодномірних дротах в азбестових матрицях формується латтінжерівська рідина, а в наноструктурах у пористім склі

через їхню тривимірність утворюється звичайна фермі-рідина. Більше того, у теоретичних роботах [22, 23, 26] стверджується, що термоЕРС латтінжерівської рідини повинна багаторазово перевищувати термоЕРС фермі-рідини. Однак, на нашу думку, вивчення цієї проблеми ще далеке від свого завершення. Нелінійність електронного спектра не робить внеску в термоЕРС латтінжерівської рідини [35]. Внесок у транспортні властивості електрон-фононної взаємодії теж повинен бути невеликий, тому що в одномірних вироджених напівпровідниках мало фононів, здатних інвертувати імпульс електрона. У той же час внесок у транспортні властивості латтінжерівської рідини розсіювання електронів на дефектах (потенціальних бар'єрах) є визначальним через утворення квазіщільни в тунельній густині станів [18, 19]. У роботі [26] показано, що термоЕРС латтінжерівської рідини, що містить два близько розташовані бар'єри (квантову яму) повинна бути посилена електрон-електронною взаємодією. Але залежно від параметрів квантової ями цей внесок може мати будь-який знак. Тому з усередненням за дефектною структурою реального нанодрота внесок цього процесу в термоЕРС повинен бути невеликий. Дуже важлива модель, що розглядає латтінжерівську рідину з одним потенціальним бар'єром (або декількома незалежними бар'єрами). Стверджується [23], що й у цьому випадку термоЕРС повинна бути багаторазово посилена порівняно з термоЕРС фермі-рідини. Однак інший розрахунок [36] аналогічної моделі дав протилежний результат: внесок у термоЕРС розсіювання електронів на бар'єрі виявився значно меншим від відповідного внеску в термоЕРС фермі-газу. Таким чином, для з'ясування природи особливостей розглянутих наноструктур необхідні подальші дослідження.

Висновок

Виготовлено досить досконалі напівпровідникові наноструктури в каналах хризотилового азбесту й пористого скла з характерними розмірами 5-7 нм. Напівпровідниковий матеріал зберігає стехіометричність сполуки при вдавлюванні його в нанопористі матриці. У каналах азбесту формуються дуже довгі квазіодномірні дроти. Наноструктури в пористих склах являють собою тривимірну мережу, що складається з коротких дротів довільної форми. Термоелектричні властивості наноструктур сильно залежать від типу матриці і напівпровідника, що заповнює її. Більше того, певні варіації властивостей спостерігаються навіть у зразків, вирізаних з одного композита. Найбільший інтерес, як з погляду фундаментальної фізики, так і для практичного застосування, являють собою квазіодномірні дроти антимоніду індію в каналах азбестових нанотрубок. Температурні залежності термоЕРС і електричного кондактанса цих дротів непогано описуються теорією латтінжерівської рідини. Для практики може виявитися корисною більша термоЕРС цих дротів, що значно перевищує термоЕРС об'ємного матеріалу, що заповнює матрицю, і термоЕРС відповідної наноструктури в пористім склі. Крім того, у квазіодномірних дротах антимоніду індію фактор потужності швидко зростає з ростом температури. Ця особливість може виявитися корисною для розробки наноструктурних матеріалів для термоелектричного перетворення енергії.

Робота підтримана Російським фондом фундаментальних досліджень (грант № 12-08-00688 а).

Література

1. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., and O'Quinn B., *Nature*, 413, 597 (2001).
2. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., and LaForge B.E., *Science*, 297, 2229 (2002).

3. Harman T.C., Walsh M.P., LaForge B.E., and Turner G.W. *J. Electron. Mater.*, 34, L19 (2005).
4. Hicks L.D. and Dresselhaus M.S., *Phys. Rev. B*, 47, 16631 (1993).
5. Lin Y.-M., Sun X., and Dresselhaus M.S., *Phys. Rev. B*, 62, 4610 (2000).
6. Mingo N., *Appl. Phys. Lett.*, 84, 2652 (2004), (Erratum: *Appl. Phys. Lett.*, 88, 149902 (2006)).
7. Bejenari I., Kantser V., and Balandin A.A., *Phys. Rev. B*, 81, 075316 (2010).
8. Hochbaum A.I., Chen R., Delgado R.D., Liang W., Garnett E.C., Najarian M., Majumdar A., and Yang P., *Nature*, 451, 163 (2008).
9. Boukai A.I., Bunimovich Y., Tahir-Kheli J., Yu J.-K., Goddard W.A., and Heath J.R., *Nature*, 451, 168 (2008).
10. Mavrokefalos A., Moore A.L., Pettes M.T., Shi L., Wang W. and Li X., *J. Appl. Phys.*, 105, 104318 (2009).
11. Zhou F., Moore A.L., Pettes M.T., Lee Y., Seol J.H., Ye Q.L., Rabenberg L., and Shi L., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 43, 025406 (2010).
12. Lin, Y.-M., Rabin, O., Cronin, S.B., Ying, J.Y., and Dresselhaus, M.S., *Appl. Phys. Lett.*, 81, 2403 (2002).
13. Zhou F., Seol J.H., Moore A.L., Shi L., Ye Q.L., and Scheffler R., *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, 9651, (2006).
14. Huber T.E., Adeyeye A., Nikolaeva A., Konopko L., Johnson R. C. and Graf M. J., *Phys. Rev. B*, 83, 235414 (2011).
15. Huber T., Nikolaeva A., Gitsu A., Konopko D., Graf M.J., and Huang J., *arXiv:cond-mat/0311112*.
16. Heremans J.P., Thrusch C.M., Morelli D.T., and Wu M.-C., *Phys. Rev. Lett.*, 88, 216801, (2002).
17. Dresselhaus M.S. and Heremans J.P., in *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, edited by D.M. Rowe, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, 2006, pp. 39-1–39-20.
18. Giamarchi T. *Quantum Physics in One Dimension*, Oxford University Press, 2003.
19. Kane C.L. and Fisher, M.P.A., *Phys. Rev. B*, 46, 15233 (1992).
20. Bockrath M., Cobden D.H., Lu J. et al., *Nature*, 397, 598 (1999).
21. Zaitsev-Zotov S.V., Kumzerov Y.A., Firsov Y.A., and Monceau P., *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, L303 (2000).
22. Krive I.V., Bogachek E.N., Scherbakov A.G., and Landman U., *Phys. Rev. B*, 63, 113101 (2001).
23. Romanovsky I.A., Krive I.V., Bogachek E.N., and Landman, U., *Phys. Rev. B*, 65, 075115 (2002).
24. Uryupin O.N., Vedernikov M.V., Shabaldin A.A., Ivanov Y.V., Kumzerov Y.A., and Fokin A.V., *J. Electron. Mater.*, 38, 990 (2009).
25. Vedernikov M.V., Ivanov Y.V., Uryupin O.N., and Kumzerov Y.A., in *Thermoelectrics and its Energy Harvesting. Modules, Systems, and Applications in Thermoelectrics*; ed. by D.M. Rowe, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, London, New York, 2012, pp. 5-1 – 5-17 .
26. Yang K.-H., Chen Y., Wang H.-Y., Wu Y.-J., *J. Low Temp. Phys.*, 167, 26 (2012).
27. Kumzerov Y. and Vakhrushev S., in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, edited by H.S. Nalwa, American Scientific Publishers, Los Angeles, 2004, Vol. 7, pp. 811–849.
28. Доклады XII Межгосударственного семинара “Термоэлектрики и их применения”, / О.Н. Урюпин, Н.Ф. Картенко, Ю.В. Иванов [и др.] // С.-Петербург, 2010, с. 79.
29. Enke D., Janowski F., and Schwieger W., *Microporous and Mesoporous Materials*, 60, 19 (2003).
30. Levitz P., Ehret G., Sinha S.K., and Drake J.M., *J. Chem. Phys.*, 95, 6151 (1991).

31. Shekhar, S., Erementschouk, M., Leuenberger, M.N., and Khondaker, S.I., Appl. Phys. Lett., 98, 243121 (2011).
32. Vedernikov M.V., Uryupin O.N., Goltsman B.M., Ivanov Yu.V., and Kumzerov Yu.A. MRS 2001 Fall Meeting Proceedings. Symposium G: Thermoelectric Materials 2001 - Research and Applications, November 26-30, 2001, Boston, USA; Vol.691, p.G.8.34.1-G.8.34.6, 2002.
33. Hofmann P., Prog. Surf. Sci., 81, 191 (2006).
34. Huber T.E. and Graf M.J., Phys. Rev. B, 60, 16880 (1999).
35. Ivanov Y.V., J. Phys.: Condens. Matter, 22, 245602 (2010).
36. Иванов Ю.В. Доклады XIII Межгосударственного семинара “Термоэлектрики и их применения” / Ю.В. Иванов // 13-14 ноября 2012 г., Санкт-Петербург, 2013, с. 73.

Надійшла до редакції 24.09.2013

УДК 537.322.11, 544.344.015.4-17.

Круглов І.А.^{1,2}, Сєребряная Н.Р.^{1,2}, Півоваров Г.І.¹, Бланк В.Д.^{1,2}

¹Технологічний інститут надтвердих і нових вуглецевих матеріалів
Міністерства освіти та науки РФ, вул. Центральна, 7а, Троїцьк, 142190, Росія

²Московський фізико – технічний інститут, Інститутський пров., 9,
Долгопрудний, 141700, Росія

МЕТАСТАБІЛЬНА ФАЗА Bi_2Te_3 -m, ОТРИМАНА БЕЗПОСЕРЕДНЬО З ОКРЕМИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Метастабільну фазу Bi_2Te_3 -m отримано зі стехіометрично змішаних окремих елементів (Bi і Te) методами високого тиску і високої температури (HPHT) та механічного легування. Для пояснення структури нової фази використано уточнення за Ритвельдом. Виміряно густину і твердість зразків. Однорідність початкових і метастабільних фаз досліджено за допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Температурна область стабільності Bi_2Te_3 -m визначена із застосуванням диференційної скануючої калориметрії. Виміряно термоелектричні властивості Bi_2Te_3 -m.

Ключові слова: індукований тиском фазовий перехід, рентгенівська дифракція, термоелектричний матеріал, механічне легування.

A Bi_2Te_3 -m metastable phase has been obtained from the stoichiometrically mixed separate elements (Bi and Te) by the HPHT- treatment and mechanical alloying methods. Structure of the new phase has been clarified by Rietveld refinement. The density and hardness of the samples have been measured. The homogeneity of initial and metastable phases was investigated by the scanning electron microscopy (SEM). The temperature region of Bi_2Te_3 -m stability was defined by the differential scanning calorimetry. The thermoelectric properties of Bi_2Te_3 -m have been measured.

Key words: pressure-induced phase transition, x-ray diffraction, thermoelectric material, mechanical alloying.

Вступ

Телурид вісмуту широко застосовується як базовий матеріал в системах термоелектричного охолодження й перетворювачах тепла в електричну енергію за кімнатних температур, тому дослідження його властивостей має особливе значення. Останнім часом вивчено залежності електричного опору, теплопровідності й термоЕРС (коефіцієнта Зеєбека) [1, 2, 3], а також опору й коефіцієнта Холла [4] Bi_2Te_3 від тиску аж до 10 ГПа. Експериментальне дослідження проведено аж до 29 ГПа в камерах високого тиску з алмазними ковадлами [5, 6, 7], де виявлені зворотні індуковані тиском фази; експериментальні дані підтверджено теоретичними розрахунками [7]. Досліджені структури й об'ємні властивості нових фаз [3, 5]. Виявлено цікаві електронні властивості Bi_2Te_3 . Наприклад, спостерігався електронний топологічний перехід в Bi_2Te_3 за високого тиску [8], виявлено структурний фазовий перехід Bi_2Te_3 з нормального стану в надпровідний [9]. Атомна структура останньої фази визначалася шляхом оптимізації методом рою часток [10].

Раніше метастабільна фаза Bi_2Te_3 спостерігалася після обробки високим тиском і високою температурою (НРНТ) за тиску $P > 6$ ГПа й температури $T > 800$ °С [11]. У пропонуваній роботі ми досліджували утворення цієї фази з окремих елементів (Bi і Te) у стехіометричному співвідношенні шляхом різкого охолодження за високого тиску й високих температур. Ми досліджували стабільність, структурні й термоелектричні властивості метастабільної фази в умовах навколишнього середовища. Автори роботи [11] позначили виявлену фазу як Bi_2Te_3 II, але це позначення надалі було використано для іншої індукованої тиском фази [6], тому ми позначили цю фазу як Bi_2Te_3 -т (метастабільну).

Експериментальна частина

Раніше метастабільну фазу Bi_2Te_3 -т одержували з вихідної сполуки Bi_2Te_3 (I) [11]. Для підвищення термоелектричної добротності було запропоновано синтезувати метастабільну фазу Bi_2Te_3 -т безпосередньо з вихідних елементів під тиском. Як вихідні елементи були взяті вісмут і телур (Aldrich: Bi 99.999%, Te 99.999%). Зливки Bi і Te , узяті в стехіометричному співвідношенні, були подрібнені й розтерті в ступці. Із цих матеріалів нами було синтезовано метастабільна фаза високого тиску методом різкого охолодження після терморезистивного нагрівання електричним струмом апарата високого тиску «ковадло з порожниною» [12]. Швидкість охолодження зразка становила $\approx 60^{\circ}C$ /хв, а швидкість зниження тиску в реакційній камері ≈ 1 ГПа/хв.

Механічне легування застосовувалося для одержання нових фаз Bi_2Te_3 з більш високою добротністю (ZT), але за більш низьких тисків [13, 14] за допомогою планетарного млина АГО-2У. Щоб уникнути можливого забруднення оброблюваних матеріалів киснем і водяною парою, усі процедури із сумішами виконувалися в рукавичному боксі, заповненому аргоном чистотою не менше 0.1 частин/млн. Стехіометричну суміш порошоків вісмуту й телуру поміщали в барабани млина. Кульки з карбіду вольфраму WC6 діаметром 10 мм, вагою 6.2 г використовували як тіла, що перемелюють, для створення високих тисків і температур під час зіткнення кульок.

Появу метастабільної фази Bi_2Te_3 -т було визначено шляхом порівняння дифрактограм Bi_2Te_3 -т і Bi_2Te_3 (I). Дифрактограму Bi_2Te_3 -т, отриману після різкого охолодження за 7.7 ГПа й $700^{\circ}C$ з оригінального сплаву Bi_2Te_3 (I), була прийнято за стандарт нової фази. Порошкові рентгенівські дифрактограми отримано за допомогою дифрактометра ARL X'TRA (Cu - K_{α} випромінювання) з твердотільним ($Si(Li)$) напівпровідниковим детектором.

При цьому зразки одержували трьома різними способами:

1. Обробкою стехіометричної суміші Bi і Te за тиску 7.7 ГПа й температури 700 °С у гідравлічному пресі.
2. Механічним легуванням стехіометричної суміші Bi і Te при швидкості обертання млина 1090 обертів/хв і часу витримки 1 година.
3. Спінанням механічно легованого порошку Bi_2Te_3 (I) за тиску 5.5 ГПа й температури 600 °С.

Обговорення результатів

Дифрактограми метастабільної фази Bi_2Te_3 -т показано на рис. 1.

З використанням першого й третього методів, вихід Bi_2Te_3 -т становив 100%. Можна твердити, що це нова фаза, оскільки положення й інтенсивність піків змінюються. Після механічного легування (другий метод) ми можемо зробити висновок, що в барабанах

планетарного млина є суміш початкової й метастабільної фаз (рис. 1, № 3), тому що відбиття, які відповідають Bi_2Te_3 (I), втрачають свою інтенсивність (порівнянно з дифрактограмою початкової фази), але починають з'являтися піки метастабільної фази (у порівнянні з дифрактограмами 2 або 4). Аналіз методом Ритвельда показав, що 20-30% першої фази в метастабільній фазі перетворюються після механічного легування. Дифракційні піки зразка, отриманого третім методом, були широкими, тобто когерентна область дуже мала (50 нм). Нова фаза Bi_2Te_3 -*m* не є механічною сумішшю двох елементів, оскільки дифрактограми не містять окремих піків вісмуту й телуру.

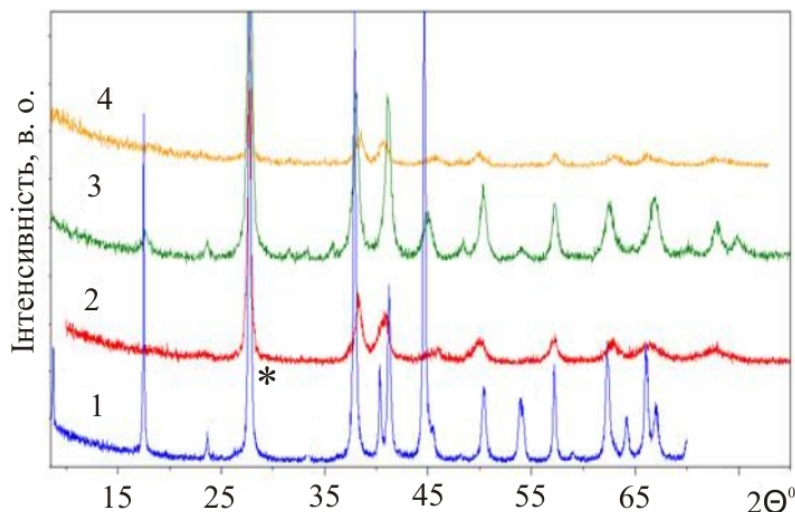


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми фази Bi_2Te_3 -*m*, отриманої трьома різними способами. 1) початкова Bi_2Te_3 (I); 2) Bi_2Te_3 -*m*, отримана першим методом; 3) суміш Bi_2Te_3 (I) і Bi_2Te_3 -*m*, отримана другим методом; 4) Bi_2Te_3 -*m*, отримана третім методом. Ніякого прояву Bi_2Te_3 (I) у схемах (2) і (4) не виявлено. Тільки один найбільш високий пік (близько $2\theta \sim 280$) початкової фази збігається з піком нової фази (позначено зірочками *). Інтенсивність – у довільних одиницях.

Параметри комірки початкової й метастабільної фаз показано в таблиці 1. Різниця в об'ємах становить 0.6%.

Таблиця 1.

Параметри Bi_2Te_3 (I) і Bi_2Te_3 -*m*.

Фаза	Просторова група	a , Å	c , Å	V , Å ³	ρ , г/см ³
Bi_2Te_3 (I)	$R\bar{3}m$	4.40	30.44	509.28	7.834
Bi_2Te_3 - <i>m</i>	$R3m$	4.42	29.84	503.87	7.962

Методом підгонки за Ритвельдом (Fullprof software [15]) уточнено параметри елементарної комірки і координати телуру й вісмуту. Виконано двофазне моделювання, внесок початкової й метастабільної фаз становив 6.2% і 93.8% відповідно. Фактор надійності визначення структури $R_{bragg} \sim 10\%$ розрахований, виходячи з положень дифракційних відбиттів (рис. 2).

Відстань $Te - Te$ різко змінюється (від 4.54 Å до 3.15 Å) (табл. 2) і наближається до ковалентного зв'язку $Te - Te$ (сума ковалентних радіусів Te , 2.74 Å), що свідчить про зміцнення ковалентного зв'язку метастабільної модифікації Bi_2Te_3 -*m*.

Мікротвердість нової метастабільної фази було виміряно й становить (1.5 ± 0.2) ГПа, що майже ідентично твердості початкової фази ($H = 1.7$ ГПа).

Теплові властивості Bi_2Te_3 -*m* вивчено за допомогою диференційного скануючого калориметра DSC 8000 (Perkinelmer). Виміри проводилися за нагрівання зі швидкістю $20^\circ\text{C}/\text{хв}$ у діапазоні температур $50 \div 380^\circ\text{C}$. Під час нагрівання виявлено виділення тепла (рис. 3, крива «Перше вимірювання») після 80°C (екзотермічний ефект), інтенсивність якого зростає з підвищенням температури до 230°C . Екзотермічний ефект повільно знижується після 230°C . Крива «Друге вимірювання» (рис. 3) показує, що екзотермічний ефект у зразку відсутній і Bi_2Te_3 (I) за цих температур стабільний. Це означає, що фаза Bi_2Te_3 -*m* стабільна до 80°C і зворотний перехід припиняється за 230°C .

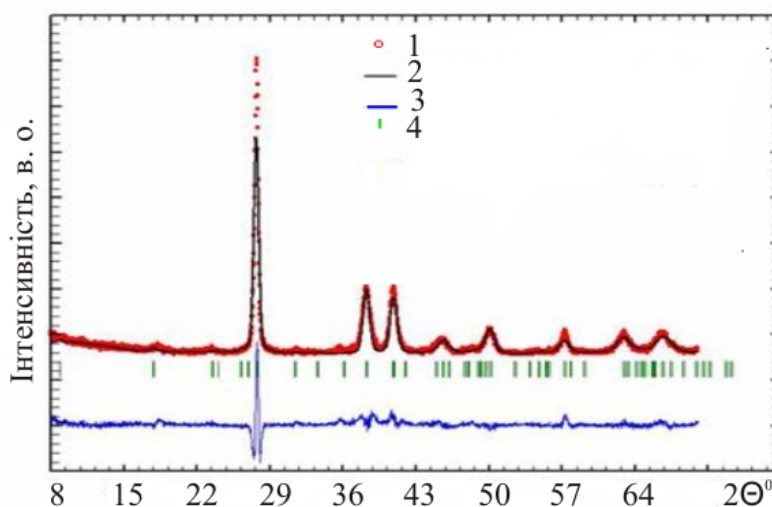


Рис. 2. Результати аналізу за Ритвельдом двофазної діаграми Bi_2Te_3 .

1 – експериментальна дифрактограма; 2 – розрахункова дифрактограма; 3 – різниця між експериментальною й розрахунковою дифрактограмами; 4 – позиція Брегга

Таблиця 2

Координати атомів і відстані між ними в Bi_2Te_3 (I) і Bi_2Te_3 -*m*.

Фаза	Елемент	x	y	z	Іонний радіус, Å	Ковалентний радіус, Å	Атомний радіус Å,	Атоми	Відстані Å,
Bi_2Te_3 (I)	Bi_1	0	0	0.40	1.60	1.46	1.70	$Bi_1 - Te_1$	3.07
	Te_1	0	0	0.79	1.40	1.37	1.60	$Bi_1 - Te_2$	3.65
	Te_2	0	0	0				$Bi_1 - Bi_2$	3.26
Bi_2Te_3 - <i>m</i>	Bi_1	0	0	0.20				$Bi_1 - Te_1$	3.15
	Bi_2	0	0	0.59				$Bi_2 - Te_2$	3.36
	Te_1	0	0	0.79				$Te_3 - Te_2$	3.32
	Te_2	0	0	0				$Te_3 - Te_1$	3.15
	Te_3	0	0	0.39					3.21

Коефіцієнт Зеебека (α), електропровідність (σ) і теплопровідність (κ) було виміряно методом Хармана (прямий метод одержання добротності (ZT) матеріалу) [16] (табл. 3). Отримано істотне зниження коефіцієнта ZT в Bi_2Te_3 -*m* (зразок *n* – типу).

Можна зробити висновок, що метастабільна фаза Bi_2Te_3 -*m* виникає під час обробки високим тиском – високою температурою. Процес механічного легування лише активує фазовий перехід, оскільки тиску, створюваного планетарним млином, недостатньо для повного перетворення. Додатки Bi_2Te_3 -*m* здатні як підвищити, так і понизити термоЕРС об'ємних матеріалів, оскільки ZT не є аддитивною величиною. Під час фазового переходу симетрія змінюється (центр симетрії втрачається), а шарувата структура зберігається. Фазовий перехід також змінює чергування атомних шарів ($-Bi-Te-Te-Te-Bi-$). Слід зазначити, що Bi_2Te_3 -*m* є стабільною в нормальних умовах і має ромбоєдричну структуру на відміну від індукованих тиском зворотних фаз Bi_2Te_3 , одержуваних *in situ* за кімнатних температур [5, 6, 7]. Таке низьке значення ZT в Bi_2Te_3 -*m* можна пояснити посиленням ковалентного зв'язку між атомами *Te*.

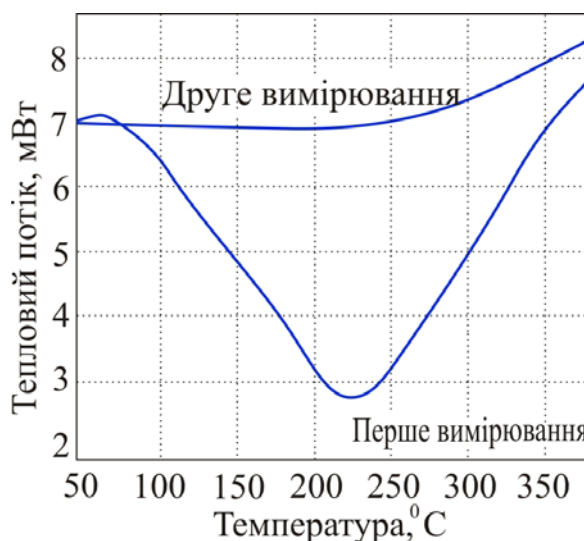


Рис. 3. Зворотний перехід Bi_2Te_3 -*m* \rightarrow Bi_2Te_3 (I).

Таблиця 3

Термоелектричні властивості Bi_2Te_3 -*m* і Bi_2Te_3 (I)

Усі дані наведено за температури 300 К	Bi_2Te_3 (I)	Bi_2Te_3 - <i>m</i>
α , мкВ/ К	(274±14)	(72±4)
σ , 1/(Ом*см)	(1100±60)	(850±40)
κ , Вт/(м* К)	(1.45±0.07)	(2.06±0.1)
Z , (10^{-3} 1/ К)	(1.8±0.2)	(0.25±0.03)

Висновки

Метастабільну фазу Bi_2Te_3 -*m* було отримано методом прямого синтезу за високого тиску й високої температури стехіометрично змішаних окремих елементів за 7.7 ГПа та 700 °С. Попереднє механічне легування порошку Bi_2Te_3 (I) дає можливість одержати компактний матеріал з 100% виходом Bi_2Te_3 -*m* за більш низького тиску 5.5 ГПа й температурі 600 °С. Ця фаза стабільна в нормальних умовах і відрізняється від усіх інших індукованих тиском фаз Bi_2Te_3 , отриманих авторами робіт [5-7]. Проведено уточнення структури Bi_2Te_3 -*m*; визначено позиції атомів у метастабільній структурі. Твердість (1.7 ГПа) Bi_2Te_3 -*m* така ж, як в Bi_2Te_3 (I) у межах експериментальної помилки. Зміна об'єму становить 0.6%, тобто метастабільна фаза

щільніша, ніж початкова фаза. Фаза Bi_2Te_3 -т стабільна до 80 °С за атмосферного тиску. Значення добротності метастабільної фази нижче, ніж у початкової фази, і становить $(0.25 \pm 0.003) \cdot 10^{-3}$ 1/К. Нова фаза характеризується напівметалічними властивостями, що може призвести до зниження коефіцієнта ZT .

Подяка. Це дослідження виконане за підтримки Міністерства освіти та науки Російської Федерації (Грант № 16.523.11.3002). Автори висловлюють подяку А. Сорокіну за вимірювання коефіцієнта Зеєбека, термо- і електропровідності.

Література

1. S.V. Ovsyannikov, V.V. Shchennikov, and G.V. Vorontsov, Giant Improvement of Thermoelectric Power Factor of Bi_2Te_3 Under Pressure, *J. Appl. Phys.* 104, 053713 (2008).
2. M.K. Jacobsen, S.V. Sinogeikin, R.S. Kumar, and A.L. Cornelius, High Pressure Transport Characteristics of Bi_2Te_3 , Sb_2Te_3 , and $BiSbTe_3$, *J. Phys. Chem. Solids* 73, 1154 – 1158 (2012).
3. L. G. Khvostantsev, A. I. Orlov, N. Kh. Abrikosov, T. E. Svechnikova, and S. N. Chizhevskaya, Thermoelectric Properties and Phase Transitions in Bi_2Te_3 Under Hydrostatic Pressure up to 9 GPa and Temperature up to 300 °C, *Phys. Status Solidi A* 71, 49 – 53 (1982).
4. S. J. Zhang, J. L. Zhang, X. H. Yu, J. Zhu, P. P. Kong, S. M. Feng, Q. Q. Liu, L. X. Yang, X. C. Wang, L. Z. Cao, W. G. Yang, L. Wang, H. K. Mao, Y. S. Zhao, H. Z. Liu, X. Dai, Z. Fang, S. C. Zhang, and C. Q. Jin, The Comprehensive Phase Evolution for Bi_2Te_3 Topological Compound as Function of Pressure, *J. Appl. Phys.* 111, 112630 (2012).
5. M. Einaga, A. Ohmura, A. Nakayama, F. Ishikawa, Y. Yamada, and S. Nakano, Pressure-Induced Phase Transition of Bi_2Te_3 to a bcc Structure, *Phys. Rev. B* 83, 092102 (2011).
6. A. Nakayama, M. Einaga, Y. Tanabe, S. Nakano, F. Ishikawa, and Y. Yamada, Structural Phase Transition in Bi_2Te_3 Under High Pressure, *High Pressure Research* 29(2), 245 – 249 (2009).
7. R. Vilaplana, O. Gomis, F. J. Manjon, A. Segura, E. Perez-Gonzalez, P. Rodriguez-Hernandez, A. Munoz, J. Gonzalez, V. Marin-Borras, V. Munoz-Sanjose, C. Drasar, and V. Kucek, High Pressure Vibrational and Optical Study of Bi_2Te_3 , *Phys. Rev. B* 84, 104112 (2011).
8. A. Polian, M. Gauthier, S. M. Souza, D. M. Triches, J. Cardoso de Lima, and T. A. Grandi, Two-Dimensional Pressure-Induced Electronic Topological Transition in Bi_2Te_3 , *Phys. Rev. B* 83, 113106 (2011).
9. Ильина М.А. Сверхпроводимость теллурида висмута, / М.А. Ильина, Е.С. Ицкевич // Физика твердого тела – 13, 2098 – 2100 (1972).
10. L. Zhu, H. Wang, Y. Wang, Jian Lv, Ya. Ma, Q. Cui, Y. Ma, and G Zou, Substitutional Alloy of Bi and Te at High Pressure, *Phys. Rev. Lett.* 106, 145501 (2011).
11. Полиморфизм теллурида висмута при высоких давлениях и температурах, / Е.Я. Атабаева, Е.С. Ицкевич, С.А. Машков [и др.] // Физика твердого тела – 10, 43 (1968).
12. S. G. Buga, N. R. Serebryanaya, G. A. Dubitskiy, E. E. Semenova, V. V. Aksenonkov, V. D. Blank, Structure and Electrical Properties of Sb_2Te_3 and $Bi_{0.4}Sb_{0.6}Te_3$ Metastable Phases Obtained by HPHT Treatment, *High Pressure Research* 31 (1), 86–90 (2011).
13. M. Zakeri, M. Allahkarami, Gh. Kavei, A. Khanmohammadian, and M. R. Rahimipour, Synthesis of Nanocrystalline Bi_2Te_3 via Mechanical Alloying, *J. Mat. Proc. Techn.* 209, 96–101 (2009).

14. F. Yu, B. Xu, J. Zhang, D. Yu, J. He, Zh. Liu, and Yo. Tian, Structural and Thermoelectric Characterizations of High Pressure Sintered Nanocrystalline Bi_2Te_3 Bulks, *Mat. Res. Bull*, 47, 1432 – 1437 (2012).
15. J. Rodriguez – Carvajal, Recent Developments of the Program FULLPROF, in *Commission on Powder Diffraction (IUCr) Newsletter* 26, 12 (2001).
16. T. M. Tritt, *Recent Trends in Thermoelectric Materials I*, (2001), p. 45 – 47.

Надійшла до редакції 11.06.2013

**ВПЛИВ ФІЗИЧНИХ ТА «ГЕОМЕТРИЧНИХ» ФАКТОРІВ
НА ВЛАСТИВОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ**

У роботі розглянуто шляхи поліпшення термоелектричних параметрів, засновані на використанні як фізичних, так і «геометричних» факторів. Проаналізовано експериментальні результати з впливу тиску та магнітного поля на термоелектричні властивості багатьох матеріалів. Експериментальні дані, отримані в діапазоні тисків 0-30 ГПа з використанням автоматизованої установки з ковадлами із синтетичних алмазів, вимірювання термомагнітного ефекту Нернста-Еттингсгаузена отримано з використанням автономної версії камери з алмазними ковадлами. Розроблено метод розрахунків величин цих ефектів для неоднорідних матеріалів. Результати розрахунків узгоджуються з експериментальними даними, отриманими в околі точки фазового переходу напівпровідник-метал. Показано, що фізичні і «геометричні» фактори здатні вплинути на збільшення параметра потужності матеріалів.

Ключові слова: ефект Нернста-Еттингсгаузена, ефект Зеебека, високий тиск, мультифазні матеріали.

In the present work, the ways to improvement of thermoelectric parameters are considered based on exploring both physical and "geometrical" factors. The experimental results on the influence of pressure and magnetic field on thermoelectric properties for a wide range of materials are analyzed. Experimental data are obtained in the pressure range of 0-30 GPa using an automated setup with the sintered diamond anvils, and the measurements of the thermo-magnetic Nernst-Ettingshausen effect are carried out using an autonomous version of the diamond anvils cell. The approach has been developed for the calculations of the above mentioned effects for inhomogeneous thermoelectric materials. The results of calculations are found to be in good agreement with the experimental data obtained in the vicinity of semiconductor-metal phase transition. It is shown that both physical and "geometrical" factors can improve the power factor of materials.

Key words: Nernst-Ettingshausen effect, Seebeck effect, high-pressure, multi-phase materials.

Вступ

Основним параметрами, що характеризують продуктивність термоелектричних (ТЕ) перетворювачів, є параметр потужності та добротність:

$$\alpha = \frac{S^2}{\rho}, \quad Z = \frac{S^2}{\rho \cdot \lambda}, \quad (1)$$

залежні від термоЕРС S , питомого електричного опору ρ і теплопровідності $\lambda = \lambda_e + \lambda_{ph}$, що включає електронну (λ_e) і фононну (λ_{ph}) складові. Усі ці параметри залежать від ширини

забороненої зони E_g . Шляхи поліпшення вищевказаних термоелектричних параметрів розглянуто на прикладі використання фізичних факторів, таких як високий тиск і магнітне поле, а також «геометричних» факторів, таких як конфігурація і концентрація дискретних елементів мультифазних термоелектричних матеріалів.

Деталі експерименту та результати

Експериментальні термоелектричні дані було отримано з використанням двох автоматизованих установок високого тиску з алмазними і твердосплавними ковадлами [1]. Така автоматизована установка високого тиску дає можливість одночасно вимірювати зусилля, що прикладається, товщину зразка, температуру ковадл, температурний градієнт ΔT , а також електричний сигнал від зразка [2-3]. Температурний розподіл усередині ковадл для зразків з різними розмірами та теплопровідністю [2-3] використаний для оцінки похибки у визначенні ΔT уздовж зразка. Вимірювання термомагнітного ефекту Нернста-Еттінгсгаузена (Н-Е) здійснено з використанням мініатюрного варіанта камери високого тиску із синтетичними алмазами в стаціонарному магнітному полі до $B \sim 2T$. Розглянуто нові результати нарівні з раніше опублікованими в діапазоні тисків до ~ 40 ГПа.

Вплив фізичних факторів на термоелектричні параметри матеріалів: високий тиск.

Типова зміна електричного опору ρ , теплопровідності λ і термоЕРС S залежно від зміни ширини забороненої зони E_g зображена на рис. 1. Залежності відображають складний характер поведінки зазначених величин при зміні E_g , що обумовлене в основному зміною концентрації та рухливості носіїв заряду. У результаті цього ТЕ параметри α та Z мають оптимальні значення в конкретному діапазоні значень E_g (рис. 1). Даний рисунок пояснює високі ТЕ характеристики вузькозонних напівпровідників, таких як Bi_2Te_3 , $PbTe$ та ін., а також служить показником у пошуку нових матеріалів для ТЕ застосувань. У той же час рис. 1 показує, що зміна E_g від більших значень (або від нуля) під впливом якоїсь дії може привести матеріал у діапазон оптимальних для термоелектрики значень E_g . Високий тиск представляється однією з таких дій через сильний вплив на E_g як у діапазоні структурної стабільності [4], так і в околі фазового переходу, що призводить до відкриття E_g або її різкої зміни.

Залежність термоЕРС S від тиску може бути описана рівнянням, справедливим для «майже власного» напівпровідника [1, 5]:

$$\frac{S}{k/|e|} = \left\{ \sum_i \frac{(\sigma_{pi} - \sigma_{ni})}{\sigma} \times (r+2) + \sum_i \frac{(\sigma_{pi} - \sigma_{ni})}{\sigma} \times \frac{E_g}{2kT} + \frac{3}{4} \times \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} + \frac{\Delta E_v}{kT} \times \frac{\sigma_{p2}}{\sigma} \right\}, \quad (2)$$

де $\sigma = \Sigma(\sigma_{ni} + \sigma_{pi})$ – загальна провідність, $m_p^*(m_n^*)$ – ефективні маси дірок (електронів), r – параметр розсіювання носіїв, ΔE_v – різниця енергій між верхньою і наступною зонами. Індекс “1” відповідає дірковій та електронній зоні, індекс “2” відповідає додатковій дірковій зоні, як, наприклад, у Bi_2Te_3 і $PbTe$ [5]. Зміна величин E_g і ΔE з тиском впливає на величину S .

Величина S відповідає середній енергії, перенесеній електронами (член $\sim E_g$), і залежить від позиції рівня Фермі (член $\sim \ln(m_p/m_n)$) і від внеску другої валентної зони (член $\sim \Delta E_v$).

На рис. 2 показано залежність $S(P)$ для халькогенідів ртуті та халькогенів у широкому діапазоні тисків, що відображує поведінку E_g . Для Te , Se , HgS зі структурою кіноварі, оксиду

ртуті HgO і сірки S спостерігалось різке зменшення величини S за високого тиску, що свідчить про звуження E_g (рис. 2). Було виявлено, що перші чотири речовини – Te , Se , HgS і HgO – переходять у металевий стан із закриттям E_g [2, 6]. Для безщілинних напівпровідників $HgTe$ і $HgSe$ різке відкриття E_g було виявлено при фазовому переході зі структури цинкової обманки в структуру кіноварі [2]. З подальшим збільшенням тиску відбувається звуження E_g і перехід у металевий стан [9]. На рис. 3 показано результати застосування високого тиску в діапазоні 0 – 22 ГПа до кристалів $Sn_2P_2S_{1-x}Se_x$. За нормальних умов сполуки на основі Sn_2P_2S є фероелектриками із широкою забороненою зоною $E_g \sim 2.3$ еВ [8]. Застосування тиску сильно зменшує E_g і, таким чином, сприяє падінню опору на ~ 8 порядків (рис. 3). У діапазоні тисків 15 – 22 ГПа сполуки стають вузькозонними напівпровідниками із прийнятними термоелектричними властивостями (рис. 3). Для базового кристала SnP_2S_6 закриття E_g і перехід у металевий стан підтверджується оптичними вимірюваннями [10] поблизу $P \sim 39.2$ ГПа. Для змішаних сполук $Sn_2P_2S_{6-x}S_x$ з невеликим вмістом Se очікується подібна поведінка під тиском.

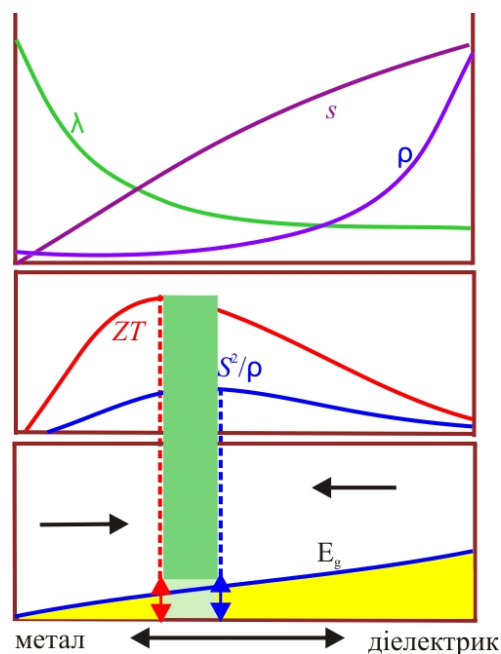


Рис. 1. Схематичне зображення залежностей термоЕРС (S), електричного опору (ρ), теплопровідності (λ), а також термоелектричного параметра потужності α і безрозмірної добротності (ZT) від енергетичної щільності. Максимальні значення α і ZT досягаються за деяких оптимальних значень ширини забороненої зони E_g (відзначене вертикальними стрілками та пунктирними лініями). Великі стрілки показують, що досягнення оптимального значення E_g можливе як внаслідок зменшення щільності (стрілка праворуч), так і внаслідок її відкриття (стрілка ліворуч) за рахунок застосування тиску.

Таким чином, можна відзначити, що зовнішній тиск реально здатний привести широкозонні матеріали в оптимальний для термоелектрики діапазон E_g . Обернений випадок відкриття E_g внаслідок фазового переходу під тиском у кристалів $HgTe$ (рис. 2), $PbTe$ і $PbSe$ [11] також демонструє поліпшення термоелектричних властивостей. Теоретичні розрахунки підтверджують, що фази високого тиску в $HgTe$ (понад ~ 2 ГПа), $PbTe$ і $PbSe$ (понад 5 – 6 ГПа) справді являють собою потенційно багатообіцяючі термоелектрики [12-14].

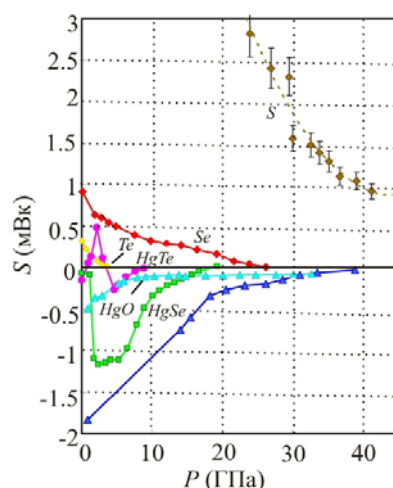


Рис. 2. ТермоЕРС халькогенідів ртуті та халькогенів за високих тисків. Криві фактично демонструють зміну ширини забороненої зони в широкому діапазоні тисків, оскільки величина S пропорційна E_g (р-ня (2)). Дані для $HgTe$, $HgSe$, HgS , Te , і S узяті з [2], дані для HgO - з [6], дані для сірки - з [7].

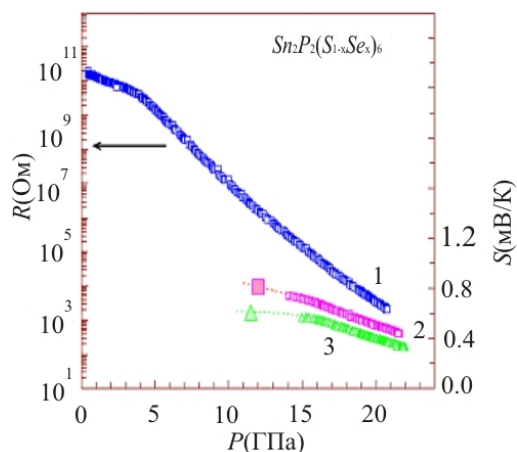


Рис. 3. Залежності від тиску електричного опору (1) і термоЕРС (2, 3) кристалів $Sn_2P_2(S_{1-x}Se_x)_6$ за кімнатної температури, зразки $x=0.082$ (1,3) і $x=0.092$ (2). Ряд електронних переходів, починаючи з переходу ферроелектрик–параелектрик поблизу ~ 1 ГПа, далі до широкозонного напівпровідника і далі до вузькозонного напівпровідника, виникає за тиску до ~ 22 ГПа. Понад ~ 30 ГПа очікується перехід у металевий стан [8].

Вплив фізичних факторів на термоелектричні параметри матеріалів: магнітне поле

Вплив магнітного поля на ТЕ параметри в основному здійснюється через поздовжній $\Delta S_{||}$ і поперечний Q ефекти Нернста-Еттінгсгаузена (Н-Е) – термічні аналоги ефектів магнітоопору та Холла відповідно [5]:

$$\Delta S_{||}(B) = A_2 \times \left(\frac{k}{e}\right) \times (\mu \times B)^2, \quad (3)$$

$$Q = A_3 \times r \times \left(\frac{k}{e}\right) \times \mu, \quad (4)$$

$$Q = \left(\frac{k}{e}\right) a_r \times \left[r \left(\frac{\sigma_n}{\sigma} \mu_n + \frac{\sigma_p}{\sigma} \mu_p \right) + \frac{\sigma_n \sigma_p}{\sigma^2} (\mu_n + \mu_p) \left(2r + 5 + \frac{E_g}{kT} \right) \right], \quad (4a)$$

де e – заряд електрона, k – постійна Больцмана, $\mu = e \times \tau/m$ – рухливість носіїв заряду, m – ефективна маса, τ – час релаксації носіїв заряду, r – параметр розсіювання, що описує залежність τ від енергії електронів ϵ , $\tau(\epsilon) \approx \epsilon r$. Рівняння (4) відповідає одному типу носіїв заряду, тоді як рівняння (4a) – двом типам.

Поперечний Н-Е ефект Q пропорційний рухливості. Відповідно до рівнянь (3-4) найбільша величина ефекту Н-Е виникає в матеріалах з найбільшою рухливістю носіїв заряду. Комплексний ефект високого тиску та магнітного поля призводить до збільшення ТЕ параметрів у створених за допомогою високого тиску станів з невеликою прямою напівпровідниковою щілиною. Наявність таких станів доведено для Te і Se поблизу закриття напівпровідникової щілини (рис. 2), а також в $PbTe$ і $PbSe$ за високого тиску близько $P \sim 3$ ГПа внаслідок зменшення E_g з тиском [15]. Експериментальні дослідження дійсно вказують на великий поперечний ефект Н-Е в Te , Se (рис. 4) і $PbTe$ (рис. 5) поблизу безщілинного стану, створеного високим тиском, що призводить до додаткового збільшення параметра потужності (для $PbTe$ на $\sim 30\%$ у магнітному полі до ~ 2 Тл (рис. 5)). Цікаво було б випробувати прямоzonні кристали $Sn_2P_2S_6$ і сполуки на їх основі поблизу закриття E_g за високого тиску для пошуку сильних ефектів Н-Е (рис. 3 і [10]).

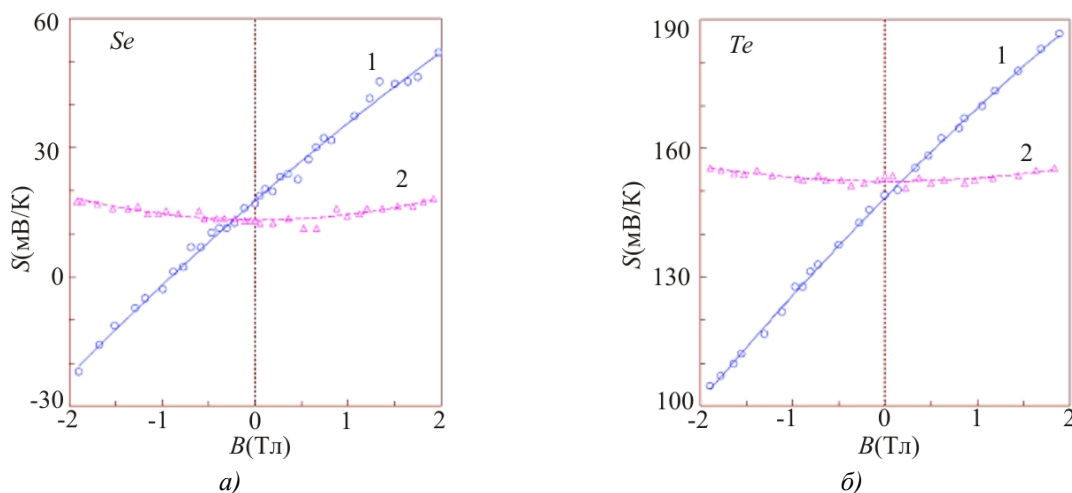


Рис. 4. Залежність термоЕРС від магнітного поля для зразків $Se(a)$ і $Te(b)$ у двох положеннях (1 і 2) камери високого тиску в магнітному полі за фіксованого тиску: (a) $P=13.6$ ГПа; (b) $P=1$ ГПа [16]. Положення 1 відповідає поперечному ефекту Н-Е (р-ня (4)), а положення 2 – поздовжньому (р-ня (3)).

Для зразків $PbTe$ подібні залежності отримані та використані при підрахунку параметра потужності (див. нижче рис. 5).

Таким чином, комплексне застосування тиску та магнітного поля перетворює нетермоелектричні матеріали, такі як Te і Se , у потенційні термоелектрики (термомагнетики). У відомого вузькозонного термоелектрика $PbTe$ магнітне поле разом із застосуванням тиску призводить до додаткового збільшення ТЕ параметрів (параметра потужності, рис. 5).

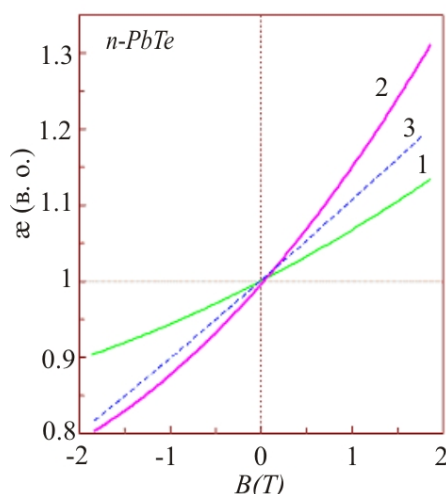


Рис. 5. Залежність відносної зміни термоелектричного параметра потужності α від магнітного поля B ($\alpha(P;B)/\alpha(P;B=0)$) для монокрystala $n\text{-PbTe}$ за фіксованих тисків P : 1- $P=2.0$ ГПа, $S_0 = S(B=0) = -190$ мкВ/К; 2- $P=3.2$ ГПа, $S_0 = -127$ мкВ/К; 3- $P=4.5$ ГПа, $S_0 = -79$ мкВ/К [17].

Вплив «геометричних» факторів на термоелектричні параметри матеріалів

Звичайно, експериментально визначаються тільки узагальнені характеристики матеріалу (усереднені за загальним об'ємом вимірюваної речовини). Ці ефективні властивості містять «геометричні» параметри кожної фази: концентрація, форма та орієнтація включень [18]. Узагальнені властивості матеріалів (теплові, магнітні, механічні і т.д.) розраховуються, як правило, у двох основних підходах: у першому – локальні властивості системи представляються відомими функціями координат, а в другому – локальні властивості розглядаються статистично як випадкові поля [19].

У моделі авторів узагальнений питомий електричний опір ρ або електропровідність σ (і теплопровідність) розглядається як нормалізована сума фазових внесків у двох еквівалентних підходах «послідовного» і «паралельного» електричного (теплого) з'єднання фаз [20, 21]:

$$\rho = \sum c_i \rho_i g_i(\rho) (\sum c_i g_i(\rho))^{-1}, \quad (5)$$

$$\sigma = \sum c_i \sigma_i g_i(\sigma) (\sum c_i g_i(\sigma))^{-1}, \quad (6)$$

де сума концентрацій фаз c_i рівна 1 і конфігураційні параметри g_i уздовж електричних (теплових) струмів мають вигляд

$$g_i(\rho) = 3/[A\rho + (3-A)\rho_i] \quad g_i(\sigma) = 3/[A\sigma_i + (3-A)\sigma] \quad (7)$$

Коли параметр A дорівнює 0.3 або 1, ρ -ня (5-6) узгоджуються з випадками паралельного та послідовного електричного з'єднання або з випадком сферичних включень, відповідно [20-23]. Проміжні значення A ($0 < A < 3$) відповідають інтерпольованій конфігурації включень з певних напрямків (наприклад, розтягнуті або сплюснені еліпсоїди).

На відміну від більшості попередніх моделей, де розглядалася фіксована форма включень [18, 22, 23], у даній моделі [20] конфігураційний параметр фазових включень може варіюватися між граничними випадками паралельного та послідовного (електричного, теплового) з'єднання.

Друга відмінна перевага даної моделі – одночасний розгляд не однієї, а декількох властивостей неоднорідного матеріалу.

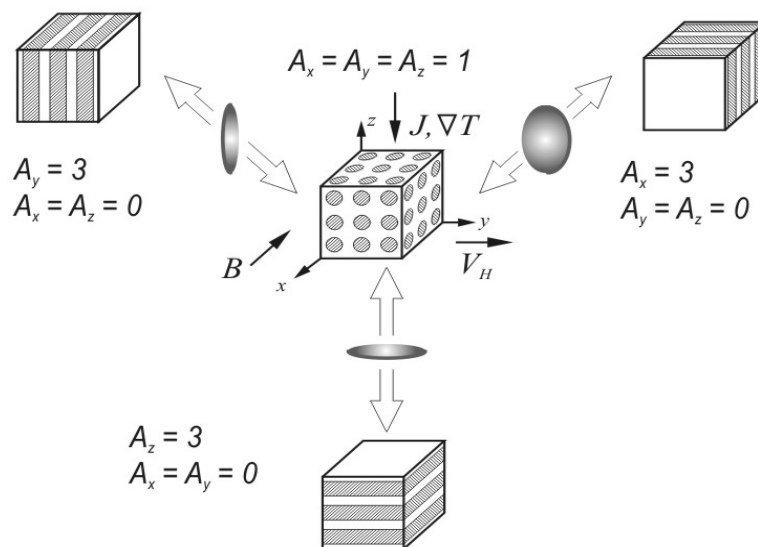


Рис. 6. Приклади матеріалів із граничними конфігураціями включень фаз (площини та сфери).

Чорні стрілки вказують напрямок електричного струму J (температурного градієнта ∇T), магнітного поля B і результуючої напруги V_H поперечного ефекту Нернста-Етінгсгаузена та ефекту Холла. Параметр A_i уздовж різних осей зазначений для фіксованих граничних випадків. Проміжні значення $A < 1$ відповідають розтягнутим еліпсоїдам, тоді як значення $A > 1$ – сплюсненим.

Як видно з рівнянь (5)-(7), для опису узагальнених властивостей суміші фаз із довільною конфігурацією включень, можна використовувати добре відомі формули для паралельного та послідовного з'єднання елементів

$$\sigma^{\parallel} = \sum_{i=1}^n \sigma_i \cdot c_i, \quad \sigma^{\perp} = \left(\sum_{i=1}^n \frac{\sigma_i}{c_i} \right)^{-1}, \quad (8)$$

припускаючи, що напруги (у першому випадку) і струми (у другому випадку) для кожної фази містять додатковий множник G_i , що є функцією концентрації та конфігурації включень: $G_i(\rho) \equiv g_i$ і $G_i(\sigma)$

$$G_i = g_i (\sum c_i g_i)^{-1}, \quad (9)$$

$$G_i(\sigma) = g_i(\sigma) \cdot (\sum c_i g_i(\sigma))^{-1}. \quad (10)$$

Такий підхід дає можливість одержувати алгебраїчні вирази для складних властивостей, що залежать від векторів електричних, теплових і магнітних полів, спрямованих уздовж різних осей [21]. Застосування даної моделі для розрахунків електричних, теплових і магнітних ефектів показано нижче. Інтерполяція формули для S , отриманої в [24, 25] для випадку сферичних включень до згаданих вище найпростіших граничних випадків, веде до наступного рівняння [20] для змінної конфігурації включень:

$$S = (\sum S_i c_i g_i(\rho) g_i(\lambda)) / (\sum c_i g_i(\rho) g_i(\lambda)). \quad (11)$$

З рівнянь (5), (6) і (11) випливає просте співвідношення для електричних і теплових величин двофазної системи, отримане вперше в [20]:

$$\frac{S - S_2}{S_1 - S_2} = \frac{(\rho\lambda - \rho_2\lambda_2)}{(\rho_1\lambda_1 - \rho_2\lambda_2)}. \quad (12)$$

Цікаво, що рівняння (12) дає можливість оцінити термоЕРС для будь-якої системи (включаючи сучасні наноструктури) без громіздких чисельних обчислень, що враховують конкретну конфігурацію та концентрацію включень. Лише, потрібні узагальнені питомий опір і теплопровідність системи, що визначаються з рівнянь (5) і (6), а також відповідні величини ρ , S і λ для вихідних фаз. На рис. 7 зображені розрахункові залежності електричного опору та термоЕРС від концентрації однієї фази (р-ня (5), (6)) і їх залежності одне від одного (р-ня (12)) для двофазної системи зі варіюючим конфігураційним параметром. Р-ня (12) добре узгоджується з експериментальними даними для матеріалів, у яких відбувається фазовий перехід напівпровідник-метал при зміні тиску або температури [20].

Пізніше в рамках моделі (рис. 6) було отримано більш закономірне рівняння для S [20], що корегує випадок сферичних включень [24, 25]:

$$S = \left(\sum_i S_i \cdot c_i \cdot f_i(\rho) \cdot \lambda_i^{-1} \cdot f_i(\lambda) \right) / \left(\sum_i c_i \cdot f_i(\rho) \cdot \sum_i c_i \cdot \lambda_i^{-1} \cdot f_i(\lambda) \right). \quad (13)$$

Для двофазних статистично неоднорідних матеріалів рівняння для S було отримано в [26], порівняно з його рівняннями, отриманими в [24, 25] для випадку сферичних включень. Для конкретних бінарних сумішей різниця між обчисленими значеннями S , отриманими за допомогою цих рівнянь (р-ня (11) при $A=1$), і рівнянням, виведеним в [26], вийшла досить істотною [26], тобто корегування р-ня (11) видається цілком закономірним.

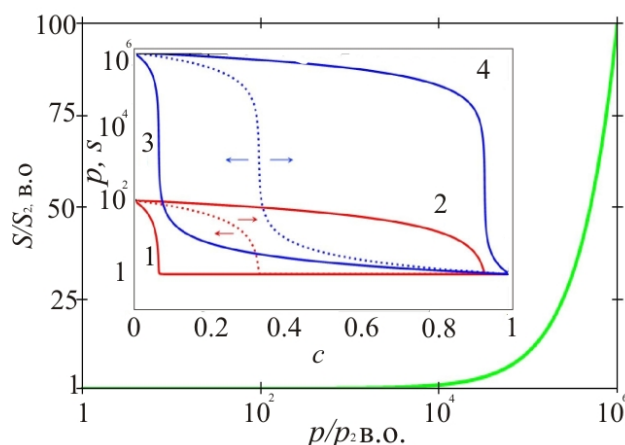


Рис. 7. Співвідношення між термоЕРС (S) і електричним опором (ρ) двокомпонентної системи відповідно до р-ня (12) (параметри фаз узяті такими: $S_1=10^2$, $S_2=1$, $\rho_1=10^6$, $\rho_2=1$ у.е.).

На вставці показані розрахункові залежності $S=S(z_1)$ (криві 1-2) і $\rho=\rho(z_1)$ (криві 3-4) від концентрації c_1 компонента I для двокомпонентної гетерофазної системи.

Криві 1 і 3 являють випадок $A=0.2$ ("майже паралельного" з'єднання), а криві 2 і 4 – $A=2.8$ ("майже послідовного" з'єднання). Пунктирні лінії показують залежності для випадку параметра $A=1$. Стрілки показують зміщення цих залежностей зі збільшенням або зменшення константи A .

Різке падіння термоЕРС і електричного опору виникає при значенні концентрації «металевої» компоненти приблизно $c=A/3$ відповідно до р-нь (5) і (11).

Використання р-ня (13) призводить до деяких відхилень від співвідношення (12), особливо в околі різкої зміни властивостей (в околиці точки фазового переходу), у тому випадку, коли теплопровідності фаз суттєво відрізняються. Однак для випадку подібних теплопровідностей у різних фаз (компонентів мульти-фазної системи) р-ня (12) досить коректним. У силу широкого використання неоднорідних матеріалів (орієнтовно-зернисті, текстуровані сплави, і т.д.) у термоелектриці [27] вираз (12) уявляється корисним для передбачення їх властивостей і, таким чином, для розробки складних термоелектричних матеріалів.

Розвиваючи дану модель для поперечного ефекту Нернста-Еттінгсгаузена Q і ефекту Холла R для гетерофазної системи можна одержати [21]

$$R = \frac{\sum_i c_i \cdot R_i \cdot g_i^J(\sigma) \cdot g_i^H(\rho)}{\left(\sum_i c_i \cdot g_i^J(\sigma)\right) \cdot \left(\sum_i c_i \cdot g_i^H(\rho)\right)}, \quad Q = \frac{\sum_i c_i \cdot Q_i \cdot g_i^T(\lambda) \cdot g_i^H(\rho)}{\left(\sum_i c_i \cdot g_i^T(\lambda)\right) \cdot \left(\sum_i c_i \cdot g_i^H(\rho)\right)}, \quad (14)$$

де g_i^T (g_i^J) і g_i^H конфігураційні параметри включень уздовж теплового потоку ΔT (струму J) і уздовж напрямку Холла V_H (перпендикулярно магнітному полю B) відповідно. Параметри A_i можуть варіювати між граничними випадками включень. Рівняння (14) узгоджуються з добре відомими формулами для граничного випадку шаруватих систем [28]. Також було отримано рівняння для модуля Юнга з використання даної моделі [21], яка продемонструвала добре узгодження з експериментальними даними, у тому числі для випадку твердих сплавів у широкому діапазоні концентрацій компонентів [29].

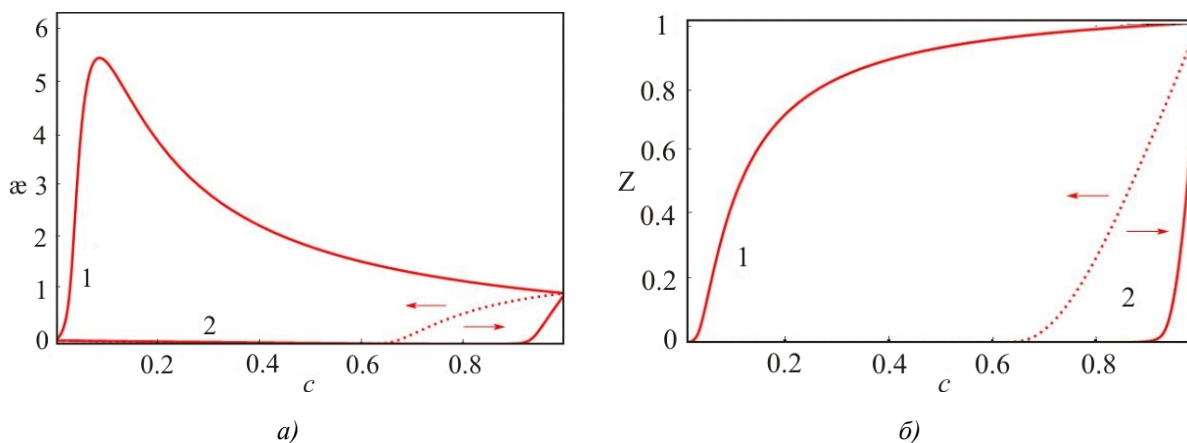


Рис. 8 Залежність нормалізованих термоелектричних параметрів добротності Z (праворуч) і потужності α (ліворуч) від концентрації c_1 фази I для двофазної системи, розраховані за формулами (5), (6) і (13) ($\lambda_1=1, \lambda_2=100, \rho_1=104, \rho_2=1, S_1=100, S_2=1$ у.е.). Параметр A узятий $A=2.9$ (криві 1) і $A=0.2$ (криві 2). Для пунктирних ліній $A=1$. Стрілки вказують напрямок зміщення залежностей при збільшенні/зменшенні параметра A .

Термоелектричний параметр потужності (α) і термоелектрична добротність (Z) гетерофазної системи також є функціями концентрації та геометричної конфігурації включень (рис. 8). Розрахунки, проведені за формулами (5), (6), і (13) для деяких двофазних систем (рис. 8) вказують на те, що термоелектричний параметр потужності α суттєво перевершує значення α кожного компонента. Втрачаючи небагато в термоелектричній добротності, можна суттєво збільшити термоелектричний параметр потужності для «майже шаруватой»

конфігурації компонентів (крива 1 на рис. 8). Слід зазначити, що високотемпературний і високобарний синтез або обробка в деяких випадках дійсно ведуть до одержання гетерогенних матеріалів (орієнтовно-зернисті, текстуровані сплави, і т.д.) з поліпшеним параметром потужності [27].

Магнітне поле може додатково збільшити термоелектричні параметри α , Z , що характеризують роботу приладів термоелектричного охолодження, оскільки відомо, що термомагнітне охолодження за допомогою ефекту Н-Е прийнятніше порівнянно із чистим ефектом Пельтьє [27]. Таким чином, розроблена модель дає можливість покращити робочі параметри термоелектричних генераторів, а також ураховувати паразитні сигнали, що виникають через ефекти Нернста-Еттінгсгаузена та Холла в процесі роботи електронних приладів.

Висновок

Розглянуті шляхи поліпшення термоелектричних параметрів за допомогою фізичних факторів, таких як високий тиск і магнітні поля, а також «геометричних» факторів, що включають конфігурацію та концентрацію дискретних елементів мультифазного термоелектричного матеріалу.

Показано, як високий тиск здатний покращити термоелектричні параметри у деяких речовин через зміну ширини забороненої зони E_g у широких межах і звуження або відкриття E_g . Деякі нетермоелектричні матеріали, а також фази високого тиску виявилися потенційними термоелектриками.

Комбінований ефект високого тиску та магнітного поля здатний підвищити ТЕ параметри у речовин у створених тиском вузькощілинному або безщілинному стані з дуже високою рухливістю носіїв заряду та сильними ефектами Н-Е.

Варіація концентрації та конфігурації дискретних елементів мультифазної системи, очевидно, не дозволяє збільшити добротність шляхом простого «змішування» фаз, однак параметр потужності може дуже зростати за рахунок оптимального підбору «геометричних факторів».

Подяка. Робота виконана за фінансової підтримки Програми РАН (проект № 01.2.006 13394), УрВ РАН у рамках програми "Речовина при високих густинах енергії" Президії РАН (проект 2-1004), і Міністерства освіти та науки Росії (контракт 14.518.11.7020).

Література

1. 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.
2. Цидильковский И.М. ТермоЭДС халькогенидов ртути при сверхвысоком давлении, / И.М. Цидильковский, В.В. Щеников, Н.Г. Глузман // ФТП, 17, 1983, 958-960.
3. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Phase transitions from mechanical contraction: direct observation of phase-transition-related volumetric effects in crystals of *ZnO*, *GaAs*, *CaCO₃*, and *CeNi* under compression up to 25 GPa, *High Pressure Res.*, 29, 2009, 514-519.
4. Paul W., Warshawer D.M., *Solids under pressure*, New York, McGraw-Hill, 1963, 524.
5. Askerov B.M., *Electron transport phenomena in semiconductors*, Singapore, World Scientific,

- 1994, 416.
6. Цидильковский И.М. Влияние сверхвысокого давления на электрические свойства окси ртути, / И.М. Цидильковский, В.В. Щеников, Н.Г. Глузман // ФТП, 19, 1985, 1464-1467.
 7. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Thermoelectric power of Sulphur at high pressure up to 40 GPa, Phys. Status Solidi (b), 239, 2003, 399-404.
 8. Shchennikov V.V., Morozova N.V., Tyagur I., Tyagur Y., Ovsyannikov S.V., Colossal tuning of an energy gap in $Sn_2P_2S_6$ under pressure, Appl. Phys. Lett., 99, 2011, 212104.
 9. Цидильковский И.М. Металлизация халькогенидов ртути в условиях сверхвысокого давления, / И.М. Цидильковский, В.В. Щеников, Н.Г. Глузман // ФТТ, 24, 1982, 2658-2662.
 10. Ovsyannikov S.V., Gou H., Morozova N.V., Tyagur I., Tyagur Y., Shchennikov V.V., Raman spectroscopy of ferroelectric $Sn_2P_2S_6$ under high pressure up to 40 GPa: Phase transitions and metallization, J. Appl. Phys., 113, 2013, 013511.
 11. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Ponosov Y.S., Gudina S.V., Guk V.G., Skipetrov E.P., Mogilenskikh V.E., Application of the high-pressure thermoelectric technique for characterization of semiconductor micro-samples: PbX-based compounds, J. Phys. D: Appl. Phys., 37, 2004, 1151-1157.
 12. Streltsov S.V., Manakov A.Yu, Vokhmyanin A.P., Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Crystal lattice and band structure of intermediate high-pressure phase of PbSe, J. Phys.: Condens. Matter, 21, 2009, 385501.
 13. 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.
 14. 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.
 15. Щенников В.В. Термоэдс халькогенидов свинца при высоком давлении, / В.В. Щеников, С.В. Овсянников, А.Ю. Деревсков // ФТТ, 44, 2002, 1762–1765.
 16. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Thermoelectric and galvanomagnetic investigations of VI Group semiconductors Se and Te at high pressure up to 30 GPa, Solid State Commun., 121, 2002, 323-327.
 17. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Bazhenov A.V., A composite high-pressure cell with sintered diamond insets for study of thermoelectric and thermomagnetic properties in a range up to 30 GPa: Application to Pr and PbTe, J. Phys. Chem. Solids, 69, 2008, 2315-2324.
 18. Махов В.Е. Влияние типа структуры на свойства гетерогенных материалов, / В.Е. Махов, Б.З. Певзнер // Изв. АН СССР, Неорг. материалы, 21, 1985, 1599-1607.
 19. Sandetski J., Mechanics of composite materials, New York and London, Academic Press, 1974.
 20. Shchennikov V.V., Thermal E.M.F. and electrical conductivity of materials in the region of the semiconductor – metal phase transition point, Phys. Met. Metall., 67, 1989, 92-96.
 21. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Vorontsov G.V., Shchennikov Jr. V.V., Investigations of multiphase states in vicinity of pressure-induced phase transitions, Phys. Status Solidi (b), 241, 2004, 3203-3209.
 22. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем, / В.И. Оделевский // ЖТФ, 21, 1951, 667-685.
 23. Landauer R., The electrical resistance of binary metallic mixtures., J. Appl. Phys., 23, 1952, 779-784.
 24. Айрапетянц С.В. Термоэлектродвижущая сила и добавочная теплопроводность

- статистической смеси / С.В. Айрапетянц // ЖТФ, 27, 1957, 478-483.
25. Halpern V., The thermopower of binary mixtures, J. Phys. C: Solid State Phys., 16, 1983, L217-L220.
26. Herring C., Effect of random inhomogeneties on electrical and galvanomagnetic measurements, J. Appl. Phys., 31, 1960, 1939-1953.
27. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., High-pressure routes in the thermoelectricity or how one can improve a performance of thermoelectrics, Chem. Mater., 22, 2010, 635-647.
28. Дульнев Г.Н. Процессы переноса в неоднородных средах / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков // Ленинград, Энергоатомиздат, 1991, 248.
29. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Komarovskii I.A., Vorontsov G.V., Korobeynikov I.V., Shchennikov Jr. V.V., Electrical and mechanical properties of multi-phase systems under external impacts, Proc. SPIE, 7978, 2011, 79781W.

Надійшла до редакції 4.06.2013

УДК 537.32

Анатичук Л.І.^{1,2}, Кобилянський Р.Р.^{1,2}, Константинович І.А.^{1,2}

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

²Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича,

вул. Коцюбинського, 2, Чернівці, 58000, Україна

ПРО ВПЛИВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ДЖЕРЕЛА ЖИВЛЕННЯ НА ТОЧНІСТЬ ВИМІРЮВАННЯ ТЕМПЕРАТУРИ ТА ТЕПЛООВОГО ПОТОКУ

У роботі досліджена точність вимірювання температури та теплового потоку тіла людини при наявності на його поверхні термоелектричного джерела живлення. Для цього побудовані фізична, математична та комп'ютерна моделі біологічної тканини з термоелектричним сенсором і джерелом живлення. Шляхом об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання отримані розподіли температури та теплових потоків з урахуванням кровообігу і метаболізму біологічної тканини. Встановлені залежності, які описують вплив потужності термоелектричного джерела живлення і його віддаленості від термоелектричного сенсора на точність вимірювання температури та теплового потоку.

Ключові слова: комп'ютерне моделювання, термоелектричне джерело живлення, сенсор температури та теплового потоку.

We have investigated the measurement accuracy of temperature and heat flux in the presence of a human body on the skin surface of the thermoelectric power. For this purpose built physical, mathematical and computer models of biological tissue with thermoelectric sensor and power supply on its surface. By means of object oriented computer simulation of temperature distribution obtained and taking into account the thermal flow circulation, and metabolism of biological tissue. The dependences describing the effect of power and remoteness thermoelectric power source to the sensor reading temperature and heat flux.

Key words: computer simulation, thermoelectric power source, temperature and heat flux density sensor.

Вступ

Термоелектричні джерела живлення малих потужностей (10^{-1} Вт – 10^{-4} Вт) мають ряд привабливих властивостей, тому можливості їх застосування вивчають усе більш широко [1-13]. Серед них особливий інтерес викликають термоелектричні джерела, для роботи яких використовується тепло людини. Вони привабливі, наприклад, для діагностики стану людини шляхом тривалих вимірювань температури та теплових потоків [14-24]. Однак, якщо таке джерело розташоване досить близько до сенсорів температури та теплових потоків, то воно може впливати на їхні покази.

Тому метою даної роботи є дослідження впливу термоелектричних джерел живлення на результати вимірювань температури та теплових потоків на шкірній поверхні людини.

Фізична модель біологічної тканини з термоелектричним сенсором і термоелектричним джерелом живлення

Така модель наведена на рис. 1. У ній ділянка шкіри людини являє собою структуру з трьох шарів: епідерміса 1, дерміса 2, підшкірного шару 3 і внутрішньої тканини 4. Така

структура характеризується теплопровідністю κ_i , питомою теплоємністю C_i , густиною ρ_i , швидкістю перфузії крові ω_b , густиною крові ρ_b , теплоємністю крові C_b і питомим тепловиділенням q_{met} внаслідок процесів метаболізму (табл. 1). Відповідні шари біологічної тканини 1 – 4 вважаються об'ємними джерелами тепла q_i , де:

$$q_i = q_{met} + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_i \cdot (T_b - T_i), \quad i=1\dots 4, \quad (1)$$

T_b – температура крові, T_i – температура i -го шару біологічної тканини. Геометричні розміри кожного шару позначені символами a_i , b_i , l_i , а температури на границях відповідних шарів біологічної тканини – T_1 , T_2 , T_3 , T_4 .

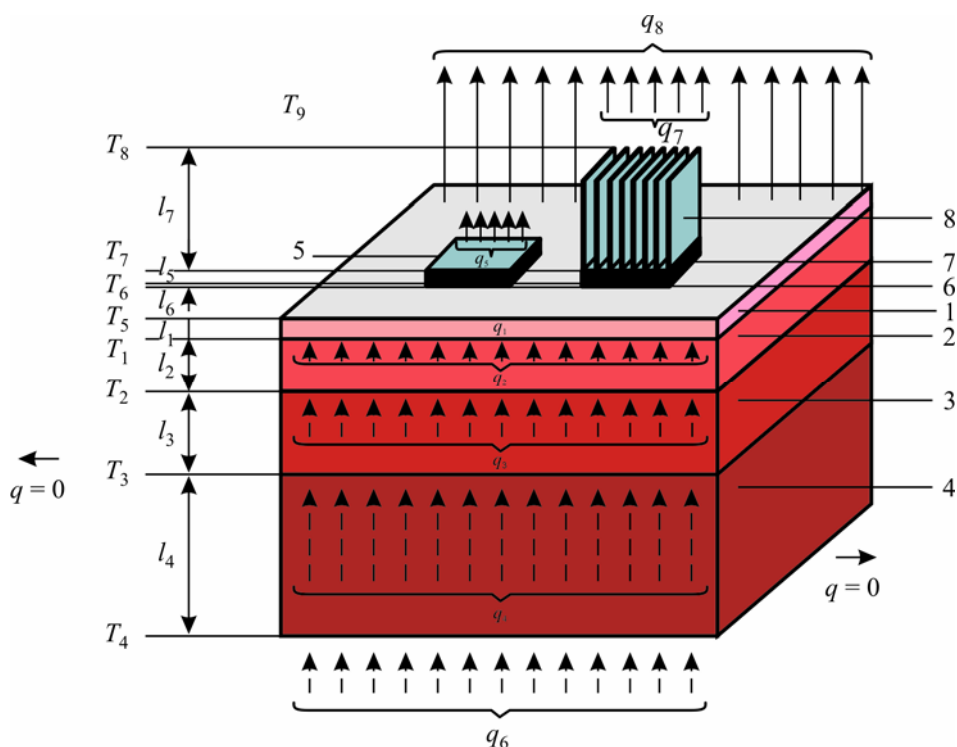


Рис. 1. Фізична модель біологічної тканини з термоелектричним сенсором і термоелектричним джерелом живлення: 1 – епідерміс, 2 – дерміс, 3 – підшкірний шар, 4 – внутрішня тканина, 5 – термоелектричний сенсор температури та теплового потоку, 6 – тепловирівнююча пластина, 7 – термоелектричне джерело живлення, 8 – радіатор.

Термоелектричний сенсор температури та теплового потоку 5 являє собою прямокутний брусок розмірами a_5 , b_5 , l_5 , який складається із сукупності з'єднаних у послідовне електричне коло напівпровідникових термопарних елементів і діелектричного корпусу із вмонтованим датчиком температури (термістором) [25]. ТермоЕРС [1, 2], що розвивається термоелектричним сенсором:

$$E = \alpha \cdot N \cdot \Delta T, \quad (2)$$

де α – коефіцієнт термоЕРС, N – кількість віток, ΔT – перепад температури між верхньою та нижньою гранями сенсора. Кількість віток у сенсорі температури та теплового потоку становить $N = 1500 - 3000$ шт. Моделювання термоелектричного сенсора з такою кількістю елементів є громіздким завданням навіть для сучасних персональних комп'ютерів. Разом з тим, з формули (2) видно, що основний вплив на значення ЕРС сенсора здійснює перепад температур ΔT між його гранями. Тому для досягнення поставленої в даній роботі мети цілком

достатньо замінити термоелектричний сенсор з більшою кількістю елементів на монолітне однорідне середовище з еквівалентною теплопровідністю κ . Тоді на основі розрахованого ΔT можна легко визначити ЕРС сенсора і надалі визначити густину теплового потоку за градувальними залежностями між ЕРС і тепловим потоком.

Таблиця 1

Теплофізичні властивості біологічної тканини тіла людини [26-30]

Шари біологічної тканини	Епідерміс	Дерміс	Підшкірний шар	Внутрішня тканина
Товщина, l (мм)	0.08	2	10	30
Питома теплоємність, C (Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹)	3590	3300	2500	4000
Теплопровідність, κ (Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹)	0.24	0.45	0.19	0.5
Густина, ρ (кг·м ⁻³)	1200	1200	1000	1000
Метаболізм, q_{met} (Вт·м ⁻³)	368.1	368.1	368.3	368.3
Швидкість перфузії крові тканини, ω_b (м ³ ·с ⁻¹ ·м ⁻³)	0	0.00125	0.00125	0.00125
Густина крові, ρ_b (кг·м ⁻³)	1060	1060	1060	1060
Теплоємність крові, C_b (Дж·кг ⁻¹ ·К ⁻¹)	3770	3770	3770	3770

Поверхневий шар ділянки шкіри (епідерміс 1) з температурою T_5 перебуває в стані теплообміну з тепловирівнюючими пластинами 6 з матеріалу з високою теплопровідністю, геометричні розміри яких a_6, b_6, l_6 . Температуру на поверхні контакту позначимо T_6 . На поверхні біологічної тканини (епідерміс 1) розміщений термоелектричний сенсор 5 з геометричними розмірами a_5, b_5, l_5 і температурою на поверхні контакту T_7 , а також термоелектричне джерело живлення 7 з геометричними розмірами a_7, b_7, l_7 і температурою на поверхні контакту T_8 .

Вільні поверхні термоелектричного сенсора 5 з температурою T_7 і термоелектричного джерела живлення 7 з температурою T_8 перебувають у стані теплообміну з навколишнім середовищем з температурою T_9 , що враховано коефіцієнтом теплообміну α_1 і коефіцієнтом випромінювання ε_1 . Питомий тепловий потік з поверхні термоелектричного сенсора 5 у навколишнє середовище позначимо q_5 , з поверхні радіатора 8 у навколишнє середовище – q_7 , з вільної поверхні шкіри – q_8 , а питомий тепловий потік внутрішніх органів людини – q_6 .

Теплообмін поверхні шкіри з навколишнім середовищем з температурою T_9 врахований коефіцієнтом теплообміну α_2 і коефіцієнтом випромінювання ε_2 . Теплообмін шкіри шляхом потовиділення в моделі не враховується.

Оскільки фізична модель біологічної тканини являє собою ділянку із чотирьох шарів,

причому в інших сусідніх шарах відбуваються однакові біохімічні процеси, то можемо вважати, що перетікання тепла вздовж біологічної тканини не відбувається ($q = 0$).

Математичний опис і комп'ютерна модель

Загальне рівняння теплообміну в біологічній тканині має такий вигляд [26-30]:

$$\nabla(k \cdot \nabla T) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_b \cdot (T_b - T) + q_{met} = \rho \cdot C \cdot \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (3)$$

де ρ – густина відповідного шару біологічної тканини ($\text{кг}/\text{м}^3$), C – питома теплоємність шару біологічної тканини ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), ρ_b – густина крові ($\text{кг}/\text{м}^3$), C_b – питома теплоємність крові ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$), ω_b – швидкість перфузії крові ($\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$), T_b – температура крові людини ($^{\circ}\text{C}$), причому $T_b = 37^{\circ}\text{C}$, q_{met} – питома кількість тепла від метаболізму ($\text{Вт}/\text{м}^3$).

Доданок у правій частині рівняння (3) являє собою швидкість зміни теплової енергії, що міститься в одиниці об'єму біологічної тканини. Три доданки у лівій частині цього рівняння являють собою відповідно швидкість зміни теплової енергії за рахунок теплопровідності, перфузії крові та метаболізму.

Для розв'язку поставленої в даній роботі задачі досить розглянути тривимірну стаціонарну модель. Тоді рівняння (3) отримає вигляд (4):

$$k \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_b \cdot (T_b - T) + q_{met} = 0. \quad (4)$$

Стаціонарне рівняння теплообміну в біологічній тканині (4) розв'язується з відповідними граничними умовами (5 – 6):

$$\begin{cases} q|_{x=0} = 0, \\ q|_{x=a} = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} q|_{y=0} = 0, \\ q|_{y=a} = 0, \end{cases} \quad (5)$$

$$\begin{cases} T|_{z=0} = 37^{\circ}\text{C}, \\ q|_{z=b, c, d} = \alpha \cdot (T_0 - T) + \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_0^4 - T^4), \end{cases} \quad \begin{cases} q|_{x=e, f} = 0, \\ q|_{y=e, f} = 0, \end{cases} \quad (6)$$

де q – густина теплового потоку, T – абсолютна температура, T_0 – температура навколишнього середовища, α – коефіцієнт теплообміну, ε – коефіцієнт випромінювання, σ – постійна Больцмана.

Для визначення впливу термоелектричного джерела живлення на точність вимірювання температури та теплового потоку термоелектричним сенсором була створена тривимірна комп'ютерна модель біологічної тканини, на поверхні якої перебувають термоелектричні джерело живлення та сенсор. Для побудови комп'ютерної моделі використаний пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [31], який дає можливість проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині з урахуванням кровообігу та метаболізму.

Розрахунки розподілів температур і густини теплових потоків у біологічній тканині, термоелектричному сенсорі температури та теплового потоку і термоелектричному джерелі живлення здійснювалися методом кінцевих елементів, суть якого полягає в тому, що досліджуваній об'єкт розбивається на велику кількість кінцевих елементів (рис. 2), для кожного з яких визначається значення функції, що задовольняє задані диференціальні рівняння другого порядку з відповідними граничними умовами. Точність розв'язку поставленої задачі залежить від способу розбивки та забезпечується використанням великої кількості кінцевих елементів [31].

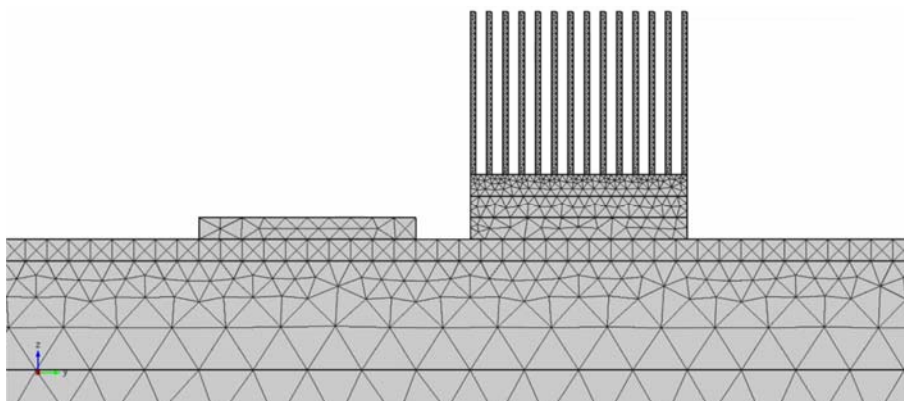


Рис. 2. Сітка методу кінцевих елементів.

Результати комп'ютерного моделювання

Шляхом об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання отримані розподіли температури (рис. 3, 4) і ліній густини теплового потоку в біологічній тканині тіла людини, термоелектричному сенсорі температури та теплового потоку і термоелектричному джерелі живлення.

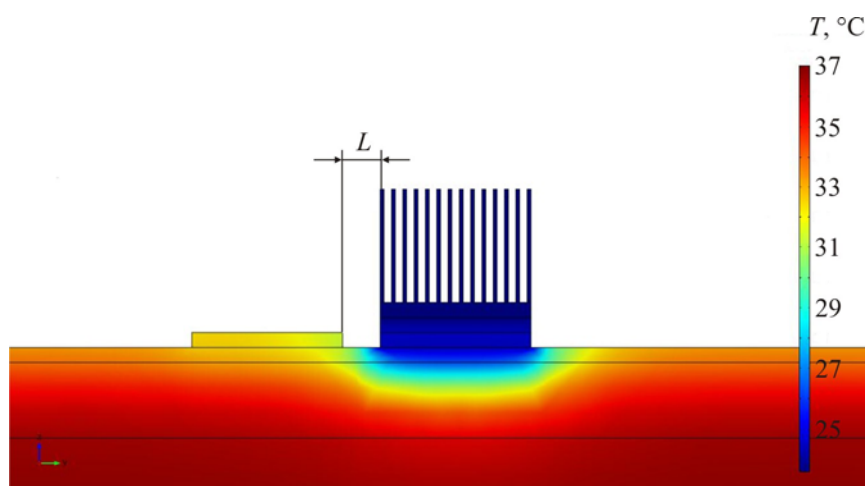


Рис. 3. Розподіл температури в біологічній тканині тіла людини, на поверхні якої розміщений термоелектричний сенсор температури та теплового потоку і термоелектричне джерело живлення для випадку відстані між ними $L = 0.5$ см і електричної потужності джерела живлення $P = 0.6$ мВт, що відповідає площі перетину $S = 4$ см².

Комп'ютерним моделюванням встановлені залежності, які описують вплив потужності термоелектричного джерела живлення і його віддаленості від термоелектричного сенсора на точність вимірювання температури і теплового потоку (рис. 5 – 8).

Розрахунки проведені для температури навколишнього середовища $T = 20$ °С, геометричних розмірів термоелектричного сенсора температури та теплового потоку – (20×20) мм², коефіцієнтів теплообміну біологічної тканини, сенсора і термоелектричного джерела живлення з навколишнім середовищем $\alpha = 10$ Вт/м²·К.

На рис. 5 – 6 представлені залежності впливу віддаленості термоелектричного джерела живлення від термоелектричного сенсора на похибки вимірювання температури ΔT і густини теплового потоку Δq термоелектричним сенсором.

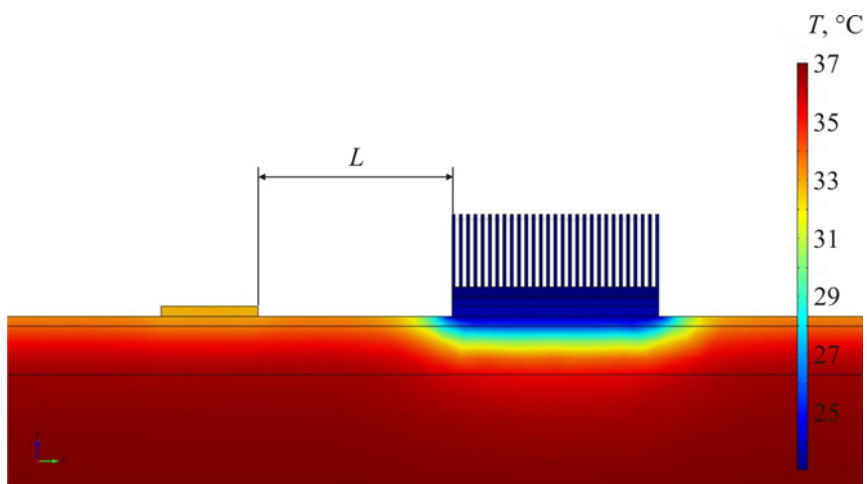


Рис. 4. Розподіл температури в біологічній тканині тіла людини, на поверхні якої розміщений термоелектричний сенсор температури та теплового потоку і термоелектричне джерело живлення для випадку відстані між ними $L = 4$ см і електричної потужності джерела живлення $P = 2.23$ мВт, що відповідає площі перетину $S = 16$ см².

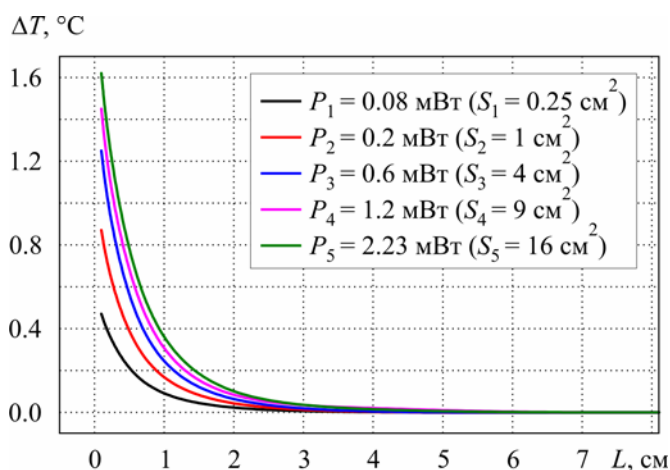


Рис. 5. Залежність похибки вимірювання температури ΔT від відстані між сенсором і термоелектричним джерелом живлення.

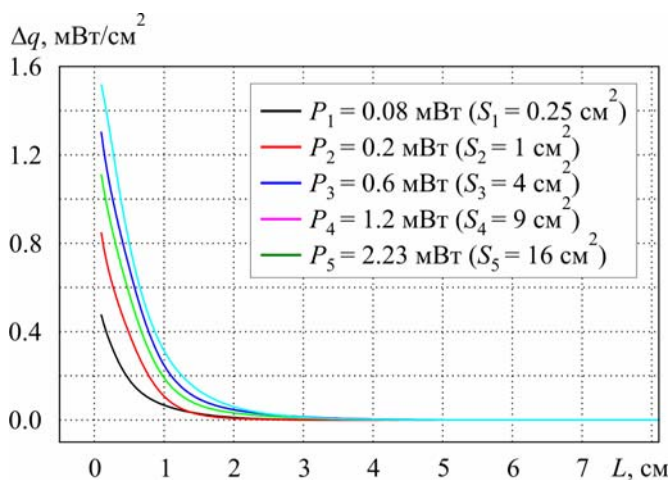


Рис. 6. Залежність похибки вимірювання густини теплового потоку Δq від відстані між сенсором і термоелектричним джерелом живлення.

На рис. 7 – 8 представлені залежності впливу потужності термоелектричного джерела живлення на похибки вимірювання температури ΔT і густини теплового потоку Δq термоелектричним сенсором.

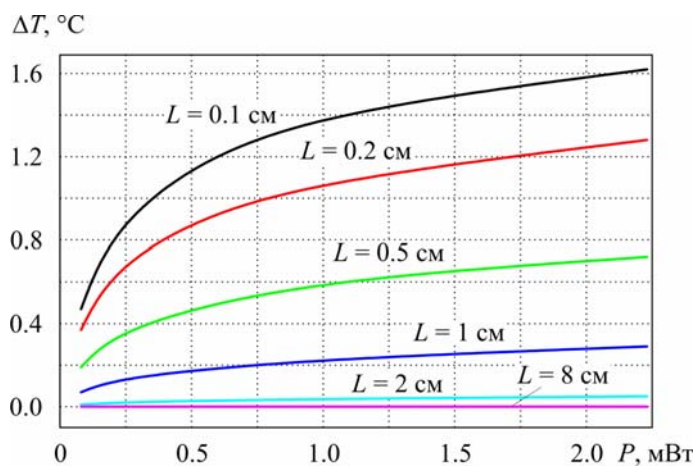


Рис. 7. Залежність похибки вимірювання температури ΔT від електричної потужності термоелектричного джерела живлення.

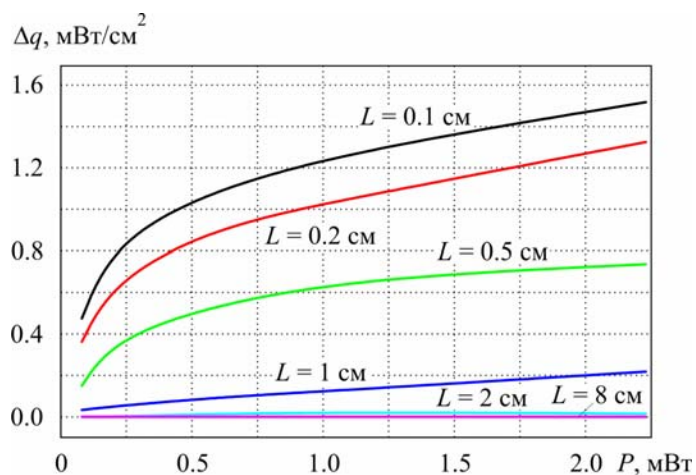


Рис. 8. Залежність похибки вимірювання густини теплового потоку Δq від електричної потужності термоелектричного джерела живлення.

З рис. 5 – 8 видно, що розміщення термоелектричного джерела живлення на відстані меншій $L = 5$ см від сенсора температури та теплового потоку приводить до похибок вимірювань, які не перевищують $\Delta T = 0.01$ °С та $\Delta q = 0.001$ мВт/см² відповідно. При розміщенні сенсора і термоелектричного джерела живлення на відстані $L = 2$ см максимальна похибка вимірювання температури становить $\Delta T = 0.1$ °С. Наведені похибки вимірювання температури справедливі для термоелектричних джерел живлення потужністю $P = 0.08 \div 2.23$ мВт (рис. 5). Аналогічно при розміщенні сенсора і термоелектричного джерела живлення на відстані $L = 1$ см максимальна похибка вимірювання густини теплового потоку становить $\Delta q = 0.25$ мВт/см², а при відстані $L = 2$ см максимальна похибка вимірювання густини теплового потоку становить $\Delta q = 0.05$ мВт/см² (рис. 6).

Висновки

1. Шляхом об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання отримані розподіли температури та теплового потоку в біологічній тканині тіла людини, які дали можливість визначити вплив

термоелектричного джерела живлення на точність вимірювання температури та теплового потоку термоелектричним сенсором.

2. Встановлені залежності, які описують вплив потужності термоелектричного джерела живлення і його віддаленості від термоелектричного сенсора на точність вимірювання температури та теплового потоку. Зокрема встановлено, що при розміщенні термоелектричного джерела живлення на відстані не меншій $L = 5$ см від сенсора температури та теплового потоку похибки вимірювання температури не перевищують $\Delta T = 0.01$ °C та теплового потоку $\Delta q = 0.001$ мВт/см² відповідно.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: [справочник] / Л.И. Анатичук – К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Анатичук Л.И. Термоэлектричество. Термоэлектрические преобразователи энергии: [том II] / Л.И. Анатичук – Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. – 376 с.
3. Струтинская Л.Т. Термоэлектрические микрогенераторы. Современное состояние и перспективы использования / Л.Т. Струтинская // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2008. – № 4. – С. 5 – 13.
4. Patent US 6222114. Portable Wrist Device // Mitamura Gen (JP). – 2001.
5. G.J. Snyder, Small Thermoelectric Generators, *The Electrochemical Society Interface*. – Fall 2008.
6. Анатичук Л.И. Электронный медицинский термометр с термоэлектрическим источником питания / Л.И. Анатичук, Р.Р. Кобылянский, С.Б. Романюк // Стендовый доклад XV Международного Форума по термоэлектричеству 21-24 мая 2013 года. – Таллинн, Эстония, 2013.
7. Заявка № u201308794 от 15.07.13. Электронный медицинский термометр с термоэлектрическим источником питания // Анатичук Л.И., Кобылянский Р.Р., Романюк С.Б. – 2013.
8. Заявка № u201308793 от 15.07.13. Электронный медицинский термометр с комбинированным источником питания // Анатичук Л.И., Кобылянский Р.Р., Романюк С.Б. – 2013.
9. Заявка № u201312570 от 28.10.2013. Электронный медицинский термометр с термоэлектрическим источником питания // Анатичук Л.И. – 2013.
10. Анатичук Л.І. Про точність вимірювання температури електронним медичним термометром з термоелектричним джерелом живлення / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобылянський // Термоелектрика. – № 5. – 2013. – С. 75 – 79.
11. Пат. 71619 Украина, МПК Н01L 35/00. Термоэлектрический медицинский тепломер / Анатичук Л.И., Кобылянский Р.Р.; Институт термоэлектричества. – № u2011 14007; заявл. 28.11.11; опубл. 25.07.12, Бюл. № 14.
12. Пат. 73037 Украина, МПК Н01L 35/02. Термоэлектрическое медицинское устройство / Микитюк П.Д., Кобылянский Р.Р., Слепенюк Т.В.; Институт термоэлектричества. – № u2012 01922; заявл. 20.02.12; опубл. 10.09.12, Бюл. № 17.
13. Vladimir Leonov, Human Machine and Thermoelectric Energy Scavenging for Wearable Devices, *ISRN Renewable Energy*, Vol. 2011, Article ID 785380, 11 pages (doi:10.5402/2011/785380).
14. Ладыка Р.Б. Полупроводниковые тепломеры в диагностике и лечении заболеваний суставов / Р.Б. Ладыка, Д.Н. Москаль, В.Д. Дидух // Медицинская техника. – 1992. – № 6. – С. 34 – 35.
15. Ладыка Р.Б. Применение полупроводниковых тепломеров в диагностике и лечении / Р.Б. Ладыка, О.Н. Дакалюк, Л.П. Булат, А.П. Мягkota // Медицинская техника. – 1996. –

№ 6. – С. 36 – 37.

16. Анатычук Л.И. Термоэлектрический полупроводниковый тепломер / Л.И. Анатычук, Н.Г. Лозинский, П.Д. Микитюк, Ю.Ю. Розвер // Приборы и техника эксперимента. – 1983. – № 5. – С. 236.
17. Анатычук Л.И. Термоэлектрический тепломер / Л.И. Анатычук, Л.П. Булат, Д.Д. Гуцал, А.П. Мягкота // Приборы и техника эксперимента. – 1989. – №4. – С. 248.
18. Демчук Б.М. Термоэлектрические датчики для ортопедии / Б.М. Демчук, Л.Я. Кушнерик, І.М. Рубленик // Термоелектрика. – 2002. – № 4. – С. 80 – 85.
19. Ащеулов А.А. Термоэлектрический прибор для медико-биологической экспресс-диагностики / А.А. Ащеулов, Л.Я. Кушнерик // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – № 4. – 2004. – С. 38 – 39.
20. Кобылянський Р.Р. Использование термоэлектрических тепломеров для измерения тепловых потоков человека / Р.Р. Кобылянський, Р.Г. Гарабазив, Т.В. Слепенюк // VII Школа по термоелектричеству 16-19 июля 2012 г. – Яремче, Украина, 2012.
21. Анатичук Л.І. Дослідження впливу термоелектричного тепломіра на визначення тепловиділення людини / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобылянський // Термоелектрика. – № 4. – 2012. – С. 60 – 66.
22. Анатичук Л.І. Комп'ютерне моделювання показів термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобылянський // Термоелектрика. – № 1. – 2013. – С. 53 – 60.
23. Анатичук Л.І. Особливості використання медичних тепломірів при дослідженні локальних тепловиділень людини / Л.І. Анатичук, Р.Г. Гіба, Р.Р. Кобылянський // Термоелектрика. – № 2. – 2013. – С. 87 – 93.
24. Анатычук Л.И. Особенности использования термоэлектрических медицинских тепломеров при измерении локальных тепловыделений человека / Л.И. Анатычук, Р.Р. Кобылянський // XV Международный Форум по термоелектричеству 21-24 мая 2013 года. – Таллинн, Эстония, 2013.
25. Гищук В.С. Модернізований прилад для вимірювання теплових потоків людини / В.С. Гищук // Термоелектрика. – № 2. – 2013. – С. 98 – 103.
26. S.C. Jiang, N. Ma, H.J. Li and X.X. Zhang, Effects of Thermal Properties and Geometrical Dimensions on Skin Burn Injuries, *Burns* 28, 713 – 717 (2002).
27. M.P. Cetingul, C. Herman, Identification of Skin Lesions from the Transient Thermal Response Using Infrared Imaging Technique, *IEEE*, 1219 – 1222 (2008).
28. M. Ciesielski, B. Mochnacki and R. Szopa, Numerical Modeling of Biological Tissue Heating. Admissible Thermal Dose, *Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science* 1 (10), 11 – 20 (2011).
29. Florin Filipoiu, Andrei Ioan Bogdan and Iulia Maria Carstea, Computer-Aided Analysis of the Heat Transfer in Skin Tissue, *Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite Differences - Finite Elements - Finite Volumes - Boundary Elements*, 2010, p. 53 – 59.
30. Daniela Carstea, Ion Carstea and Iulia Maria Carstea, Interdisciplinarity in Computer-Aided Analysis of Thermal Therapies, *WSEAS Transactions on Systems and Control* 6 (4), 115 – 124 (2011).
31. COMSOL Multiphysics User's Guide, COMSOLAB, 2010, 804 p.

Надійшла до редакції 09.12.2013.

ПРОЕКТУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПРОНИКНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ СИЛІЦИДІВ *Mg* І *Mn*

*Показано результати комп'ютерного проектування проникних термоелементів на основі силіцидів *Mg* і *Mn*. Визначено оптимальні концентрації легуючих домішок для таких матеріалів і оптимальні теплофізичні параметри, за яких реалізується максимальна термодинамічна ефективність проникних термоелементів. Розраховано енергетичні характеристики одно- і двосегментних проникних термоелементів в оптимальних умовах роботи для різних значень температур теплоносія. Показано, що ККД проникного термоелемента залежить від геометрії віток (висоти, діаметра і числа каналів) і досягає максимального значення 4% і 7% для одно- і двосегментного варіантів відповідно.*

Ключові слова: комп'ютерне проектування, проникні структури, рекуператори тепла, ефективність.

*Results of computer design of permeable thermoelements based on *Mg* and *Mn* silicides are presented. Optimal concentrations of doping impurities for such materials and optimal thermophysical parameters whereby maximum thermodynamic efficiency of permeable thermoelements is accomplished are determined. The energy characteristics of single- and double-segment permeable thermoelements are calculated under optimal operating conditions for different values of heat carrier temperatures. It is shown that the efficiency of a permeable thermoelement depends on the geometry of legs (the height, the diameter and number of channels) and reaches maximum value of 4% and 7% for single- and double-segment variants, respectively.*

Key words: computer design, permeable structures, heat recuperators, efficiency.

Вступ

В останнє десятиліття у зв'язку з підвищенням попиту на енергоносії, все більшу увагу привертає рекуперація відходів промислового тепла, двигунів внутрішнього згорання за допомогою термоелектрики. Рівень температур таких джерел тепла досягає 700-800 К. Однак стримуючим фактором для широкого впровадження термоелектричних рекуператорів є недостатньо висока ефективність існуючих термоелектричних матеріалів. Крім того переважна більшість термоелектричних матеріалів, які використовуються в наш час для створення термоелектричних перетворювачів, містить дефіцитні і токсичні компоненти. З огляду на це розробка і дослідження високоефективних, дешевих, екологічно безпечних термоелектричних матеріалів та перетворювачів енергії на їх основі є актуальним завданням.

Одним із перспективних способів підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів і розширення можливості їх впровадження на практиці є використання матеріалів на основі силіцидів *Mg* і *Mn*, які відповідають низці вимог: дешевизні вихідних компонентів, високій механічній міцності і, особливо, екологічній безпеці.

Аналіз відомих досліджень показує, що ККД термоелектричних модулів із однорідних матеріалів на основі легованих твердих розчинів n -Mg-Si і p -Mn-Si за температури гарячої сторони 773 К і холодної – 320 К знаходиться на рівні $\sim 4\%$ [1]. Використанням двосекційних структур на основі силіцидів Mg і Mn досягається підвищення ефективності модулів у 1.3-1.5 раза. В роботі [1] показано, що кращі значення ККД слід очікувати для матеріалів $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ n -типу провідності і $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.8}$ p -типу провідності.

Поряд з цим останнім часом суттєво підвищився інтерес до вивчення термоелементів, підведення та відведення тепла в яких здійснюється не лише через поверхні спаїв, але й за рахунок використання розвиненої поверхні теплообміну в об'ємі матеріалу віток термоелемента [2]. У таких випадках термоелементи створюються проникними для потоків газів або рідин, що дає можливість підвищити ефективність термоелектричного перетворення енергії на 30% вже для існуючих низькотемпературних генераторних матеріалів на основі Bi_2Te_3 [3]. Досліджень таких проникних термоелементів з перспективних матеріалів на основі силіцидів Mg і Mn не було проведено.

Мета нашої роботи – розрахунок і дослідження ефективності проникних генераторних термоелементів з оптимальних матеріалів на основі силіцидів Mg і Mn.

Фізична модель та її математичний опис

Фізичну модель проникного термоелемента в режимі генерації електричної енергії представлено на рис. 1. Термоелемент складається з віток n - та p -типів провідності, фізичні властивості яких залежать від температури. Підведення тепла здійснюється шляхом пропускання теплоносія вздовж вітки через канали (пори). Кожна вітка складається з N_n і N_p – сегментів відповідно, контактний опір з'єднання r_0 . Бічні поверхні віток адіабатно ізолювані, температура теплоносія на вході в термоелемент T_m задана. Температура холодних спаїв T_c термостатована.

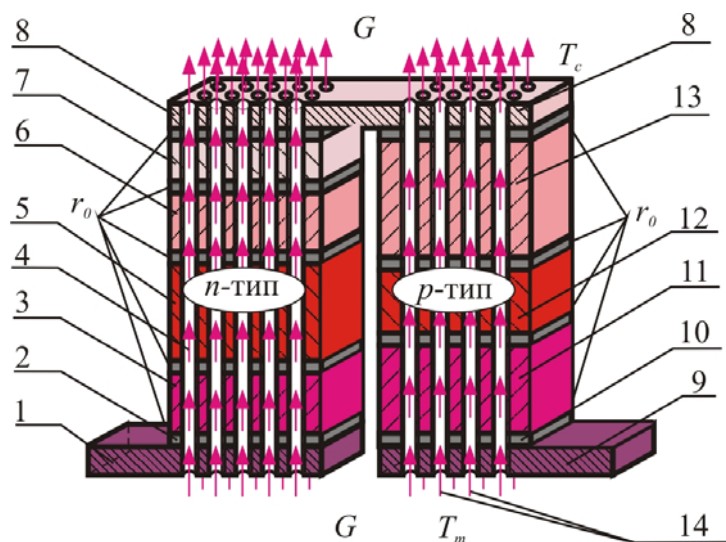


Рис. 1. Фізична модель проникного сегментного термоелемента.

- 1, 8, 9 – комутаційні пласти;
- 2, 10 – комутаційні шари;
- 3, 5, 6, 7 – сегменти (секції) вітки n -типу провідності;
- 4 – потік теплоносія;
- 11, 12, 13 – сегменти (секції) вітки p -типу провідності;
- 14 – високотеплопровідний діелектрик.

Система диференціальних рівнянь, яка описує розподіл температур і теплових потоків у стаціонарному одновимірному випадку, в нескінченно малій частині dx кожного k -го сегменту віток n - і p -типів провідності, в безрозмірних координатах має вигляд [3]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT}{dx} &= -\frac{\alpha_k j}{\kappa_k} T - \frac{j}{\kappa_k} q, \\ \frac{dq}{dx} &= \frac{\alpha_k^2 j}{\kappa_k} T + \frac{\alpha_k j}{\kappa_k} q + j\rho_k + \frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K l_k^2}{(S - S_K) j} (t - T), \\ \frac{dt}{dx} &= \frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K l_k}{G c_p} (t - T), \end{aligned} \right\} \begin{aligned} &k = 1, \dots, N_{n,p} \\ &x_{k-1} \leq x \leq x_k \end{aligned} \quad (1)$$

де Π_K^1 – периметр каналу; N_K – число каналів, S_K – площа перерізу всіх каналів, S – переріз вітки разом з каналами, G – витрата теплоносія в каналах, c_p – питома теплоємність теплоносія, t – температура теплоносія в точці x , T – температура вітки в точці x , α_T – коефіцієнт тепловіддачі, α , κ , ρ – коефіцієнти термоЕРС, теплопровідності і питомий опір матеріалу вітки.

Питомі потоки тепла q і наведена густина електричного струму j визначаються співвідношеннями, l_k – висота k – го сегменту вітки.

$$q = \frac{Q}{I}, \quad j = \frac{I}{S}, \quad (2)$$

де Q – потужність теплового потоку, що проходить через вітку термоелемента, I – електричний струм, $S_{n,p}$ – площа поперечного перерізу віток термоелемента n - і p - типу провідності.

Необхідні для розв'язку (1) граничні умови з урахуванням виділення тепла Джоуля-Ленца, обумовлених контактним опором r_0 в місцях з'єднання сегментів віток, формулюються у вигляді

$$\begin{aligned} T_{n,p}(0) &= T_C, & t_{n,p}(1) &= T_m, & q_{n,p}(1) &= 0, \\ T_{n,p}(x_k^+) &= T_{n,p}(x_k^-), & q_{n,p}(x_k^+) &= q_{n,p}(x_k^-) + \frac{r_0}{S_{n,p}} I, \end{aligned} \quad (3)$$

де індекси "-" і "+" позначають значення функцій безпосередньо ліворуч і праворуч від границі стику сегментів x_k ; $k = 1, \dots, N$ – індекс, що визначає номер сегмента вітки.

У випадку пошуку оптимальних значень легуючих домішок, що визначають концентрації носіїв струму в сегментах віток, необхідно задати залежності параметрів матеріалів α , κ , ρ від температури та концентрації носіїв струму (або домішок) C_k : $\alpha_k = \alpha_k(C_k, T)$, $\rho_k = \rho_k(C_k, T)$, $\kappa_k = \kappa_k(C_k, T)$.

Мета проектування проникного сегментного генераторного термоелемента – визначення таких узгоджених параметрів (зведеної густини струму j у вітках, витрати теплоносія в каналах G , концентрації легуючих домішок у матеріалах кожного сегменту C_k), за яких ККД термоелемента досягає максимального значення.

ККД визначимо через відношення електричної потужності P , що генерується термоелементом до зміни ентальпії теплоносія:

$$\eta = \frac{P}{\sum_{n,p} G c_p (T_m - T_C)}. \quad (4)$$

Максимум ККД зручно звести до досягнення мінімуму функціонала:

$$J = \ln \left[\sum_{n,p} \{ Gc_p (T_m - T_c) \} \right] - \ln \left[\sum_{n,p} \left\{ Gc_p (T_m - t(0)) + q(0) \frac{j(S - S_K)}{l} - I \left(\frac{r_0}{S_n} + \frac{r_0}{S_p} \right) \right\} \right]. \quad (5)$$

Для розв'язку задачі використано принцип максимуму Понтрягіна [4], що дає необхідні умови оптимальності:

1. Оптимальні значення питомої густини струму в вітках термоелемента j мають задовольняти рівностям

$$-\left[\frac{\partial J}{\partial j} \right]_{n,p} + \sum_{n,p} \int_0^1 \left[\psi_1^k \frac{\partial f_1^k}{\partial j_k} + \psi_2^k \frac{\partial f_2^k}{\partial j_k} + \psi_3^k \frac{\partial f_3^k}{\partial j_k} \right] dx = 0, \quad (6)$$

де $(f_1^k, f_2^k, f_3^k)_{n,p}$ – праві частини рівнянь (1), $\psi = (\psi_1^k, \psi_2^k, \psi_3^k)_{n,p}$ – вектор-функція імпульсів [3, 4], що визначається з розв'язку допоміжної системи диференціальних рівнянь

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\psi_1}{dx} &= \frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} R_1 \psi_1 - \left(\frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} R_2 - \frac{\alpha_e l_k}{(S - S_K) j_k} \right) \psi_2 + \frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K}{Gc_p} \psi_3, \\ \frac{d\psi_2}{dx} &= \frac{j_k}{\kappa_k} \psi_1 - \frac{\alpha_k j_k}{\kappa_k} \psi_2, \\ \frac{d\psi_3}{dx} &= -\frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K l_k}{(S - S_K) j_k} \psi_2 - \frac{\alpha_T \Pi_K^1 N_K}{Gc_p} \psi_3, \end{aligned} \right\}_{n,p} \quad (7)$$

де

$$\left. \begin{aligned} R_1 &= 1 + \frac{d \ln \alpha}{dT} T - \frac{d \ln \kappa}{dT} \left(T + \frac{q}{\alpha} \right), \\ R_2 &= R_1 + \frac{\kappa}{\alpha^2 \sigma} \frac{d \ln \sigma}{dT} + \frac{d \ln \kappa}{dT} \left(T + \frac{q}{\alpha} \right). \end{aligned} \right\}_{n,p}$$

З граничними умовами

$$\begin{aligned} \psi_1^{n,p}(1) &= 0, \\ \psi_2^{n,p}(0) &= \frac{j(S - S_K)}{l} \frac{1}{\sum_{n,p} \left\{ Gc_p (T_m - t(0)) + q(0) \frac{j(S - S_K)}{l} - I \left(\frac{r_0}{S_n} + \frac{r_0}{S_p} \right) \right\}}, \\ \psi_3^{n,p}(0) &= \frac{Gc_p}{\sum_{n,p} \left\{ Gc_p (T_m - t(0)) + q(0) \frac{j(S - S_K)}{l} - I \left(\frac{r_0}{S_n} + \frac{r_0}{S_p} \right) \right\}}. \end{aligned} \quad (8)$$

2. Оптимальні значення витрати теплоносія G в каналах

$$-\left[\frac{\partial J}{\partial G} \right]_{n,p} + \sum_{n,p} \int_0^1 \left[\psi_1^k \frac{\partial f_1^k}{\partial G} + \psi_2^k \frac{\partial f_2^k}{\partial G} + \psi_3^k \frac{\partial f_3^k}{\partial G} \right] dx = 0. \quad (9)$$

3. Оптимальні значення легуючих домішок в матеріалі кожного сегмента C_k визначаються із співвідношень

$$\int_0^1 \left[\Psi_1^k \frac{\partial f_1^k}{\partial C_k} + \Psi_2^k \frac{\partial f_2^k}{\partial C_k} + \Psi_3^k \frac{\partial f_3^k}{\partial C_k} \right]_{n,p} dx = 0, \quad k = 1, \dots, N_{n,p}. \quad (10)$$

У випадку проектування термоелемента для фіксованих матеріалів у сегментах умови оптимальності (10) не беруться до уваги.

На основі отриманих співвідношень з використанням методу послідовних наближень, чисельного методу Рунге-Кутти для розв'язку систем диференціальних рівнянь (1) та (7) з граничними умовами (3) та (8), методу Ньютона для розв'язку систем інтегрально-диференціальних рівнянь (6), (9), (10) було розроблено комп'ютерну програму проектування проникного сегментного термоелемента. Результати комп'ютерних досліджень термоелемента подано нижче.

Результати комп'ютерного дослідження енергетичних характеристик проникного сегментного генераторного термоелемента на основі силіцидів Mg і Mn

Технології виготовлення матеріалів на основі силіцидів магнію і марганцю та результати експериментальних досліджень їх термоелектричних властивостей наведено в низці наукових робіт [5-12]. Аналіз джерел літератури показав, що за величиною параметра добротності найбільш доцільнішим для створення генераторних термоелементів є використання матеріалів:

- $Mg_2(Si_{0.3}Sn_{0.7})_{1-x}Sb_x$ ($0 \leq x \leq 0.04$) для віток n -типу провідності, який отримано шляхом двоступеневої твердофазної реакції у поєднанні з іскровим плазмовим спіканням [6]. Максимальна добротність цього легованого сурмою силіциду $ZT \approx 1.0$ за 640 K для складу $x=0.025$.

- $Mn(Al_xSi_{1-x})_{1.80}$ ($0 \leq x \leq 0.003$) для віток p -типу провідності, отримано за допомогою індукційної плавки з подальшим гарячим пресуванням [7]. Максимальна добротність такого силіциду марганцю легованого алюмінієм $ZT \approx 0.65$ за 850 K для складу $x=0.0015$.

Вказані матеріали були вибрані для комп'ютерних досліджень енергетичних характеристик проникних термоелементів. Експериментальні залежності їх параметрів α , κ , σ було апроксимовано у вигляді поліноміальних залежностей від температури T та параметру легування C (для вітки n -типу провідності легування силіцидом сурми ($0 \leq x \leq 0.04$) та легування алюмінієм ($0 \leq x \leq 0.003$) для вітки p -типу провідності).

Розрахунок проникного сегментного термоелемента зроблено за умов: коефіцієнт теплообміну $\alpha_T = 0.01$ Вт/см²·К, площа поперечного перерізу вітки разом з каналами $S = 1$ см², контактний опір в місцях з'єднання сегментів віток становить $r_0 = 5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см².

Знайдені оптимальні параметри термоелемента та енергетичні характеристики двосегментного проникного термоелемента з діаметром каналів $d_k = 0.1$ см, числом каналів $N_k = 25$ шт. на 1 см² залежно від висоти віток наведено в табл. 1. Результати розрахунку наведено для випадку, коли температура теплоносія на вході в термоелемент $T_m = 900$ К, а температура холодних спаїв $T_c = 300$ К. Видно, що температура гарячих спаїв термоелемента за оптимальних умов роботи становить $T_n(1) = 495$ К.

При цьому температура теплоносія на виході з термоелемента наближається до температури холодних спаїв і знаходиться на рівні $t_n(0) = 317$ К, тобто ентальпія теплоносія зменшується на величину перепаду температур $(900-330)=570$ К, що наближається до наявної зміни температур $(T_m - T_c)=600$ К. Це свідчить про більш повне використання теплової енергії

теплоносія порівняно з класичними термопарними елементами, де корисно використовується тільки половина наявного перепаду температур [2].

Залежність максимального ККД η та відповідної питомої електричної потужності W проникного сегментного генераторного термоелемента за оптимальних значень j , G та параметра легування C в сегментах віток від загальної висоти віток l наведено на рис. 2. Видно, що ККД зі збільшенням висоти вітки зростає і досягає насичення поблизу значення 5.5%, а відповідна питома потужність P має екстремум за висоти вітки $l \sim 1.5$ см.

Таблиця 1

Оптимальні параметри та енергетичні характеристики двосегментного проникного термоелемента на основі силіцидів Mg і Mn

l , см	ККД _{макс}	$t_n(0)$, К	$T_n(1)$, К	P ,Вт	$G_{\text{опт}}$, Г·см/с	$j_{\text{опт}}$, А/см	$C_1^n_{\text{опт}}$	$C_2^n_{\text{опт}}$	$C_1^p_{\text{опт}}$	$C_2^p_{\text{опт}}$
0.6	0.019	373.4	391.0	0.339	0.0150	4.29	0.00409	0.0229	0.00159	0.00187
0.7	0.023	371.3	409.0	0.426	0.0156	5.08	0.00394	0.0229	0.00161	0.00188
0.8	0.026	369.2	424.9	0.503	0.0158	5.82	0.00374	0.0229	0.00164	0.00189
0.9	0.030	366.4	438.3	0.565	0.0158	6.47	0.00352	0.0229	0.00166	0.00190
1.0	0.033	363.2	449.3	0.612	0.0157	7.03	0.00328	0.0228	0.00169	0.00190
1.1	0.035	359.6	458.3	0.647	0.0153	7.51	0.00303	0.0228	0.00171	0.00191
1.2	0.037	356.0	465.5	0.670	0.0149	7.93	0.00278	0.0228	0.00173	0.00191
1.3	0.039	352.3	471.3	0.685	0.0145	8.30	0.00254	0.0228	0.00175	0.00192
1.4	0.041	348.8	476.0	0.692	0.0141	8.62	0.00231	0.0228	0.00177	0.00192
1.5	0.043	345.4	479.7	0.695	0.0136	8.91	0.00209	0.0228	0.00178	0.00193
1.6	0.044	342.5	482.9	0.697	0.0132	9.26	0.00185	0.0228	0.00180	0.00194
1.7	0.045	339.6	485.4	0.693	0.0128	9.51	0.00164	0.0228	0.00182	0.00194
1.8	0.046	336.9	487.5	0.687	0.0124	9.73	0.00145	0.0228	0.00183	0.00194
1.9	0.047	334.3	489.1	0.678	0.0120	9.91	0.00128	0.0228	0.00185	0.00195
2.0	0.048	332.0	490.4	0.668	0.0116	10.08	0.00112	0.0228	0.00186	0.00195
2.1	0.049	329.8	491.5	0.657	0.0113	10.23	0.00097	0.0228	0.00187	0.00196
2.2	0.049	327.8	492.4	0.645	0.0109	10.36	0.00083	0.0228	0.00188	0.00196
2.3	0.050	326.0	493.2	0.633	0.0106	10.48	0.00070	0.0228	0.00189	0.00196
2.4	0.050	324.3	493.8	0.620	0.0103	10.59	0.00058	0.0228	0.00190	0.00196
2.5	0.051	322.8	494.3	0.608	0.0100	10.69	0.00047	0.0228	0.00191	0.00197
2.6	0.051	321.4	494.7	0.596	0.0097	10.78	0.00037	0.0228	0.00192	0.00197
2.7	0.052	320.1	495.0	0.583	0.0094	10.86	0.00027	0.0228	0.00192	0.00197
2.8	0.052	318.9	495.3	0.571	0.0091	10.94	0.00019	0.0228	0.00193	0.00197
2.9	0.052	317.8	495.6	0.559	0.0089	11.01	0.00010	0.0228	0.00194	0.00198
3.0	0.053	316.8	495.8	0.547	0.0087	11.07	0.00003	0.0228	0.00194	0.00198

За такої висоти (1.5 см) максимальне значення ККД (для односегментного проникного термоелемента) становить приблизно 3.2%, що відповідає значенню ККД класичного термопарного термоелемента ($\eta_0 = 3.2\%$) в аналогічних умовах роботи. При цьому значення питомої потужності не перевищує 0.52 Вт/см² для вітки з 1 сегмента і 0.7 Вт/см² для вітки з 2 сегментів.

Результати розрахунків показують, що з нарощуванням числа сегментів вітки спостерігається насичення як за величиною питомої потужності, так і за ККД. Отже, є раціональне число сегментів вітки, що становить 2 – 3 шт. Подальше нарощування сегментів не

призводить до значного покращення енергетичних характеристик перетворення енергії, що характерно і для класичних сегментних термоелементів [13].

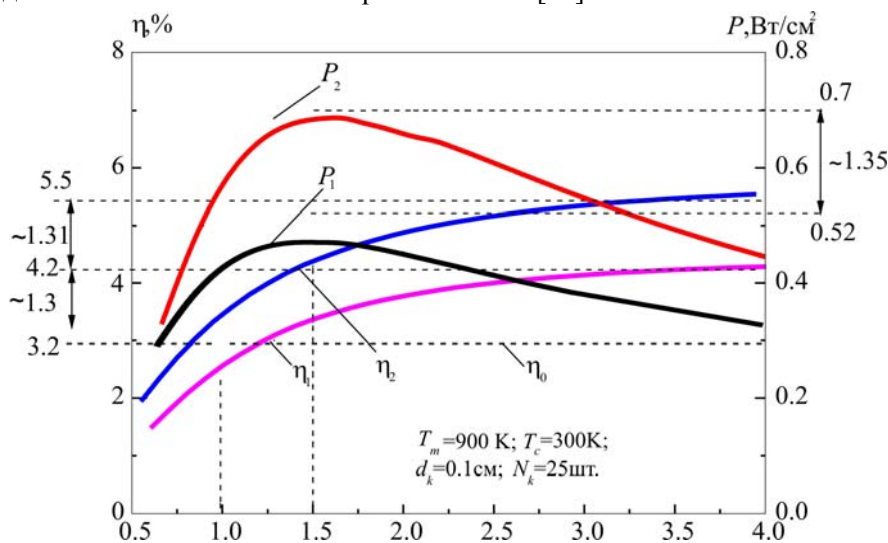


Рис. 2. Залежність енергетичних характеристик проникного сегментного термоелемента на основі силіцидів Mg і Mn від довжини вітки l .
 1 - односегментні проникні термоелементи; 2 - двосегментні проникні термоелементи.

Результати досліджень залежності енергетичних характеристик проникного сегментного генераторного термоелемента від діаметра каналів d_k для одно (індекс 1) – та двосегментних віток (індекс 2) в умовах оптимальних значень j , G та концентрацій легуючих домішок в сегментах віток наведено на рис. 3.

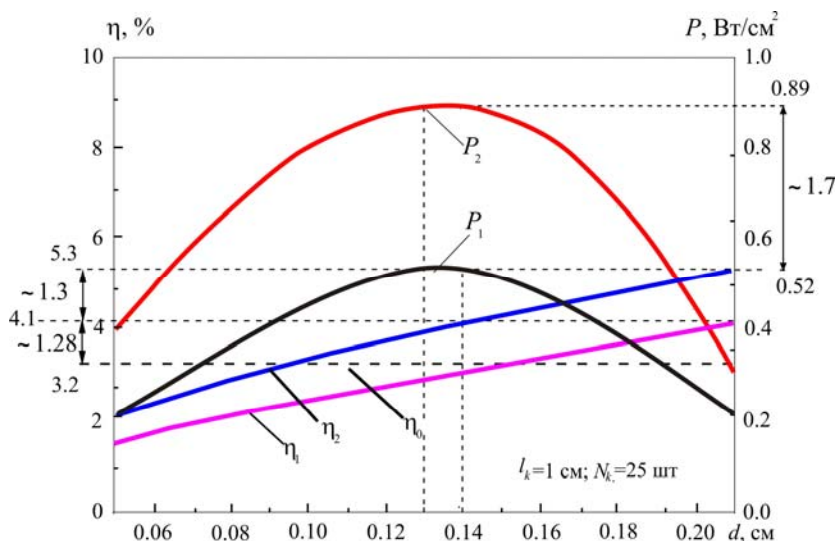


Рис. 3. Залежність енергетичних характеристик проникного сегментного термоелемента від діаметра каналів d_k .
 1 - односегментні проникні термоелементи;
 2 - двосегментні проникні термоелементи.

Видно, що збільшення діаметра каналів покращує ККД перетворення енергії. При цьому електрична потужність у режимі максимуму ККД має екстремум у випадку $d_k = 0.14$ см, за якого значення ККД складає 3.2% для односегментного термоелемента та 4% для двосегментного. Отримані результати показують, що для практичних застосувань раціональний

діаметр каналів проникного сегментного термоелемента буде знаходитись у межах від 1 до 2 см.

Вплив числа каналів N_k на енергетичні характеристики проникного термоелемента в оптимальних умовах за j , G та C_k для різної кількості сегментів віток N показано на рис. 4.

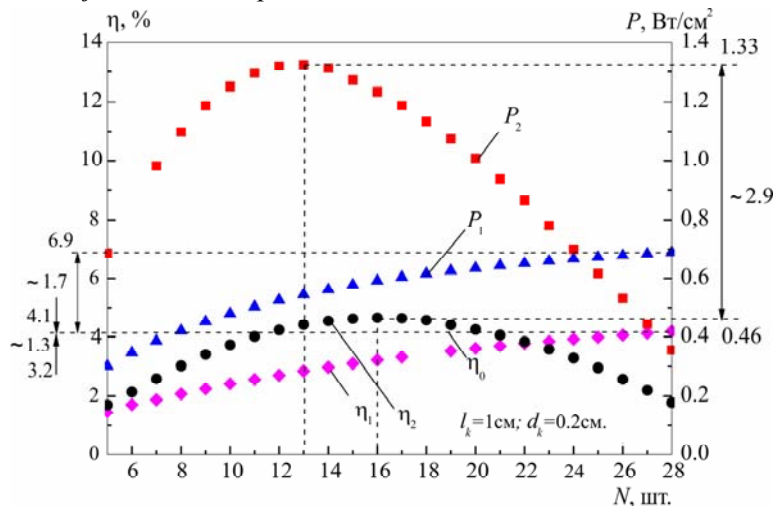


Рис. 4. Залежність енергетичних характеристик проникного сегментного термоелемента від числа каналів N_k .

1 - одnosegmentні проникні термоелементи,
 2 - двосегментні проникні термоелементи.

Видно, що ККД зростає зі збільшенням кількості каналів, виходячи на насичення. При цьому питома електрична потужність має максимум, який спостерігається при 13 каналах на 1 см^2 . Тому раціональне число каналів на одиницю площі буде в межах 10–24 шт на 1 см^2 . Суттєве зростання ККД залежно від числа сегментів віток термоелемента N , також спостерігається тільки для варіанта використання 2 сегментів. Подальше нарощування кількості сегментів не дає істотного підвищення ККД та питомої потужності.

Зіставлення ефективності проникного термоелемента з ККД класичного термоелемента η_0 , що працює в аналогічних умовах, свідчить про можливість підвищення ефективності перетворення енергії на 30–40%.

Висновки

1. Подано методику розрахунку та проектування проникного генераторного термоелемента з сегментних матеріалів на основі силіцидів Mg і Mn.
2. Визначено вплив конструкційних параметрів (діаметра каналів та їх числа, висоти віток та кількості сегментів) в оптимальних умовах роботи за ККД на основні характеристики перетворення енергії. Знайдено раціональні значення таких параметрів, що дає можливість встановити необхідні матеріалознавчі та технологічні вимоги для створення проникного термоелемента.
3. Показано, що з використанням матеріалів на основі силіцидів Mg і Mn для проникного сегментного термоелемента за початкової температури теплоносія 900 К та термостатованих холодних спаїв на рівні 300 К раціональна кількість сегментів віток становить 2 шт. Порівняння проникних термоелементів за термодинамічною ефективністю перетворення енергії з традиційними термоелементами показало можливість підвищення ефективності перетворення енергії на 30–40%.

Література

1. Білінський-Слоило В.Р. Проектування термоелектричних генераторних модулів з матеріалів на основі силіцидів *Mg* і *Mn* / В.Р. Білінський-Слоило, Л.М. Вихор, В.Я. Михайловський // Термоелектрика. – 2013. – №1. – С. 68-75.
2. Анатичук Л.І. Проникний термоелемент у режимі генерації електричної енергії / Л.І. Анатичук, Р.Г. Черкез // Термоелектрика. – 2003. – №2. – С. 35-46.
3. Анатичук Л.І. Проникний сегментний термоелемент у режимі генерації електричної енергії / Л.І. Анатичук, Р.Г. Черкез // Термоелектрика. – 2010. – №3. – С. 5-12.
4. Понтрягин Л.С. Математическая теория оптимальных процессов. / Л.С. Понтрягин, В.Г. Болтянский, Р.Ф. Гамкрелидзе, Е.Ф. Мищенко // – М.:Наука, 1976. – 392 с.
5. Du Zh., Zhu T., Zhao X. Enhanced thermoelectric properties of $Mg_2Si_{0.58}Sn_{0.42}$ compounds by *Bi* doping // Materials Letters. Vol.66, №1. 2012. P.76.
6. Liu W., Zhang Q., Tang X., et al. Thermoelectric Properties of *Sb*-Doped $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ // Journal of Electronic Materials. Vol.40, №5. 2011. P.1062.
7. Luo W., Li H., Fu F., et al. Improved Thermoelectric Properties of Al-Doped Higher Manganese Silicide Prepared by a Rapid Solidification Method // Journal of Electronic Materials. Vol.40, №5. 2011.P.1233.
8. Zhou A.J., Zhu T.J., Zhao X.B., et al. Improved Thermoelectric Performance of Higher Manganese Silicides with Ge Additions // Journal of Electronic Materials. Vol.39, №9. 2010.P.2002.
9. Yang M.J., Zhang L.M., Han L.Q., et al. Simple fabrication of Mg_2Si thermoelectric generator by spark plasma sintering // Indian Journal of Engineering and Materials Sciences. Vol.16. 2009. P.277.
10. Sakamoto T., Iida T., Matsumoto A., et al. Thermoelectric Characteristics of a Commercialized Mg_2Si Source Doped with *Al*, *Bi*, *Ag*, and *Cu* // Journal of Electronic Materials. Vol.39, №9. 2010. P.1708.
11. Sakamoto T., Iida T., Kurosaki Sh., et al. Thermoelectric Behavior of *Sb*- and Al-Doped *n*-Type Mg_2Si Device Under Large Temperature Differences // Journal of Electronic Materials. Vol.40, №5. 2011. P.629.
12. Song R., Liu Y., Aizawa T. Solid State Synthesis and Thermoelectric Properties of *Mg-Si-Ge* System // Journal of Materials Science & Technology. Vol.21, №5. 2005. P.618.
13. Anatychuk L.I., Vikhor L.N. Generator modules of segmented thermoelements // Energy Conversion and Management. – 2009. – V.50. – 9. – P. 2366-2372.

Надійшла до редакції 20.12.2013.

УДК 53.082

Анатичук Л.І.¹, Гаврилюк М.В.¹, Лисько В.В.^{1,2}, Сенюк Ю.І.²

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

²Чернівецький національний університет ім. Ю. Федьковича,
вул. М. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

ВИМІРЮВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛІВ ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Наведені результати досліджень похибок, що виникають при вимірюванні термоелектричних властивостей матеріалів абсолютним методом в інтервалі температур 30 – 900 °С. Установлено, що основна похибка при вимірюваннях обумовлена радіаційним випромінюванням поверхні зразків. Установлено також, що при температурах 600 – 900 °С застосування градієнтних радіаційних екранів стає неефективним – похибка при вимірюваннях теплопровідності зростає до 25 – 30 %. Вивчена ефективність зниження похибки таких вимірювань шляхом застосування порошкових теплоізолюючих матеріалів. Встановлено, що їх використання в комбінації із градієнтними тепловими екранами дозволяє знизити величину похибок до 1.5 – 5.5 %. Приводиться опис експериментального пристрою, в якому використані ці способи зниження похибок.

Ключові слова: вимірювання, абсолютний метод, термоелектричні параметри, похибки.

Results of research on the errors arising in the measurement of thermoelectric properties of materials by the absolute method in the temperature range of 30 – 900 °C are presented. It is established that the main measurement error is due to radiation from the surface of samples. It is also established that at temperatures of 600 – 900°C the use of gradient radiation screens becomes inefficient, namely the error of thermal conductivity measurement increases to 25 – 30 %. The efficiency of reducing the error of such measurements through use of powder thermally insulating materials is studied. It is established that their application combined with gradient thermal screens allows reducing the value of errors to 1.5 – 5.5 %. An experimental device that employs these methods of errors reduction is described.

Key words: measurements, absolute method, thermoelectric parameters, errors.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Створення нових термоелектричних матеріалів, ефективних при підвищених температурах є однією з важливих задач термоелектрики [1-3]. Для її розв'язку необхідні методи та устаткування, якими вимірюються термоелектричні властивості матеріалів з, по можливості, високою точністю. У роботах [4-6] показано, що для забезпечення прийнятної точності вимірювань ефективним є абсолютний метод із застосуванням спеціальних градієнтних радіаційних екранів. При визначенні добротності матеріалу таким методом похибка при температурах до 500°C становить не більше 4.7%. При більш високих температурах застосування радіаційних екранів стає неефективним, похибки

вимірювань різко зростають.

Метою даної роботи є дослідження фізичних факторів, що приводять до зростання похибок при температурах до 900°C, знаходження шляхів зниження їх впливу на точність вимірювань, розробка точних методів вимірювання термоелектричних властивостей матеріалів і створення на їхній основі відповідного вимірювального устаткування.

Фізична, математична та комп'ютерна моделі

Модель містить циліндричний зразок довжиною l і діаметром d , еталонний нагрівач, термостат і екран з нагрівачем (рис. 1).

Температура термостата – T_0 , еталонного та екранного нагрівача – T_1 ; теплопровідність матеріалу зразка – κ_1 , еталонного нагрівача – κ_2 , екрана – κ_3 , нагрівача екрана – κ_4 ; коефіцієнт поглинання зразка – ε_1 , еталонного нагрівача – ε_2 , екрана – ε_3 , екранного нагрівача – ε_4 , термостата – ε_5 .

У моделі враховані: теплообмін випромінюванням між поверхнями зразка, екрана, нагрівачів і термостата; перенос тепла по зразку і екрану; теплообмін випромінюванням між екраном і термостатом.

Для знаходження розподілу температури у вимірювальному обладнанні необхідно розв'язати систему рівнянь теплопровідності для кожного з його елементів

$$\nabla(-\kappa_i \nabla T) = Q_i, \quad (1)$$

де Q_i – потужність внутрішніх джерел тепла.

Для розв'язання цієї задачі використаний пакет прикладних програм COMSOL Multiphysics.

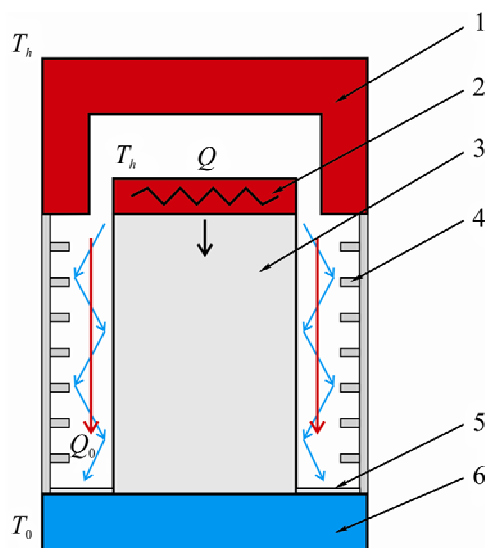


Рис. 1. Фізична модель пристрою для вимірювання параметрів термоелектричного матеріалу абсолютним методом. 1 – екранний нагрівач, 2 – еталонний нагрівач, 3 – досліджуваний зразок, 4 – екран з радіаційними кільцями, 5 – відбивач, 6 – термостат.

Граничні умови, що враховують теплообмін випромінюванням між елементами вимірювальної системи

$$q = \varepsilon_i(G - \sigma T^4), \quad (2)$$

де σ – постійна Стефана-Больцмана, G – потік тепла випромінюванням

$$G = G_m + F_{amb}\sigma T_{amb}^4, \quad (3)$$

G_m – потік тепла від інших елементів пристрою, F_{amb} – фактор поля зору, рівний частині поля зору, яка не підпадає під дію інших поверхонь, T_{amb} – температура в далеко віддаленій точці в напрямках, включених в F_{amb} . Коефіцієнт G_m , який залежить від взаємного розташування поверхонь, розраховується шляхом введення в комп'ютерну модель додаткової змінної J , яка задається рівнянням

$$J = (1 - \varepsilon)\{G_m(J) + F_{amb}\sigma T_{amb}^4\} + \varepsilon\sigma T^4. \quad (4)$$

Результати досліджень впливу випромінювання на точність вимірювань теплопровідності при підвищених температурах

При розширенні робочого діапазону температур вимірювань роль випромінювання буде зростати. На рис. 2 наведені значення похибок δk при визначенні теплового потоку через зразок залежно від температури вимірювань для різних значень коефіцієнта поглинання поверхонь зразка та еталонного нагрівача. Видно, що навіть при використанні радіаційних кілець на екрані та відбивача на термостаті, похибки досягають 25 – 30 %.

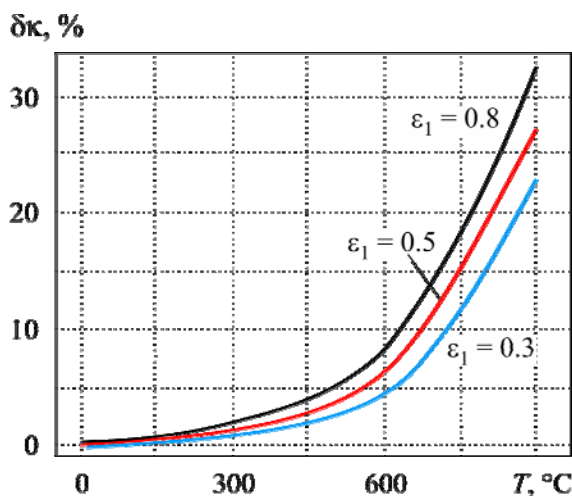


Рис. 2. Температурні залежності похибок у визначенні теплопровідності для різних значень ступеня чорноти зразка.

Отримані результати свідчать про необхідність вживання додаткових заходів для зменшення неконтрольованих втрат тепла випромінюванням з поверхні вимірюваного зразка.

Одним з таких заходів може бути використання порошкових теплоізолюючих матеріалів, якими заповнюється простір між зразком і радіаційним екраном. Одним з таких матеріалів може бути перліт. Теплопровідність перліту в інтервалі температур 30 – 900°C наведена на рис. 3.

Комп'ютерним моделюванням були проведені дослідження похибок вимірювань для моделі, наведеної на рис. 4.

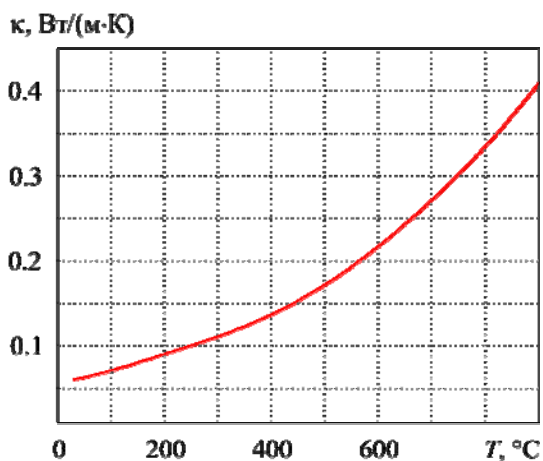


Рис. 3. Теплопровідність перліту в інтервалі температур 30 – 900 °С.

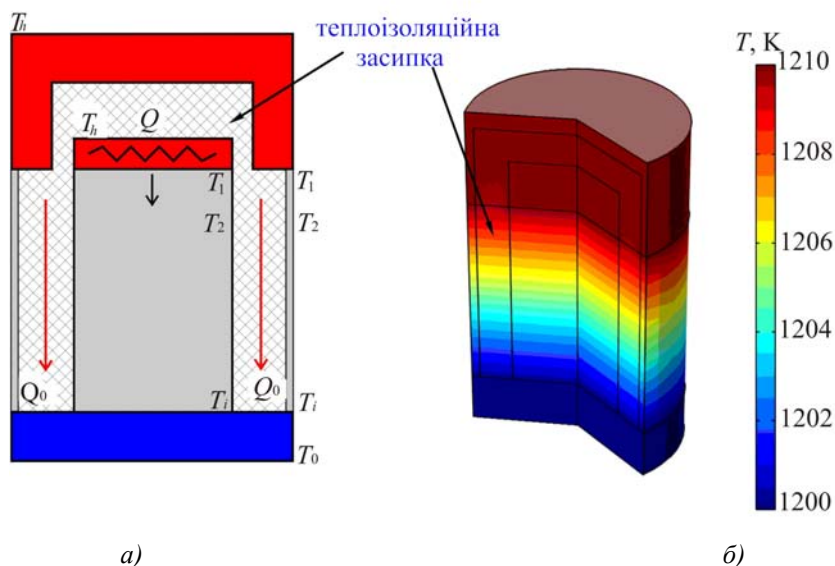


Рис. 4. Використання перліту для зменшення втрат тепла випромінюванням
 а) фізична модель; б) розподіл температури, отриманий за допомогою COMSOL Multiphysics.

Результати моделювання показані у вигляді температурних залежностей похибок вимірювання теплопровідності $\delta\kappa$ для різних значень теплопровідності зразка (рис. 5).

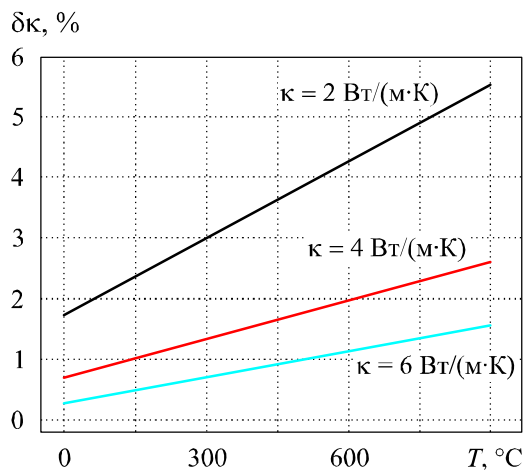


Рис. 5. Вплив теплоізоляційної засипки на похибки вимірювання теплопровідності.

Як видно, використання теплової ізоляції дозволяє зменшити похибки вимірювання к до 1.5-5.5 %.

Опис конструкції вимірювального блоку

Отримані результати використані при розробці вимірювального блоку установки для визначення термоелектричних властивостей матеріалів в інтервалі температур 30 – 900 °С (рис. 6).

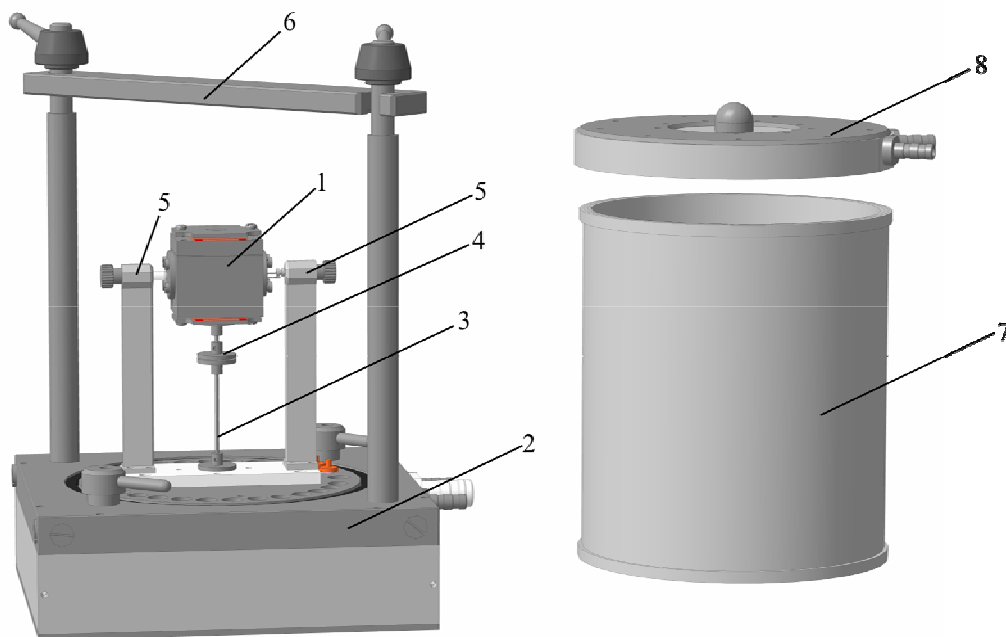


Рис. 6. Вимірювальний блок установки для визначення термоелектричних властивостей матеріалів.

- 1 – вимірювальний пристрій, 2 – основа вимірювального блоку з водяним охолодженням,
- 3 – стійка вимірювального термостата, 4 – тепловий ключ термостата,
- 5 – пристрій для притискування зразка, 6 – притискний пристрій вакуумного ковпака,
- 7, 8 – кришка вакуумного ковпака з водяним охолодженням.

Досліджуваний зразок розміщується всередині вимірювального пристрою та притискається разом з нагрівачем до посадкового майданчика (рис. 7).

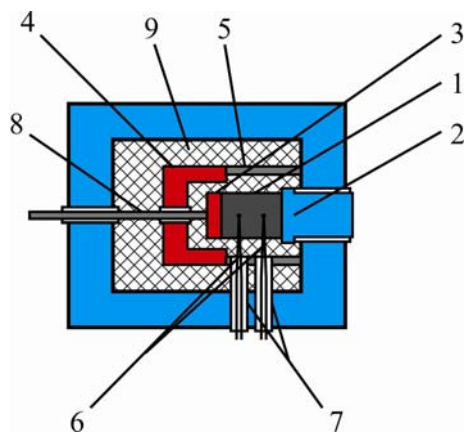


Рис. 7. Схема вимірювального пристрою. 1 – досліджуваний зразок, 2 – посадковий майданчик, 3 – еталонний нагрівач, 4 – захисний нагрівач, 5 – екран, 6 – термопари, 7 – пристрій для притискування зразка, 8 – теплові ключі, 9 – теплоізоляційна засипка.

Для зменшення похибок при вимірюваннях використовуються теплові ключі та порошковий термоізоляційний матеріал, яким заповнюється вільний простір всередині вимірювального пристрою.

Для запобігання перегріву зовнішньої поверхні приладу у вимірювальний блок також засипається теплоізолюючий матеріал.

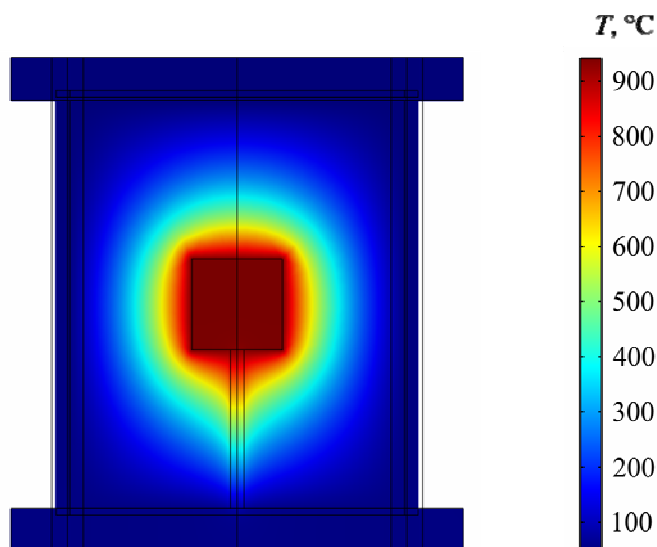


Рис. 8. Розподіл температури всередині пасивного термостата.

На рис. 8 показаний розподіл температури у вимірювальному блоці, отриманий комп'ютерним моделюванням. Проведені комп'ютерні дослідження дозволили визначити необхідні потужності фонових, еталонного та захисного нагрівачів і оптимізувати конструкцію блоку для досягнення ізотермічних умов всередині вимірювального пристрою, де розміщений зразок. Крім того, були визначені величини похибок вимірювань інших термоелектричних параметрів для розробленої конструкції вимірювального блоку, які для термоЕРС становлять $\sim 1.5\%$, електропровідності $\sim 1.5\%$, термоелектричної добротності $\sim 10\%$.

Висновки

1. Досліджені похибки при вимірюваннях теплопровідності абсолютним методом при температурах до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. Встановлено, що використання тільки радіаційних екранів для мінімізації втрат тепла з поверхні зразка приводить до похибок $25 - 30\%$.
2. Розраховані величини похибок при вимірюванні теплопровідності у випадку використання теплоізоляційної засипки. Для розглянутої моделі вимірювального пристрою вони становлять $1.5 - 5.5\%$.
3. Розроблена вимірювальна установка та визначені величини похибок для неї, які при температурі до $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ становлять: для теплопровідності $\sim 5\%$, термоЕРС $\sim 1.5\%$, електропровідності $\sim 1.5\%$, термоелектричної добротності $\sim 10\%$.

Література

1. T. Caillat, A. Borshchevsky, J.-P. Fleurial, Search for New High Temperature Thermoelectric Materials, *SAE Technical Paper 929424* (1992).

2. Jin-Cheng Zheng, Recent Advances on Thermoelectric Materials, *Front. Phys. China* 3 (3), 269 – 279 (2008).
3. J.R. Sootsman, D.Y. Chung, and M.G. Kanatzidis, New and Old Concepts in Thermoelectric Materials, *Angewandte Chemie International Edition* 48 (46), 8616 – 8639(2009).
4. Анатичук Л.І. Установка для вимірювання властивостей термоелектричного матеріалу / Л.І. Анатичук, М.В. Гаврилюк, В.В. Лисько // Термоелектрика. – 2010. – № 3. С. 41 – 49.
5. Патент України № 71614. МПК (2012.01) G01R 27/00. Устройство для определения электропроводности, теплопроводности и термоЭДС термоэлектрических материалов / Анатичук Л.І., Лысько В.В. – № u201113846 заявл. 24.11.2011; опубл. 25.07.2012, Бюл. № 14.
6. Анатичук Л.І. Дослідження впливу випромінювання на точність вимірювання теплопровідності абсолютним методом / Л.І. Анатичук, В.В. Лисько // Термоелектрика. – 2012. – № 1. – С. 67 – 76.

Надійшла до редакції 20.12.2013.

Анатичук Л.І.¹, Барабаш П.А.², Ріферт В.Г.², Розвер Ю.Ю.¹,
Усенко В.І.², Черкез Р.Г.¹

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

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»
просп. Перемоги, 37, Київ, 03056, Україна

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ТЕПЛОВИЙ НАСОС, ЯК ЗАСІБ ПІДВИЩЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ СИСТЕМ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ПРИ КОСМІЧНИХ ПОЛЬОТАХ

У статті показано результати розробки та випробувань модернізованого високоефективного агрегату для забезпечення водою космонавтів під час тривалих польотів. Основні конструктивні вузли обладнання: відцентровий вакуумний дистилятор (CD) і термоелектричний тепловий насос (ТНП). Продуктивність до 5 л/год., питома витрата енергії менша, ніж 100 Вт. год./л, ступінь видобування води з вихідної рідини не менший ніж 92 %. Апарат створений зусиллями ТОВ «Термодистиляція» і ТОВ «Алтек-М». Наукові дослідження проводилися Національним технічним університетом України «Київський політехнічний інститут» та Інститутом термоелектрики. Випробування апарата на стендах Honeywell International і NASA показали, що застосування термоелектричного теплового насоса в 1.6 рази знижує витрату енергії порівнянно з найближчим конкуруючим обладнанням, пароконпресійним дистилятором (VCD). При цьому система CD і ТНП працює стабільно за рівнем концентрування до 77%.

Ключові слова: космічні польоти, відцентровий дистилятор, термоелектричний тепловий насос, енергетична ефективність.

The paper presents the results of development and test of a modernized high-performance apparatus for water supply to cosmonauts during long-term missions. The basic structural units of the device include a centrifugal vacuum distiller (CD) and a thermoelectric heat pump (THP). The productivity is up to 5 l/hour, specific energy consumption is less than 100 W-hour/l, the degree of water recovery from the source liquid is at least 92%. The apparatus was created by the efforts of Thermodistillation Co. and Altec-M Ltd. The research was performed by the National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute" and Institute of Thermoelectricity. Testing of the apparatus on the test facilities of Honeywell International and NASA has shown that the use of thermoelectric heat pump reduces energy expenditure by a factor of 1.6 as compared to closest competing device, i.e. vapor compression distiller (VCD). In so doing, CD and THP system work stably with concentration level to 77%.

Key words: space flights, centrifugal distiller, thermoelectric heat pump, energy efficiency.

Вступ

Забезпечення екіпажу водою під час тривалих космічних польотів є серйозною та актуальною проблемою у зв'язку із неможливістю її доставки на борт під час польоту.

Розв'язком проблеми стала регенерація води з рідких відходів життєдіяльності космонавтів – урини, поту, господарських і побутових вод [1-3].

Нині є кілька технологій очищення рідких відходів. Залежно від ступеня забруднень у воді використовуються іонний обмін, електродіаліз, зворотний осмос і термічна дистиляція. Іонний обмін і електродіаліз використовуються за низьких рівнів концентрації солей 5.102 – 5.103 мг/л. Для реалізації зворотного осмосу за знесолення високомінералізованої води або урини необхідно використовувати насоси високого тиску (до 70 бар) і проводити попередню підготовку вихідної рідини. У цьому методі недоліком є обмежений ресурс роботи мембран. Технологія очищення води шляхом використання фазового переходу (дистиляції) є найбільш перспективною, оскільки не має перерахованих недоліків. Позитивною особливістю цього методу є незалежність якості очищення води від ступеня мінералізації та забруднення вихідної рідини.

Фахівці США розробляли три системи такого очищення води: система AES – випаровування рідини на гнотових модулях за допомогою гарячого повітря, система TIMES – випаровування рідини на пористих мембранах з використанням термоелектричного теплового насоса та система VCD – відцентровий парокompресійний дистилятор [4].

З 1974 р. Національним технічним університетом України «Київський політехнічний інститут» розроблялися дистилятори з обертовою поверхнею, на якій випаровування здійснюється в тонкій плівці [5-7]. Упродовж 1999-2005 р.р. компанія «Термодистиляція», корпорація “Honeywell International Inc.” (США) та Інститут термоелектрики спільно виготовили нову модель п'ятиступеневого відцентрового дистилятора CD-5 з тепловим насосом - термоелектричною батареєю (ТНР) [8-12]. Випробування ефективності агрегату проводилися на стенді NASA упродовж 2006-2009 р.р. Результати випробувань систем відцентрової дистиляції, оснащених термоелектричними тепловими насосами, наведено нижче.

Апарат багатоступеневої дистиляції з термоелектричним тепловим насосом

Метод поліпшення економічності пристроїв дистиляції шляхом використання багатоступеневого процесу випаровування в наш час досить розповсюджений. Його сутність полягає в тому, що вторинна пара одного ступеня випаровування використовується нагрівачою парою у наступному. Тиск у кожному наступному ступені підтримується більш низьким, ніж в попередньому. *N*-східчастий дистилятор дає практично *n*-кратне зниження витрат енергії порівнянно з одноступінчастим.

Схематично каскадну систему показано на рис. 1 [13]. Рідина, що підлягає очищенню, подається в багатоступеневий вакуумний роторний дистилятор (CD), у якому відбуваються її випаровування і конденсація. Необхідна енергія передається від теплового насоса. У ньому дистильована вода охолоджується, а рідина, що очищається, – нагрівається. Обидва потоки спрямовуються прокачуванням за допомогою CD у канали циркуляції теплового насоса та повертаються в CD. Температури становлять від 35° до 45°С.

Періодичний цикл обробляє 10 літрів вихідної рідини. У результаті очищення виходить 9 літрів очищеної води та один літр розсолу.

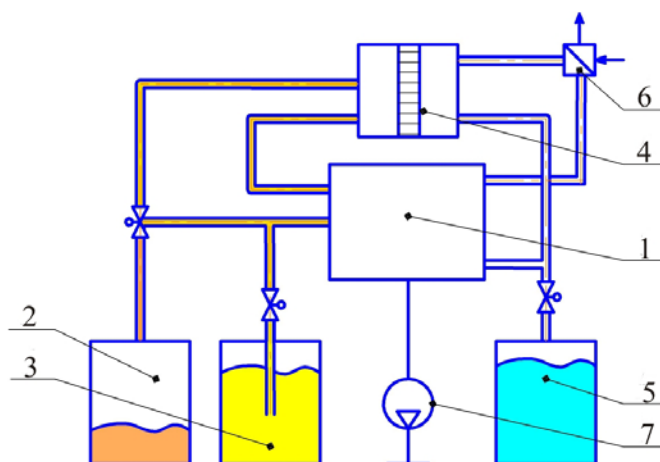


Рис. 1. Схема відцентрової дистиляції з термоелектричним тепловим насосом.
1- каскадний дистилятор CD, 2- ємність концентрату, 3- ємність вихідної рідини,
4- термоелектричний тепловий насос, 5- ємність очищеної води, 6- охолоджувач, 7- вакуум-насос.

Термоелектричний тепловий насос

Тепловим насосом служить термоелектрична батарея «Алтек-7001» [10], що використовує ефекти Пельтьє та Джоуля. Вона забезпечує відвід тепла від одного об'єкта і передачу цього тепла разом з теплом Джоуля іншому. Зовнішній вигляд батареї «Алтек-7001» показано на рис. 2. У неї входять спеціальні рідинні теплообмінники, термоелектричні модулі та рідинні колектори, що формують рух рідин по теплообмінниках. Теплообмінники задовольняють високим вимогам: вони повинні мати низький термічний опір і, з іншого боку, повинні бути виготовлені з матеріалів, стійких до впливу агресивних рідин. Такі матеріали зазвичай мають підвищений термічний опір.

Оптимізація конструкції теплообмінників здійснювались комп'ютерним моделюванням. У результаті отримано конструкції теплообмінників, що складаються з титанових трубок та алюмінієвих концентраторів тепла, що їх охоплюють. Для забезпечення турбулентного режиму руху рідини в титанові трубки вмонтовані спіральні титанові вставки. До термоелектричних модулів виставляються підвищені вимоги, особливо щодо надійності. З метою підвищення ресурсу теплового насоса елементи модулів включені в паралельно-послідовні ланцюги, що підвищують МТВФ у сотні разів.



Рис.2 Зовнішній вигляд термобатареї «Алтек-7001».

У табл. 1 наведені основні технічні характеристики ТНР.

Таблиця 1

Основні технічні характеристики термоелектричної батареї «Алтек-7001».

Параметр	Значення
Габаритні розміри (довжина / ширина / висота),	410/125/160
Маса, кг	6.1
Електрична напруга постійного струму, В	12 - 30
Максимальна електрична потужність, Вт	500
Коефіцієнт ефективності (макс)	2.5
Гідрравлічний опір у контурах циркуляції, бар	
у контурі охолодження	< 0.20
у контурі нагрівання	< 0.15
Режим роботи	тривалий
Рідини, що переробляються	урина, стічні води

Тривалі випробування відцентрового дистилятора CD-5 з термоелектричною батареєю «Алтек-7001» здійснювалися на стенді NASA упродовж 2006 - 2009 р.р. Випробування здійснено на двох розчинах (табл. 2). Усього було перероблено 1500 кг скидної води.

Таблиця 2

*Результати випробування відцентрового дистилятора CD-5
з термоелектричною батареєю «Алтек-7001».*

Параметр	Випробування на розчині № 1	Випробування на розчині № 2
Склад розчину	56.6% конденсату вологи 43.3% урини	18,3% конденсату вологи, 14,0% урини 67.7% води для гігієнічних потреб
Кількість переробленої рідини, кг	381	1198
Продуктивність, кг/год.	4.1 ± 0,1	5.2 ± 0.1
Ступінь регенерації, %	93.4 ± 0,7	90.3 ± 0.5
Питоме енергоспоживання, Вт·год./кг	99 ± 6	106 ± 2

Для оцінки якості дистиляції були проведені порівняльні випробування у двох центрах NASA: в Marshall Space Flight Center (MSFC) систем Wiped-Film Rotating Disk (WFRD) (також відцентровий дистилятор з паровим компресором) і Vapor Compression Distillation (VCD); в Johnson Space Center (JSC) був випробуваний Cascade Distillation Subsystem (CD-5).

У табл. 3 зіставляються основні характеристики відцентрових систем дистиляції CD-5, VCD і WFRD. Дистилятор CD-5 має меншу питому витрату енергії порівнянно з VCD при

більшій, (до трьох разів), продуктивності та більшому ступені регенерації (90-94 і 89 % відповідно).

Таблиця 3

Технічні показники випробуваних дистильаторів при регенерації розчину № 1

	CD-5	VCD	WFRD
Продуктивність, кг/год.	3.7	1.63	16.1
Питоме енергоспоживання, Вт-год/кг	109	188	85
Середня потужність, Вт	375	297	1252

Дистиллят, отриманий за допомогою CD-5 без будь-якої постобробки [15], підтвердив відмінну якість і повну відповідність стандартам. Якість дистилляту, отриманого від VCD і WFRD, за багатьма показниками в 2 – 8 разів гірша, ніж отриманого від CD-5 [14].

Упродовж усіх випробувань на стендах NASA, Honeywell і «Термодистилляції» (>1000 годин) термоелектричний тепловий насос функціонував безвідмовно, без відхилень від необхідних параметрів і характеристик.

Висновок

Проаналізовано найбільш перспективні системи регенерації та очищення води для пілотованих тривалий час космічних апаратів. Проведено зіставлення розробленої та виготовленої багатоступеневої відцентрової системи дистилляції, оснащеної термоелектричним тепловим насосом, з найближчими аналогами. За найважливішими показниками, – питомій витраті енергії, габаритами, вазі і якості одержуваного дистилляту – система CD-5 + ТНР перевершує всі відомі системи дистилляції та очищення космічного призначення.

Література

1. Анатичук Л.И. Рациональные области исследований и применений термоэлектричества / Л.И. Анатичук // Термоэлектричество. – 2001. – № 1. – С.3-14.
2. Анатичук Л.И. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества / Л.И. Анатичук // Термоэлектричество. – 2007. – № 2. – С.7-20.
3. Разработка и спетание системы регинерации воды из жидких отходов жизнедеятельности на борту пилотируемых космических аппаратов с использованием термоэлектрического теплового насоса / В.Г. Риферт, В.И. Усенко, П.А. Барабаш [и др.] // Термоэлектричество. – 2001. – № 2. – С.63-74.
4. Gorenssek, M.B., Baer-Peckham, D. «Space Station Water Recovery Trade Study-Phase Change Technology», 18th International Conference on Environmental Systems, San Francisco, July 1988.
5. Rifert, V.G., Barabash, P.A. and Goliyad, N.N. "Methods and Processes of Thermal Distillation of Water Solution for Closet Water Supply Systems," SAE Paper 901294, 20th International Conference on Enviromental Systems, Williamsburg, July 1990.
6. Samsonov, N.M., Bobe, L.S., Novikov, V.M., Farafonov, N.S., Pinsky B. Ja., Rakov, V.V, Rifert V.G., Grigoriev Ju.I, Komolov V.V. and Protasov N.N., "Development and Testing of a Vacuum Distillation Subsystem for Water Reclamation from Urine", SAE Paper 1999-01-1993, 29th International Conference on Environmental Systems. Denver, July 1999.
7. Rifert, V., Usenko, V., Zolotukhin, I., MacKnight, A., Lubman, A. "Comparison of Secondary Water Processors Using Distillation For Space Applications", SAE Paper 1999-01-1991, 29th

- International Conference on Environmental Systems. Denver, July 1999.
8. Lubman, A., MacKnight, A., Reddig, V., Bobe, L.S., Pinsky, B.Y., Rakov, V.V. and Edeen, M. "Performance Evaluation of a Three-Stage Vacuum Rotary Distillation Processor" SAE Paper 2000-01-2386, 30th International Conference on Environmental Systems and 7th European Symposium on Space Environmental Control Systems. Toulouse, France, July 2000.
 9. Rifert, V., Usenko, V., Zolotukhin, I., MacKnight, A., and Lubman, A. "Design Optimization of Cascade Rotary Distiller with the Heat Pump for Water Reclamation from Urine", SAE Paper 2001-01-2248, 31st International Conference on Environmental Systems. Orlando. July 2001.
 10. Rifert, V.G., Usenko, V.I., Zolotukhin, I.V., Anatyshuk, L.I., MacKnight, A., and Lubman, A. "Development and Test Cascade Centrifugal Distiller for Regeneration of Water from Urine", Industrial Heat Engineering. International Scientific and Applied Journal. National Academy of Sciences of Ukraine. Vol. 23, No. 4-5, 2001.
 11. Rifert, V.G., Usenko, V.I., Zolotukhin, I.V., MacKnight, A., and Lubman, A. "Cascaded Distillation Technology for Water Processing in Space", SAE Paper 2003-01-2625. 34th International Conference on Environmental Systems. Orlando, July 2003.
 12. Noble, L. D. Jr., Schubert, F.H., Graves, R.E., Miernik, J.H. An Assessment of the Readiness of Vapor Compression Distillation for Spacecraft Wastewater Processing. SAE Paper 911454. 21st International Conference on Environmental Systems, San Francisco, California, July 15-18, 1991.
 13. Lubman, A., MacKnight A., Rifert, V., and Barabash, P. Cascade Distillation Subsystem Hardware Development for Verification Testing. SAE Paper 2007-01-3177, 37th International Conference on Environmental Systems. Chicago, Illinois, July 9-12, 2007.
 14. Mc Quillan, J., Karen D. Pickering, Molly Anderson, Layne Carter, Michael Flynn, Michael Callahan, Leticia Vega, Rama Allada and Jannivine Yeh, "Distillation Technology Down-selection for the Exploration Life Support (ELS) Water Recovery Systems Element" AIAA 2010-6125, 40th International Conference on Environmental Systems. 2010.
 15. Callahan, M.R., Patel, V., and Pickering, K.D. Cascade Distillation Subsystem Development: Early Results from the Exploration Life Support Distillation Technology Comparison Test. AIAA 2010-6149, 40th International Conference on Environmental Systems, 2010.

Надійшла до редакції 20.12.2013

Москалик І.А.,¹ Маник О.М.²



Москалик І.А.

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

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



Маник О.М.

ПРО ВИКОРИСТАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ОХОЛОДЖЕННЯ У ПРАКТИЦІ КРІОДЕСТРУКЦІЇ

У роботі наведено аналіз сучасного стану використання кріодеструкції в медичній практиці, механізм та температурні режими кріодеструкції. Визначено недоліки приладів на основі рідкого азоту та перспективні напрямки застосування термоелектрики в практиці кріодеструкції.

Ключові слова: кріодеструкція, охолодження на основі рідкого азоту, термоелектричне охолодження.

In this paper, the current state of using cryodestruction in medical practice, cryodestruction mechanism and temperature modes are analyzed. The disadvantages of liquid nitrogen-based devices and perspectives for using thermoelectricity in cryodestruction practice are defined.

Key words: cryodestruction, liquid nitrogen cooling, thermoelectric cooling.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Загальновідомим у медичній практиці є той факт, що температурний вплив – важливий чинник лікування багатьох захворювань організму людини [1]. Одним з перспективних напрямів є кріодеструкція – сукупність хірургічних методів лікування, заснованих на локальному заморожуванні тканин людського організму. Для здійснення кріодеструкції необхідно охолодити певну ділянку тіла людини до температури – 50 °С. На сьогодні таке охолодження реалізується за допомогою спеціальних кріоінструментів із використанням азоту [1, 3–7]. Проте використання азоту має низку недоліків: азот не дає можливість забезпечити охолодження з необхідною точністю підтримання температури, також існують ризики переохолодження з негативними наслідками. Крім того, рідкий азот є досить небезпечною речовиною і вимагає належної обережності під час використання, а доставка рідкого азоту не завжди доступна, що звужує можливості використання такого методу. Це відкриває перспективи використання термоелектричного охолодження для кріодеструкції, яким може бути реалізоване охолодження до температури (0 ÷ –80) °С. Термоелектричні прилади медичного призначення дають можливість точно задавати необхідну температуру робочого інструмента, час температурного впливу на відповідну ділянку людського організму та забезпечувати циклічну зміну режимів охолодження і нагріву [2].

Тому *мета роботи* – аналіз сучасного стану використання кріодеструкції та визначення перспективних напрямів застосування термоелектрики в практиці кріодеструкції.

Механізм кріодеструкції

Проблему впливу холоду на біологічну тканину слід розглядати в двох різних діапазонах температур: вищої від температури замерзання тканинної рідини та нижчої від цієї температури [8-13].

У першому випадку мова йде про фізіологічну реакцію біологічної тканини на зниження температури навколишнього середовища, а в другому – про пошкодження клітинних структур внаслідок розширення тканинної рідини за її замерзання (утворення кристалів льоду). У різних типах клітин зі зниженням температури різко (у кілька десятків разів) прискорюється синтез так званих білків холодового шоку, які забезпечують адаптацію клітин до нових температурних умов. У процесі цієї адаптації багато клітинних процесів, які практично зупиняються за холодового шоку, поновлюються, і клітина починає нормально функціонувати в нових умовах.

Нижче точки замерзання починається процес заморожування міжклітинної рідини, потім відбувається внутрішньоклітинне обмерзання, внаслідок чого утворюються кристали льоду, які рухаються навколо центрів кристалізації. Кріонекроз (руйнування біологічної тканини) виникає поступово, при цьому кристалами льоду пошкоджуються (субмікроскопічно «ріжуться») клітини та внутрішньоклітинні мембрани. Кровообіг, надходження кисню, поживних речовин, тканинне дихання і всі біохімічні процеси під час заморожування повністю зупиняються. У результаті настає загибель клітин, у яких були довгостроково паралізовані всі процеси життєдіяльності. У момент утворення в тканинах кристалів льоду відбувається різке збільшення осмотичного тиску в клітинах, оскільки позаклітинна рідина замерзає швидше і катіони солей спрямовуються через мембрани всередину клітин. Такий осмотичний шок біологічні клітини пережити не в змозі.

Кріодеструкція широко використовується за деструкції патогенних тканин – пухлин. У перші години після проведення кріохірургічної операції виникає безпосередній набряк пухлини та оточуючої тканини. Набряк відіграє важливу роль у забезпеченні гемостатичних характеристик кріодеструкції. При цьому оточуюча тканина стискається набряком, у результаті чого обмежується кровообіг зруйнованої ділянки тканини. Таким чином, пухлина відгороджується, припиняється обмін речовин і підвищується внутрішньоклітинний тиск. Це пояснює, чому кріодеструкція є десемінуючим методом руйнування злоякісних пухлин [13–18].

Використання кріодеструкції в медичній практиці

Кріодеструкцію називають найприроднішим і фізіологічним способом отримання некрозу [5]. При кріодеструкції в процесі операції патогенна тканина не видаляється, однак зруйнована кріотермічним впливом тканина ще тривалий час залишається на своєму місці. В зруйнованій патологічній тканині поступово формується кріонекроз, який частково розсмоктується та оновлюється здоровими тканинами, а на поверхні тіла людини – відторгується.

Нині у медичній практиці для кріодеструкції як холодоагент найчастіше використовується рідкий азот, який являє собою рідину без кольору, запаху, температура кипіння якої в умовах атмосферного тиску складає – 195,81 °С [5, 6].

Створено цілу низку приладів, кріогенних установок та кріохірургічних систем, які працюють на основі рідкого азоту, оксиду азоту та діоксиду вуглецю. Переважна більшість з них є громіздкими та потребують періодичної заміни балонів. Такі прилади характеризуються діапазоном робочих температур, часом виходу на робочий режим, точністю підтримання температури, габаритними розмірами та часом неперервної роботи. Розроблені спеціальні методики використання таких

приладів, що дають можливість лікувати різноманітні захворювання в різних галузях медицини (табл.1).

Таблиця 1

Області застосування кріодеструкції в медичній практиці

Галузь медицини	Область застосування
Абдомінальна хірургія (абдомінальна онкологія)	<ul style="list-style-type: none"> • видалення злоякісних пухлин і метастазів у печінці; • видалення доброякісних і судинних пухлин (кісти, аденоми, гемангіоми) в печінці; • лікування паразитарних захворювань; • лікування хронічних дифузних уражень печінки (гепатит, цироз); • лікування гострого псевдопухлинного і хронічного панкреатиту; • видалення злоякісних, в більшості неоперабельних пухлин, доброякісних пухлин і кіст нирок; • видалення онкопатологій тканин легенів (плоскоклітинного раку помірного та низького ступеня диференціювання, аденокарцином різного ступеня зрілості, крупноклітинного раку, дрібноклітинного раку); • лікування кріолімфодісекції і кріолімфоектомії, як обов'язкова процедура при хірургії новоутворень внутрішніх органів: молочної залози, шлунка, печінки, підшлункової залози, нирок, прямої кишки.
Гінекологія	<ul style="list-style-type: none"> • кріодеструкція поліпів шийки матки і гострокінцевих кондилом; • кріоденервація крижово – маткових зв'язок; • лапароскопічна абляція маткових нервів; • лікування порушень менструального циклу та передменструального синдрому.
Дерматологія	<ul style="list-style-type: none"> • видалення бородавок, шкірних утворень, фібром, кератозів, гемангіом, кондилом, колоїдів, базаліом, саркоми, сонячного і старечого лентіго, родимих плям; • деструкція небажаних утворень, включаючи вірусні бородавки, дермафіброму, кандилому, контагіозні молюски, актинічний та себорейний кератоз; • лікування себореї і вугрів, псоріазу, екземи, дерматитів, atopічних нейродермітів, вугрової висипки, а також лікування інших дефектів шкіри.
Загальна хірургія	<ul style="list-style-type: none"> • безкровне безболісне видалення патологічно змінених тканин, інфільтратів, новоутворень шляхом кріодеструкції.
Опікова хірургія (комбустиологія)	<ul style="list-style-type: none"> • деструкція тканин при опіках; • лікування опікового шоку і патологічних станів.
Онкологія	<ul style="list-style-type: none"> • кріодеструкція злоякісних та доброякісних новоутворень голови та ший; • кріодеструкція злоякісних, доброякісних і пухлиноподібних утворень кісток;

Продовження таблиці 1

	<ul style="list-style-type: none">• кріодеструкція пухлин молочної залози;• деструкція пухлин шкіри.
Оториноларингологія	<ul style="list-style-type: none">• кріохірургія хронічних ринітів;• кріохірургія хронічного тонзиліту;• кріолікування атером в стані нагноєння;• кріолікування папілом зовнішнього слухового проходу;• кріолікування хворих хропінням з подовженим і потовщеним язичком м'якого піднебіння;• кріолікування келоїдних рубців вушних раковин;• кріолікування хронічних фарингітів;• кріохірургічне лікування хворих з гемангіомами.
Офтальмологія	<ul style="list-style-type: none">• видалення базаліоми на внутрішній стороні повіки;• видалення злоякісних епітеліальних пухлин шкіри повік стадій T_1-T_4, базаліом, папілом, кон'юктивних меланом.
Флебологія	<ul style="list-style-type: none">• видалення варикозних вузлів вен нижніх кінцівок ("кріостріппінг").
Нейрохірургія	<ul style="list-style-type: none">• деструкції глибоко розміщених мозкових структур, провідних шляхів, центральної нервової системи;• локального охолодження певних зон кори головного мозку при епілепсії.

Температурні режими кріодеструкції

Зниження температури на границі патологічної та здорової тканини необхідно здійснювати в межах, мінімально необхідних для кріогенного руйнування всього патологічного вогнища [5, 19]. Значення температури для кріогенного руйнування різних видів тканин коливаються в межах:

- 0 °С – головний мозок;
- -20 ÷ -30 °С – шкіра;
- -50 °С – біологічна тканина.

Зниження температури біологічної тканини до (-5 ÷ -10) °С призводить до початку процесу кристалоутворення у позаклітинному просторі, а зі зниженням температури до (-15 ÷ -20) °С і нижче починається утворення кристалів льоду всередині клітин, що призводить до загибелі біологічної тканини. Важливо відмітити, що маса утвореного льоду займає обсяг на 10 % більший, ніж обсяг рідини, з якої утворюються кристали льоду. [18, 19, 21]. Максимально пошкоджуючий ефект досягається з охолодженням біологічної тканини до -50 °С, а подальше зниження температури не збільшує летальності клітин [5, 6, 18–28].

Інтенсивність деструкції клітин у вогнищі заморожування залежить не тільки від мінімальної температури у вогнищі, але й від швидкості охолодження біологічної тканини. Оптимальним є відносно швидке заморожування – (40–50) °С/хв. Ефективність кріодеструкції клітини висока, якщо вона не встигає витіснити через мембрани внутрішньоклітинну рідину в процесі охолодження тканини перед заморожуванням [18, 19, 22].

Більш повільне заморожування (3–5°С/хв) недоцільне, оскільки при цьому не відбуваються процеси внутрішньоклітинного льодоутворення. Також не раціонально

використовувати і надшвидке заморожування (більше 100 °С/хв), оскільки при цьому утворюється аморфний лід, що не пошкоджує структуру біологічної тканини [18].

Надійність кріодеструкції значною мірою залежить не тільки від швидкості охолодження, але й від швидкості подальшого зігрівання, оскільки шкідлива дія низьких температур виникає як в процесі перетворення клітин у кристали льоду, так і під час їх відтавання до нормальної температури. Деструкція клітин під час відтавання відбувається не менш інтенсивно, ніж під час заморожування, оскільки в процесі відтавання виникає перекристалізація льоду, що посилює деструктивний вплив на живі клітини. За повільного зігрівання інтрацелюлярні кристали льоду ще деякий час продовжують рости і ушкоджувати внутрішньоклітинні утворення. Відтавання зі швидкістю (10–12) С/хв забезпечує найбільш надійну деструкцію клітин [18–22].

Багаторазове заморожування-відтавання робить можливим знизити летальну для патологічної тканини температуру, знайти своєрідний компроміс між прагненням якомога сильніше заморозити пухлинний осередок і необхідністю зберегти здорові навколишні тканини [18–28].

Азотне охолодження та його недоліки

Використання приладів на основі рідкого азоту, на жаль, не дає можливість забезпечити охолодження з необхідною точністю підтримання температури. Найвища точність таких приладів становить $\pm (5-10)$ °С. Крім того, рідкий азот є досить небезпечною речовиною і вимагає відповідної обережності у використанні. Є ризики переохолодження з негативними наслідками. Також зберігання та транспортування рідкого азоту є проблематичним, що звужує можливості використання методу охолодження за допомогою рідкого азоту.

Можливості використання термоелектрики для кріодеструкції. Очікувані переваги

Дослідження [5-7, 18-28] підтвердили, що для досягнення необхідного лікувального ефекту за дії низьких температур не є обов'язковим використання дуже низьких температур до рівня $(-150 \div -200)$ °С, що властиві рідкому азоту. Можуть бути використані значно помірніші температури орієнтовано $(0 \div -50)$ °С, а це відкриває перспективи використання термоелектричного охолодження, яким може бути реалізоване охолодження до температури $(0 \div -80)$ °С.

Слід зазначити, що деструкція відбувається не лише за охолодження, але й за нагріву охолодженої тканини, що зручно реалізувати термоелектричними охолоджуючими пристроями шляхом зміни напрямку струму через них. Це створює потенційну перевагу термоелектричних приладів перед азотними. Ефективність деструкції суттєво зростає за виконання циклічного охолодження-нагріву, що також легко реалізується термоелектричними приладами.

Існуючі прилади для кріодеструкції, що використовують термоелектричне охолодження

Останні роки спостерігається досить активне використання термоелектрики в медицині, зокрема в кріодеструкції. Розроблено цілий ряд термоелектричних медичних приладів, до яких можна віднести термоелектричні прилади та кріоекстрактори для охолодження біологічної тканини, деструкції злоякісних пухлин, що використовуються для проведення різних кріохірургічних операцій в офтальмології, гінекології, урології, отоларингології тощо.

Для зменшення крововтрат та болювого синдрому під час хірургічних операцій використовуються хірургічні інструменти з термоелектричним охолодженням [29-32], виконані у вигляді гострих скальпелів (рис.1).

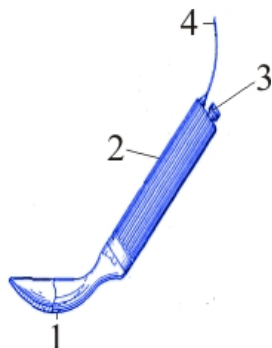


Рис.1. Холодний скальпель.

1 – вузол терморари, 2 – корпус, 3 – ємність з холодоагентом, 4 – електричний кабель

Упродовж останніх років в Інституті термоелектрики НАН та МОН України тривають дослідження щодо застосування термоелектричного охолодження в медицині. [33] Створено такі зразки медичної апаратури для кріодеструкції: термоелектричний кріоекстрактор (рис. 2) [34], термоелектричний гіпотерм для онкології (рис. 3) [35, 36]. Широкого практичного використання в разі кріодеструкції набули термоелектричні прилади для деструкції м'яких тканин (кріозонди та кріоекстрактори) (рис. 4), які призначені для лікування онкологічних захворювань, видалення злоякісних новоутворень та зупинки поширення метастазів [37–43].



Рис.2. Термоелектричний кріоекстрактор.



Рис.3. Термоелектричний гіпотерм для онкології.

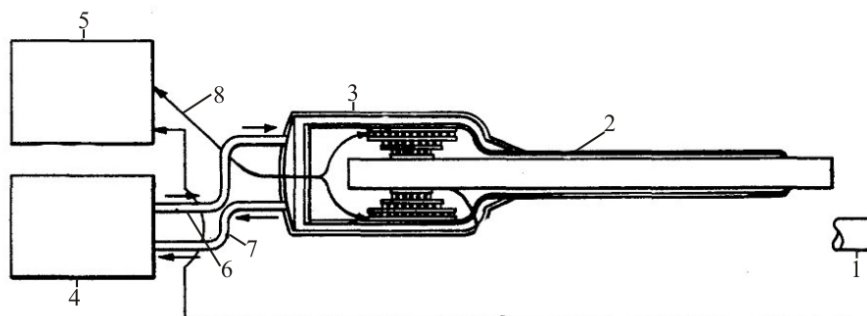


Рис.4. Термоелектричний кріозонд.

1 – одноразовий наконечник, 2 – тепла труба, 3 – термоелектричні модулі, 4 – теплообмінник, 5 – блок управління, 6,7 – трубки, по яких циркулює рідкий холодоагент, 8 – з'єднання блока управління з термоелектричними модулями.

Перспективним також є використання охолоджуючих термоелектричних приладів у дерматології та косметології. Такі прилади дають можливість лікувати захворювання шкіри та проводити кріодеструкцію з метою видалення папілом, кондилом, бородавок, гемангіом, пігментних і судинних невусів, гіпертрофічних рубців. Перевагою таких приладів у разі застосування у косметології є добрий косметичний ефект, оскільки з їх застосуванням не залишається шрамів на відміну від хірургічного втручання [44–49].

Висновки

1. Встановлено, що найширше для кріодеструкції використовується рідкий азот. Створено біля 40 таких приладів для реалізації кріодеструкції.
2. З практики використання кріодеструкції встановлено, що оптимальними для деструкції біологічної тканини є температура -50°C . При цьому швидкість охолодження має знаходитись в інтервалі $-(40-50)^{\circ}\text{C/хв}$. Ефективність деструкції зростає за циклічного охолодження і нагріву.
3. Для реалізації оптимальних умов кріодеструкції використання термоелектричного охолодження має низку переваг над азотним. Наявні термоелектричні прилади для кріодеструкції підтверджують їх ефективне використання у медицині.

Література

1. Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. / Е.А. Коленко // Изд. 2-е. - Л.: Наука, 1967. - 283 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: / Л.И. Анатычук // Справочник. -К.: Наук. думка. - 1979. - 768 с.
3. Денков В. На грани жизни / В. Денков // Пер. с болг. И. М. Сабуровой. - М.: «Знание», 1988. - 192 с.
4. Maruyama S., Nakagawa K., Takeda H. The flexible cryoprobe using Peltier effect for heat transfer control, Journal of Biomechanical science and engineering, 2008.- P. 138-150.
5. Коченов В.И. Криохирургическая профилактическая онкология. / В.И. Коченов // Н. Новгород. – 2000. – 56 с.
6. Криологическая профилактическая онкология: краткое учебное и методическое пособие для врачей и студентов / В.И. Коченов; Изд. Организация Нижегородская областная онкологическая ассоциация инвалидов. – 2-е изд., перераб. – Н.Новгород : Би., 2003. – 92 с.
7. Коченов В.И. Адгезивный эффект в криохирургии./ В.И. Коченов // Реферат в МРЖ.-р. IV.- 1982.-№8.
8. Васильев С.А. Применение криохирургического метода в нейрохирургии / С.А. Васильев, С.Б. Песня-Прасолов // Нейрохирургия, № 4 – 2009.-С.63-70.
9. Зинкин А.Н. Зингилевская Н.Г., Мусельян Б.Б.. Криовоздействие в оториноларингологии (методические рекомендации). / А.Н. Зинкин, Н.Г. Зингилевская, Б.Б. Мусельян // Краснодар 1997.-С.16.
10. Механизм разрушения биологических тканей при локальной кріодеструкції. / В.В. Шафранов, Е.Н. Борхунова, М.А. Костылев, [и др.] // Вестник российской академии естественных наук .- 2012/1. С.68-77.
11. Основы криохирургии печени и поджелудочной железы / Б.И. Альперович, Т.Б. Комкова, Н.В. Мерзликин [и др.]: Под. ред. Б.И. Альперовича. – Томск: Печатная мануфактура, 2006.-232с.
12. Криохирургические методы лечения неоперабельных опухолей органов брюшной полости. / Шалимов С.А. [и др.] // Здоровье Украины: газета.- 2003. – № 74.

13. Кандель Э.И. Криохирurgia. / Э.И. Кандель // 1974М: Медицина. – 304 с.
14. KC Xu, Nikolai Korpar, LZ Niu. Modern Cryosurgery for Cancer. World Scientific Publisher, 2012.
15. Budrik V.V. Physical fundamentals of cryomethods in medicine. // Training Manual – edit. by F.Lugnani MD ; trans. from Rus. edited by L.N. Semenova. – 2010, - 140 p.
16. Cooper S.M. The history of cryosurgery. // J R Soc Med.- 2001.-Vol.94, P.196-201.
17. Whittaker D.K. Mechanisms of tissue destruction following cryosurgery.// Annals of the Royal College of Surgeons of England.-1984.-vol. 66, P.313-318.
18. W Yiu, MT Vasco, JE Aruny, BE Sumpio. Cryosurgery:A review. Int J Angiol 2007;16(1):1- 6.
19. Исмаилов Т.А. Применение полупроводниковых термоэлектрических модулей для локального воздействия на отдельные участки человеческого организма / Т.А. Исмаилов // Межвузовский сб. статей, ДГМИ, Махачкала, 1991. С. 8-12.
20. Криогенный метод лечения опухолей головы и шеи / А.И. Пачес, В.В. Шенталь, Т.П. Птуха [и др.] М., 1978. – С. 168.
21. О наиболее рациональных методиках криодеструкции злокачественных новообразований В.Ю. Шахов, В.И. Коченов [и др.] // Вопросы онкологии. 1983. - № 9. - С. 31-37.
22. Коченов В.И. Простейшие криоинструменты для амбулаторной практики врача-криолога. / В.И. Коченов, Ю.В. Королев // Медицинская криология. Выпуск 4. - Нижний Новгород, 2003 -С. 157-160.
23. Криохирurgia в оториноларингологии / Потапов И.И. [и др.] М., 1975 – С.168
24. Драгомирецкий В.Д. Криохирургические методы лечения заболеваний уха, горла и носа. / В.Д. Драгомирецкий // Практическая криомедицина. Под ред. В.И. Грищенко и Б.П. Сандомирского. -Киев: Здоровья, 1987. – С. 91-118.
25. Применение регенеративных эффектов криовоздействия в хирургии и при пластике барабанной перепонки. / Н.И. Николаев, В.И. Коченов, С.Н. Цыбусов [и др.] // Медицинская криология. Выпуск 4. Нижний Новгород, 2003. -С. 176-188.
26. Альперович Б.И. Криохирurgia печени и поджелудочной железы / Б.И. Альперович, Л.М. Парамонова, Н.В. Мерзлякин // Томск, 1985. – С.125
27. Криогенная техника в гинекологической практике. / Б.И. Веркин, В.И. Грищенко, Б.Н. Муринец-Маркевич [и др.] // Медицинская техника.- 1978.- № 2.– С.28-32.
28. Грищенко В.И. Гипотермия и криохирurgia в акушерстве и гинекологии. / В.И. Грищенко // М.: Медицина, 1974. С.280
29. Patent US 3093135. Cooled surgical instrument. / Max L. Hirschhorn. - 1963.
30. Patent US 3502080. Thermoelectrically cooled surgical instrument. / Max L. Hirschhorn. - 1970.
31. Patent FR 2613611(A1). Thermoelectric effect device and its control and regulating members for treating cancers and other tumours by the method of interative cryogenic applications./Baumgarten Frederic. - 1988.
32. Patent US 3133539. Thermoelectric medical instrument / Eidus William. – 1964.
33. Анатичук Л.И. Современное состояние и некоторые перспективе термоэлектричества / Л.И. Анатичук // Термоэлектричество. – 2007. – № 2. – С. 7-20.
34. Патент UA 53914. Термоелектричний кріоекстрактор. / Кушнерик Л.Я., Стародуб Ю.Р. – 2003.
35. Кушнерик Л.Я. Термоелектричний прилад для хірургії онкозахворювань / Л.Я. Кушнерик, Р.В. Сенютович, А.Є. Іванський // Термоелектрика – 2003 – № 2. – С.81-87.
36. Анатичук Л.І. Ком'ютерний контроль розподілу температури в тканинах під час кріохірургії та кріотерапії / Л.І. Анатичук, О.Я. Лусте, Л.Я. Кушнерик // Термоелектрика. – 2006. – № 4. С.79-83.
37. Патент UA 84970. Термоелектричний гіпотерм для проктології та онкології. /Анатичук Л.І., Кушнерик Л.Я., Сенютович Р.В. – 2008.
38. Patent US 5207674. Electronic cryogenic surgical probe apparatus and method. /Archie C. Hamilton. - 1993.

39. Patent US 3993075. Disposable, defrostable cryosurgical probe surfaces. / Wayne F. Lisenbee. - 1976.
40. Patent US 4519389. Thermoelectric cryoprobe. / Timofei S. Gudkin. - 1985.
41. Patent US 6623479. Cryosurgical instrument. / Yehoshua B. Nun. - 2003.
42. Patent US 6629417. Hand-held, heat sink cryoprobe, system for heat extraction thereof, and method therefor. / Michael Haas. – 2003.
43. Патент RU 2293538. Криогенный аппарат. / Королев Ю. Владимирович. – 2007.
44. Patent US 3088288. Thermoelectric refrigeration system. / There M. Elfving. - 1960.
45. Holman M.R., Rowland S.J. Design and development of a new cryosurgical instrument utilizing the Peltier thermoelectric effect // J Med Eng Technol. – 1997. P.106-110.
46. Takeda H., Maruyama S., Okajima J. Development and estimation of a novel cryoprobe utilizing the Peltier effect for precise and safe cryosurgery // Cryobiology. – 2009. P. 275-284.
47. Hantash B., Renton B., Berkowitz R. Pilot clinical study of a novel minimally invasive bipolar microneedle radiofrequency device // Laser Surg. Med. – 2009. P. 87-95.
48. Patent US 6096032. Medical cryo-surgical device. / Stephen J. Rowland. - 2000.
49. Анатичук Л.І. Термоелектричний прилад для лікування шкіри. // Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобилянський, Ю.М. Мочернюк // Термоелектрика. – 2009. – № 4. – С. 90-96.

Надійшла до редакції 20.12.2013

НОВИНИ

МІЖНАРОДНА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНА АКАДЕМІЯ

ДЖЕФРІ СНАЙДЕР

(ДО 45-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)



27 грудня 2013 року відсвяткував свій 45-річний ювілей доктор Джефрі Снайдер – відомий спеціаліст у галузі термоелектричних матеріалів і пристроїв, академік та віце-президент Міжнародної термоелектричної академії.

Джефр Снайдер одержав диплом бакалавра фізики, хімії і математики в Корнельському університеті, а 1997 року при Стенфордському університеті, де був стипендіатом фонду імені Г. Герца, захистив дисертацію з проблем прикладної фізики.

Наукові інтереси Джеффа Снайдера охоплюють матеріали з величезним магнітним опором і металічні феромагніти, пов'язані із синтезом матеріалів, осадам тонких плівок і проектуванням, автоматизацією та аналізом електронних і магнітних вимірювань. В Інституті дослідження твердого тіла ім. Макса Планка (Штутгарт, Німеччина, 1992-93 рр.) він вивчав хімію твердого тіла інтерметалічних, субнітрідних та інтеркаляційних сполук C_{60} . У Корнельському університеті (1990-91 рр.) вивчав халькогеніди.

Упродовж 9 років (1997-2006) працював старшим технічним спеціалістом Лабораторії реактивного руху (JPL), Каліфорнійського технологічний інститут.

З приходом в JPL (1997 р.) доктор Снайдер займається дослідженням нових термоелектричних матеріалів. Останнім часом його увага зосереджена на складних фазах Цинтля і наноструктурах. Він розробив принцип термоелектричної сумісності для проектування та оптимізації секціонованих генераторів, а також емпіричну і аналітичну моделі для розрахунку термоелектричних характеристик. Особливий інтерес для нього становлять термоелектричні властивості матеріалів за температури, вищої від кімнатної. Вчений розробив засоби для вимірювання коефіцієнта Зеебека (термоЕРС), електричного опору, ефекту Холла, температуропровідності і теплопровідності до 1000 градусів Цельсія.

Використовуючи електрохімію і низькозатратні мікротехнології, він розробив технологію виготовлення і випробування термоелектричних мікропристроїв, спроектував і випробував портативні джерела живлення для наземного і космічного застосування.

Нині педагогічна та науково-дослідницька діяльність доктора Снайдера присвячена термоелектричним матеріалам та пристроям. Він приймав участь у декількох коротких курсах техніки, хімії та фізики тепло- та електропереносу в термоелектричних матеріалах і читав аналогічний курс лекцій в Каліфорнійському університеті (Помона).

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики Національної академії наук НАН і МОН України, редакція журналу «Термоелектрика» щиро вітають шановного Джефрі Снайдера зі славним ювілеєм, бажають міцного здоров'я, творчої наснаги, щастя і нових здобутків у науці.



РАЙМОНД МАРЛОУ

11 жовтня 2013 року після нетривалої важкої хвороби перестало битися серце Раймонда Марлоу – засновника компанії Marlow Industries, відомої у галузі термоелектрики.

Раймонд Марлоу народився 24 вересня 1931 року в м. Вако, штат Техас. Навчався у вищій школі Вако, у Техаському університеті вивчав машинобудування. Після закінчення університету поїхав у м. Пірмазенс, Німеччина, де служив у артилерійському дивізіоні. Після повернення у Сполучені Штати, отримав диплом магістра машинобудування в університеті Техасу і влаштувався на роботу в авіабудівну компанію Chance Vought, а потім – в Texas Instruments (1957 р.), де займався новою напівпровідниковою технологією – термоелектричним охолодженням.

Коли Texas Instruments вирішила вийти з термоелектричного бізнесу, Раймонд Марлоу придбав пакет акцій Texas Instruments та заснував свою першу компанію – International Energy Conversion. Пізніше ця компанія об'єдналась з двома іншими компаніями у Nuclear Systems.

Компанія Marlow Industries була заснована Раймондом Марлоу у 1973 р.

У 1991 році Раймонд Марлоу та його співробітники отримали Національну премію якості Малкольма Болдріджа. За версією журналу «Industry Week Magazine» компанія Marlow Industries у 1993 році увійшла до списку «10 найкращих підприємств Америки», в 1999 році – «Топ 25 компаній, що розвиваються»

За професійні досягнення Раймонд Марлоу отримав нагороду Ernst & Young «Підприємець року 1993 в галузі технології» по регіону Даллас - Форт Уорт. У Техаському університеті А&М Раймонд Марлоу визнаний знаменитим випускником факультету машинобудування і отримав нагороду для видатних випускників Dwight Look College.

Ім'я Раймонда Марлоу назавжди залишиться у пам'яті його друзів та колег.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

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

В редакцію направляють електронну версію статі.

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

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

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

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

Для пришвидшення публікації статті просимо просимо дотримуватись наступних правил:

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

зрушення кутів при масштабуванні;

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

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

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

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

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

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

До статті додається:

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

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

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

- заява автора такого змісту:

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

Дата Підписи

Нижче наводиться приклад оформлення статті.

Фото
автора
3 x 4 см

Касіян А.І.¹, Горєлов В.М.²

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

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

Фото
автора
3 x 4 см

СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ НА ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ

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

Ключові слова: термоелектрика, тетратіотетрацена-йодиду, поляризація.

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

Keywords: thermoelectricity, tetrathiotetracene-iodide, polarizability.

Вступ

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

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

Квазіодномірні органічні кристали TTT_2I_3

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

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

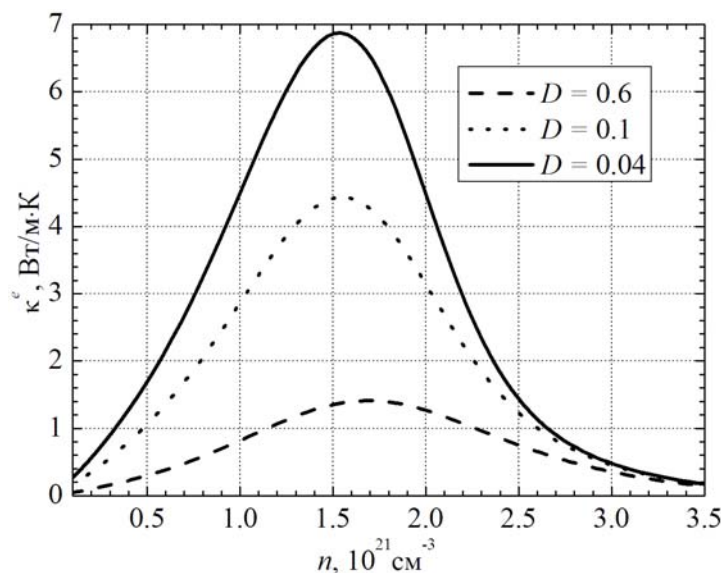


Рис. 1. Залежності електронної теплопровідності κ^e від n .

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

Термоелектричні властивості

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

Висновки

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

Література

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