

# ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

---

№ 1

2014

---

## 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, О.О. Боднарук

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](mailto:jt@inst.cv.ua)

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

---

Підписано до друку: 25.02.14. 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, 2014

## ЗМІСТ

### **Теорія**

*Анатичук Л.І., Горський П.В., Михальченко В.П.* Вплив розмірних ефектів на властивості термоелектричних матеріалів 5

*Баранський П.І., Гайдар Г.П.* Анізотропія термоелектричних властивостей багатодолинних напівпровідників кубічної симетрії під впливом зовнішніх спрямованих дій 13

### **Матеріалознавство**

*Фреїк Д.М., Ча'вяк І.І., Маковишин В.І., Арсенюк І.А.* Термоелектричний парофазний конденсат станум телуриду *p*-типу 28

*Кожем'якін Г.Н., Скінідаров С.Я., Крутов Ю.М., Паращенко А.Н., Іванов О.Н., Соклакова О.Н.* Наноструктуровані телуриди вісмуту та сурми для термоелектричного теплового насоса 37

*Ромака В.А., Рогль Р., Ромака В.В., Стадник Ю.В., Корж Р.О., Горинь А.М., Крайовський В.Я., Лах.О.І.* Оптимізація параметрів нового термоелектричного матеріалу  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  46

### **Конструювання**

*Лобунець Ю.М.* Аналіз характеристик термоелектричного генератора теплообмінного типу 54

*Волков М.П., Дрбакін І.А., Єршова Л.Б., Кондратьєв Д.А.* Динаміка перехідних процесів в багатокаскадних термоелектричних модулях 62

*Лобунець Ю.Н.* Про оптимізацію теплових схем ТЕГ з джерелом теплоти постійної потужності 68

*Ісмаїлов Т.А., Євдулов О.В., Хазамова М.А., Магомадов Р.А.-М.* Математична модель термоелектричної системи для локального типового впливу на руку людини 73

### **Новини**

Гук О.П. (до 60-річчя від дня народження) 85

### **Дискусії**

*Коржуєв М.О., Теляков В.В.* Дослідження Ріхмана й Ломоносова в області термоелектрики (1745 – 1753) 86



УДК 538.9

Анатичук Л.І., Горський П.В., **Михальченко В.П.**

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

**ВПЛИВ РОЗМІРНИХ ЕФЕКТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ  
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ**

---

*Розмірні ефекти, що можуть впливати на властивості термоелектричних матеріалів поділяються на класичні й квантові. Перші – це ті, у яких розмір формотворного елемента структури матеріалу вздовж хоча б однієї з координатних осей сумірний з довжиною вільного пробігу носіїв струму або фононів. У других цей розмір сумірний з довжиною хвилі де Бройля електронів (дірок). У пропонованій роботі розглянуто винятково класичні розмірні ефекти. При цьому проаналізовано формотворні елементи структури у вигляді малих сферичних часток і у вигляді півсфер, що контактують через круглу площадку (плямі) радіусу, малого порівняно з радіусом півсфер. Вплив розмірних ефектів на електропровідність матеріалу розглянутий в наближенні постійної (щодо енергії) довжини вільного пробігу електронів (дірок), оскільки саме це наближення слушне для  $Bi_2Te_3$  за розсіювання носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фононів в актуальній для термоелектрики області температур. Вплив розмірних ефектів на ґраткову теплопровідність матеріалу розглянуте у двох наближеннях: постійної довжини вільного пробігу фононів та довжини вільного пробігу що залежить від частоти за рахунок N- і U-процесів міжфононних зіткнень, які актуальні в області температур 300 K й вищих і здатні модифікувати розсіювання на границях. З результатів розгляду випливає, що в наближенні постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів вирази в термоелектричній добротності з переходом від монокристала до наноструктурованого, екструдованого або SPS-матеріалу на основі порошку не виявлено. Однак з врахуванням залежності довжини вільного пробігу фононів від частоти встановлено, що при переході від монокристалічного матеріалу до матеріалу на основі порошку термоелектрична добротність може зрости приблизно вдвічі порівняно з монокристалом при орієнтованому розташуванні площин спайності формотворних елементів, або приблизно на 20% за випадкового розташування цих площин. При цьому розміри сферичних часток наноструктурованого матеріалу або наноконтактів між мікропівсферами повинні перебувати в межах 10-40 нм.*

**Ключові слова:** наноструктурований матеріал, термоелектрична ефективність, фонони, електрони, розсіювання, час релаксації, нормальні процеси, процеси перекидання, розподіл Релея, усереднення по розмірах.

*Size effects capable of influencing the properties of thermoelectric materials are divided into classical and quantum ones. The former take place when the size of material particle at least along one of coordinate axes is comparable to mean free path of charge or phonon carriers. The latter occur when this size is comparable to the de Broglie wavelength of electrons (holes). This paper deals exclusively with classical size effects. Here, the shape-forming structural elements in the form of small spherical particles and in the form of semi-spheres contacting in a round area (spot) of a radius which is small against the radius of semi-spheres have been analyzed. The impact of size effects on the electric conductivity of material is considered in the approximation of constant (with*

*respect to energy) mean free path of electrons (holes), since exactly this approximation is valid for  $Bi_2Te_3$  with charge carrier scattering on the deformation potential of acoustic phonons in the relevant for thermoelectricity temperature region. The impact of size effects on the lattice thermal conductivity of material is considered in two approximations, namely that of constant mean free path of phonons and the mean free path depending on frequency due to N- and U-processes of phonon collisions which are relevant in the temperature range of 300 K and higher and are capable of modifying scattering on the boundaries. From the results of approximation it follows that in the approximation of constant mean free paths of electrons and phonons there is no gain in the thermoelectric figure of merit when passing from single-crystal to nanostructured, extruded or powder-based SPS-material. However, with regard to frequency dependence of the mean free path of phonons it turns out that in passing from single-crystal to powder-based material, the thermoelectric figure of merit can increase approximately twice with an oriented arrangement of cleavage planes of shape-forming elements or approximately by 20 % with a random arrangement of these planes. In so doing, the sizes of spherical particles of nanostructured material or nanocontacts between micro semi-spheres should lie within 10 to 40 nm.*

**Key words:** nanostructured material, thermoelectric figure of merit, phonons, electrons, scattering, relaxation time, normal processes, Umklapp processes, Rayleigh distribution, size averaging.

## Вступ

Телурид вісмуту  $Bi_2Te_3$  – термоелектричний матеріал, найчастіше використовуваний для виготовлення робочих елементів різноманітних термоелектричних приладів і пристроїв, зокрема генераторів та холодильників [1,2]. Його характерною рисою є добре виражена анізотропія електропровідності й теплопровідності. Цей кристал має симетрію групи  $R3m$  і шарувату структуру. Тензори його теплопровідності та електропровідності мають по дві незалежні компоненти кожний. Зокрема під час відсутності магнітного поля тензор електропровідності має компоненту  $\sigma_{11}$  у площині шарів та  $\sigma_{33}$  у перпендикулярному напрямку, причому  $\sigma_{11} > \sigma_{33}$ . Така ж нерівність вірна й для компонентів теплопровідності:  $\chi_{11} > \chi_{33}$ . Тому термоелектричні модулі з монокристала виготовляють так, щоб температурний градієнт і електричний струм були паралельні площинам спайності, у результаті чого безрозмірна термоелектрична ефективність  $ZT$  за 300 К досягає 1. Цей напрямок градієнта температури та електричного струму можна зберегти і з переходом від монокристалічного матеріалу до матеріалів на основі порошків, одержуваних методами гарячого пресування, екструзії або іскрового плазмового спікання, якщо площини спайності порошку будуть паралельні одна одній. Однак значно частіше площини спайності окремих часток, що співпадають з площинами шарів кристала, розорієнтовані (непаралельні). У результаті добротність матеріалу відповідно до формули Оделевського з урахуванням відношень компонентів тензорів тепло- і електропровідності повинна б знижуватися приблизно в  $\sqrt{2} - \sqrt{3}$  разів, тобто на 30 – 40%, однак на практиці таке зниження не спостерігається. З іншого боку, відомо достатньо багато теоретичних робіт, наприклад, [3-5], у яких показується, що перехід від монокристалічного матеріалу до об'ємного наноструктурованого матеріалу повинен збільшувати безрозмірну термоелектричну ефективність. Як механізми такого збільшення розглядаються, з одного боку, розсіювання фононів на границях наночасток [3], що призводить до зниження ґраткової теплопровідності, з іншого боку – квантове тунелювання носіїв заряду через вакуумні або

діелектричні зазори між частками, що призводить до росту електропровідності й термоЕРС, а, отже, і фактора потужності [4,5]. У цих роботах показано, що найкращі значення безрозмірної термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого матеріалу на основі телуриду вісмуту повинні б досягати 3.5÷3.6, але на практиці такий ріст не відбувається. Розбіжність між теорією та експериментом, звичайно, зв'язують із більш сильним зменшенням електропровідності з переходом від монокристалічного матеріалу до об'ємного наноструктурованого матеріалу, ніж це передбачається теорією. Ця обставина змушує експериментаторів застосовувати комбіновані матеріали на основі порошків, що складаються із наноконцентів з розміром часток 5÷20 нм, і мікроконцентів з розміром часток 40÷70 мкм [6]. Такі матеріали мають фактор потужності, характерний для монокристалічного матеріалу, але їхня теплопровідність зменшена за рахунок додаткового розсіювання фононів на границях наночасток. Відносні масові долі нано- та мікроконцентів у складі порошку підбираються так, щоб забезпечити максимальне значення термоелектричної ефективності.

До недоліків теоретичних робіт [2-4] і ряду інших, присвячених даній проблемі, можна віднести модельний характер розрахунків тунельних ефектів, обумовлений відсутністю достовірних знань про форму й висоту потенціальних бар'єрів між наночастками, а також ігнорування частотної залежності часу релаксації фононів при розгляді їх розсіювання на границях наночасток.

Враховуючи викладене вище, метою представленої роботи є розгляд механізму зміни термоелектричної добротності при переході від монокристала до об'ємного наноструктурованого матеріалу за рахунок розсіювання носіїв заряду й фононів на границях сферичних наночасток у наближенні часу релаксації для електронів та фононів.

### **Розрахунок термоелектричної добротності в рамках наближення постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів**

Розглянемо задачу розрахунку термоелектричної добротності в рамках наближення постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів. Можна показати, що в рамках цього наближення термоЕРС не змінюється, оскільки як термодифузійний потік, так і електричний струм пропорційні часу релаксації. Тому зміна термоелектричної добротності в цьому випадку цілком визначається зміною відношення електропровідності до теплопровідності. Якщо довжини вільного пробігу електронів і фононів є  $l_e$  й  $l_{ph}$  відповідно, то відношення добротності  $Z_n$  об'ємного наноструктурованого матеріалу, який складається з однакових наночасток радіуса  $r$  до добротності  $Z_m$  монокристалічного матеріалу відповідно до правила підсумовування зворотних довжин вільного пробігу становитиме [7-9]:

$$Z_n / Z_m = \left[ \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} dz dy}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right] \left[ \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_p) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} dz dy}{(r/l_p) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right]^{-1}. \quad (1)$$

Подвійні інтеграли в цій формулі виникають внаслідок усереднення виразів для теплопровідності й електропровідності по довжинах вільного пробігу усередині сфери.

### **Врахування залежності часу релаксації фононів від частоти**

Тепер розглянемо задачу розрахунку термоелектричної добротності з урахуванням частотної залежності часу релаксації фононів при їхньому розсіюванні один на одному. Для цього спочатку запишемо загальний вираз для більшого компонента граткової теплопровідності, паралельної шарам

(площинам спайності), беручи до уваги, що вона в актуальній для термоелектричних застосувань області визначається процесами перекидання, а також нормальними процесами, здатними модифікувати розсіювання на границях зразка в силу перерозподілу ймовірностей розсіювання по частотах [10,11]. Цей вираз має вигляд

$$\chi_{||} = \frac{3\hbar\rho v_{||}^4 k_B}{32\gamma^2 (k_B T_D)^2 \theta^3 \pi_0} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left( \frac{1}{Q_{||}(x)} + \frac{2}{Q_{||}(x)} \right) dx. \quad (2)$$

У цій формулі індекс || позначає ґраткову теплопровідність у напрямку, паралельному шарам (площинам спайності),  $\rho$  – густина кристала,  $v$  – швидкість звуку в ньому,  $\gamma$  – параметр Грюнаїзена,  $T_D$  – температура Дебая,  $\theta = T/T_D$ ,  $Q_{||}(x)$  і  $Q_{\perp}(x)$  – частотні поліноми, обумовлені механізмами розсіювання поздовжніх і поперечних фононів, що відповідно й мають у цьому випадку вигляд

$$Q_{||}(x) = x^4 + \mu_{||} x, \quad (3)$$

$$Q_{\perp}(x) = (\mu_{||} + 3.125\theta^3) x. \quad (4)$$

З приводу залежності теплопровідності від густини матеріалу відзначимо, що формула (2) у цьому розумінні точна для простих кубічних ґраток з одним атомом в елементарній комірниці. Реальна ґратка  $Bi_2Te_3$  не є такою, але ми змушені замінити її такою за умови збереження реальної густини матеріалу. Коефіцієнт  $\mu$  приблизно обчислений для простих кубічних ґраток Лейбфридом і Шлеманом [10], але, як показують наведені в [10] експериментальні дані, навіть для матеріалів з такими ґратками він не універсальний. Тому ми «втягнемо» коефіцієнт  $\mu_{||}$  із реального значення відповідного компонента тензора теплопровідності  $Bi_2Te_3$  [1], висунувши умову співпадання останнього з теоретичним значенням (2) при врахуванні (3) і (4). В разі якщо  $\chi_{||} = 1.45$  Вт/м·К,  $\rho = 7859$  кг/м<sup>3</sup>,  $\gamma = 1.5$ ,  $v_{||} = 2952$  м/с,  $T_D = 155$  К і  $T = 300$  К, одержимо  $\mu_{||} = 0.022$ .

Відношення теплопровідності наночастки до теплопровідності монокристала в цьому випадку становить:

$$\chi_l^{(nano)} / \chi_{||m} = 1.5 \int_0^1 \int_{-1}^1 \int_0^1 \frac{z^2 x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left( \frac{(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{||}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} + \frac{2(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{||}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} \right) dy dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left( \frac{1}{Q_{||}(x)} + \frac{2}{Q_{||}(x)} \right) dx \right\}^{-1}. \quad (5)$$

У формулі (5)  $L^* = \rho \hbar^4 v_{||}^6 / \gamma^2 (k_B T_D)^5$ .

У цьому випадку відношення добротності об'ємного наноструктурованого матеріалу до добротності монокристалічного матеріалу складе:

$$Z_n / Z_m = 1.5 \left[ \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} y^2 dz dy}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right] [\chi_l^{(nano)} / \chi_{||m}]^{-1}. \quad (6)$$

У випадку мікропівсфер, що контактують по круглій площадці (плямі) радіуса  $r$ , формули (5) і (6) набувають такого вигляду [12]:



$$\chi_l^{(nano)} / \chi_{l||m} = \pi^{-1} \int_0^1 \int_0^{2\pi} \frac{zx^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left( \frac{(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{l||}(x) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}} + \frac{2(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{l||}(x) \sqrt{z^2 - 2z \cos \varphi + 1}} \right) d\varphi dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left( \frac{1}{Q_{l||}(x)} + \frac{2}{Q_{l||}(x)} \right) dx \right\}^{-1} \quad (7)$$

$$Z_n / Z_m = \pi^{-1} \left[ \int_{-1}^1 \int_0^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2y \cos \varphi + 1} y dy d\varphi}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2y \cos \varphi + 1} + 1} \right] \left[ \chi_l^{(nano)} / \chi_{l||m} \right]^{-1} \quad (8)$$

Залежність відношення термоелектричних ефективностей об'ємного наноструктурованого та монокристалічного матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$   $(ZT)_{nano}/(ZT)_{mono}$  від радіуса наночасток зображено на рис. 1.

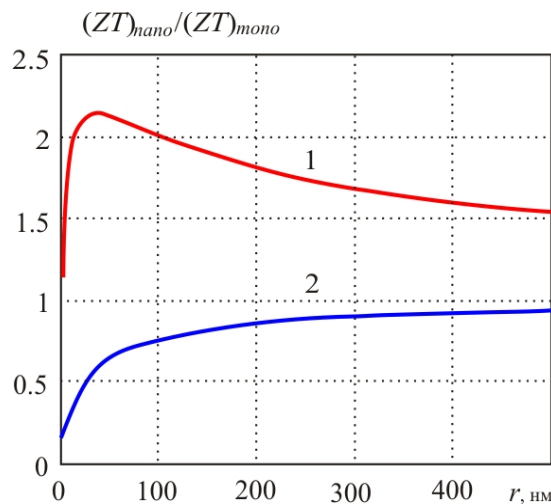


Рис.1. Залежність відношення термоелектричних ефективностей об'ємного наноструктурованого та монокристалічного матеріалів  $(ZT)_{nano}/(ZT)_{mono}$  від радіуса наночастки: 1) – при врахуванні частотної залежності часу релаксації фононів; 2) – у наближенні постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів.

При розрахунках на підставі довідкових даних [1] було прийнято, що  $l_{ph}=4.16$  нм,  $l_e=38.6$  нм за температури 300 К. У зв'язку з цим рисунком може виникнути питання про правомірність переносу властивостей окремої наночастки на властивості матеріалу в цілому. Тому відзначимо, що якщо пори в структурі матеріалу є вакуумними і відділені одна від одної, а тунелювання носіїв заряду відсутнє і пори між собою не поєднуються, то пористість матеріалу, як у рамках теорії протікання, так і в рамках підходу, викладеного, наприклад, в [5], входить у вираз для теплопровідності й електропровідності через той самий множник, і, отже, прямого впливу на термоелектричну ефективність не виявляє. Таким чином, якщо відволіктися від розподілу наночасток по розмірах, то термоелектрична ефективність матеріалу в цілому однозначно визначається через кінетичні коефіцієнти окремої частки.

З рисунка видно, що з урахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти відносна термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу має максимум, який дорівнює 2.14 і досягається в інтервалі радіусів наночасток 35÷40 нм. Однак такий максимум можливий тільки за паралельності площин спайності окремих наночасток. За випадкової ж орієнтації площин спайності відносна термоелектрична ефективність об'ємного

наноструктурованого матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$  буде в  $\sqrt{3}$  разів менша, тобто збережеться на рівні приблизно на 23 % більшому від термоелектричної ефективності монокристала. Навіть при радіусі наночастинок порядку 5 нм з поправкою на випадкову орієнтацію площин спайності термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу повинна зберігатися на рівні не менше 97 % від термоелектричної ефективності монокристала. Ці результати не тільки якісно, але й кількісно узгоджуються з результатами експериментальних робіт [13, 14], але суперечать результатам роботи [6], згідно з якою термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу з наночастинок радіусом  $5 \div 20$  нм на основі  $Bi_2Te_3$  за 300 К становить лише порядку 82% від термоелектричної ефективності монокристала. Таким чином, з переходом від монокристала до об'ємного наноструктурованого матеріалу фактор потужності зберігається не завжди, що дає деякі підстави взяти під сумнів наявність енергетичної фільтрації носіїв струму, яка повинна б призводити до зростання термоЕРС. Якщо ж така фільтрація і є в наявності, то, очевидно, вона не завжди сприяє збереженню фактора потужності, оскільки зменшення електропровідності не компенсується зростанням квадрата термоЕРС. У наближенні ж постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів значення термоелектричної ефективності об'ємних наноструктурованих матеріалів, що перевищують одиницю, пояснюються основним чином тунельними ефектами.

Результати для кругового контакту повністю аналогічні, але незначною мірою відрізняються за числовими значеннями.

Розглянемо тепер вплив на ці результати температури й розподілу часток об'ємного наноструктурованого матеріалу по розмірах. Вплив температури на розсіювання електронів і фононів на границях будемо враховувати через температурні залежності параметрів  $L^*$  і  $l_e$  згідно з формулами

$$L^* = \rho \hbar^4 v_{\parallel}^6 / \gamma^2 \theta (k_B T_D)^5, \quad (9)$$

$$l_e = l_e(300) \frac{300}{T}. \quad (10)$$

Параметр підлаштування  $\mu_{\parallel}$  згідно з його визначенням від температури не залежить, оскільки за даними [1] оцінювальна формула Лейбфріда-Шлемана коректно відображає температурну залежність ґраткової теплопровідності  $Bi_2Te_3$  в інтервалі температур від азотних до кімнатних і вище. Врахування розподілу часток по розмірах будемо проводити, виходячи з розподілу Релея, для якого залежність густини імовірності  $w(r)$  від радіуса частки  $r$  має вигляд

$$w(r) = \frac{r}{r_0^2} \exp\left(-\frac{r^2}{r_0^2}\right). \quad (11)$$

У цьому випадку, звичайно, ефективні параметри матеріалу  $\sigma_{ef}$  й  $\chi_{lef}$  визначаються двома способами. Перший спосіб полягає у розв'язуванні феноменологічних рівнянь для розподілів температури та електричного потенціалу в окремій частці на основі моделювання її геометрії. Другий спосіб полягає у застосуванні співвідношень Оделевського з усередненням рівнянь для  $\sigma_{ef}$  та  $\chi_{lef}$  по об'ємній частині «фаз», тобто в цьому випадку часток різних розмірів [5]. Однак проведений нами аналіз показує, що останній спосіб визначення ефективних електропровідності й теплопровідності матеріалу з високим ступенем точності еквівалентний їхньому простому усередненню по об'ємній частині часток різних розмірів [15]. У перетворенні значення термоЕРС немає необхідності, оскільки в наближенні постійної (щодо енергії) довжини вільного пробігу носіїв

заряду вона від розсіювання на границях не залежить. Виходячи із цього, ми визначили залежність оптимального найбільш імовірного радіуса  $R_{opt}$  наночастки порошку від температури в інтервалі температур 75-600 К і температурну залежність максимуму термоелектричної добротності за цих температур. Оптимальним вважався такий найбільш імовірний радіус наночастки, за якого відношення термоелектричної добротності об'ємного наноструктурованого матеріалу до термоелектричної добротності монокристалічного матеріалу при кожній з досліджених температур досягає максимуму. Відповідні залежності зображені на рис.2.

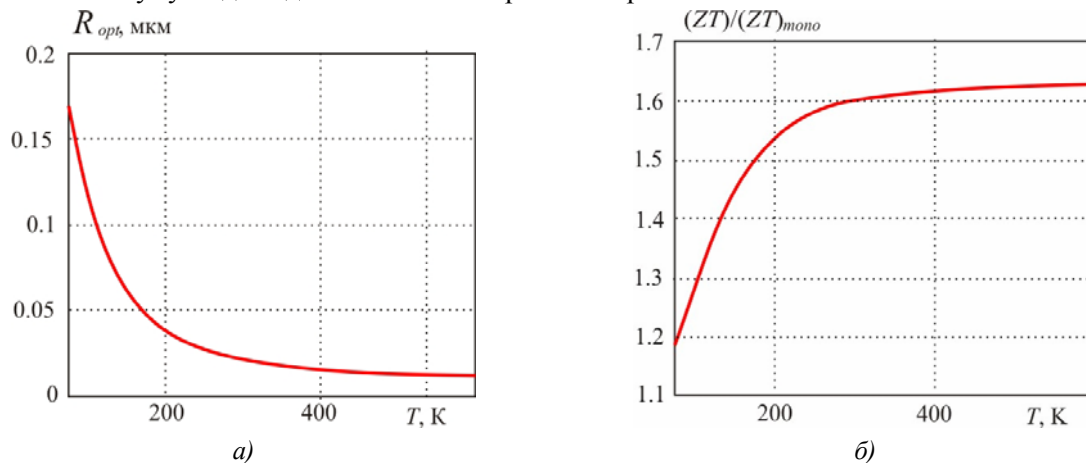


Рис.2. Температурні залежності в інтервалі 75-600 К: а) – оптимального найбільш імовірного радіуса наночастки; б) – відношення термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого матеріалу до термоелектричної ефективності монокристалічного матеріалу.

З рисунка видно, що зі зростанням температури від 75 до 600 К оптимальний найбільш імовірний радіус наночастки зменшується від 0.17 мкм до 0.01 мкм, а відношення термоелектричної ефективності об'ємного наноструктурованого матеріалу до термоелектричної ефективності монокристалічного матеріалу (за умови оптимальності найбільш імовірного радіуса наночастки) зростає від 1.19 до 1.63.

## Висновки

1. У наближенні постійних довжин вільного пробігу носіїв заряду та фононів термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$ , розрахована з урахуванням класичних розмірних ефектів не перевищує термоелектричну ефективність монокристалічного матеріалу.
2. При врахуванні частотної залежності часу релаксації фононів, що розсіюються один на одному, виходить, що в інтервалі радіусів наночасток 40÷500 нм термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$  може в 1.5÷2.1 перевищувати термоелектричну ефективність монокристалічного матеріалу. Це вірно, якщо площини спайності окремих кристалітів орієнтовані паралельно до напрямків температурного градієнта та електричного струму. Якщо ж площини спайності розорієнтовані, то термоелектрична ефективність такого об'ємного наноструктурованого матеріалу зберігається на рівні 0.88÷1.23 від термоелектричної ефективності монокристалічного матеріалу.
3. Менші значення термоелектричної ефективності об'ємних наноструктурованих матеріалів можуть бути пояснені спадом фактора потужності внаслідок зменшення термоЕРС в цих матеріалах порівняно з монокристалічним матеріалом.

## Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$ . – / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // М.: Наука, 1972, 320 с.
2. Da Silva L.W., Caviary M. Micro-thermoelectric cooler: interfacial effect on thermal and electrical transport. // Int. J. of Heat and Mass Transfer. – 2004. – 47. – P.2417-2435.
3. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала  $Bi_xSb_{2-x}Te_3$  / Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев // ФТТ. – 2010. – 52. – С.1712-1716.
4. Исследование возможностей увеличения термоэлектрической эффективности в наноструктурированных материалах на основе  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$  / Л.П. Булат, А. К. Освенский Ю.Н. Пархоменко // ФТТ. – 2012. – 54. – С. 20-26.
5. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов // ФТП. – 2012. – 46. – С. 677 – 683.
6. Fan S., Zhao J., Guo J., Yan Q., Ma J., Hang H.H. Influence of Nanoinclusions on Thermoelectric Properties of n-type  $Bi_2Te_3$  Nanocomposites. // Journal of Electronic materials. – 2011. – Vol. 40, No.5. – P. 1018-1023.
7. Горський П.В. Зниження ґраткової теплопровідності термоелектричного матеріалу шляхом оптимізації формуютьуючого елемента. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика. – 2013. – №.1. с. 19-27.
8. Горський П.В. Електропровідність контактуючих часток термоелектричного матеріалу / Горський П.В. В.П. Михальченко // Термоелектрика. – 2013. – №.2. – с.12-18.
9. Горський П.В. Вплив анізотропії термоелектричного матеріалу на електропровідність та ґраткову теплопровідність його контактуючих часток. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика. – 2013. – №.2. – с.12-18.
10. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1-98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
11. Клеменс П. Влияние тепловых и фононных процессов на затухание ультразвука. – / П. Клемес // В кн.: Физическая акустика. Т.3. Часть Б. Динамика решетки. Под редакцией У. Мэзона. С. 244-284. Мир, М.:1968, 526 с.
12. Горський П.В. До питання про механізм збільшення термоелектричної добротності об'ємних наноструктурованих матеріалів. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика. – 2013. – №.5. – с.5-10.
13. Объемный наноструктурированный термоэлектрический материал на основе  $(Bi,Sb)_2Te_3$ , полученный методом искрового плазменного спекания (SPS). / В.Т. Бублик, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев // Термоэлектрики и их применение, Санкт-Петербург, 2012.
14. Анизотропия термоэлектрических свойств объемного наноструктурированного материала на основе  $(Bi,Sb)_2Te_3$ , полученного методом искрового плазменного спекания (SPS). И.А. Драбкин, В.В. Освенский, А.И. Сорокин // Термоэлектрики и их применение, Санкт-Петербург, 2012.
15. Горський П.В. Про вплив способу усереднення кінетичних коефіцієнтів за розмірами часток на прогнозовану добротність наноструктурованого термоелектричного матеріалу. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика. – 2013. – №.5. – с.5-11.

Надійшла до редакції 25.09.2013

Баранський П.І.<sup>1</sup>, Гайдар Г.П.<sup>2</sup>



Баранський П.І.

<sup>1</sup>Інститут фізики напівпровідників  
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,  
просп. Науки, 45, Київ, 03028, Україна;

<sup>2</sup>Інститут ядерних досліджень НАН України,  
просп. Науки, 47, Київ, 03680, Україна



Гайдар Г.П.

**АНИЗОТРОПІЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ БАГАТОДОЛИННИХ НАПІВПРОВІДНИКІВ  
КУБІЧНОЇ СИМЕТРІЇ ПІД ВПЛИВОМ ЗОВНІШНІХ  
СПРЯМОВАНИХ ДІЙ**

*Здійснено аналіз електронних процесів, що розвиваються в багатодолінних напівпровідниках кубічної симетрії під впливом одновісної пружної деформації та магнітного (неквантуючого) поля довільної напруженості. Досліджено зв'язки, що існують між анізотропією термоЕРС  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$  і параметрами анізотропії термоЕРС захоплення електронів фононами  $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$  та анізотропії рухливості  $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$  в окремо взятому ізоенергетичному еліпсоїді, а також змінами питомого опору  $\Delta\rho$  в полі направленої тиску чи в зовнішньому магнітному полі.*

**Ключові слова:** багатодолінні напівпровідники, кінетичні явища, анізотропія розсіяння, електричні і магнітні поля, направлена пружна деформація.

*Analysis of electronic processes developed in multi-valley semiconductors of cubic symmetry under the influence of uniaxial elastic strain and magnetic (nonquantizing) field of arbitrary intensity has been performed. The relationships between thermopower anisotropy  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$  and the anisotropy parameters of electron-phonon drag thermopower  $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$  and mobility anisotropy  $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$  in a single isoenergetic ellipsoid, as well as changes in resistivity  $\Delta\rho$  in a field of directional pressure or in an external magnetic field have been investigated.*

**Key words:** multi-valley semiconductors, kinetic phenomena, scattering anisotropy, electric and magnetic fields, directional elastic strain.

## Вступ

Застосування термоелектрики і підвищення її ролі в метрології та енергетиці пов'язане зі створенням термоелектричних матеріалів із максимально високими значеннями термоефективності  $ZT$ , зокрема вже синтезовано напівпровідники, що застосовуються як гілки термопар з термоефективністю  $ZT \geq 1$  [1, 2]. Певних успіхів досягнуто також і в теорії термоелектричних явищ, хоча для анізотропних напівпровідників некубічної симетрії вона розвинута недостатньо. Для таких напівпровідників ще не знайдено граничних значень термоефективності, не визначений вплив структурних особливостей на їх термоелектричні

властивості.

Електрофізичні властивості напівпровідників значною мірою залежать не тільки від анізотропії на мікрорівні (анізотропії закону дисперсії і механізмів розсіювання носіїв струму на фонах і домішкових центрах, фонів на фонах тощо), але й від анізотропії на макрорівні, тобто, від природної (або наведеної, наприклад, за допомогою направленої пружної деформації) анізотропії всього кристала.

До розробки теорії анізотропного розсіяння практично не було обґрунтованого і послідовно проведеного аналізу наслідків трансформації анізотропії мікрорівня на макрорівень під впливом зовнішніх дій на кристал.

Мета пропонованої роботи – проведення послідовного аналізу впливу як внутрішніх характеристик (структурних та анізотропних особливостей) кристалів, так і зовнішніх дій на їх термоелектричні і термомагнітні властивості. Акцентується увага на механізмах формування і способах виявлення макроскопічної анізотропії термоелектричних властивостей багатодолинних напівпровідників кубічної симетрії під впливом зовнішніх спрямованих дій.

### Термоелектричні явища у напівпровідниках

У напівпровідниках з анізотропним енергетичним спектром кінетичні коефіцієнти в загальному випадку мають тензорний характер. Зокрема коефіцієнт термоЕРС  $\alpha$  в анізотропному напівпровіднику є тензором другого рангу ( $\hat{\alpha}$ ). На відміну від тензорів  $\hat{\sigma}$ ,  $\hat{\rho}$  і  $\hat{\chi}$ , тензор термоЕРС несиметричний. Розглянемо детальніше властивості і особливості тензора  $\hat{\alpha}$  у напівпровідниках і фізичні фактори, що їх визначають.

Тензорний характер  $\hat{\alpha}$  зумовлює перш за все анізотропію термоЕРС. Першопричиною всіх особливостей термоелектричних явищ, у тому числі й виникнення анізотропії термоЕРС, є, безперечно, вид залежності енергії носія струму  $\mathcal{E}$  від квазіімпульсу  $\vec{p}$ , тобто вигляд закону дисперсії  $\mathcal{E}(\vec{p})$ . Вплив же вигляду залежності  $\mathcal{E}(\vec{p})$  на властивості тензора  $\hat{\alpha}$  визначається суперпозицією внутрішніх і зовнішніх (по відношенню до напівпровідника) умов, якими, по суті, і забезпечується трансформація або спільний прояв анізотропій на мікро- і макрорівнях. Аналізуючи ці умови, можна дійти висновку, що в кожному конкретному випадку анізотропія термоЕРС виникає тільки при виконанні низки умов.

1. Припустимо, що ми маємо однодолинний напівпровідник і в переносі заряду беруть участь носії одного сорту. Розсіювання носіїв струму вважатимемо майже ізотропним. Вираз для коефіцієнта термоЕРС у цьому випадку має вигляд [3]

$$\alpha_i = \frac{k}{e} \frac{\int \tau(\mathcal{E}) \frac{\partial n}{\partial \mathcal{E}} v_i^2 \left( \frac{\mathcal{E} - \xi_0}{kT} \right) d\mathcal{E}}{\int \tau(\mathcal{E}) \frac{\partial n}{\partial \mathcal{E}} v_i^2 d\mathcal{E}}, \quad (1)$$

де  $\tau(\mathcal{E})$  – час релаксації,  $\xi_0 / kT$  – приведений хімічний потенціал. Із (1) випливає, що в тому випадку, коли, наприклад, ступінь непараболічності залежності енергії від квазіімпульсу хоча б для двох різних напрямків різний (а отже, і енергетична залежність компонент швидкості  $v$  носіїв струму має для цих напрямків різний вигляд), можливе виникнення анізотропії термоЕРС.

2. Нехай у напівпровіднику є два сорти носіїв струму, хоча б один (наприклад, електрони) з яких характеризується анізотропною ефективною масою. Можна показати [4], що за такої умови виникає анізотропія термоЕРС

$$\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = \frac{\sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel}}{\sigma} \frac{\alpha_p - \alpha_n}{\left(1 + \frac{\sigma_{\parallel}}{\sigma}\right)\left(1 + \frac{\sigma_{\perp}}{\sigma}\right)}, \quad (2)$$

де  $\alpha_p$  і  $\alpha_n$  – відповідно коефіцієнти термоЕРС дірок і електронів,  $\sigma_{\parallel}$  і  $\sigma_{\perp}$  – компоненти тензора електропровідності електронів,  $\sigma$  – електропровідність дірок.

3. Припустимо, що енергетичний спектр носіїв струму одного сорту в однодолінному напівпровіднику анізотропний, причому

$$\mathcal{E}(\vec{p}) = \frac{p_1^2 + p_2^2}{2m_1} + \frac{p_3^2}{2m_3}. \quad (3)$$

Тут  $m_1$  і  $m_3$  – відповідно поперечна та повздожня ефективні маси носіїв у ізоенергетичному еліпсоїді;  $p_1$  і  $p_2$  ( $p_1 = p_2$ ) – компоненти імпульсів у поперечному перерізі еліпсоїда, а  $p_3$  – в повздожньому. Якщо припустити, що  $m_3 > m_1$ , то ізоенергетична поверхня в цьому випадку матиме вигляд витягнутого еліпсоїда обертання. Анізотропія ефективної маси зумовлює в загальному випадку анізотропію розсіяння [5], причому симетрія тензора диференціальної рухливості відповідає симетрії енергетичного мінімуму. Нехай за наявності одного або кількох механізмів розсіяння залежність  $\hat{\mu}(x)$  (тензора часу релаксації) від приведенної енергії носіїв струму  $x = \mathcal{E}/kT$  може записуватися у вигляді

$$\left. \begin{aligned} \mu_{\perp}(x) &= \mu_{\perp}(T) x^{-q} f_{\perp}(x) \\ \mu_{\parallel}(x) &= \mu_{\parallel}(T) x^{-q} f_{\parallel}(x) \end{aligned} \right\}, \quad (4)$$

(де  $f_{\perp}(x)$  і  $f_{\parallel}(x)$  – деякі функції  $x$ , ефективних мас та інших параметрів напівпровідника). Тоді для невиродженого напівпровідника

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{\perp} &= \frac{\langle \alpha(x) \mu_{\perp}(x) \rangle}{\langle \mu_{\perp}(x) \rangle} \\ \alpha_{\parallel} &= \frac{\langle \alpha(x) \mu_{\parallel}(x) \rangle}{\langle \mu_{\parallel}(x) \rangle} \end{aligned} \right\}, \quad (5)$$

де кутовими дужками в (5) позначено загальноприйняте усереднення за енергією, а

$$\alpha(x) = \frac{k}{e} \frac{\mathcal{E} - \xi_0}{kT} \quad (6)$$

має зміст коефіцієнта термоЕРС групи електронів з енергією  $\mathcal{E}$ .

Відмітимо, що за степеневій енергетичній залежності  $\hat{\mu}(x)$  ( $f_{\perp} = f_{\parallel} = 1$ ) анізотропія термоЕРС зникає. Для більш складного, ніж виражений формулою (3), енергетичного спектру носіїв струму (наприклад, кейнівського) симетрія тензора  $\hat{\alpha}$  знижується.

4. Припустимо, що умови попереднього пункту виконані, але температура кристала значно нижча від температури Дебая. У цьому випадку (при наявності градієнта температури  $\nabla T$ ) істотну роль відіграватиме ефект захоплення носіїв струму довгохвильовими фононами. З кінетичної теорії випливає, що за цих умов навіть у випадку степеневій залежності  $\hat{\mu}$  від  $x$ , компоненти тензора термоЕРС захоплення електронів не рівні між собою і описуються виразами [6]

$$\alpha_{\perp}^{\phi} = \frac{\langle \mu_{\perp}(x) \alpha_{\perp}^{\phi}(x) \rangle}{\langle \mu_{\perp}(x) \rangle}, \quad (7)$$

$$\alpha_{\parallel}^{\phi} = \frac{\langle \mu_{\parallel}(x) \alpha_{\parallel}^{\phi}(x) \rangle}{\langle \mu_{\parallel}(x) \rangle}. \quad (8)$$

Оскільки із захопленням електронів довгохвильовими фононами параметр анізотропії термоЕРС захоплення  $M = \alpha_{\parallel}^{\phi}(x) / \alpha_{\perp}^{\phi}(x) \sim m_3 / m_1$  ( $m_3 / m_1$  – відношення ефективних мас носіїв струму вздовж головних осей ізоенергетичного еліпсоїда), його числове значення може досягати значної величини (наприклад, в *n-Ge*  $M = 9,7$ ).

5. Розглянемо багатодолинний напівпровідник із  $S$  долинами в зоні Бріллюєна, в кожній із яких закон дисперсії визначається виразом (3). У цьому випадку мінімуми енергії в кристалі кубічної симетрії розміщуватимуться на осях 3-го або 4-го порядків, причому всі долини у заданих умовах – енергетично еквівалентні. Додаючи струми в кожній долині, що описуються узагальненим законом електропровідності

$$\vec{j} = \hat{\sigma}^{(k)} \left( \frac{\nabla \xi}{e} + \hat{\alpha}^{(k)} \nabla T \right), \quad (9)$$

де  $\hat{\sigma}^{(k)}$  і  $\hat{\alpha}^{(k)}$  – тензори питомої електропровідності і термоЕРС в  $k$ -ій долині відповідно, а  $\xi$  – електроімпотенціал, можна переконатися, що внаслідок кубічної симетрії всі кінетичні тензори вироджуються в скаляри. Тому не тільки термоЕРС, але навіть питома електропровідність у кубічному напівпровіднику ізотропні.

Зовсім іншою буде ситуація, якщо у випадку кубічного багатодолинного напівпровідника зняти, наприклад, за допомогою одновісної пружної деформації (ОПД) виродження ізоенергетичних еліпсоїдів за енергією. Вважаючи, що єдиним наслідком впливу ОПД буде перерозподіл електронів між долинами, нееквівалентність останніх зручно характеризувати відносним числом електронів  $n_k = N_k / N$  в  $k$ -ій долині деформованого напівпровідника, де  $N_k$  – абсолютне число електронів у  $k$ -ій долині деформованого напівпровідника, а  $N = S N_0$  –



загальне число електронів у  $S$  долинах ( $N_0$  – число електронів в одній долині недеформованого кристала). У результаті додавання струмів по долинах тензори

$$\hat{\sigma} = \sum_{k=1}^S \hat{\sigma}^{(k)}, \quad \hat{b} = -\sum_{k=1}^S \hat{\sigma}^{(k)} \hat{\alpha}^{(k)}, \quad (10)$$

що характеризують одновісно деформований кристал, у скаляри вже не вироджуються, а стають пропорційними або тензору

$$\hat{C} = \sum_{k=1}^S n_k \hat{Q}^{(k)} \quad (11)$$

(тензор  $\hat{C}$  – фононна частина тензора  $\hat{b}$ ), або тензору  $\hat{C}$  і тензору

$$\hat{C} = \sum_{k=1}^S n_k \ln \frac{n_0}{n_k} \hat{Q}^{(k)} \quad (12)$$

(тензор  $\hat{C}$  – електронна частина тензора  $\hat{b}$ ).

Тензор  $\hat{Q}^{(k)}$  в (11) і (12) геометричного походження, оскільки його компоненти задаються рівністю

$$Q_{ij}^{(k)} = g_{i3}^{(k)} g_{j3}^{(k)}, \quad (13)$$

де  $g_{i3}^{(k)}$  – елемент матриці переходу від системи координат, пов'язаної з головними осями  $k$ -го еліпсоїда мас, до розрахункової системи координат. Оскільки в деформованому кристалі  $\hat{\sigma}$  (або  $\hat{\rho}$ ) і  $\hat{b}$  є тензорами, то і коефіцієнт термоЕРС повинен проявляти тензорні властивості, а саме:

$$\hat{\alpha} = -\hat{\rho} \hat{b}. \quad (14)$$

Зупинимося докладніше на аналізі анізотропії термоЕРС в одновісно деформованому германії та кремнії  $n$ -типу. Розмістимо вісь деформації в площині  $(1\bar{1}0)$ , а орієнтацію її задаватимемо кутом  $\gamma$ , який зручно відраховувати (в цій же площині  $(1\bar{1}0)$  від напрямку  $[00\bar{1}]$  в бік осі деформації.

В області температур, де захоплення електронів фононами незначне, виникає анізотропія електронної термоЕРС, що істотно залежить від величини механічного напруження  $X$  і кута деформації  $\gamma$ . На рис. 1 ( $n\text{-Ge}$ ) і рис. 2 ( $n\text{-Si}$ ) наводяться залежності анізотропії електронної (дифузійної) термоЕРС від кута деформації.

Максимального значення анізотропія електронної термоЕРС в  $n\text{-Ge}$  досягає з деформуванням кристалів вздовж об'ємної діагоналі  $\langle 111 \rangle$ , а в  $n\text{-Si}$  – за деформування вздовж ребра куба  $\langle 100 \rangle$  за рахунок проміжних значень  $X$ . Можна показати, що для вказаних орієнтацій осі деформації в  $n\text{-Ge}$

$$\Delta\alpha^e = \frac{4k}{e} \frac{K-1}{K} \frac{2K+1}{3K} \frac{n_1 n_2 \ln \frac{n_1}{n_2}}{\left(1 - \frac{4}{3} n_2 \frac{K-1}{K}\right) \left(\frac{1}{K} + \frac{8}{3} n_2 \frac{K-1}{K}\right)}, \quad (15)$$

а в *n-Si*

$$\Delta\alpha^e = \frac{4k}{e} \frac{K-1}{K} \frac{2K+1}{3K} \frac{n_1 n_2 \ln \frac{n_1}{n_2}}{\left(1 - 2 n_1 \frac{K-1}{K}\right) \left(1 - 2 n_2 \frac{K-1}{K}\right)}, \quad (16)$$

де  $n_1$  – відносне число електронів у долині, розміщеній вздовж осі деформації,  $n_2$  – у кожній із долин, розміщених під кутом до осі деформації,  $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$  – параметр анізотропії рухливості.

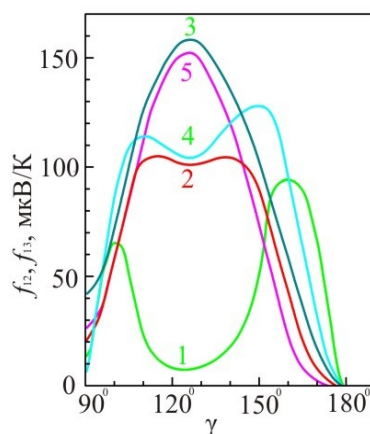


Рис. 1. Залежності різниці діагональних компонент тензора  $\hat{\alpha}$  від кута деформації в *n-Ge* ( $\alpha_{11} - \alpha_{22} = f_{12}$  і  $\alpha_{11} - \alpha_{33} = f_{13}$ ) при  $T = 300$  К.  $f_{13}$ ,  $X$  (ГПа): 1 – 2; 3 – 0,7; 4 – 1,2.  $f_{12}$ ,  $X$  (ГПа): 2 – 1,2; 5 – 0,7.

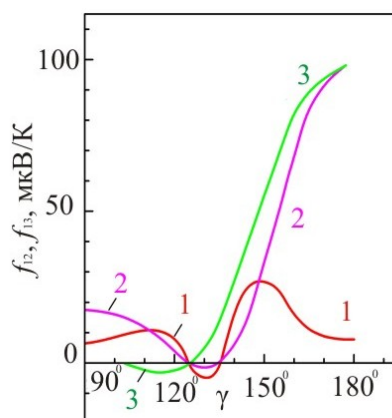


Рис. 2. Кутіві залежності різниці діагональних компонент  $\alpha_{11} - \alpha_{22} = f_{12}$  і  $\alpha_{11} - \alpha_{33} = f_{13}$  тензора  $\hat{\alpha}(X)$  в *n-Si* при  $T = 300$  К.  $f_{12}$ ,  $X$  (ГПа): 1 – 2; 2 – 0,7.  $f_{13}$ ,  $X$  (ГПа): 3 – 0,7.

Формули (15) і (16) показують, що: а) анізотропія електронної термоЕРС в одновісно деформованих багатодолинних напівпровідниках (тобто, анізотропія електронної термоЕРС на макрорівні) зумовлена виключно анізотропією рухливості на мікрорівні (тобто, в окремо взятому ізоенергетичному еліпсоїді); б) розглянута анізотропія термоЕРС  $\Delta\alpha^e$  перетворюється в нуль в *n-Ge* і в *n-Si* як за відсутності деформації ( $n_1 = n_2$ ), так і за наявності сильної деформації, що забезпечує повне переселення електронів в один еліпсоїд ( $n_1 = 0$  або  $n_2 = 0$ ).

Хоча максимальне значення анізотропії термоЕРС захоплення спостерігається при деформуванні *n-Ge* вздовж  $\langle 111 \rangle$  і *n-Si* вздовж  $\langle 001 \rangle$  (як і у випадку електронної складової), а зміна  $\Delta\alpha^\phi$  з деформуванням в принципі відрізняється від аналогічних залежностей для  $\Delta\alpha^e$ , що безпосередньо впливає з порівняння формул (15) і (16) із співвідношеннями (17) і (18) де  $\alpha_0^\phi$  – фононна складова термоЕРС в недеформованому кристалі).

Для *n-Ge*

$$\Delta\alpha^\phi = \alpha_0^\phi \frac{M-1}{K} \frac{2K+1}{2K+M} \frac{n_1-n_2}{\left(1-\frac{4}{3}n_2\frac{K-1}{K}\right)\left(\frac{1}{K}+\frac{8}{3}n_2\frac{K-1}{K}\right)}. \quad (17)$$

Для *n-Si*

$$\Delta\alpha^\phi = 2\alpha_0^\phi \frac{M-1}{K} \frac{2K+1}{2K+M} \frac{n_1-n_2}{\left(1-2n_1\frac{K-1}{K}\right)\left(1-2n_2\frac{K-1}{K}\right)}. \quad (18)$$

Причиною анізотропії термоЕРС захоплення в цьому випадку (див. (17) і (18)) є не тільки термоЕРС захоплення в кожній із долин, але й викликана деформацією нееквівалентність останніх.

Характерною особливістю анізотропії фононної частини термоЕРС  $\Delta\alpha^\phi$  є те, що вона (на відміну від  $\Delta\alpha^e$ ) зі збільшенням механічного напруження стиску  $X$  кристала тільки зростає і за досить високих значень  $X$  виходить на насичення, тоді як  $\Delta\alpha^e(X)$ , пройшовши максимум, з подальшим зростанням  $X$  прямує до нуля.

В умовах, за яких в анізотропію термоЕРС напівпровідника з порушеною кубічною симетрією (за рахунок ОПД), вносить свій вклад нееквівалентність долин (у яких енергетичний спектр анізотропний і за відсутності деформації), ця ж нееквівалентність долин призведе і до анізотропії  $\hat{\rho}$ , причому зв'язок між тензорами  $\hat{\alpha}^\phi$  і  $\hat{\rho}$ , як показали надійно обгрунтовані розрахунки, можна подати у вигляді

$$\hat{\alpha}^\phi = \alpha_0^\phi \left[ \frac{K-M}{K-1} \frac{2K+1}{2K+M} \hat{I} + \frac{M-1}{K-1} \frac{3K}{2K+M} \frac{\hat{\rho}}{\rho_0} \right]. \quad (19)$$

З цієї формули випливає лінійна залежність недіагональних компонент тензорів  $\hat{\alpha}$  і  $\hat{\rho}$ , причому за досить великих  $X$  ( $X \geq 0,6$  ГПа) електронна частина недіагональних компонент

перетворюється в нуль. Тому співвідношення (19) дає змогу також експериментально визначити параметр  $M$ .

Формула (19) призводить до двох нетривіальних і практично корисних наслідків. По-перше, з неї випливає, що відносні зміни  $\Delta\alpha^\phi/\alpha_0^\phi$  і  $\Delta\rho/\rho_0$ , індуковані ОПД, пов'язані між собою гранично простим співвідношенням

$$\frac{\Delta\alpha^\phi}{\alpha_0^\phi} = \frac{M-1}{K-1} \cdot \frac{3K}{2K+M} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho_0}, \quad (20)$$

що дає змогу за вимірними значеннями  $\Delta\alpha^\phi/\alpha_0^\phi$  і  $\Delta\rho/\rho_0$  визначити величину  $M$  (за відомим  $K$ ). По-друге, формула (19) забезпечує (за відомих  $K$  і  $M$ ) одержання анізотропії термоЕРС захоплення  $\Delta\alpha^\phi/\alpha_0^\phi$  за значеннями анізотропії питомого опору  $\Delta\rho/\rho_0$  для того ж кристала.

Зазначимо, що  $\Delta\alpha^\phi$  і  $\Delta\rho$  в (20) відповідають різниці діагональних компонент, оскільки при експериментальних дослідженнях тензорів  $\hat{\alpha}^\phi(X; \gamma)$  і  $\hat{\rho}(X; \gamma)$  зазвичай обмежуються найбільш характерними орієнтаціями осі деформації, які забезпечують за великих  $X$  реалізацію одно- або дводолинної моделі. В  $n\text{-Ge}$  таким орієнтаціям відповідають  $\gamma = \delta$  (однодолинна модель) і  $\gamma = 90^\circ$  (дводолинна модель), а в  $n\text{-Si}$  –  $\gamma = 0$  і  $\gamma = 90^\circ$  відповідно. При цьому  $\delta$  – це кут, який визначає напрямок осі деформації вздовж об'ємної діагоналі куба, коли  $\text{tg } \delta = \sqrt{2}$ . За  $\gamma < \delta$  кут  $\delta$  знаходиться між напрямками  $[00\bar{1}]$  і  $[\bar{1}\bar{1}1]$ .

На рис. 3 наведено кутові залежності компонент тензора  $\hat{\alpha}$ , розраховані і експериментально виміряні на кристалах  $n\text{-Ge}$  при  $X = 1$  ГПа і  $T = 85$  К, а на рис. 4 подано кутову залежність п'єзотермоЕРС захоплення  $\alpha_{11} = f(\gamma)$ , знайдену для кристалів  $n\text{-Si}$  при  $X = 0,8$  ГПа і  $T = 85$  К. Результати, наведені на цих рисунках, свідчать про добре узгодження теорії з експериментом. Необхідно звернути увагу на величину термоЕРС та її анізотропію в деформованому кремнії, яка на два-три порядки перевищує відповідні значення для інших матеріалів.

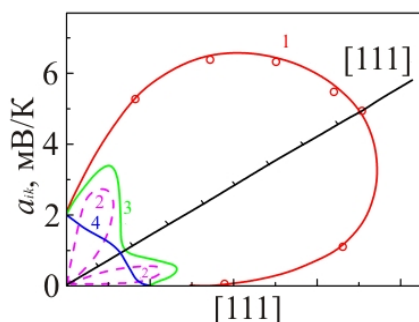


Рис. 3. Кутові залежності компонент тензора  $\hat{\alpha}$  у площині  $(1\bar{1}0)$  для  $n\text{-Ge}$  з  $n_e = 1,6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$  при  $X = 1$  ГПа і  $T = 85$  К. 1 –  $\alpha_{11}$ , 2 –  $\alpha_{21}$ , 3 –  $\alpha_{22}$ , 4 –  $\alpha_{33}$ .

○ – експериментальні результати, суцільні і штрихові лінії – розрахунок.

Для виведення анізотропних характеристик багатодолинних напівпровідників із мікрорівня на макрорівень вирішальне значення мали не тільки детальні дослідження

механізмів виникнення анізотропії термоЕРС у рамках мікротеорії, але й виявлення властивості трансформації і сумарного прояву анізотропій, що розвиваються на різних рівнях, у залежності від симетрії кристала і її зміни під впливом зовнішніх факторів, що мають задану осьову орієнтацію ( $X, H$  і т. ін.).

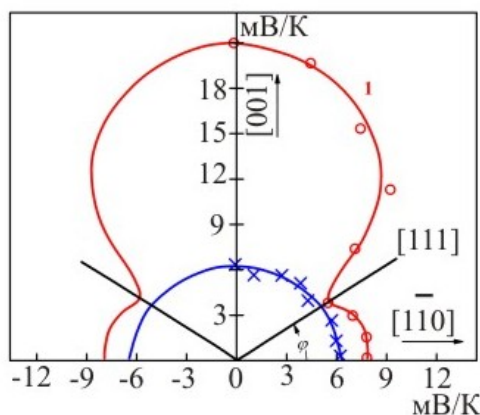


Рис. 4. Кутові залежності  $n$ 'єзотермоЕРС захоплення  $\alpha_{11} = f(\gamma)$ , виміряні на деформованих (за  $X = 0.8$  ГПа – крива 1) і недеформованих ( $X = 0$  – крива 2) кристалах  $n$ -Si з  $n_e = 6.55 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$  при  $T = 85 \text{ K}$ ;  $\circ, \times$  – експериментальні результати

На рис. 5 подано результати вимірів  $\alpha_{ik}^\phi / \alpha_0^\phi$  та  $\rho_{ik} / \rho_0$  у залежності від  $X$ , які повністю підтверджують формулу (19).

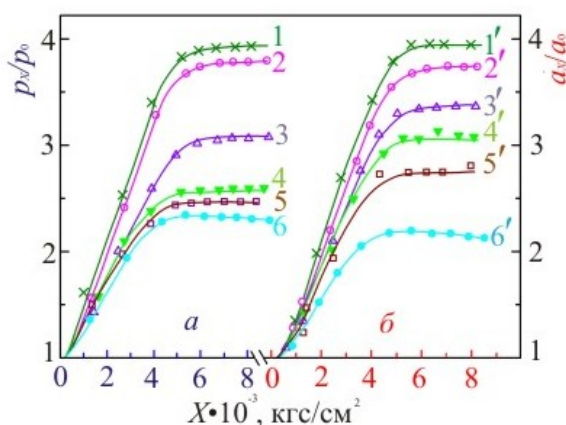


Рис. 5. Залежності  $\rho_{11} / \rho_0$  (криві 1–6) і  $\alpha_{11} / \alpha_0$  (криві 1'–6') за  $T = 85 \text{ K}$  від величини  $\vec{X} // \vec{J}$ ,  $\nabla T // [001]$  для кристалів  $n$ -Si з різною концентрацією електронів  $n_e, \text{ см}^{-3}$ :  
 1 –  $1.9 \cdot 10^{13}$ , 2 –  $1.29 \cdot 10^{14}$ , 3 –  $6.55 \cdot 10^{14}$ , 4 –  $2 \cdot 10^{15}$ , 5 –  $6.21 \cdot 10^{15}$ , 6 –  $2.6 \cdot 10^{16}$ .

### Термомагнітні явища в напівпровідниках

Розглянемо термоелектричні властивості багатодолінних напівпровідників, що знаходяться в магнітному полі. Передусім дослідимо властивості симетрії термомагнітного тензора  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  в одній долині. У напівпровідниках зі стандартною  $c$ -зоною (одна долина, ізотропна ефективна маса) компоненти термоелектричного тензора в магнітному полі  $\hat{\alpha}(\vec{H})$

пов'язані між собою співвідношенням симетрії встановленим Онзагером.

$$\alpha_{ik}(\vec{H}) = \alpha_{ki}(-\vec{H}). \quad (21)$$

Покажемо, що внаслідок анізотропії енергетичного спектра співвідношення (21) за наявності  $\vec{H}$  не виконується. У зв'язку з цим виникає два питання, які мають принципове значення: про вигляд комутаційних співвідношень, які б заміняли (21), а також про можливості створення умов, що забезпечують реалізацію цих співвідношень. Для подальшого розгляду зручно тензор  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  подати у вигляді суми парної ( $\hat{\alpha}^+(\vec{H})$ ) і непарної ( $\hat{\alpha}^-(\vec{H})$ ) за магнітним полем частин і спинитися на кожній з них окремо.

Введемо величину

$$\hat{\Delta}(\vec{H}) = \hat{b}(\vec{H})\hat{\rho}(\vec{H}) - \hat{\rho}(-\vec{H})\hat{b}(-\vec{H}) \quad (22)$$

або

$$\Delta_{ik}(\vec{H}) = \alpha_{ik}(\vec{H}) - \alpha_{ki}(-\vec{H}), \quad (23)$$

яку називатимемо мірою комутаційного ефекту.

Виявляється, що

$$\hat{\Delta}^+(\vec{H}) = \frac{k}{e} (\mathcal{H} \hat{I}_3 - \hat{I}_3 \mathcal{H}) F_+(\vec{H}), \quad (24)$$

де

$$\mathcal{H}_{ik} = h_i h_k, \quad \vec{h} = \frac{\hat{H}}{H}, \quad (\hat{I}_3)_{ik} = \delta_{i3} \delta_{k3},$$

а функція  $F_+(\vec{H})$  залежить від механізмів розсіювання. У випадку степеневі залежності  $\hat{\mu}(\mathcal{E})$  функція  $F_+(\vec{H}) \sim \frac{K-1}{K}$ . Для непарної за  $\vec{H}$  частини тензора  $\hat{\Delta}^-(\vec{H})$  справедливим є співвідношення

$$\hat{\Delta}^-(\vec{H}) = \frac{k}{e} [\hat{I}_3(\hat{e}\vec{h}) - (\hat{e}\vec{h})\hat{I}_3] F_-(\vec{H}) + \frac{k}{e} (\hat{\gamma} + \hat{\tilde{\gamma}}) f(\vec{H}), \quad (25)$$

де  $\gamma_{ik} = \begin{vmatrix} h_1 h_2 h_3 & h_2^2 h_3 & 0 \\ -h_1^2 h_3 & -h_1 h_2 h_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$ ;  $\hat{e}$  – антисиметричний псевдотензор третього рангу Леві-

Чівіта;  $\hat{\tilde{\gamma}}$  – транспонована до  $\hat{\gamma}$  матриця;  $F_-(\vec{H})$  і  $f(\vec{H})$  – відомі функції (комбінації добутків середніх) [6].

Якщо припустити, що  $\hat{\mu}(\mathcal{E})$  має вигляд (4) (тобто, розсіювання анізотропне), то  $f(\vec{H}) \neq 0$ , а це означає, що навіть величина діагональних компонент тензора  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  залежить від знаку (тобто, напрямку) магнітного поля і причиною цього є анізотропне розсіювання.

У випадку, коли  $\hat{\mu}(\mathcal{E})$  описується степеневою залежністю, функція  $f(\vec{H}) = 0$ , і для електронної частини  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  справедливі співвідношення

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{31}(-\vec{H}) &= K \alpha_{13}(\vec{H}) \\ \alpha_{32}(-\vec{H}) &= K \alpha_{23}(\vec{H}) \end{aligned} \right\}, \quad (26)$$

а інші компоненти задовольняють співвідношенню симетрії (21).

В області ефекту електрон-фононного захоплення коефіцієнт пропорційності в комутаційних співвідношеннях типу (26) дорівнює  $K/K_j$ , де  $K_j = \frac{\alpha_{\parallel}^{(j)}}{\alpha_{\perp}^{(j)}}$  – параметр анізотропії термоЕРС захоплення, зумовлений захопленням електронів фононами поляризації  $j$ .

Наведені особливості тензора  $\hat{\alpha}$  в одній долині мають, безперечно, проявитися й у випадку багатодолинного напівпровідника, що знаходиться в магнітному полі, тим більше за наявності ОПД. Крім того, в напівпровіднику з кількома долинами повинні проявитися (додатково до згаданих особливостей) також і ефекти багатодолинності.

Розглянемо ті з них, які найяскравіше ілюструють роль анізотропії мікро- і макрорівнів (рухливості і термоЕРС захоплення) за наявності макроскопічних зовнішніх впливів з боку магнітних полів і одновісної пружної деформації. Характерними з цього погляду є непарні термомагнітні явища в деформованих напівпровідниках кубічної симетрії в слабкому магнітному полі.

Розглянемо як приклад деформовані  $n\text{-Ge}$  і  $n\text{-Si}$ . Для лінійної залежності  $\hat{\alpha}^-(\vec{H})$  можна записати

$$\hat{\alpha}^-(\vec{H}) = -\hat{N} \vec{H}, \quad (27)$$

де  $\hat{N}$  – узагальнений тензор Нернста-Еттінгсгаузена (несиметричний псевдотензор третього рангу). Виділимо з тензора  $\hat{N}$  антисиметричну і симетричну частини, тобто, подамо тензор у вигляді

$$\hat{N} = \hat{e} \hat{Q} + \hat{S}. \quad (28)$$

Тоді, з урахуванням (27) і (28), поле Нернста-Еттінгсгаузена

$$\vec{E}_{H-E} = [\hat{Q} \vec{H}, \nabla T] - \hat{S} \vec{H} \nabla T. \quad (29)$$

Наявність другого доданку у виразі (29) означає, що поле  $\vec{E}_{H-E}$  не перпендикулярне векторам  $\vec{H}$  і  $\nabla T$ . Відхилення поля  $\vec{E}_{H-E}$  від перпендикуляра в площині, що проходить через  $\vec{H}$  і  $\nabla T$ , має місце в тому випадку, коли тензор  $\hat{Q}$  несиметричний. Справді, виділяючи з  $\hat{Q}$

антисиметричну частину і зіставляючи з дуальним їй вектором  $\vec{Q}$ , для якого справедливе співвідношення  $Q_i = \frac{1}{2} \epsilon_{ikl} Q_{kl}^a$ , вираз (29) можна записати у вигляді

$$\vec{E}_{H-E} = [\hat{Q}^s \vec{H}, \nabla T] + [[\vec{Q} \vec{H}] \nabla T] - \hat{S} \vec{H} \nabla T.$$

Виявляється, в пружно деформованих *n-Ge* та *n-Si* і вектор  $\vec{Q}$ , і тензор  $\hat{S}$  відмінні від нуля, причому тензор  $\hat{S}$  описує так званий комутаційний ефект для недиагональних компонент тензора термоЕРС, який виражається в тому, що за умов, коли магнітне поле направлено не вздовж головної осі еліпсоїда мас і не лежить у площині, яка до неї перпендикулярна,  $\alpha_{ik}(\vec{H}) \neq \alpha_{ki}(-\vec{H})$ . Якщо ввести міру комутаційного ефекту

$$\Delta_{ik}^-(\vec{H}) = \alpha_{ik}^-(\vec{H}) - \alpha_{ki}^-(-\vec{H}),$$

то

$$\hat{\Delta}^-(\vec{H}) = 2 \hat{S} \vec{H}.$$

Відмінність від нуля вектора  $\vec{Q}$  є прямим наслідком ефекту багатодолинності напівпровідника ( $Q_i \sim \Phi$ ), оскільки для  $\vec{Q} \neq 0$  необхідно, щоб зона Бріллюена характеризувалася як мінімум трьома групами нееквівалентних долин.

Принципово інша ситуація складатиметься тоді, коли в квадратичному по компонентах вектора  $\vec{H}$  наближенні на деформаційну нееквівалентність долин накладатиметься нееквівалентність, зумовлена відмінностями в орієнтації вектора  $\vec{H}$  по відношенню до головних осей еліпсоїдів мас (орієнтаційна нееквівалентність). За цих умов можна ввести тензор

$$\hat{U} = \sum_{k=1}^s \bar{n}_k \hat{Q}^{(k)},$$

який є аналогом тензора  $\hat{C}$ , причому значення

$$\bar{n}_k = n_k \text{Sp } \hat{a}^{(k)} \hat{H}$$

можна називати параметром нееквівалентності *k*-ої долини (в магнітних полях низької напруженості). З означення тензора  $\hat{U}$  випливає, що він не вироджується в скаляр навіть у разі відсутності деформації. Це означає, що в квадратичному щодо  $H_i$  наближенні термомагнітний ефект (навіть у недеформованому багатодолинному напівпровіднику) повинен проявляти тензорні властивості. Саме цим і пояснюється виникнення парного ефекту Нернста-Еттингсгаузена і парного термомагнітного аналога ефекту Грабнера, передбачених і експериментально виміряних у роботах [8, 9]. І все ж у розглянутих умовах (тобто, при  $X=0$ )



співвідношення  $\alpha_{ik}(\vec{H}) = \alpha_{ki}(-\vec{H})$  ще виконується. Порушується ж воно при  $X \neq 0$  (тобто, за наявності деформації). Необхідно при цьому відмітити, що навіть за відсутності деформації (тобто, при  $X = 0$ ), якщо в розкладі по  $H_i$  тензора  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  розглядати вищі, ніж квадратичні, члени, то нееквівалентність долин у магнітному полі ( $\vec{H} \neq 0$ ) призводить до виникнення нових ефектів, таких як непарний термомагнітний аналог ефекту Грабнера, комутаційний ефект тощо.

У класично сильному магнітному полі параметр нееквівалентності долин більш різко залежить від анізотропних характеристик напівпровідника на мікрорівні, і тому термомагнітні ефекти на макрорівні в цьому випадку характеризуються найбільш яскраво вираженою анізотропією. Крім того, в класично сильному магнітному полі виникають планарні термомагнітні ефекти [9].

$$\bar{n}_k = \frac{n_k}{1 + (K - 1) \text{Sp} \hat{\alpha}^{(k)} \hat{\mathcal{H}}}$$

Необхідно відмітити, що нееквівалентність долин, яка виникає внаслідок деформації, вносить навіть якісні зміни в польову залежність термомагнітних коефіцієнтів. З цієї ж причини термомагнітний аналог ефекту Грабнера або поздовжній ефект Нернста-Еттінгсгаузена за сильної ОПД в класично сильному магнітному полі істотно залежить від величини параметра анізотропії термоЕРС захоплення М (електронна частина цих ефектів дорівнює нулю). Крім того, ефективність захоплення електронів фононами поляризації  $j$  по-різному залежить від величини механічної напруги  $X$  для фононів різних поляризацій, що за необхідністю можна обґрунтувати досить надійно.

Термоелектричні ефекти анізотропного характеру (наприклад, анізотропія термоЕРС у багатодолинному напівпровіднику кубічної симетрії при одновісній пружній деформації) зумовлюються деформаційною нееквівалентністю долин. У класично сильному магнітному полі внаслідок "магнітної" (або орієнтаційної) нееквівалентності виникає, наприклад, поздовжній ефект Нернста-Еттінгсгаузена в поздовжньому магнітному полі. І в першому, і в другому випадках ці ж причини викликають зміну питомого опору.

Дослідження термоЕРС в напівпровідниках (як і в металах) нерозривно пов'язане з використанням градієнта температури. Оскільки ідеально однорідних кристалів (без будь-яких неоднорідностей в об'ємному розподілі легуючих і залишкових домішок і вільних від неоднорідного розподілу внутрішніх механічних напружень) виростити практично неможливо, виникає питання: чи не можна використати зв'язок тензора термоЕРС  $\hat{\alpha}$  (чи анізотропії термоЕРС захоплення  $\Delta\alpha$ ) зі зміною якогось менш чутливого до наявності залишкових неоднорідностей параметра з метою детального вивчення  $\hat{\alpha}$  (чи  $\Delta\alpha$ ) за зміною обраного параметра.

Як показує теорія [2], для випадку деформаційної нееквівалентності долин багатодолинного напівпровідника (типу  $n\text{-Si}$  чи  $n\text{-Ge}$ ), зумовленої направленим тиском, а також для випадку "магнітної" (або орієнтаційної) нееквівалентності долин (внаслідок використання зовнішнього магнітного поля), між відносними змінами термоЕРС захоплення електронів фононами ( $\Delta\alpha^\phi / \alpha_0^\phi$ ) і питомого опору ( $\Delta\rho / \rho_0$ ) існує лінійний зв'язок:

$$\frac{\Delta \alpha^\phi}{\alpha_0^\phi} = \frac{M-1}{K-1} \cdot \frac{3K}{2K+M} \cdot \frac{\Delta \rho}{\rho_0},$$

де

$$K = \frac{\mu_\perp}{\mu_\parallel} = \frac{3}{2} \frac{\rho_\infty}{\rho_0} - \frac{1}{2},$$

$$M = \frac{\alpha_\parallel^\phi}{\alpha_\perp^\phi} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0^\phi}{\alpha_\infty^\phi} - 1} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0 - \alpha_{(6)}^e}{\alpha_\infty - \alpha_{(2)}^e} - 1},$$

а під різницями  $\alpha_0 - \alpha_{(6)}^e = \alpha_0^\phi$  і  $\alpha_\infty - \alpha_{(2)}^e = \alpha_\infty^\phi$  розуміють фононні складові термоЕРС захоплення електронів фононами у недеформованому і в сильно деформованому кристалі *n-Si* відповідно.

Для практичного використання термоелектричних характеристик матеріалу необхідно не просто знати деякі з компонент термоЕРС, а мати в своєму розпорядженні інформацію про анізотропію термоЕРС  $\Delta\alpha$ , характерну для даного матеріалу (якщо він термоелектрично-анізотропний) чи наведену за рахунок однонаправленої пружної деформації або класично сильного магнітного поля.

У випадку багатодолинних напівпровідників (типу *n-Ge* чи *n-Si*), маючи значення фононних складових термоЕРС для недеформованого ( $\alpha_0^\phi$ ) і сильно деформованого кристала ( $\alpha_\infty^\phi$ ), а також значення параметрів анізотропії *K* і *M*, можна обчислити і анізотропію термоЕРС, використавши співвідношення

$$\Delta \alpha = \alpha_\infty^\phi \left( 1 - \frac{1}{M} \right)$$

чи

$$\Delta \alpha = (\alpha_\infty^\phi - \alpha_0^\phi) \left( 1 + \frac{1}{2K} \right).$$

## Висновки

1. Встановлено універсальний зв'язок, який існує між відносними змінами термоЕРС захоплення електронів фононами  $\Delta \alpha^\phi / \alpha_0^\phi$  і питомого опору  $\Delta \rho / \rho_0$  в полі направленої тиску чи в класично сильному магнітному полі.
2. Одержані результати справедливі для умов розсіяння носіїв на коливаннях кристалічної ґратки, але й у випадку змішаного розсіяння (на коливаннях кристалічної ґратки і на легуючих домішках) вони можуть зазнавати лише деякої кількісної модифікації, але не якісних змін.
3. Розрахунками охоплені випадки, коли під впливом зовнішніх факторів відбувається лише міжмінімумне переселення електронів, але всі вони залишаються в зоні провідності, тобто, як деформаційне, так і магнітне "виморожування" носіїв із зони провідності відсутнє.

4. В умовах, коли магнітне поле  $\vec{H}$  спрямоване під кутом до осі обертання еліпсоїда мас і не лежить у площині, їй перпендикулярній, співвідношення симетрії для недіагональних компонент тензора  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  навіть у випадку однієї долини не виконуються і, як наслідок цього, проявляється ефект комутації  $\alpha_{ik}(\vec{H}) \neq \alpha_{ki}(-\vec{H})$ .
5. Істотна роль анізотропії розсіювання в однодолинному напівпровіднику зумовлює залежність величини діагональних компонент тензора  $\hat{\alpha}(\vec{H})$  від напрямку магнітного поля, а за наявності кількох долин у розглянутий ефект для діагональних компонент вносить свій вклад ще й багатодолинність.

## Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Т. IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор. – Киев. – Черновцы. – Институт термоэлектричества. – 2012. – 180 с
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник / Л.И. Анатычук. – К.: Наук. думка, 1979. – 767 с.
3. Баранский П.И. Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках / П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский. – К.: Наук. думка, 1987. – 272 с.
4. Samoilovich A.G. On the Theory of Anisotropic Thermoelectric power in Semiconductors / A.G. Samoilovich, M.V. Nitsovich, V.M. Nitsovich // phys. stat. sol. (b). – 1966. – V. 16, No. 2. – P. 459 – 465.
5. Анизотропное рассеяние электронов на ионизированных примесях и акустических фононах / А.Г. Самойлович, И.Я. Коренблит, И.В. Даховский, В.Д. Искра // ФТТ. – 1961. – Т. 3, № 11. – С. 3285 – 3298.
6. Буда И.С. Коммутационный эффект в одноосно деформированных n-кремнии и n-германии. III / И.С. Буда, П.И. Баранский, В.С. Боренко // ФТП. – 1986. – Т. 20, № 2. – С. 221 – 226.
7. Баранский П.И. Термоэлектрические и термомагнитные явления в многодолинных полупроводниках / П.И. Баранский, И.С. Буда, В.В. Савяк. – К.: Наук. думка, 1992. – 269 с.
8. Пьезотермомагнитный аналог эффекта Грабнера в n-Ge / П.И. Баранский, И.С. Буда, В.В. Коломоец, Б.А. Сусь, В.В. Черныш // ФТП. – 1976. – Т. 10, № 1. – С. 172 – 174.
9. Galvanothermomagnetic effects in anisotropic media / P.I. Baranskii, I.S. Buda, I.V. Dakhovskii, A.G. Samoilovich // phys. stat. sol. (b). – 1975. – V. 67, No. 1. – P. 291 – 299.
10. Beer A.C. Galvanomagnetic Effects in Semiconductors / A.C. Beer (Eds. F. Seitz and D. Turnbull). – Suppl. 4. Solid State Physics. – New York and London: Academic Press Inc., 1963. – 418 p.

Надійшла до редакції 21.01.2014

УДК 621.315.592

Фреїк Д.М.<sup>1</sup>, Чав'як І.І.<sup>1</sup>, Маковишин В.І.<sup>1</sup>, Арсенюк І.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, Івано – Франківськ, 76018, Україна;  
Кам'янець – Подільський національний університет імені Іван Огієнка,  
вул. Огієнка, Кам'янець – Подільський, 32300, Україна

### ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ПАРОФАЗНИЙ КОНДЕНСАТ СТАНУМ ТЕЛУРИДУ Р-ТИПУ

*Досліджено структурні та термоелектричні властивості тонких плівок p-SnTe різної товщини  $d=(40-800)$  нм, отриманих конденсацією пари у вакуумі на свіжих сколах (0001) слюди мусковіт. На основі статистичної обробки експериментальних результатів встановлено зростання питомої електропровідності  $\sigma$ , рухливості носіїв  $\mu$  та деяке зменшення коефіцієнта Зеебека  $S$  і концентрації дірок  $p$  із ростом товщини  $d$  конденсату. Показано, що максимальна питома термоелектрична потужність  $S^2\sigma$  становить  $\sim 18$  мкВт/К<sup>2</sup>см, що є важливим для створення p-віток термоелектричних мікромодулів. Стабільний p-тип провідності пояснено вакансіями стануму в катіонній підґратці кристалічної структури SnTe.*

**Ключові слова:** тонкі плівки, станум телурид, структура, термоелектричні властивості, дефекти.

*Structural and thermoelectric properties of p-SnTe thin films of different thickness  $d=(40-800)$  nm, prepared by vapour condensation in open vacuum on fresh cleavages (0001) of muscovite mica have been investigated. Based on the statistical analysis of the experimental results, increase in conductivity  $\sigma$ , carrier mobility  $\mu$  and some reduction of the Seebeck coefficient  $S$  and the hole concentration  $p$  with growing condensate thickness  $d$  has been established. It has been shown that maximum specific thermoelectric power  $S^2\sigma$  is  $\sim 18$   $\mu$ W/K, which is important for creation of p-legs of thermoelectric micromodules. The stable p-type conductivity has been attributed to tin vacancies in the cation sublattice of SnTe crystal structure.*

**Key words:** thin films, tin telluride, structure, thermoelectric properties, defects.

#### Вступ

Станум телурид SnTe-вузькощілинний ( $E_{\text{гзюок}} \approx 0.2$  еВ) напівпровідник, область гомогенності якого повністю зміщена на боці халькогену, що визначає високу концентрацію носіїв ( $\sim 10^{20}$  см<sup>-3</sup>) і стабільний p-тип провідності (рис.1а) [1-2]. SnTe кристалізується у структурі NaCl, параметр ґратки якої у межах області гомогенності (50,1-50,9)ат.% Te зменшується (рис.1б) [2-4]. Встановлено, що переважаючими дефектами у кристалах SnTe є вакансії стануму  $V_{\text{Sn}}$  різного ступення йонізації ( $V_{\text{Sn}}^{2-}$ ,  $V_{\text{Sn}}^{4-}$ ). Перерахунок концентрації носіїв струму  $p$  в атомну частку надстехіометричного телуру може бути проведений згідно із співвідношенням [1]:

$$(X_{\text{Te}} - 0.5 = nM / 4Z\rho N) \approx 7.9325 \cdot 10^{-24} \cdot p, \quad (1)$$

де  $M$  – молярна маса SnTe,  $Z$  – ступінь йонізації точкових дефектів,  $\rho$  – густина SnTe ( $\rho=(6,445 \pm 0,01)$  г/см<sup>3</sup> при 298К),  $N$  – число Авогадро.

Згідно з результатами розрахунків [5-6] із вилученням металу з катіонних вузлів кристалічної ґратки  $SnTe$  він втрачає чотири електрони, а валентна зона тільки один рівень, залишаючи таким чином, два вакантні стани, що призводить до появи двох дірок у валентній зоні, тому вакансія стану  $V_{Sn}$  є ефективним акцептором.

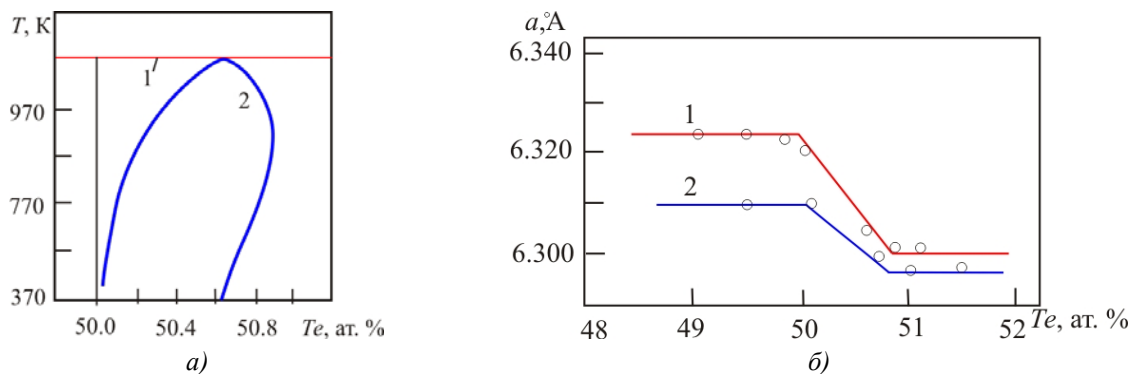


Рис. 1. Межі області гомогенності (а): (1- ліквідус, 2- солідус) і (б): залежність параметра ґратки від вмісту телуру за  $T, K$ : 1- 673; 2- 973 у стану телуриді (б) [1].

Маючи це на увазі, як чистий  $SnTe$  [7], так і легований різними домішками [8], а також тверді розчини на основі стану телуриду [3-9, 10] – перспективні матеріали для р-віток термоелементів у середній області температур (500-750)К. Що стосується тонкоплівкових структур  $SnTe$ , то вони значною мірою розширюють можливості практичного використання [11-13]. У пропонованій роботі подано результати дослідження структури та термоелектричних властивостей тонких плівок стану телуриду, отриманих парофазним осадженням у вакуумі на підкладках із монокристалів слюди.

## Методика експерименту

З метою отримання конденсату різної товщини  $d$  за заданої температури осадження  $T_n$  використано вакуумний секційний нагрівник з п'ятьма мікропічками, виготовленими з брусків вакуумної міді розміром  $40 \times 20 \times 8$  мм<sup>3</sup>, які містять отвори під керамічні трубки із нагрівальними елементами (рис.2). Знизу корпус має площадку з тримачами для підкладки. Для зменшення теплових втрат поверхнею підкладок та надання потрібної конфігурації конденсату встановлені екрани з танталу товщиною 0.3 мм. Усі мікропічки градувалися під однакову температуру шляхом підбору опору ніхромової дротинки діаметром 0.3 мм. Температури пічок вимірюються термопарами "хромель-копель", поміщених у їх корпус поблизу підкладок. Система мікропічок прикріплена діагонально до поворотного кронштейна, а нагрівальні елементи з'єднані паралельно (рис. 2).

Отримання парофазних конденсатів здійснюють таким чином (рис. 2): випарник 7 завантажують наважкою із досліджуваної речовини (порошок із синтезованої сполуки стану телуриду); наперед заготовлені підкладки 4 (свіжі сколи слюди) закладають у пічки 1; з перекритою заслінкою заслінці 5 нагрівають до заданої температури мікропічки 1 з підкладками 4 та випарник із наважкою 7; підводять одну із пічок під отвір 6 у заслінці над випарником 7 і здійснюють осадження пари на підкладку упродовж певного фіксованого часу; потім перекривають заслінкою потік пари із випарника, підводять поворотом наступну із секційних мікропічок з підкладкою, відкривають заслінку і проводять осадження із іншим часом. Описаний процес повторюють п'ять разів для кожної мікропічки із підкладками.

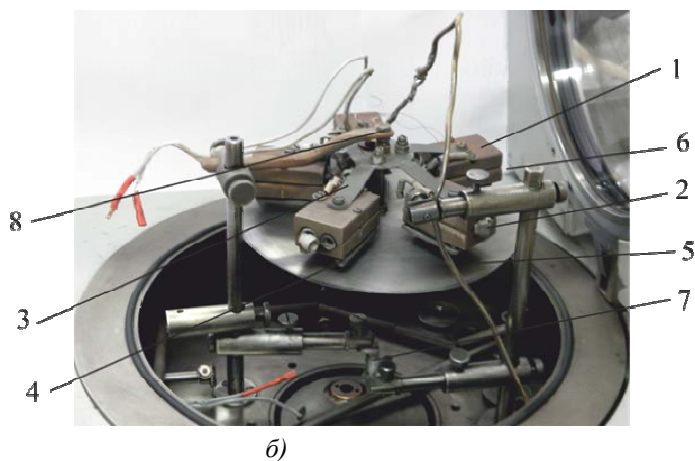
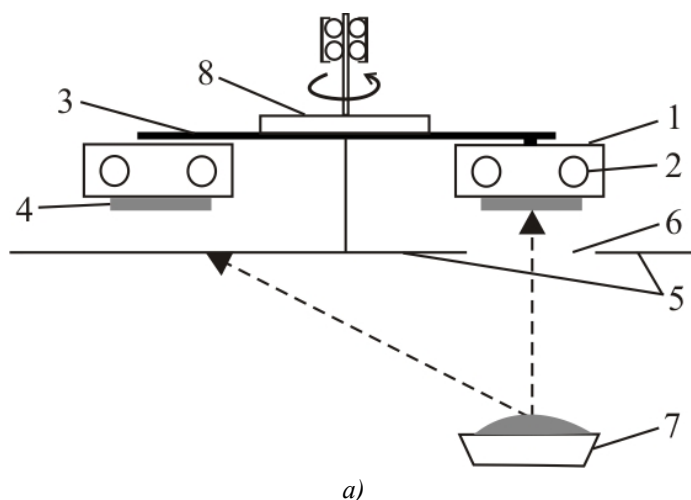


Рис. 2. Конструктивна схема (а) і світлина (б) секційного нагрівника для отримання парофазних плівок і наноструктур: 1 – система мікропічок, 2 – нагрівники, 3 – радіальні кронштейни, 4 – підкладки для осадження пари, 5 – заслінка, 6 – асиметрично розміщений отвір, 7 – випарник, 8 – механічна система для повороту мікропічок.

У нашому випадку пару  $\text{SnTe}$  осаджували на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт за температури випаровування наважки  $T_e=870\text{K}$ , температура підкладок (осадження)  $T_n=470\text{K}$  та різних часів осадження  $\tau=(5-360)\text{с}$ , що забезпечувало товщини конденсатів у межах  $d=(40-800)\text{нм}$ .

Отримані наноструктури досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimentional 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ досліджень парофазних конденсатів визначали морфологію поверхні та її профілографи.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилися на повітрі за кімнатних температур у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. Як омичні контакти використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав  $\approx 1\text{ мА}$ . Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок за індукції 1.5 Тл.

Результати АСМ-досліджень і залежності питомої електропровідності ( $\sigma$ ), коефіцієнта

Зеебека ( $S$ ) та термоелектричної потужності ( $S^2\sigma$ ), а також коефіцієнта Холла ( $R_H$ ), концентрації дірок ( $p$ ) і їх рухливості ( $\mu$ ) від товщини для плівок р-  $SnTe$  зображено на рис.3-4.

## Експериментальні результати та їх аналіз

### Структура конденсатів

Аналіз АСМ-досліджень (рис.3) вказує на те, що важливими технологічними факторами, які визначають механізми росту нанокристалів  $SnTe$  на сколах (0001) слюди-мусковіт при осадженні пари у відкритому вакуумі, їх топологію та розміри, є температура  $T_n$  і час  $\tau$  осадження. Загальною ознакою за умов оптимальних температур випаровувався  $T_e=870$  К та температури осадження  $T_n=470$ К є те що зі збільшенням часу осадження  $\tau$  (товщини  $d$ ) форма і розміри окремих наноутворень змінюються (рис.3). Зокрема, формуються окремі наноутворення із тенденцією до кубічних форм із латеральними розмірами, які зростають зі збільшенням часу осадження від  $\sim 250$  нм ( $\tau = 5$  с.) до  $\sim 400$  нм за  $\tau = 10$ с і  $\sim 700$  нм за  $\tau = 210$  с відповідно (рис. 3). Висота наноструктур при цьому зменшується від  $\sim 25$  нм. до 18 і 9 нм відповідно для  $\tau = 5, 10$  і 210 с. (рис.3-II). Найяскравіше виражену кубічну форму наноструктури мають під час осадження  $\tau = 10$  с (рис. 3-I, б). При цьому домінуючою на пізніх етапах росту є орієнтація нанокристалів гранями куба  $\{100\}$  паралельно до поверхні підкладки із значною їх розорієнтацією (рис. 3-I). Однак на початкових етапах формування наявний орієнтаційний вплив підкладки, яка зумовлює утворення пірамідальних структур із характерною орієнтацією  $(111) SnTe | (0001)$  слюди (рис 3-1, а).

Зауважимо, що з гетероепітаксіальним ростом розрізняють три різні механізми зародження [14]: при механізмі Франка-ван дер Мерве (Frank-van der Merve) реалізується пошаровий (двовірний) ріст матеріалу конденсату В на підкладці А; при механізмі Фолмера-Вебера (Volmer-Weber) наявний острівцевий (трехмірний) ріст В на відкритій поверхні підкладки А; за механізму Странські-Крастанова (Stransky-Krastanow) спочатку реалізується пошаровий ріст В на А з подальшим утворенням трохмірних острівців В на вже покритій підкладці конденсатом. Реалізація перших двох механізмів визначається співвідношенням енергій двох поверхонь ( $E_B, E_A$ ) і енергії межі розділу ( $E_{BA}$ ). Якщо сума поверхневої енергії епітаксіального шару  $E_B$  і енергії межі розділу  $E_{BA}$  менша за енергію поверхні підкладки  $E_B + E_{BA} < E_A$ , тобто коли конденсат змочує підкладку, то реалізується механізм Франка-ван дер Мерве. Зміна величини  $E_B + E_{BA}$  може призвести до переходу від режиму Франка-ван дер Мерве до режиму Фолмера-Вебера. За певної неузгодженості за сталою ґратки між конденсатом і підкладкою наявне утворення ізольованих острівців через релаксацію пружних напружень, що характерно для режиму Странські-Крастанова. У нашому випадку гетероепітаксіальний ріст наноструктур  $SnTe/(0001)$  слюда-мусковіт реалізується за механізмом Фолмера-Вебера, згідно з яким формуються окремі нанокристали з певною топологічною архітектурою (рис. 3).

### Термоелектричні властивості

Встановлено, що всі плівки  $SnTe$  незалежно від умов їх отримання характеризуються р-типом провідності. При цьому, як видно із рис. 4а, зі збільшенням товщини конденсату ( $d$ ) провідність ( $\sigma$ ) зростає із виходом на насичення і вже за  $d \approx 600$  нм сягає значних величин  $\sigma = (5-8) \cdot 10^3$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>. Коефіцієнт Зеебека також зростає до значення  $S = (70-75)$  мкВ/К, але зі зменшенням товщини конденсату  $d < 100$  нм (рис.4,б). Таких значень не вдається досягнути для масивних зразків [1]. Для товстих плівок він не залежить від товщини і становить  $S \approx 40$  мкВ/К. На основі отриманих значень  $\sigma(d)$  та  $S(d)$  (рис.4, а,б) визначено залежність коефіцієнта потужності  $P = S^2\sigma$  від товщини  $SnTe$  у

конденсаті  $p\text{-SnTe}/(0001)$  слюда (рис.4, в). Тут також спостерігається ріст коефіцієнта термоелектричної потужності зі зменшенням товщини, яка сягає  $P \approx 18$  мкВт/К<sup>2</sup>см за  $d < 100$  нм (рис 4, в). Що стосується інших кінетичних коефіцієнтів (холлівська концентрація  $p$  і рухливість  $\mu$  носіїв), то їх товщинні залежності мають протилежний характер змін: концентрація дірок спадає із збільшенням товщини конденсату (рис.4, в), а рухливість зростає (рис.4, е). Зауважимо, що домінуючу роль у товщинній залежності  $\sigma(d)$  конденсатів відіграє, в нашому випадку, рухливість ( $\sigma = q\mu p$ , де  $q$  елементарний заряд) (рис.4, а, е), а не концентрація носіїв  $p$  (рис, 4, а, д).

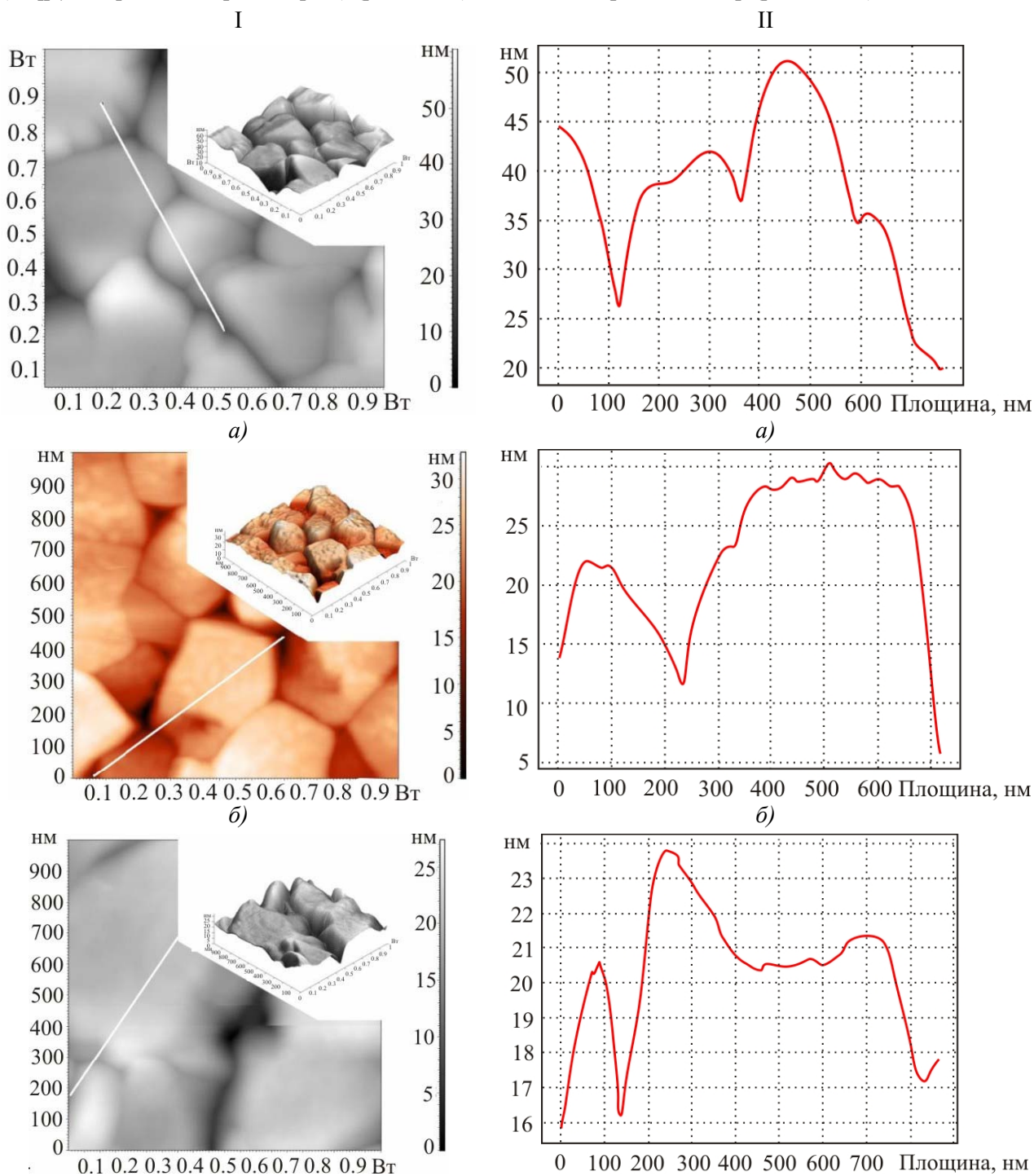


Рис. 3 .2D і 3D АСМ-зображення (I) та профілографи (II) парофазних конденсатів  $\text{SnTe}/(0001)$  слюда-мусковіт за різних часів осадження пари  $\tau$ , с: а-5; б-10; в-210.



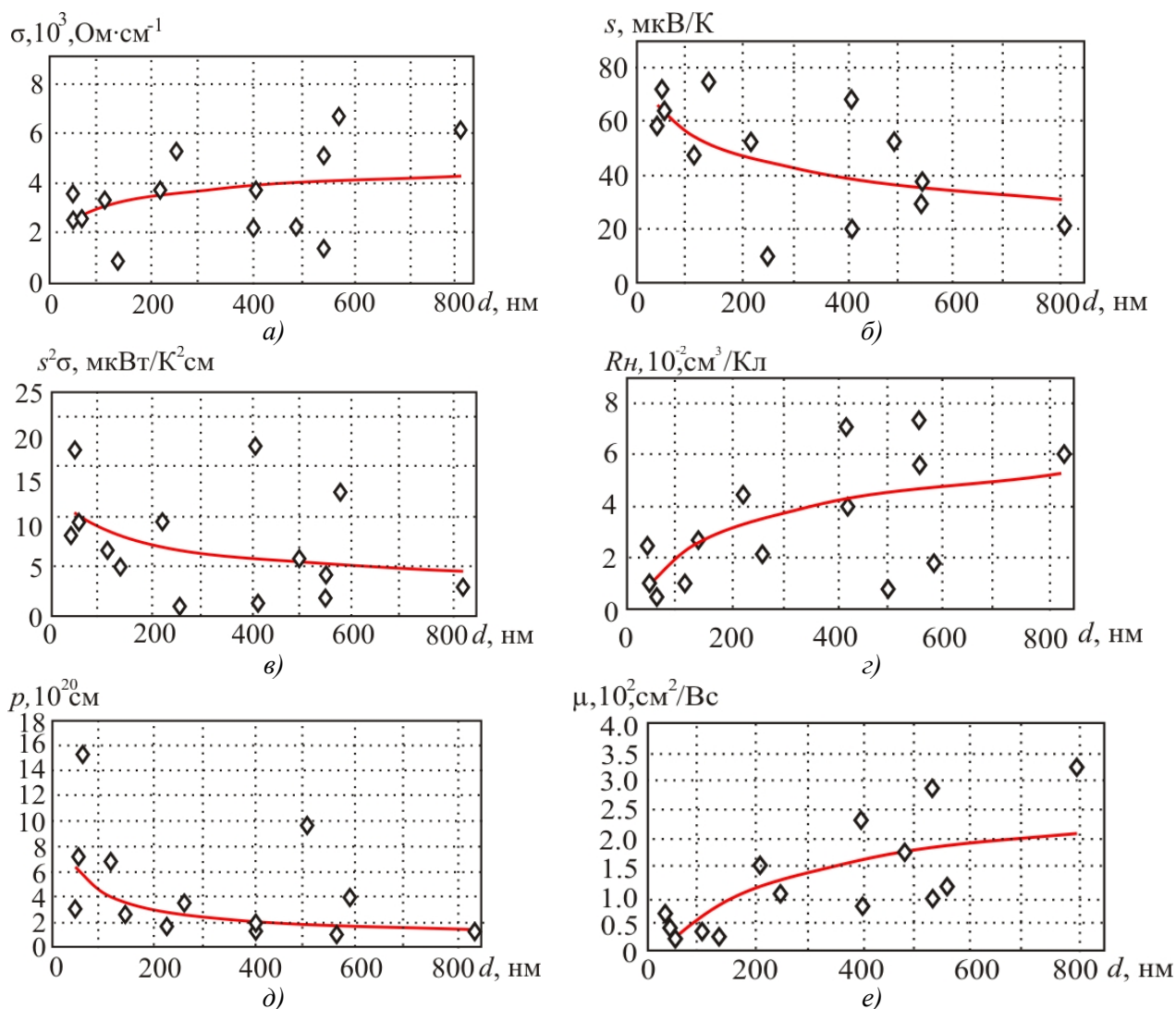


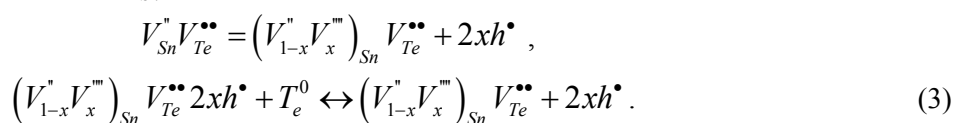
Рис.4. Залежність термоелектричних параметрів (а – питома провідність  $\sigma$ , б – коефіцієнт Зеєбека  $S$ , в – термоелектрична потужність  $S^2\sigma$ , г – коефіцієнт Холла  $R_H$ , д- концентрація носіїв  $P$ , е – рухливість  $\mu$ ) від товщини парофазних конденсатів  $\text{SnTe}/(0001)$  слюда-мусковіт.

### Кристалохімія дефектної системи

Спостережувані на експерименті стабільний р-тип провідності та високу концентрацію власних носіїв заряду у парофазному нестехіометричному конденсаті  $p\text{-SnTe}$  з позиції кристалохімічних підходів пов'язують із добудовою аніонної підґратки і формуванням вакансій стану  $V_{\text{Sn}}$  кристалічної структури [15]. Так, у випадку існування тільки двозарядних вакансій стану  $V_{\text{Sn}}^{2-}$  кристалохімічний кластер буде показаний як



а за наявності дво-  $V_{\text{Sn}}^{2-}$  та чотири-  $V_{\text{Sn}}^{4-}$  зарядних вакансій відповідно.



Тут “ $\bullet$ ”, “ $\bullet\bullet$ ”, “ $0$ ” – позитивні, негативні і нейтральний заряди,  $h^{\bullet}$  – дірка,  $x$  – доля  $V_{\text{Sn}}^{4-}$ .

За суперпозиції отриманих кластерів із кристалохімічною формулою  $Sn_{Sn}^x Te^x$  отримаємо кристалоквазіхімічну формулу нестехіометричного стану телуриду

$$(1-a) Sn_{Sn}^x Te^x + a(V_{Sn}^n T_{Te}^{2-}) \Leftrightarrow (Sn_{1-a}^x V_{Sna}^n)_{Sn} x$$

$$x(Te_{1-a}^x T_a^{2-})_{Te} \Leftrightarrow (Sn_{1-a}^x V_a^n)_{Sn} Te_{Te}^x + 2ah^{\bullet} \quad (4)$$

у першому випадку (2), та

$$(1-a) Sn_{Sn}^x Te^x + a(V_{1-x}^n V_x^m)_{Sn} Te_{Te}^x + 2xh^{\bullet} \Leftrightarrow$$

$$\Leftrightarrow [Sn_{1-a}^x V_{(1-x)a}^n V_{xa}^m]_{Sn} Te_{Te}^x + 2a(1+x)h^{\bullet} \quad (5)$$

у другому випадку (3) відповідно.

Рівняння повної електронейтральності для кристалів із наявними зарядженими точковими дефектами для (4) і (5) будуть такими:

$$2[V_{aSn}^{2-}] = 2ap, \quad (6)$$

і

$$2[V_{(1-x)aSn}^{2-}] + 4[V_{xaSn}^{4-}] = 2a(1+x)p \quad (7)$$

і відповідно.

Тут  $a$  – відхилення від стехіометрії, яке відповідає надстехіометричному телуру у сполуці;  $p$  – концентрація дірок,  $[ ]$  – концентрації відповідних заряджених дефектів.

Проведені на основі співвідношень (4), (7) розрахунки вказують на те що збільшення вмісту надстехіометричного телуру в області гомогенності сполуки SnTe зумовлює зростання як концентрацій двозарядних  $[V_{Sn}^{2-}]$  (рис. 5,а – крива 1) і чотиризарядних  $[V_{Sn}^{4-}]$  (рис.5,а – крива 2) вакансій стануму, так і концентрації дірок (рис.5,б – крива 1). При цьому для значень (50-50,4) ат.% Te переважає механізм утворення чотиризарядних вакансій  $[V_{Sn}^{2-}]$  (рис.5,б – крива 2), на що вказує також і різке зростання кількості носіїв, що припадає на одну вакансію стануму ( $Z=p/[V_{Sn}]$ ) (рис.5, б – крива 2). У концентраційному інтервалі (50,4-50,9) ат.% Te домінує процес утворення двозарядних вакансій стануму  $[V_{Sn}^{2-}]$  (рис.5,а – крива 1), а величина  $Z$  змінюється вже незначно (рис.5,б – крива2).

Маючи на увазі вище сказане, можна однозначно стверджувати, що власна концентрація дірок у парофазних конденсатах  $p$ -SnTe зумовлено дефектною підсистемою кристалічної структури – катіонними вакансіями  $V_{Sn}$ . Спостережуване на експерименті зменшення концентрації носіїв з ростом товщини (рис.4, д) може бути зумовлене зміною величини надстехіометричного телуру, а саме деяким його зменшенням за час випаровування наважки у випарнику. Останнє призводить до домінування двозарядних вакансій стануму  $V_{Sn}^{2-}$  над чотиризарядними  $V_{Sn}^{4-}$  (рис.5, а), що є причиною зменшення холлівської концентрації.

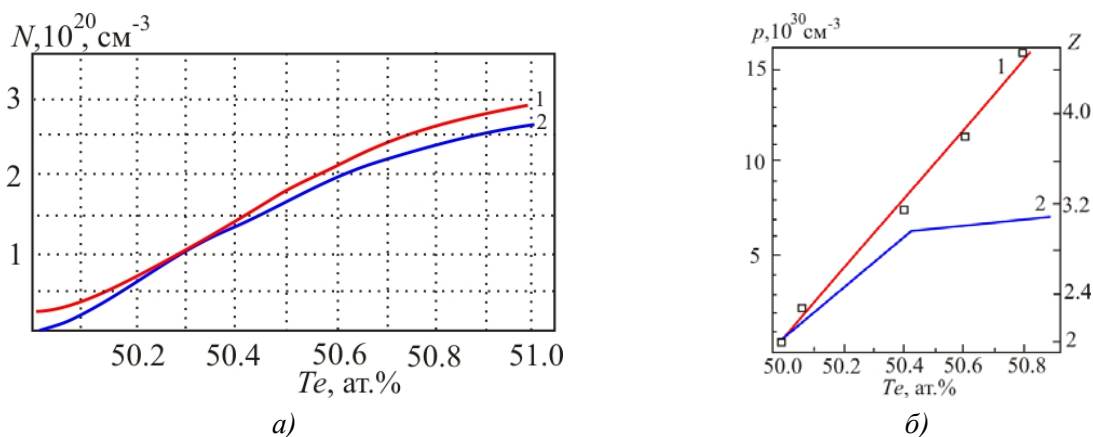


Рис.5. Залежність а) концентрації двозарядних 1- $[V_{Sn}^{2-}]$ , чотиризарядних 2- $[V_{Sn}^{4-}]$ , вакансій стануму та б) 1- концентрації дірок  $p$  і числа носіїв на одну вакансію стануму  $Z$  від вмісту телуру для кристалів SnTe.

## Висновки

1. Наведено результати дослідження структури і термоелектричних властивостей тонких плівок р-SnTe, осаджених у відкритому вакуумі на свіжі сколи (0001)/слюди-мусковіт за різної товщини (40-800) нм.
2. Показано, що парофазний конденсат формується за механізмом Фолмера-Вебера із утворенням окремих кластерів із орієнтаціями (100) та (111) SnTe | (0001) слюда-мусковіт.
3. Визначено товщинні залежності термоелектричних параметрів конденсатів від товщини. Виявлено високі значення коефіцієнта Зеєбека ( $S \approx 70$ ) мкВ/К та термоелектричної потужності ( $S^2 \sigma \approx 18$ ) мкВт/К<sup>2</sup>см, що значно перевищує аналогічні параметри для масивних кристалів.
4. Стабільний р-тип провідності та високу концентрацію ( $10^{20}$ - $10^{21}$ ) см<sup>-3</sup> дірок пояснено утворенням дво- та чотиризарядних катіонних вакансій ( $V_{Sn}^{2-}$ ,  $V_{Sn}^{4-}$ ), зумовлених відхиленнями від стехіометрії на бік телуру.

Роботу виконано згідно з науковими проектами НАН України (реєстраційний номер 0113U000185), ДФФД МОН України (реєстраційний номер 0113U003689) та відділу публічної дипломатії НАТО згідно з програмою «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536).

## Література

1. Шперун В.М. Телурид олова. / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, В.В. Прокопів // Фізико-хімічні властивості. За заг. ред. Фреїка Д.М. – Івано-Франківськ: Плай 2002.-152 с.
2. Акчурин Р.Х. Расчет границ области гомогенности теллуридов свинца и олова / Р.Х. Акчурин, В.Б. Уфимцев // Журн. физ. Химии. – 1979. – Т, 53 №6. – С. 1441-1445.
3. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. – / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, Л.В. Порецкая [и др.] М:Наука, 1975. – 219 с.
4. Шелимова Л.Е. Система Sn-Te в области соединения SnTe / Л.Е. Шелимова, Н.Х. Абрикосов // Неорган. химия.- 1964.-Т.9. №8.-С. 1879-1882.
5. Parada N.Y., Preat G.W. New model for vacancy states in SnTe// Phys. Rev. Lett.- 1969.- V.22.№5-P. 180-183.
6. Prat G.W. Vacancy and interstitial states in the lead salts//Y. Nouwmetals,-1973.- V.1. – P. 103-109.

7. Сабо Є.П. Технологія халькогенідних термоелементів. Фізичні основи / Є.П. Сабо // Термоелектрика.-2003. – № 4. – С. 57 – 65.
8. Влияние индия, галлия, сурьмы и висмута на свойства теллурида олова / Н.И. Дзюбенко, Е.И. Рогачова, В.М. Косевич [и др.] // Изв. АН СССР. Неорган. материалы,- 1983- Т.19, №9.- С. 1457–1461.
9. Дзюбенко Н.И., Рогачева Е.И. Взаимодействие в системах *SnTe-GaTe* и *SnTe-Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* / Н.И. Дзюбенко, Е.И. Рогачова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы.- 1987.- Т.23, №6.- С. 1736-1737.
10. Фреїк Д.М. Фізико-хімічні властивості і домінуючі дефекти у кристалах системи *Sn-Sb-Te*, *Sn-Bi-Te* / Д.М. Фреїк, І.М. Іванишин // Фізика і хімія твердого тіла.-2006. – Т.7, №3.-С. 289-296.
11. Приповерхневі шари та профілі електричних параметрів тонких плівок *SnTe* / Б.С. Дзундза, І.І. Чав'як А.І. Ткачук [и др.] // Фізика і хімія твердого тіла,-2010. – Т.11, №3.-С. 614-617.
12. Розмірні ефекти у термоелектричних параметрів у наноструктурах *p-SnTe* на слюді / І.К. Юрчишин, І.І. Чав'як, Ю.В. Лисюк [и др.] // Фізика і хімія твердого тіла,-2010. – Т.11. – №4.-С. 898-903.
13. Чав'як І.І. Наноструктури станум телуриду на сколах слюди-мусковіт / І.І. Чав'як // Фізика і хімія твердого тілаю – 2012, – Т.13,№1.-С. 62-68.
14. Іванський Б.В. Освальдівське дозрівання наноструктур в умовах дифузійно-вагнерівського механізму масопереносу. /Б.В. Іванський // Дис. к.ф-м.н. Чернівці. 2011.-152 с.
15. Galushchak M.O., Freik D.M., Ivanyshyn I.M., Lisak A.V., Pyts M.V.. Thermoelectric properties and defective subsystem in doped telluride of tin // Journal of Thermoelectricity. – 2000. –№1. –Р. 43-51.

Надійшла до редакції 06.02.2014

Кожемякін Г.М.,<sup>1</sup> Скіпідаров С.Я.,<sup>2</sup> Крутов Ю.М.,<sup>1</sup> Паращенко А.М.,<sup>1</sup>  
Іванов О.М.,<sup>3</sup> Соклакова О.Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля,  
кв. Молодіжний, 20 А, Луганськ, 91034, Україна;

<sup>2</sup>ЗАТ СКТБ «НОРД», компанії Ferrotec Corp., Піщаний кар'єр, 3, Москва, 109383,  
Російська Федерація;

<sup>3</sup>Белгородський державний університет, Белгород, 308034, Російська Федерація

## НАНОСТРУКТУРОВАНІ ТЕЛУРИДИ ВІСМУТУ ТА СУРМИ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ТЕПЛООВОГО НАСОСА

*Досліджено мікроструктуру твердих розчинів телуридів вісмуту та сурми р- і n-типу, отриманих методом гарячої екструзії. Показано, що злитки екструдованих термоелектричних матеріалів склалися з нанокристалів розміром від 8 до 30 нм. Виміряно термоелектричні параметри екструдованих наноматеріалів і розглянуто вплив на їхню величину мікроструктури. З даних наноматеріалів було отримано вітки р- і n-типу для виготовлення термоелектричних модулів. Досліджено ефективність термоелектричних модулів, що працюють як термоелектричні теплові насоси в області температур від +10 до +45 °С. Для вимірювання коефіцієнта перетворення термоелектричних модулів було розроблено два методи. Максимальне значення коефіцієнта перетворення досягло 6.8 – 8.2 для передачі тепла термоелектричним модулем за споживання електричної енергії потужністю 0.75 Вт. Збільшення електричної потужності до 40 Вт приводило до зменшення коефіцієнта перетворення термоелектричних модулів до 1.8.*

**Ключові слова:** термоелектрика, телуриди вісмуту та сурми, нанокристали, тепловий насос, коефіцієнт перетворення; передача тепла.

*Thermoelectric devices based on nanocrystalline p- and n-type pellets bismuth-antimony-tellurides and bismuth-selen-tellurides solid solutions were studied. The pellets were prepared by hot extrusion method and had nanocrystals with sizes from 8 to 30 nm. The efficiency of these devices as a thermoelectric heat pump in the +17 to +45 °C temperature range was investigated. Two measuring methods of a coefficient of performance for thermoelectric devices were developed. The maximum coefficient of performance was reached 6.8-8.2 for heat transfer by the thermoelectric module with 0.75 W electric power. The increase to 40 W electric power of the thermoelectric devices decreased the coefficient of performance to 1.8.*

**Key words:** thermoelectricity, bismuth antimony tellurides, nanostructure, heat pump, coefficient of performance, heat transfer.

### Вступ

Відомо, що теплові насоси ефективніші, ніж електронагрівальні елементи для нагрівання в області температур від +10 °С до +40°С [1]. Теплові насоси (ТН) повинні мати високу ефективність для обігріву приміщень за цих температур. Типові повітряні ТН мають коефіцієнт перетворення 3 – 4 у випадку використання для обігріву приміщень за м'якого клімату. Однак зі зниженням температури навколишнього середовища до –18°С ефективність ТН зменшується до 1.0. Випаровувальні компресійні рефрижераторні пристрої можуть використовуватися для ТН

геотермальних систем. Такі ТН мають частини, що рухаються, обмежений термін служби та створюють шуми. Крім того, для їхньої роботи застосовують холодоагенти, що завдають шкоди навколишньому середовищу.

Термоелектричні теплові насоси (ТТН) також можуть мати високий коефіцієнт перетворення (КП) у спеціальних умовах, але без вищевказаних недоліків [2–5]. КП ТТН має бути більшим 5 в області кімнатних температур для комерційного застосування як нагрівача. Ефективність перетворення енергії залежить від величини термоелектричної (ТЕ) добротності  $ZT = S^2\sigma T/k$ , де  $Z$  – добротність,  $S$  – термоЕРС,  $\sigma$  – електропровідність,  $T$  – абсолютна температура та  $k$  – коефіцієнт теплопровідності. Останні результати досліджень [6–8] наноструктурованих кристалічних зливків  $Bi_xSb_{2-x}Te_3$   $p$ -типу показали, що завдяки зменшенню теплопровідності значення  $ZT$  збільшилося від 1.0 до 1.2 за кімнатної температури. З іншого боку,  $ZT$  для  $n$ -типу  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$  має невисоке значення близько 0.85, яке зменшує ефективність приладу. Результати цих досліджень показали перспективний шлях збільшення добротності  $ZT$  ТЕ матеріалів і ефективність ТЕ приладів. Слід зазначити, що неповна інформація в науковій літературі про ТТН недостатньо чітко визначає перспективність застосування їх для опалювальних систем.

Мета даної роботи – вивчення структурної досконалості екструдованих зразків твердих розчинів халькогенідів вісмуту та сурми, вплив структури на термоелектричні властивості та коефіцієнт перетворення в області кімнатних температур. У цій статті ми подаємо нові результати дослідження мікроструктури, термоелектричних властивостей і КП термоелектричних модулів, створених на основі наноструктурованих віток  $p$ - і  $n$ -типу, які можуть застосовуватися як нагрівач в області температур від +17 до +45 °С.

## Методика експерименту

Для виготовлення віток термоелементів застосовували метод екструзії. Вісмут, сурма, телур і селен чистоти (99.99%) попередньо розплавляли та закристалізували перед екструзією у формі злитків  $p$ -типу  $(Bi_2Te_3)_x-(Sb_2Te_3)_{1-x}$  ( $x \approx 0,26$  мол.%) і  $n$ -типу  $(Bi_2Se_3)_x-(Bi_2Te_3)_{1-x}$  ( $x \approx 0,06$  мол.%). Методом гарячої екструзії були отримані зливки цих твердих розчинів діаметром 30 мм за технологією СКТБ «Норд». Зі зливків були відрізані зразки у вигляді дисків товщиною 2 мм перпендикулярно напрямку осі злитка для вивчення їх мікроструктури. Поверхні дисків шліфували та полірували абразивом  $Al_2O_3$  із зернистістю від 200 мкм до 40 мкм відповідно. Після промивання в дистильованій воді зразки травили в 50%  $HNO_3$  за температури близько 50 °С упродовж 10-15 хв.

Мікрокристали типові для полікристалів не були виявлені під оптичним мікроскопом на підготовленій поверхні зразків  $p$ - і  $n$ -типу екструдованих ТЕ матеріалів. Тому морфологію мікроструктури зразків вивчали під скануючим електронним мікроскопом (SEM “Quanta–600 Н”). Зразки для вимірювання термоЕРС, питомого електроопору, коефіцієнта теплопровідності та концентрації носіїв заряду вирізали зі зливків у формі паралелепіпедів розмірами  $3 \times 4 \times 23$  мм<sup>3</sup> з орієнтацією паралельно і перпендикулярно їх більшій грані до осі зливка. На більшій їхній бічній грані в поглибленнях діаметром 0.3 мм і глибиною 0.4 мм кріпили залізо-константанові термопари, діаметр дротів яких становив близько 100 мкм.

Екструдовані зливки  $p$ - і  $n$ -типу діаметром 30 мм були розрізані на вітки термоелементів розмірами  $1.6 \times 1.6 \times 1.6$  мм<sup>3</sup>, з яких виготовили в СКТБ «Норд» термоелектричні модулі (ТМ) серії ТМ-127-1.4-6.0 з габаритними розмірами  $40 \times 40 \times 3.8$  мм<sup>3</sup>.

Досліджено ефективність передачі тепла цими ТМ. КП виміряний двома методами в умовах, близьких до адіабатичних. Схематичне зображення вимірювання першим методом з використанням

двох мідних пластин презентовано на рис. 1. Тепло надходило та передавалося через холодний і гарячий теплопереходи розмірами  $40 \times 40 \times 0.7$  мм<sup>3</sup>, що є контактними поверхнями ТМ. Тепловий потік, що проходить через модуль, був вимірюваний за допомогою двох мідних пластин розмірами  $40 \times 40 \times 10$  мм<sup>3</sup>.

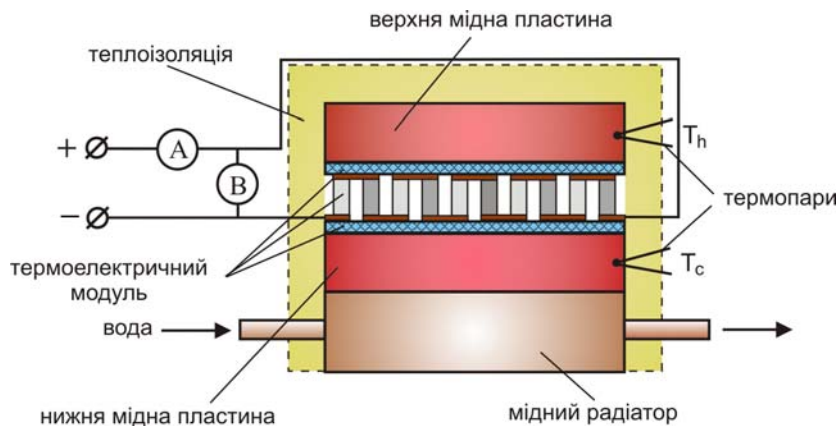


Рис. 1. Схематичне зображення пристрою для вимірювання КП методом із двома мідними пластинами.

Дві поверхні кожної мідної пластини попередньо механічно відполірували абразивом  $Al_2O_3$  розміром 40 мкм. Для надійного теплового контакту між керамічними теплопереходами ТМ і поверхнями мідних пластин наносили пасту  $BeO$ . Температуру мідних пластин вимірювали хромель-алюмелевими термопарами з діаметром дроту 0.5 мм, які закріплювали в отворах діаметром 1.0 мм і глибиною 1.5 мм на їхніх бічних поверхнях. Мідний радіатор із проточною холодною водою закріплювали під нижньою поверхнею охолоджуваної мідної пластини. Температура гарячої верхньої мідної пластини підтримувалася постійною упродовж експерименту завдяки охолоджуваному мідному радіатору. ТМ і мідні пластини теплоізолювали мінеральною ватою. Така конструкція пристрою забезпечувала вимірювання максимального перепаду температури на ТМ зі споживаною електричною потужністю до 45 Вт.

У другому методі вимірювання КП визначали передачу тепла ТМ від електричного нагрівача до мідної пластини. Для другого методу було розроблено пристрій, показник на рис. 2. ТМ фіксували на електричному нагрівачі площею  $40 \times 40$  мм<sup>2</sup> і 2 мм товщиною. Нижня поверхня електричного нагрівача опиралася на п'єдестал, виготовлений з матеріалу з низьким коефіцієнтом теплопровідності. Для вимірювання теплового потоку використовували одну мідну пластину розміром  $40 \times 40 \times 10$  мм<sup>3</sup> і масою 174 г. Ця мідна пластина була зафіксована на верхньому теплопереході ТМ як поглинач тепла переданого ТМ. Надійний тепловий контакт між верхнім теплопереходом ТМ і мідною пластиною здійснювали за допомогою пасту  $BeO$ . Температуру мідної пластини вимірювали мідь-константановою термопарою з діаметром дротів 0.1 мм, розміщеною в отворі, діаметром 0.3 мм і глибиною 1 мм на бічній поверхні цієї пластини. Повітряний простір між мідною пластиною, ТМ, електричним нагрівачем і металевим корпусом було заповнено мінеральною ватою для теплоізоляції. Теплові потоки від п'яти поверхонь мідної пластини і ТМ компенсувалися двома зовнішніми нагрівачами (бічним і верхнім). Рівність температури між поверхнями мідної пластини та стінками металевого корпусу контролювали мідь-константановими диференціальними термопарами. КП вимірювали через 15-20 секунд після ввімкнення ТМ.



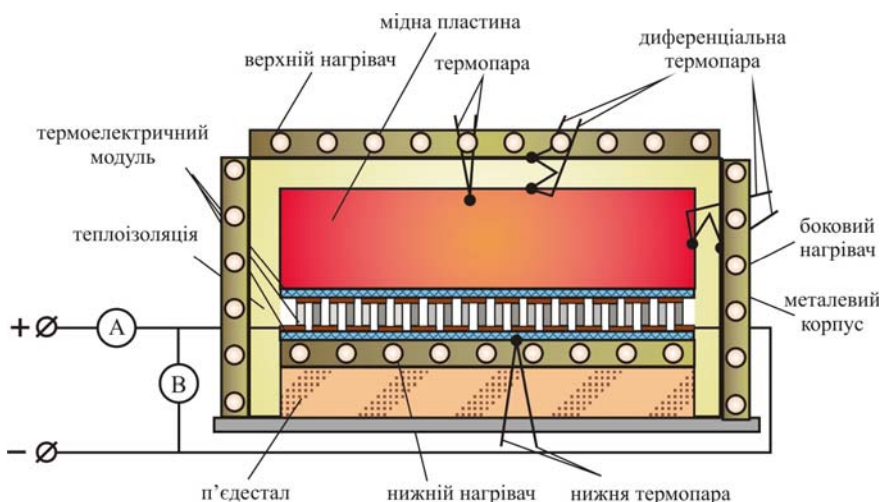


Рис. 2. Схема пристрою вимірювання КП для методу із застосуванням мідної пластини та нагрівача.

### Структура матеріалів і їх термоелектричні властивості

На рис. 3 показано фотографії морфології структури *p*-типу зразків, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа.

У зразках *p*-типу з невеликим збільшенням 40000× спостерігалися рівномірно розподілені кристаліти та пори, що мають розміри 20-260 нм і 60-260 нм відповідно (рис.3,а). Середній розмір кристалітів становив 150 нм, пор – 130 нм. Форма кристалітів і пор була близька до сферичної. За більшого збільшення в 100000× і 200000× морфологія структури мала подібний вигляд (рис. 3, б, в). Однак спостерігалися більш дрібні нанокристали розміром близько 10 нм. Дрібні нанокристали групувалися в більшші з розмірами 50-80 нм, 100-130 нм і 300 нм. Найбільші пори мали розмір близько 1 мкм (рис. 3, г).

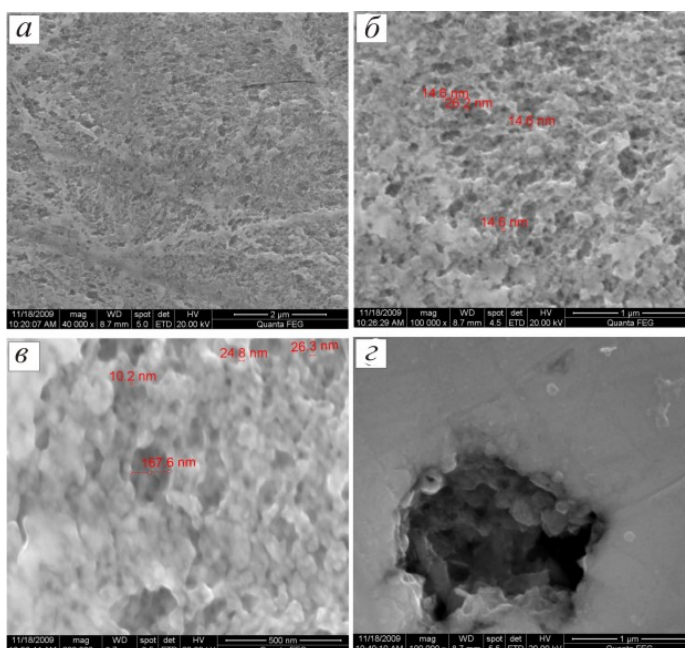


Рис. 3. Фотографії морфології мікроструктури термоелектричного матеріалу *p*-типу  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x-(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  ( $x \approx 0,26$  mol.%, отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа.



У зразках *n*-типу спостерігалася інша картина (рис. 4). Мікроструктура являла собою джгути волокон, які орієнтувалися один відносно одного під різними кутами (рис. 4, а). Джгути волокон звивалися під кутами 120°-180° і в місцях їх вигину спостерігалися порожнечі розміром від 1 до 5 мкм. Поперечні розміри волокон були близькі до 40 мкм (рис. 4, б).

Тонкі волокна поєднувалися в більші волокна товщиною в декілька мкм і довжиною кілька десятків мкм. Із більшим збільшенням видно, що волокна складаються із дрібних нанокристалів з розмірами 8–30 нм (рис. 4, в, г). Нанокристали, крім волокон, формували більші кристали із середніми розмірами 60 нм, 120 нм і 300 нм. Однак пори в зразках *n*-типу мали більші розміри, ніж у зразках *p*-типу.

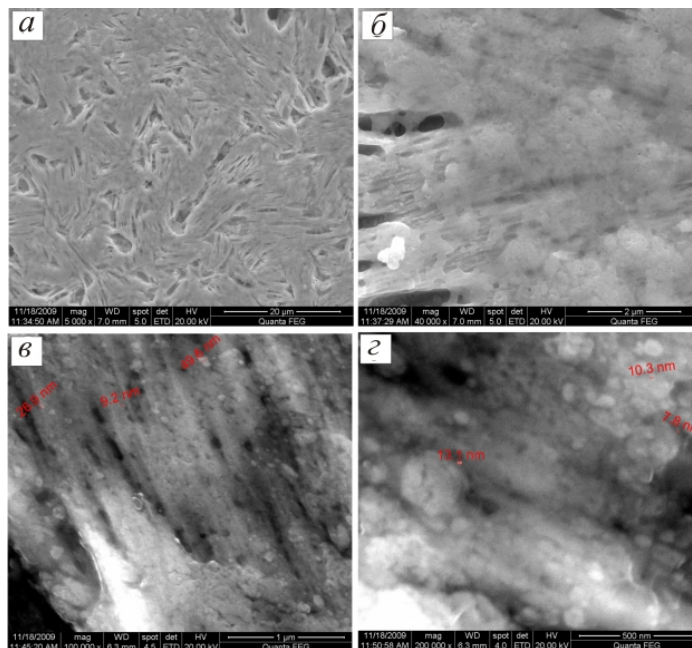


Рис. 4. Фотографії морфології мікроструктури термоелектричного матеріалу *n*-типу  $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x-(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$  ( $x \approx 0,06 \text{ mol.}\%$ ), отримані за допомогою скануючого електронного мікроскопа.

Термоелектричну ефективність наноструктурованих термоелектричних матеріалів визначали методом роздільного вимірювання термоЕРС, питомого електроопору та теплопровідності. Питомий електроопір вимірювали в ізотермічних умовах, а термоЕРС за градієнта температури уздовж зразка близько 1 К/см.

Таблиця 1

Термоелектричні властивості екструдованих матеріалів

Параметри	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x-(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$	$(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x-(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$
	<i>p</i> -типу	<i>n</i> -типу
ТермоЕРС, $\alpha$ , мкВ/К	224	225
Питомий електроопір, $\sigma \times 10^{-5}$ , Ом·м	0.95	1.06
Коефіцієнт теплопровідності $k$ , Вт/(м·К)	1.6	1.7
Термоелектрична ефективність $Z \times 10^{-3}$ , К <sup>-1</sup>	3.3	2.8
Рухливість носіїв заряду, $\mu_n \times 10^4$ , см <sup>2</sup> /В·с	2.7	1.5
Концентрація носіїв заряду $n \times 10^{18}$ , см <sup>-3</sup>	2.2	4.0

Орієнтація зразків щодо осі зливка не впливала на величину вимірюваних параметрів. Слід зазначити той факт, що термоелектрична ефективність наноструктурованого матеріалу *n*-типу менша ефективності матеріалу *p*-типу. Крім того, більш низька рухливість і більша концентрація носіїв заряду сприяють підвищенню питомого електроопору та теплопровідності, хоча й незначного, але такого, що знижує ТЕ ефективність цього твердого розчину на 15%. Порівнюючи картини мікроструктур досліджених матеріалів, можна відзначити, що на зниження ТЕ ефективності та рухливості носіїв заряду в *n*-типі наноструктурованого матеріалу, імовірно, впливають волокниста структура, хаотично орієнтована в просторі, і наявність більших пор з розмірами до 5 мкм.

## Вимірювання коефіцієнта перетворення

### Метод із двома мідними пластинами

Коефіцієнт перетворення ТМ методом із двома мідними пластинами розраховували з урахуванням експериментальних даних у такий спосіб. Для цього застосовували рівняння, що описують ТЕ процеси в ТМ. За теплової рівноваги тепло ефекту Пельтьє та половина тепла Джоуля ТМ дорівнюють тепловому потоку від гарячої до холодної поверхні приладу [10]. Ця тепла рівновага відповідає постійному потоку тепла за максимальної різниці температур ( $T_h - T_c$ ) і може бути описана як

$$\alpha_m \cdot T_h \cdot I + 0.5 \cdot R_m \cdot I^2 - k_m \cdot (T_h - T_c) = 0, \quad (1)$$

де  $\alpha_m$  – термоЕРС ТМ;  $T_h$  – температура гарячої поверхні ТМ;  $T_c$  – температура холодної поверхні ТМ;  $I$  – електричний струм, що протікає через ТМ;  $R_m$  – електричний опір ТМ;  $k_m$  – коефіцієнт теплопровідності ТМ.

Напруга  $U$  на ТМ може бути розрахована з рівності [9]

$$U = \alpha_m \cdot (T_h - T_c) + I \cdot R_m, \quad (2)$$

де  $\alpha_m, k_m, R_m$  є температурно-залежними від  $T_h$  і  $T_c$ . Ці залежності можна описати рівняннями

$$\alpha_m = \alpha_1 + \alpha_2 \cdot T + \alpha_3 \cdot T^2 \quad T_h - T_c = 0; \quad (3)$$

$$\alpha_m = (\alpha_m(T_h) - \alpha_m(T_c)) / (T_h - T_c) \quad T_h - T_c \neq 0; \quad (4)$$

$$R_m = R_1 + R_2 \cdot T + R_3 \cdot T^2 \quad T_h - T_c = 0; \quad (5)$$

$$R_m = (R_m(T_h) - R_m(T_c)) / (T_h - T_c) \quad T_h - T_c \neq 0; \quad (6)$$

$$k_m = k_1 + k_2 \cdot T + k_3 \cdot T^2 \quad T_h - T_c = 0; \quad (7)$$

$$k_m = (k_m(T_h) - k_m(T_c)) / (T_h - T_c) \quad T_h - T_c \neq 0. \quad (8)$$

Розв'язок рівнянь (1) і (2) разом з рівняннями (3-8) дає можливість визначити  $\alpha_m, R_m$ , та  $k_m$  із проведеної серії експериментів. У кожному експерименті вимірювали  $\Delta T_{\max}$  за постійного  $T_h$  і

зміною напруги та струму. Отримані значення дали можливість визначити  $\alpha_m$ ,  $R_m$ , і  $k_m$  з похибкою менше 3%.

Тепло  $N_h$ , передане ТМ, розраховували за рівнянням (1) у рівноважних умовах. КП ТМ  $\eta$  визначали як [2,11]

$$\eta = \frac{N_h}{U \cdot I}. \quad (9)$$

Значення КП за температур холодної поверхні  $T_c=273$  К і  $T_c=323$  К в першому експерименті показано на рисунках 5 і 6.

Спостерігалось зменшення КП зі збільшенням потужності та перепаду температури при даних значень  $T_c$ . Для  $T_c = 323$  К КП зростав за перепадом температури до 10 К. Максимальне значення КП  $\eta = 9.3$  було за витраченої електричній потужності  $N_e = 2$  Вт і  $\Delta T = 0$ . Мінімальне значення КП становило 1.8 при  $N_e = 40$  Вт і  $\Delta T = 30^\circ$ .

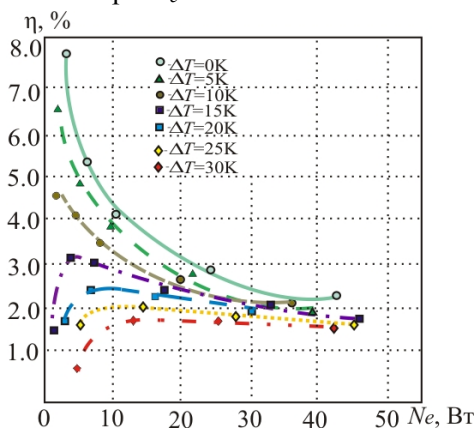


Рис. 5. Залежність КП  $\eta$  від електричної потужності  $N_e$  за температури  $T_c = 273$  К.

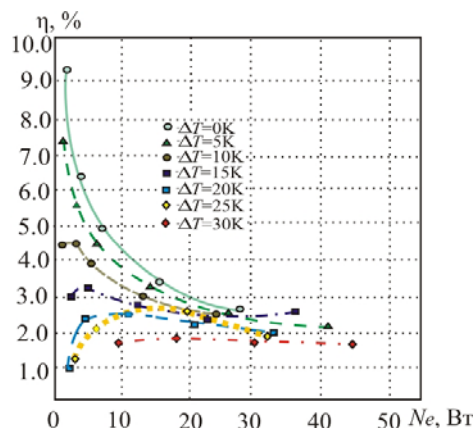


Рис. 6. Залежність коефіцієнта перетворення  $\eta$  від електричної потужності  $N_e$  за температури  $T_c = 323$  К.

### Метод з однією мідною пластинною та нагрівачем

У даному методі, тепло передане ТМ мідній пластині, визначали з підвищенням її температури упродовж 10 с. Цей період часу зміни температури набагато перевищував час поширення тепла в мідній пластині ( $t \ll 1$  с). Кількість тепла, переданого мідній пластині  $N_h$ , розраховували за співвідношенням [12]:

$$N_h = \frac{cm(T_2 - T_1)}{t}, \quad (10)$$

де  $c$  – теплоємність міді;  $m$  – маса мідної пластини;  $T_1$  і  $T_2$  – температури мідної пластини в першу і десятю секунди вимірювання. КП у другому методі розраховували згідно з рівнянням (9).

У другому експерименті КП вимірювали для трьох значень електричної потужності ТМ. Передану енергію мідній пластині вимірювали та розраховували згідно з рівністю (10) і використовували для розрахунків КП по рівності (9). Результати вимірів для області температур від  $+17^\circ\text{C}$  до  $+45^\circ\text{C}$  подано на рис. 7. Мінімальна й максимальна теплова потужність зменшувалася від 5 Вт до 4.8 Вт і від 21.6 Вт до 14.1 Вт за витраченої електричній потужності від  $N_e = 0.75$  Вт до  $N_e = 7.6$  Вт відповідно. Перепад температури  $\Delta T$  між гарячою та холодною поверхнями ТМ змінювався від 4 до 18 градусів. КП цього термомодуля досягав 8. Слід зазначити досить добрий збіг результатів вимірювань КП термомодуля двома методами.

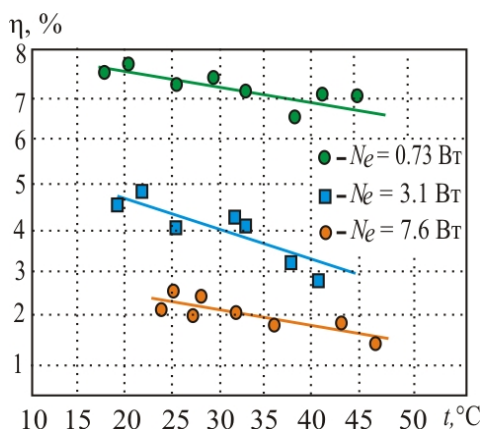


Рис. 7. Залежність коефіцієнта перетворення від температури  $T_h$  трьох значень електричної потужності  $N_e$ .

Однак ТЕ матеріали, застосовувані для виготовлення ТМ, мали ТЕ добротність  $ZT \approx 1$  за кімнатної температури. У даних експериментах ми використовували ТЕ наноматеріали з розмірами нанокристалів 8–30 нм. Наноструктуровані тверді розчини  $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x-(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$   $p$ -типу мають більш високу термоелектричну ефективність порівнянно з матеріалом  $n$ -типу. Тому одним зі шляхів підвищення ефективності роботи ТМ є підвищення термоелектричної добротності твердих розчинів  $n$ -типу  $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x-(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ . Результати проведених досліджень вказують наступні можливості підвищення ефективності наноструктурованих ТМ.

По-перше, крім відомого способу зниження коефіцієнта теплопровідності за рахунок зменшення розмірів нанокристалів до одиниць нанометрів [7,13,14], перспективною є розробка технологічних умов методу екструзії з метою підвищення структурної досконалості матеріалів. Зменшення розмірів пор і структурована в певному напрямку орієнтація волокон в матеріалі  $n$ -типу, на наш погляд, можуть забезпечити підвищення добротності. По-друге, легування твердих розчинів з метою підвищення термоелектричних властивостей і впливу на структурну досконалість наноструктурованих матеріалів.

## Висновки

Вивчено морфологію мікроструктури екструдованих злитків  $p$ - і  $n$ -типу ТЕ матеріалів на основі твердих розчинів халькогенідів вісмуту та сурми. Екструдовані ТЕ матеріали мали нанокристалічну структуру. Нанокристали в зразках  $p$ -типу мали сферичну форму з розмірами від 8 до 30 нм, які поєднувалися в кластери розмірами від 60 до 300 нм. Між кристалітами спостерігалися пори розміром до 1 мкм. Нанокристали в зразках  $n$ -типу також мали подібну сферичну форму та розміри, але формували волокна товщиною 30–60 нм. Волокна поєднувалися в джуги довжиною до декількох десятків мкм, маючи різну орієнтацію та звиваючись на 120–180, де спостерігалися пори розмірами 1–5 мкм. Нанокристали, крім волокон, формували більші кристаліти із середніми розмірами 60 нм, 120 нм і 300 нм.

Установлено за допомогою методу роздільного вимірювання термоЕРС, питомого електроопору та теплопровідності, що термоелектрична добротність екструдованих нанокристалічних матеріалів  $p$ -типу становить  $Z = 3.3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ , а  $n$ -типу –  $Z = 2.8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Менша величина добротності матеріалу  $n$ -типу може бути обумовлена більш низькою рухливістю та високою концентрацією носіїв заряду, ніж у матеріалі  $p$ -типу.

Виміряно КП ТМ, виготовлених з екструдованих твердих розчинів телуридів. Для цього було розроблено два методи вимірювань. У першому методі рівняння, що описують ТЕ процеси в термомодулях, використані для розрахунків ТЕ та електричних параметрів: термоЕРС, коефіцієнта теплопровідності, а також електричного струму, електричного опору та напруги на ТМ. У другому методі КП вимірювали в умовах роботи ТМ у якості ТН. Ці методи показали високу ефективність ТМ для передачі тепла в температурній області від +17 до +45 °С. Максимальний КП досягав 6.8–8.2 для передачі тепла за електричної потужності 0.75–2 Вт і перепаді температури 4–5 градусів. Однак збільшення електричної потужності до 40 Вт і перепаду температур до 30° зменшувало КП до 1.8.

Ці результати продемонстрували можливість застосування ТМ для нагрівання, а також необхідність збільшення добротності ТЕ матеріалів. ТЕ ефективність ТМ може бути значно підвищена за рахунок зменшення розмірів нанокристалів до одиниць нанометрів, поліпшення досконалості структури та легування екструдованих нанотермоелектричних матеріалів. Компактність, безшумність і висока ефективність із урахуванням застосування нових нанотехнологій будуть сприяти більш широкому застосуванню ТЕ перетворювачів енергії в нових нагрівальних системах.

Подяка. Автори дякують докторові А. Чурілову за корисну дискусію.

## Література

1. Angrist S.W. Direct energy conversion, 3d ed., Boston, Allyn and Bacon Inc., 1976. – 518 p.
2. Rowe D. M. CRC handbook of thermoelectrics, Boca Raton, CRC Press, 2010, 701.
3. Mortlock A. J. Simplified Experiment Demonstrating Interstitial Diffusion in Alpha Iron, Am. J. Phys., 33, 1965, P.1033–1035.
4. Riffat Simplifiedx. Thermoelectrics: a review of present and potential applications, Appl. Therm. Experiment. – 2003. – P. 913-935.
5. Chen L., Li J., Sun F. J. Heat transfer effect on optimal performance of two-stage thermoelectric heat pumps // Journal of Mechanical Engineering Science. – 2007, 221. – P.1635-1641.
6. Sales B.C. Smaller Is Cooler // Science. – 2002, 295. P. 1248–1249.
7. Majumdar A. Thermoelectricity in Semiconductor Nanostructures, Science, 303, 2004, 777–778.
8. Zhang Q., Zhanga Q., Chen S., Liu W., Lukas K., Yan X., Wang X., Wang Demonstrating Chen G., Ren Z. Suppression of grain growth by additive in nanostructured *p*-type bismuth antimony tellurides // Nano Energy. – 2012, 1. – P. 183–189.
9. Анізотропія термоелектричних властивостей наноструктурованого матеріала *p*-типу на основі  $(Bi, Sb)_2Te_3$  / І.А. Дракін, В.Б. Освенський, Ю.Н. Пархоменко [и др.] // Термоелектрика, № 3, 2013, С. 36-48.
10. Thermoelectric Technical Reference – Mathematical Modeling of TEC Modules. *Ferrotec*.: <http://www.ferrotec.com> (2009).
11. Interstitial semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling, London, Infosearch, 1957, 188.
12. Тофимова Т.І. Курс фізики, / Т.І. Тофимова // Москва, В. школа, 1990, 478.
13. Dresselhaus M.S., Chen G., Tang M.Y., Yang R., Lee H., Wang D., Ren Z., Fleurial J.P., Gogna P. New Directions for Low-Dimensional Thermoelectric Materials // Adv. Mater.. – 2007 19. – P. 1043-1053.
14. Булат Л.П. Вплив фононної теплопровідності на термоелектричну добротність об'ємних наноструктурних матеріалів з тунельними контактами / Л.П. Булат, Д. Коссаковський, Д.А. Пшенай – Северін. // Термоелектрика. – 2013, № 2. С. 31-43

Надійшла до редакції 09.04.2013

Ромака В.А.,<sup>1,2</sup> Рогль Р.,<sup>3</sup> Ромака В.В.,<sup>2</sup> Стадник Ю.В.,<sup>4</sup>  
Корж Р.О.,<sup>2</sup> Горинь А.М.,<sup>4</sup> Крайовський В.Я.,<sup>2</sup> Лах О.І.<sup>5</sup>

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

<sup>2</sup>Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;

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

<sup>4</sup>Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Верінгерштрассе, 42, Відень, А-1090;

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

## ОПТИМІЗАЦІЯ ПАРАМЕТРІВ НОВОГО ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $HfNiSn_{1-x}Sb_x$

*Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні й концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС інтерметалічного напівпровідника  $n-HfNiSn$ , легованого домішкою  $Sb$ , у діапазоні  $T = 80 \div 400$  К. Встановлено основні механізми електропровідності, які узгоджуються з результатами теоретичних досліджень електронної структури  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Показано, а це прогнозувалося, що отриманий термометричний матеріал  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  володіє високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.*

**Ключові слова:** електронна структура, рівень Фермі, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

*The crystal and electronic structures, temperature and concentration dependences of resistivity and the Seebeck coefficient of  $n-HfNiSn$  intermetallic semiconductor doped with  $Sb$  were investigated in the temperature range  $T = 80 \div 400$  K. The main mechanisms of conduction were established and they are in agreement with the results of theoretical studies of electronic structure of  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . It was predicted and shown that the obtained thermometric material  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  has high efficiency of thermal into electrical energy conversion.*

**Key words:** electronic structure, Fermi level, resistivity, Seebeck coefficient.

### Вступ

Відомо, що інтерметалічний напівпровідник  $n-HfNiSn$  володіє високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну, однак недостатньою для промислового застосування [1]. У той же час оптимізація параметрів термоелектричних матеріалів для отримання максимальних значень термоелектричної добротності залежить від низки чинників, зокрема концентрації носіїв електричного струму, механізмів розсіювання, теплопровідності, вибору кристалографічної орієнтації тощо. Одним із способів підвищення значень термоелектричної добротності напівпровідникових матеріалів є їх легування [1, 2].

У роботі [3] було показано, що в інтерметалічних напівпровідниках структурного типу  $MgAgAs$  (half-Heusler alloys) необхідною умовою досягнення максимальної ефективності перетворення теплової енергії в електричну є легування напівпровідника таким типом домішок, які б збігалися з типом основних носіїв струму матриці базового напівпровідника.

З іншого боку, дослідження [4] показали, що кристалічна структура сполуки  $HfNiSn$  є неупорядкованою: позиція атомів  $Hf$  ( $5d^2 6s^2$ ) до  $\sim 1\%$  зайнята атомами  $Ni$  ( $3d^8 4s^2$ ), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи. Саме така особливість структури  $HfNiSn$  пояснює механізм «априорного легування» напівпровідника донорною домішкою.

Таким чином, у відповідності до висновків [3], для збільшення ефективності перетворення теплової енергії в електричну необхідно легувати напівпровідник  $n$ - $HfNiSn$  таким типом домішки, яка б генерувала у кристалі структурні дефекти донорної природи. Одним з варіантів такого легування є уведення у сполуку  $HfNiSn$  атомів  $Sb$  ( $4d^{10} 5s^2 5p^3$ ) шляхом заміщення атомів  $Sn$  ( $4d^{10} 5s^2 5p^2$ ). Оскільки атом  $Sb$  володіє на один  $5p$ -електрон більше, ніж атом  $Sn$ , то таке заміщення мало би генерувати у кристалі структурні дефекти донорної природи. У такому разі, необхідно очікувати збільшення ефективності перетворення теплової енергії в електричну у  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  при підході рівня Фермі до рівня протікання зони провідності напівпровідника.

Мета пропонованої роботи – дослідити перспективність нового термоелектричного матеріалу  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  щодо його використання з перетворенням теплової енергії в електричну. Запропонована робота має комплексний характер, у якій досліджено механізм та умови входження атомів  $Sb$  у структуру сполуки  $HfNiSn$  як із залученням експериментальних методів аналізу, так і розрахунків її електронної структури. Зокрема буде досліджено динаміку зміни кристалічної структури  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ , встановлено область існування твердого розчину, а також здійснено моделювання електронної структури та термодинамічні розрахунки. Окрім того, будуть проаналізовані електрокінетичні та енергетичні характеристики  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ , а також порівняно результати експерименту та зроблених розрахунків, з чого буде випливати ступінь адекватності запропонованих моделей кристалічної та електронної структур напівпровідника.

## Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл електронної густини (DOS), електрокінетичні та енергетичні характеристики  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу [5] з використанням програми Fullprof [6] отримані значення періодів кристалічної ґратки  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Використовувалися масиви даних, отримані порошковим методом (дифрактометр Guinier-Huber image plate system,  $CuK\alpha_1$ -випромінювання;  $8^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$ ). Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа (SEM, Zeiss Supra 55VP) та мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури робилися методами Корінґи-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) та плоских хвиль (FP-LAPW) у рамках теорії функціоналу густини (DFT) [7]. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого опору ( $\rho$ ) та коефіцієнта термоЕРС ( $\alpha$ )  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  у діапазонах:  $T = 80 \div 400$  К,  $N_D^{Sb} \approx 9,5 \cdot 10^{19}$  см<sup>-3</sup> ( $x = 0,005$ )  $\div 1,9 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> ( $x = 0,10$ ).

## Дослідження структурних особливостей $HfNiSn_{1-x}Sb_x$

Для перевірки сформульованого вище припущення щодо способу легування  $n$ - $HfNiSn$  для отримання нового термоелектричного матеріалу з високими значеннями термоелектричної потужності синтезовано зразки, у яких здійснене заміщення атомів  $Sn$  на атоми  $Sb$ . Мікрозондовий



аналіз концентрації атомів на поверхні та сколах зразків  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  показав їх відповідність вихідним складам шихти, що є одним з експериментальних доказів прогнозованого заміщення атомів  $Sn$  на  $Sb$ . У свою чергу, рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що усі досліджувані зразки  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  не містять слідів інших фаз, окрім основної, до складу  $x = 0,1$  включно (структурний тип  $MgAgAs$ , кубічна сингонія, просторова група  $F\bar{4}3m$ ). Згідно з рентгенівським фазовим аналізом, синтезовані зразки твердого розчину  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  є однофазними до  $x = 0,1$  включно. Дослідження структури  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  дали можливість встановити, що має місце заміщення атомів  $Sn$  на  $Sb$ , що призводить до закономірного зростання параметру елементарної комірки  $a(x)$  (рис. 1а). Ці результати узгоджуються з різницею в атомних радіусах  $Sn$  ( $r_{Sn} = 0,158$  нм) та  $Sb$  ( $r_{Sb} = 0,160$  нм).

Уточнення кристалічної структури порошковим методом показало, що ступінь зайнятості позиції атомів  $Sn(Sb)$  становить 100%, а структура  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  є упорядкованою, що створює передумови для отримання напівпровідникового матеріалу з однозначними характеристиками, які не змінюються за багатьох циклів нагріву та охолодження зразків. Зазначимо, що упорядкованість структури  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  означає, що за найменших концентрацій атомів  $Sb$ , які займають позицію атомів  $Sn$ , паралельно відбувається процес повернення 1% атомів  $Ni$ , які займали кристалографічну позицію  $Hf$ , у власну кристалографічну позицію [4].

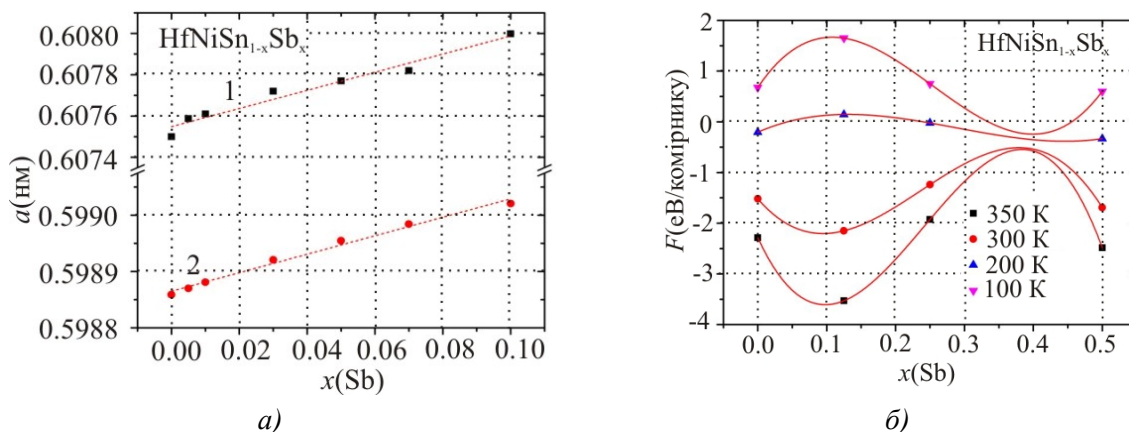


Рис. 1. Зміна значень параметру елементарної комірки  $a(x)$ : 1 – значення експерименту; 2 – розраховані значення (а) та вільної енергії  $F(x)$  (б)  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ .

Оптимізація значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  для концентрацій  $x(Sb) = 0, 0.25$  та  $0.5$  дала можливість одержати його концентраційну залежність (рис. 1а). Розрахунки підтвердили зростання параметра елементарної комірки, однак з додатнім відхиленням від лінійності. Оскільки використання наближення локальної густини призводить до недооцінки значень енергії і параметрів елементарної комірки, то одержані розраховані значення параметру комірки  $a(x)$  (рис. 1а) є систематично заниженими відносно до експериментальних, однак тенденція зберігається практично однаковою.

У свою чергу, термодинамічні розрахунки з використанням DFT у наближенні гармонічних коливань атомів показали, що залежність вільної енергії (потенціалу Гельмгольца) за температури 350 K проходить через мінімум (рис. 1б) за концентрації  $x(Sb) \approx 0.1$ , вказуючи тим самим на обмежену розчинність атомів  $Sb$  у кристалічній структурі  $HfNiSn$ , що підтверджено експериментально, однак суттєво відрізняється від розчинності атомів рідкісноземельних металів у  $HfNiSn$ , яка становить  $\sim 0.3$  [1].



Окрім того, з рис. 1б випливає, що зі збільшенням температури розчинність атомів  $Sb$  у структурі  $HfNiSn$  зростає.

З іншого боку, розрахунки розподілу функції локалізації електрона (ELF) у вихідній  $HfNiSn$  та легованій сполуках  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  засвідчили на додаткову локалізацію електронної густини між атомами  $Ni$  та  $Sb$  (рис. 2), що вказує на зростання електронної густини у кристалі за рахунок донорної природи домішки.

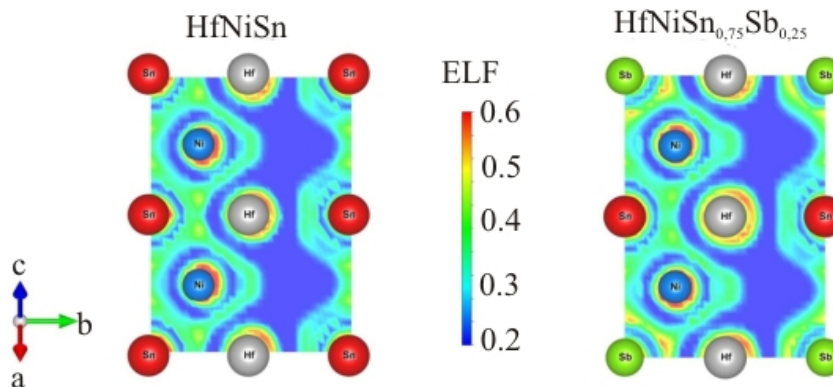


Рис. 2. Проекція функції локалізації електрона (ELF) на площині  $[101]$  для вихідної сполуки  $HfNiSn$  та для складу  $HfNiSn_{0.75}Sb_{0.25}$ .

На основі даного результату можемо зробити висновок, що заміна  $p$ -елемента у кристалічній структурі  $HfNiSn$  значно більше впливає на її стабільність, аніж заміна атомів  $Hf$  чи  $Ni$ . Адже система тетраедричних іонно-ковалентних зв'язків утворюється за рахунок тетраедричної гібридації атомних орбіталей  $Sn$  і будь-які суттєві зміни у кількості валентних електронів на  $p$ -орбіталах призведуть до утворення більш енергетично вигідних хімічних зв'язків і, як наслідок, до руйнування структури типу  $MgAgAs$  [4, 8].

Таким чином, структурні дослідження  $n$ - $HfNiSn$ , легованого атомами  $Sb$ , показали, що атоми  $Sb$  займають виключно кристалографічну позицію атомів  $Sn$ , генеруючи у кристалі структурні дефекти донорної природи, а область розчинності атомів  $Sb$  у матриці  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  становить  $x \leq 0,10$ .

### Дослідження електронної структури $HfNiSn_{1-x}Sb_x$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\varepsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\varepsilon_g$  та електрокінетичних характеристик  $n$ - $HfNiSn$ , легованого атомами  $Sb$ , здійснено розрахунок розподілу електронної густини (DOS)  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Беручи до уваги, що уведення у сполуку  $HfNiSn$  домішкових атомів  $Sb$  упорядковує її кристалічну структуру, розрахунок DOS зроблено для випадку упорядкованої кристалічної структури.

Як зазначено вище, уведення атомів  $Sb$  у кристалічну структуру сполуки  $HfNiSn$  супроводжується генеруванням структурних дефектів донорної природи. У такому разі легування інтерметалічного напівпровідника  $n$ - $HfNiSn$  донорними домішками, структура якого вже містить дефекти донорної природи, буде зменшувати ступінь компенсації, а рівень Фермі зазнає дрейфу у напрямі до зони провідності, який перетне за певних концентрацій домішкових атомів  $Sb$ . На рис. 3а наведено результати розрахунку розподілу густини електронних станів, зміни ширини забороненої зони та положення рівня Фермі для упорядкованого варіанту кристалічної структури  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Як можемо бачити, з уведенням в  $n$ - $HfNiSn$  найменш досяжних в експерименті концентрацій

донорної домішки  $Sb$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  переміщується із забороненої зони, де в  $n-HfNiSn$  він розташовувався біля дна зони провідності на відстані  $\sim 81.3$  меВ [9], у зону провідності: реалізується перехід провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [10]. Зі збільшенням концентрації донорної домішки рівень Фермі дрейфує у зоні неперервних енергій. Окрім дрейфу, викликаного зменшенням ступеня компенсації напівпровідника, має місце також і зменшення значень ширини ефективної забороненої зони напівпровідника  $\varepsilon_g$  від  $\varepsilon_g(x=0) = 287.7$  меВ до  $\varepsilon_g(x=0,01) = 181.7$  меВ через збільшення «хвостів» зон, що змінює профіль зон неперервних енергій (рис. 3а).

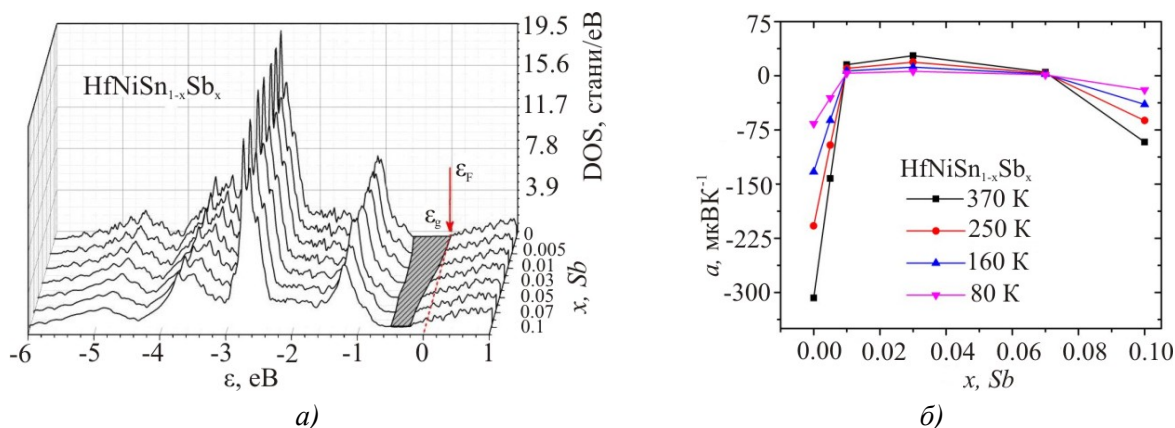


Рис. 3. Розподіл електронної густини DOS (а) та розрахунок зміни значень коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x)$  за різних температур (б)  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ .

Така поведінка рівня Фермі, що відбувається у силу упорядкування кристалічної структури напівпровідника, дає можливість передбачувати механізми провідності та електрокінетичні характеристики напівпровідникового твердого розчину  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Розрахувавши електронну структуру  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ , можна прогнозувати поведінку його електрокінетичних характеристик, а на рис. 3б, як приклад, показано зміну значень коефіцієнта термоЕРС  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  за різних температур.

Незначна концентрація домішок, за якої наявний перехід провідності діелектрик-метал, робить можливим цілеспрямовано отримати у  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  високі значення коефіцієнта термоЕРС ( $\alpha$ ) та електропровідності ( $\sigma$ ), що забезпечить високі значення коефіцієнта термоелектричної потужності ( $Z^* = \alpha^2 / \sigma$ ). Окрім того, високі значення коефіцієнта термоЕРС ( $\alpha$ )  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  у широкому температурному діапазоні роблять даний твердий розчин також перспективним термометричним матеріалом для виготовлення чутливих елементів термоелектричних термометрів.

Таким чином, результати розрахунку розподілу електронної густини  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ , виконані на основі результатів структурних досліджень, вказують на донорну природу генерованих структурних дефектів, а експериментальні дослідження дають можливість перевірити адекватність результатів розрахунку, а отже і вибраної моделі структури напівпровідника.

### Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $HfNiSn_{1-x}Sb_x$

Температурні залежності питомого електроопору  $\rho$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$  для зразків  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ ,  $0 \leq x \leq 0.10$ , які змінюються у повній відповідності до результатів розрахунків розподілу електронної густини, наведено на рис. 4

Додавання найменших концентрацій атомів  $Sb$  призводить до збільшення значень питомого електроопору ( $\rho$ ) зі збільшенням температури, а на його температурних залежностях відсутні активаційні ділянки.

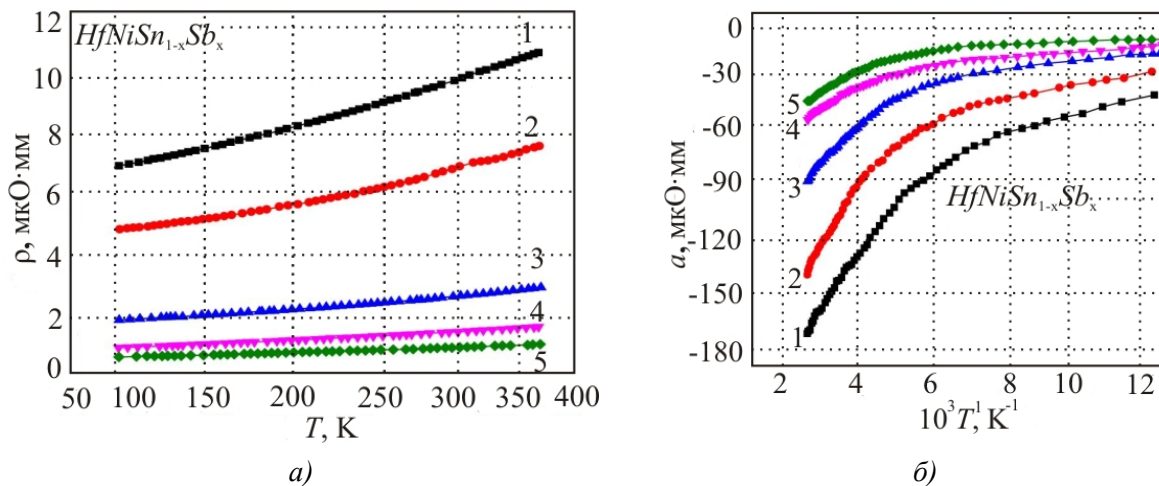


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору  $\rho$  (а) та коефіцієнту термоЕРС  $\alpha$  (б)  
 $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ : 1 –  $x=0.005$ ; 2 –  $x=0.01$ ; 3 –  $x=0.03$ ; 4 –  $x=0.07$ ; 5 –  $x=0.10$ /

Така поведінка  $\rho(T)$  характерна для металічного типу провідності, що є можливе з наближенням рівня Фермі  $\varepsilon_F$  до краю зони провідності на величину, яка є близькою до значення  $k_B T$ , або у випадку входження у зону неперервних енергій.

Окрім того, значення питомого електроопору стрімко зменшуються (рис. 5а) зі збільшенням концентрації домішкових атомів  $Sb$  у структурі сполуки  $HfNiSn$ , що є можливим лише за генерування у кристалі дефектів донорної природи та збільшенні концентрації вільних електронів. Так, наприклад, за  $T = 80$  К значення  $\rho(x)$  стрімко зменшується від  $\rho_{x=0} = 1071.1$   $\mu\Omega \cdot \text{m}$  до значення  $\rho_{x=0.005} = 7.14$   $\mu\Omega \cdot \text{m}$ .

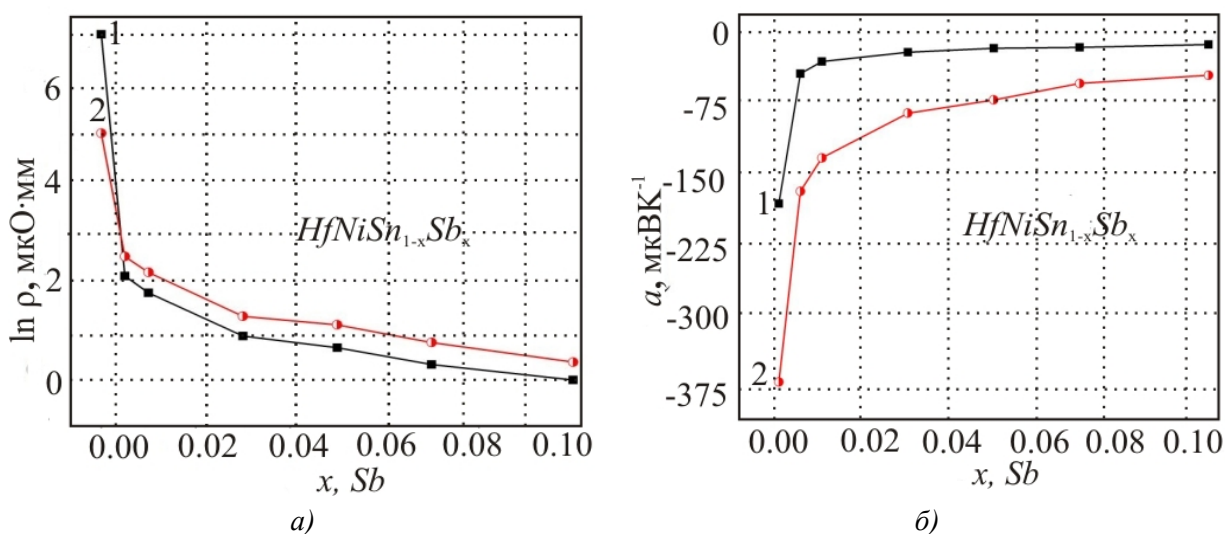


Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору  $\rho(x)$  (а) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x)$  (б)  
 $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  за різних температур: 1 –  $T=80$  К; 2 –  $T=380$  К.

Така поведінка  $\rho(x)$  зумовлена збільшенням значень густини станів на рівні Фермі зі зменшенням ступеня компенсації напівпровідника, що було передбачено розрахунками його електронної структури. Те, що рівень Фермі зміщується саме у напрямку зони провідності за легування  $n$ - $HfNiSn$  донорною домішкою  $Sb$  показують залежності зміни значень коефіцієнта термоЕРС в усьому температурному та концентраційному діапазонах (рис. 5б). Так, значення коефіцієнта термоЕРС, наприклад, за 80 К, змінюються від  $\alpha_{x=0} = -178.1$  мкВК<sup>-1</sup> до значення  $\alpha_{x=0.005} = -41.5$  мкВК<sup>-1</sup>, що вказує до наближення рівня Фермі до краю зони провідності напівпровідника.

Одним із доказів, що домішкові атоми  $Sb$  генерують у структурі сполуки  $HfNiSn$  дефекти донорної природи, є характер зміни значень амплітуди великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій ( $\varepsilon_1^\alpha$ ) та усередненої амплітуди потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації ( $\varepsilon_3^\alpha$ ) (рис. 6а)  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ , обчислених із високо- та низькотемпературних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  відповідно [1].

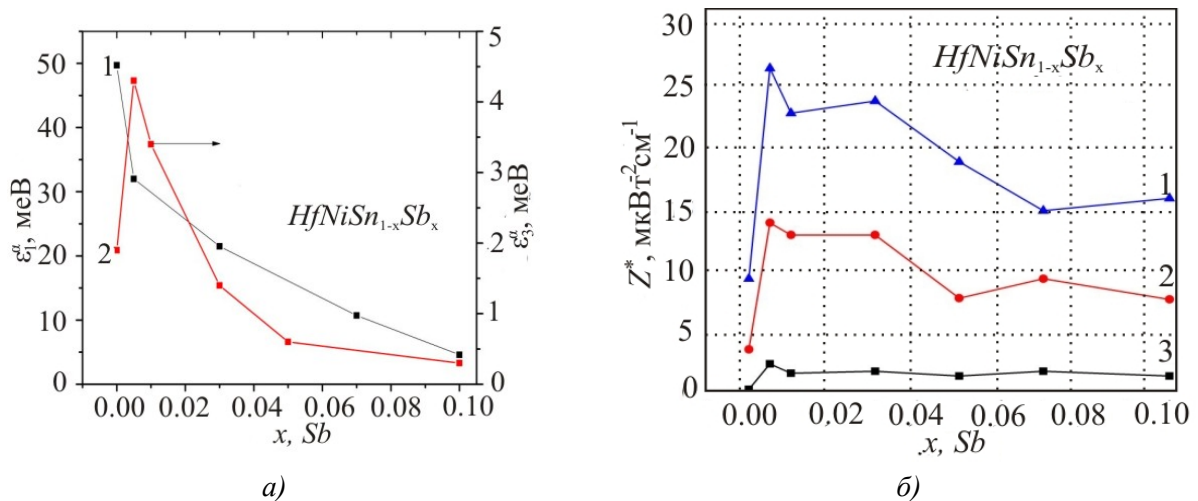


Рис. 6. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_1^\alpha$  (1) і  $\varepsilon_3^\alpha$  (2) (а) та коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  (б)  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  за різних температур: 1 –  $T=380$  К; 2 –  $T=250$  К; 3 –  $T=80$  К.

Уведення у  $n$ - $HfNiSn$  донорної домішки  $Sb$  супроводжується зменшенням ступеня компенсації напівпровідника [10], що викличе зменшення значень амплітуди флуктуації (зменшення значень  $\varepsilon_1^\alpha$ ). Крім того, наявна також кореляція між значеннями амплітуди великомасштабної флуктуації ( $\varepsilon_1^\alpha$ ) та глибиною потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації ( $\varepsilon_3^\alpha$ ): чим менша амплітуда флуктуації, тим менша потенціальна яма дрібномасштабної флуктуації [10].

Таким чином, легування інтерметалічного напівпровідника  $n$ - $HfNiSn$  донорною домішкою  $Sb$  характеризується збільшенням значень електропровідності за відносно високих значеннях коефіцієнта термоЕРС. Це є запорукою отримання високих значень коефіцієнта термоелектричної потужності у напівпровідниковому твердому розчині  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ .

### Дослідження коефіцієнта термоелектричної потужності $HfNiSn_{1-x}Sb_x$

На рис. 6б представлені концентраційні залежності зміни значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$   $HfNiSn_{1-x}Sb_x$ . Можемо бачити, що саме за найменшої концентрації

донорної домішки, ( $x = 0.005$ ), значення коефіцієнта термоелектричної потужності є максимальними. Така поведінка  $Z^*(x)$   $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  зрозуміла і передбачалася на основі результатів розрахунку розподілу електронної густини напівпровідника.

## Висновки

Таким чином, на основі наведених результатів можемо стверджувати, що отриманий твердий розчин  $HfNiSn_{1-x}Sb_x$  є новим перспективним термоелектричним матеріалом і за своїми характеристиками, зокрема значеннями коефіцієнта термоелектричної потужності, набагато переважає такі значення у  $n$ - $HfNiSn$ . Крім того, значення коефіцієнта термоелектричної потужності збільшуються зі збільшенням температури, що розширює діапазон їх можливого застосування.

Робота виконана у рамках гранту Національної академії наук, № 106U000594.

## Література

1. Ромака В.А. Интерметаллические полупроводники: свойства и применения / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, вид.-во Львівської політехніки, 2011, 488 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук // К.: Наук. думка, 1979. – 768 с.
3. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu. K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. A condition of maximum power characteristic to intermetallic semiconductors of the  $MgAgAs$  structure type // Semiconductors, 2006. – Vol. 40 (№11) – P. 1289-1395.
4. Romaka V.V., Rogl P., Romaka L., Stadnyk Yu., Grytsiv A., Lakh O., Krayovsky V. Peculiarities of Structural disorder in Zr- and Hf- Containing Heusler and Half-Heusler Stannides // Intermetallics, Vol. 35, 2013, P. 45-52.
5. Pecharsky V.K., Zavalij P.U. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials // NY, Springer, 2005, 713 P.
6. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, 2001, Vol. 378-381. – P. – 118–123.
7. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B, Vol. 52, 1995, P. 188-209.
8. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов / В.К. Григорович // М.: Наука, 1988. – 296 с.
9. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Stadnyk Yu.V., Hlil E.K., Krayovsky V.Ya., Horyn A.M. Features of conduction mechanisms in  $n$ - $HfNiSn$  semiconductor heavily doped with Rh acceptor impurity // Semiconductors, 2013, Vol. 47 (№9). – P. 1145-1152.
10. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // М.: Наука, 1979. – 416 с.

Надійшла до редакції 06.11.2013



**Лобунець Ю.М.**



*Лобунець Ю.М.*

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

## **АНАЛІЗ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ГЕНЕРАТОРА ТЕПЛООБМІННОГО ТИПУ**

*Здійснено аналіз характеристик термоелектричного генератора, інтегрованого в компактний пластинчастий теплообмінник. Визначено залежності техніко - економічних характеристик генератора від режимних і геометричних параметрів. Наведено рекомендації з проектування подібних пристроїв.*

**Ключові слова:** термоелектричний генератор, низькопотенціальне джерело.

*Performance analysis of a thermoelectric generator integrated into a compact plate heat exchanger is performed. The dependences of the generator technical and economic characteristics on the regime and geometrical parameters are determined. Design recommendations for such devices are given.*

**Key words:** thermoelectric generator, low-grade heat source.

### **Вступ**

Одним з перспективних напрямків застосування термоелектричних генераторів (ТЕГ) є їх використання для перетворення низькопотенціальної теплової енергії в електричну. У більшості випадків перенесення теплоти низькопотенціальних джерел здійснюється за допомогою рідких теплоносіїв, що зумовлює і відповідний вибір конструкції ТЕГ. Найпоширенішою тепловою схемою для таких ТЕГ є схема, в якій термобатарей оснащуються теплообмінниками з проточним або протитечійним рухом теплоносіїв, що здійснюють підведення і відведення теплоти. Основною вимогою до ТЕГ розглянутого типу є забезпечення мінімальних масо-габаритних характеристик пристрою за максимально можливою ефективністю. Досить перспективною для вирішення цих завдань видається схема ТЕГ, у якій термоелектричні батареї інтегровані в конструкцію компактного пластинчастого теплообмінника, [1]. У цій конструкції роль пластин теплообмінника виконують термобатарей, між якими за допомогою ущільнюючих прокладок утворено канали для проходу теплоносіїв. Така конструкція за рахунок забезпечення високої інтенсивності теплообміну в щільних каналах між термобатарейми і відмови від громіздких і металомістких теплообмінників дає можливість практично на порядок знизити масу і габарити ТЕГ порівнянно з традиційними пристроями.

У пропонованій роботі аналізуються особливості розглянутої конструкції, наводиться оцінка можливих техніко - економічних характеристик подібних ТЕГ.

### **Постановка задачі**

Завдання полягає у створенні математичної моделі пристрою, що коректно описує взаємозв'язок

режимних і геометричних параметрів ТЕГ, а також в аналізі з її допомогою характеристик розглянутої системи. Розрахункову схему задачі показано на рис.1.



Рис. 1. Розрахункова схема ТЕГ.

Гріючий ( $t_h$ ) і охолоджуючий ( $t_x$ ) теплоносії, проходячи через щілинні канали між термобатарями, обтікають поверхню останніх, забезпечуючи підтримання перепаду температур ( $\Delta T$ ) на термоелементах. Очевидно, що за рахунок незворотних втрат внаслідок теплообміну, а також за рахунок зміни температур теплоносіїв уздовж термобатарей робочий перепад температур на термоелементах буде завжди менший від наявного перепаду:

$$\Delta T < d_{t_0} = t_{h0} - t_{x0}. \quad (1)$$

Тут  $t_{h0}$  та  $t_{x0}$  – початкові температури теплоносіїв; індекси  $h$  і  $x$  стосуються гарячого та холодного теплоносіїв, відповідно.

Крім того, частина енергії, що генерується ТЕГ, витрачається на привід циркуляційних насосів для прокачування теплоносіїв. Необхідно мінімізувати ці втрати і визначити умови, за яких корисна потужність ТЕГ досягає максимальних значень за наявних обмежень.

Як відомо з теорії теплообміну, за протитечійного руху теплоносіїв з однаковою масовою теплоємністю різниця температур між теплоносіями залишається постійною уздовж поверхні теплообміну

$$dt = t_h - t_x = const. \quad (2)$$

Оскільки для режиму ТЕГ впливом тепла Пельтье на розподіл температур в теплоносіях можна знехтувати, в першому наближенні температура між теплоносіями можна також вважати постійним і визначити як [ 2 ]

$$dt = \frac{dt_0}{1 + \frac{KF}{W}}, \quad (3)$$

де  $W = Gc_p$  – теплоємність масової витрати (водяний еквівалент) теплоносія, Вт /К,  $F$  – площа поверхні теплообміну, см<sup>2</sup>;

$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_x} + \frac{1}{\alpha_h} + \frac{h}{\lambda}}$  – коефіцієнт теплопередачі, Вт/см<sup>2</sup>К,  $\alpha_x$  і  $\alpha_h$  – ефективні коефіцієнти

тепловіддачі з холодного і гарячого боку, які враховують щільність упаковки термоелементів у модулі і наявність керамічних теплопереходів :

$$\alpha_x = \frac{S_m}{S_t} \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{x_0}} + \frac{\delta}{\lambda_k}}; \quad \alpha_h = \frac{S_m}{S_t} \frac{1}{\frac{1}{\alpha_{h_0}} + \frac{\delta}{\lambda_k}};$$

$\alpha_{x_0}$  і  $\alpha_{h_0}$  – коефіцієнти тепловіддачі на поверхні термобатареї з холодного та гарячого боку;

$S_m$  – площа модуля;

$S_t$  – площа перерізу термоелементів у модулі;

$h$  – висота термоелементів, см;

$\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності термоелектричного матеріалу, Вт/смК;

$\delta$  – товщина керамічного теплопереходу, см;

$\lambda_k$  – коефіцієнт теплопровідності кераміки, Вт/смК.

Вираз (3) дає можливість визначити температурні умови для задання граничних умов у розрахунку ТЕГ. Залежність температурного напору  $dt$  від витрати теплоносія ( $W$ ) і умов теплообміну ( $KF$ ) ілюструє рис.2. Як випливає з рисунка, температурний напір прагне до свого граничного значення,  $dt \rightarrow dt_o$ , із зростанням витрат теплоносія це обумовлено зменшенням зміни температури теплоносія вздовж каналу. Інтенсифікація теплообміну (зростання  $KF$ ), з одного боку, призводить до зниження втрат температурного напору при теплообміні, а з іншого – до зростання теплових потоків і відповідно до більш різкої зміни температур теплоносія уздовж термобатарей. Останній фактор має істотний вплив на зменшення температурного напору.

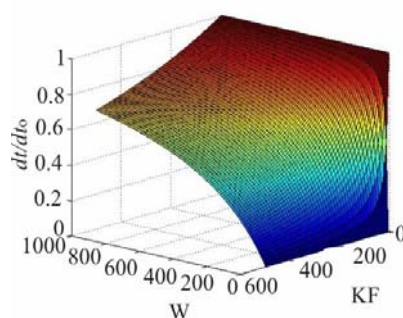


Рис. 2. Вплив умов теплообміну на температурний напір  $dt$ .

У той же час зі збільшенням витрат теплоносія зростають гідравлічні втрати в каналах, внаслідок чого знижується корисна потужність генератора. Тобто можна допустити, що є оптимальні співвідношення режимних (витрата теплоносія, режим навантаження ТЕГ) і геометричних параметрів (розміри каналів, кількість і розміри модулів у термобатареях), які забезпечують найкращі техніко-економічні показники ТЕГ. Це припущення добре ілюструє рис.3, на якому показано залежність корисної потужності ТЕГ як функція витрат теплоносія і площі термобатареї (площа батареї виражена через кількість модулів  $n$ , розташованих вздовж потоку теплоносія).

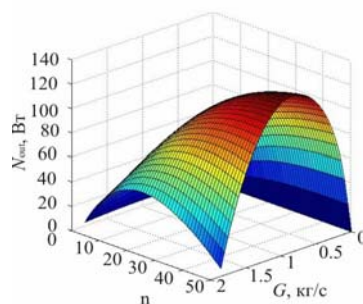


Рис. 3. Залежність корисної потужності ТЕГ від витрати теплоносія ( $G$ ) і площі термобатареї ( $n$ ).



**Математична модель ТЕГ**

Для отримання розрахункових даних використовувалася математична модель ТЕГ, що включає  
- рішення задачі теплоелектропереносу в термоелементах за граничних умов III роду у вигляді [ 3-5 ]

$$\theta(J, H) = C_1 + C_2 Y - \frac{J^2}{2I_0} Y^2, \quad (4)$$

де

$$C_1 = \frac{(b_2 Bi_x \theta_x - b_1)}{(J - Bi_x + b_2(J + Bi_x))},$$

$$C_2 = C_1(J + Bi_x) - Bi_x \theta_x - \frac{J^2(J - Bi_x)}{2I_0}$$

$$b_1 = \frac{J^2}{I_0} + Bi_x \theta_x,$$

$$b_2 = J - Bi_x - 1;$$

тут  $\Theta = \frac{T}{t_0}$  – безрозмірна температура термоелементів,

$\theta_{x,e} = \frac{t}{t_0}$  – безрозмірна температура теплоносія,

$Y = \frac{y}{h}$  – безрозмірна координата,

$J = \frac{jeh}{\lambda}$  – безрозмірна щільність струму,

$Bi = \frac{ah}{\lambda}$  – критерій Біо,

$I_0 = zt_0$  – критерій Іоффе,

$z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda}$  – термоелектрична добротність матеріалу,

$h$  – висота термоелемента,

$t_0 = 300 K$  – визначальна температура.

– критеріальні рівняння для визначення коефіцієнтів тепловіддачі [2]

$$Nu = 0.022 Re^{0.8} Pr^{0.43} \quad (5)$$

і коефіцієнтів тертя при протіканні рідини в пласкому каналі :  
для ламінарного режиму течії ( $Re > 2300$ )

$$\xi = \frac{96}{Re}; \quad (6)$$

для турбулентного режиму течії ( $Re > 2300$ )

$$\xi = \frac{\left(\frac{Pr}{Pr_c}\right)^{0.333}}{1.82 \log(Re - 1.64)}; \quad (7)$$

Тут  $Nu = ad/\lambda$  – критерій Нуссельта,  
 $Re = Vd/\nu$  – критерій Рейнольдса,  
 $Pr$  – критерій Прандля,  
 $d$  – еквівалентний діаметр каналу.

Оскільки властивості теплоносіїв істотно залежать від температури, у розрахунку коефіцієнтів перенесення здійснювалася інтерполяція табличних даних за допомогою кубічних сплайнів. Система рівнянь (2–7) дає можливість розрахувати розподіл температур в термоелементах і теплоносіях і, відповідно, визначити характеристики ТЕГ як функцію основних режимних та геометричних параметрів при заданих властивостях термоелектричного матеріалу і теплоносіїв. У загальному вигляді потужність ТЕГ дорівнює:

$$N = \frac{E^2}{R} \frac{m}{(m+1)^2}. \quad (8)$$

Тут  $E = ne\Delta T$  – ЕРС ТЕГ,  
 $n$  – кількість послідовно з'єднаних пар,  
 $R$  – внутрішній опір ТЕГ,  
 $m$  – коефіцієнт навантаження.

Корисна потужність ТЕГ дорівнює:

$$N_{out} = N - N_{pump}, \quad (9)$$

де  $N_{pump} = \frac{G_x dP_x}{0.9 \rho_x} + \frac{G_h dP_h}{0.9 \rho_h}$  – витрати енергії на прокачування;

$$dP = \zeta \frac{L \rho V^2}{d \cdot 2} \text{ – втрати тиску в каналах,}$$

$L$  – довжина каналу,

$\rho_{x,h}$  – щільність теплоносіїв,

$$V = \frac{G}{f} \text{ – швидкість теплоносіїв,}$$

$f$  – площа перерізу каналів.

ККД перетворення ТЕГ і загальний ККД генератора дорівнюють відповідно

$$\eta = \frac{N}{Q}, \quad (10)$$

$$\eta_{out} = \frac{N_{out}}{Q}, \quad (11)$$

де  $Q = KSdt$  – тепловий потік через батареї генератора;  $S$  – ефективна площа термобатарей ТЕГ.

## Результати аналізу

Основними параметрами задачі, що впливають на характеристики ТЕГ, є розміри і кількість термоелектричних модулів, їх властивості, витрата і температури теплоносіїв, розміри каналів між термобатареями. Можливості варіювання більшості з цих параметрів обмежені. До незалежних

змінних розглянутої задачі, що допускають зміну в досить широких межах, можна віднести витрати теплоносіїв  $G$ , розміри каналів  $h_k$  і, меншою мірою, висоту термоелементів  $h$ .

З точки зору забезпечення ефективності ТЕГ інтерес в першу чергу представляє вплив цих змінних на розподіл температур в системі. Очевидно, що метою оптимізації параметрів ТЕГ в першому наближенні є забезпечення максимально можливого робочого перепаду температур на термоелементах. Гранична зміна температур в системі обмежена розташованим перепадом  $dt_0 = t_{h0} - t_{x0}$ . Тому для надання спільності результатам в аналізі оцінюються зміни визначальних температур щодо максимально можливого перепаду  $dt_0$ . Вплив режимних параметрів на температурний режим ТЕГ ілюструє рис. 4. Інтервали зміни режимних параметрів відповідають області визначення розглянутої задачі. У даному конкретному випадку розглядався ТЕГ, що включає термобатареї розміром 150x800 мм. Батареї складаються з трьох поздовжніх рядів по 16 модулів, всього 48 стандартних модулів розміром 40x40 мм.

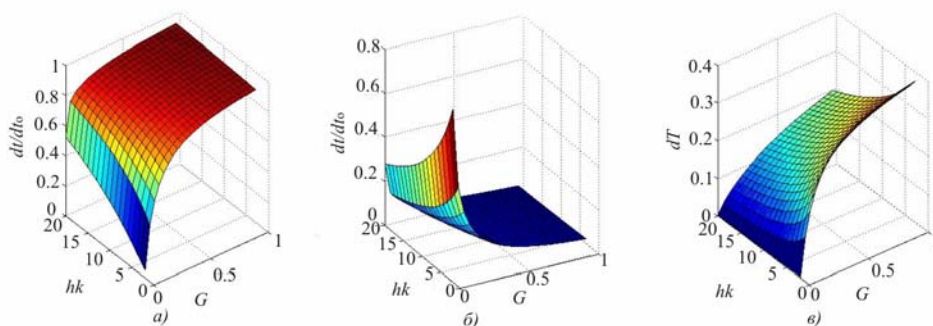


Рис. 4. Вплив режимних параметрів на температурний режим ТЕГ.

*а – температурний напір між теплоносіями,*

*б – перепад температур вздовж каналу,*

*в – перепад температур на термоелементах.*

Для заданого інтервалу температур теплоносіїв (вода), що становить  $t_{x0} = 5^\circ \text{C}$ ;  $t_{h0} = 95^\circ \text{C}$ , допустимий інтервал витрат теплоносія становить  $G = 0...1$  кг / сек. Висота каналу варіюється в межах  $h_k = 1...20$  мм. За зазначених умов відносний температурний напір між теплоносіями змінюється в межах

$$dt = (0.22...0.97)dt_0;$$

втрати температурного напору уздовж каналу становлять

$$t_{in} - t_{out} = (0.03...0.78)dt_0;$$

перепад температур на термоелементах варіюється в межах

$$\Delta T = (0.002...0.79)dt_0.$$

Корисний перепад температур  $\Delta T$  монотонно зростає з ростом витрат  $G$  і зменшенням висоти каналу  $h_k$ , бо при цьому зростає швидкість потоку і знижується перепад температур уздовж каналу; одночасно інтенсифікується теплообмін і зменшуються втрати температурного напору між теплоносіями і спаями термоелементів. Однак зі зростанням швидкості потоку зростають і витрати енергії на прокачування теплоносіїв, що зумовлює наявність оптимальних значень параметрів  $G$  і  $h_k$ , що забезпечують досягнення максимуму потужності і ККД ТЕГ. Вплив режимних параметрів на потужність і ККД ТЕГ ілюструють рис. 5 і рис. 6.

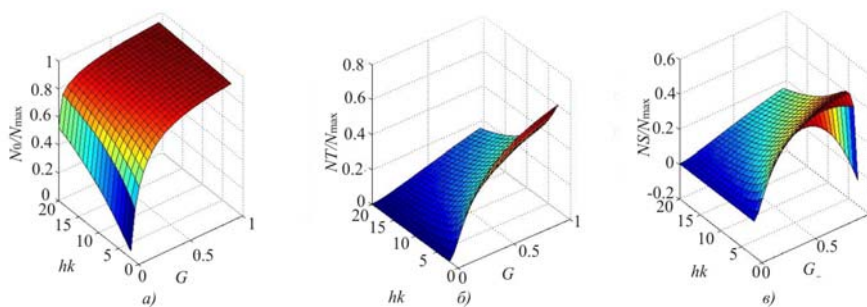


Рис. 5. Вплив режимних параметрів на потужність ТЕГ.

а – температурний напір між теплоносіями,

б – перепад температур вздовж каналу,

в – перепад температур на термоелементах.

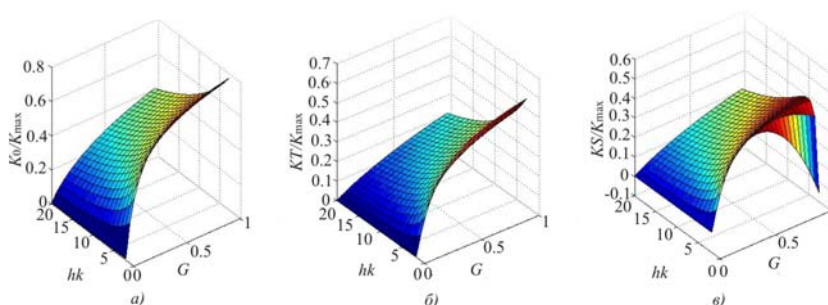


Рис. 6. Вплив режимних параметрів на потужність ККД ТЕГ.

а – температурний напір між теплоносіями,

б – перепад температур вздовж каналу,

в – перепад температур на термоелементах.

Втрати потужності через незворотності теплообміну між теплоносієм і спаями термоелементів становлять близько 7%; втрати від зниження температурного напору уздовж каналу можуть досягати 30%; втрати на прокачування теплоносія становлять 15% ... 20% від максимально можливої потужності генератора. У підсумку максимальна корисна потужність ТЕГ становить близько 40% від теоретично можливої.

Зниження ККД через розглянуті втрати в сумі становить близько 60% порівнянно з теоретичним ККД для наявного перепаду температур. Оптимальна висота каналу для заданих умов дорівнює  $h_k \approx 5$  мм, оптимальна витрата теплоносія  $G = 0.9$  кг/сек. Залежності потужності і ККД ТЕГ від висоти термоелементів за оптимальних  $G$  і  $h_k$  показано на рис.7.

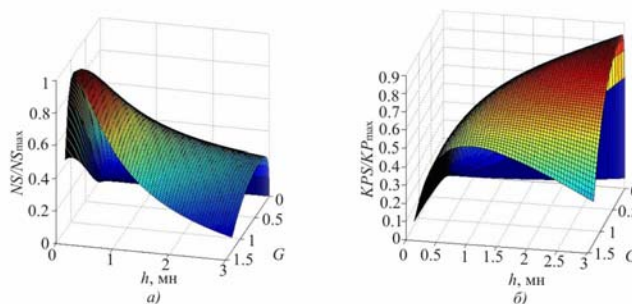


Рис. 7. Вплив висоти термоелементів на характеристики ТЕГ.

а – безрозмірна потужність ТЕГ,

б – відносний ККД ТЕГ.

Як видно з наведених даних, є оптимальне значення  $h$ , що забезпечує максимум потужності ТЕГ (у розглянутому випадку  $h_{opt} \approx 0.3$  мм). ККД ж генератора зі зростанням  $h$  зростає монотонно. Звідси випливає, що оптимальне з точки зору забезпечення максимальної економічності пристрою значення  $h$  необхідно вибирати з урахуванням вартісних характеристик як генератора, так і джерела теплової енергії.

## Висновки

Показано математичну модель термоелектричного генератора теплообмінного типу, яка забезпечує можливість розрахунку та оптимізації параметрів подібних пристроїв.

Проведено аналіз характеристик ТЕГ, інтегрованого в конструкцію пластинчастого теплообмінника, конкретизовано область визначення завдання, отримано оцінки оптимальних параметрів ТЕГ.

## Література

1. Лобунець Ю.М. Термоелектричний генератор / Ю.М. Лобунець // Патент України №8357 від 27.08.2013р.
2. Исаченко В.П. Теплопередача. – / В.П. Исаченко, В.А. Осипова, А.С. Сукомел // М.: Энергия. – 1969. – 440 с.
3. Лобунець Ю.Н. Методы расчета и проектирования термоэлектрических преобразователей энергии. – / Ю.Н. Лобунець // К.: Наук. думка, 1989. – 176 с.
4. Лобунець Ю.М. Оцінка характеристик ОТЕС з термоелектричним перетворювачем енергії / Ю.М. Лобунець // Термоелектрика.- 2013. – № 1. – С. 62 – 67.
5. Лобунець Ю.М. Сонячний ставок з термоелектричним перетворювачем енергії / Ю.М. Лобунець // Термоелектрика. – 2013. – № 2. – С. 95 – 99.

Надійшла до редакції 15.01.2014

Волков М.П.<sup>1</sup>, Драбкін І.А.<sup>2</sup>, Єршова Л.Б.<sup>1</sup>, Кондратьєв Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ТОВ «Компанія РМТ», вул. Ларіна 22 Д, Нижній Новгород, 603152, Росія;

<sup>2</sup>Державний науково-дослідний і проектний інститут рідкометалічної промисловості (ВАТ «Гиредмет») В. Толмачевський буд. 5, буд. 1, Москва, 119017, Росія

## ДИНАМІКА ПЕРЕХІДНИХ ПРОЦЕСІВ В БАГАТОКАСКАДНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МОДУЛЯХ

*Динаміка виходу в робочий режим термоелектричного охолоджувача (ТЕО) є важливою характеристикою для будь-якого обладнання, у якому він використовується, і способи розрахункового й експериментального визначення її параметрів досить актуальні. У роботі [1] були виведені вирази для тимчасової релаксації одиної вітки і однокаскадних ТЕО й узагальнені на випадок двокаскадних ТЕО з різним тепловим навантаженням і в різних умовах експлуатації. Ці результати одержали експериментальне підтвердження в роботі [2]. Мета даної роботи – одержати метод оцінки часу релаксації перехідних процесів в ТЕО з будь-яким числом каскадів, дослідити теоретично й експериментально динамічні криві виходу ТЕО в стаціонарний режим і порівняти результати вимірювань і розрахунків.*

**Ключові слова:** багатокаскадний термоелектричний модуль, константа часу, час релаксації.

*The dynamics of reaching the operating mode by thermoelectric cooler (TEC) is an important characteristic for any device where it is employed, and the methods for computational and experimental determination of its parameters are rather relevant. In paper [1], the expressions for time relaxation of a unit leg and a single-stage TEC were derived and generalized for the case of a two-stage TEC under different thermal load and operating conditions. These results were experimentally verified in [2]. The purpose of this paper is to get a method for estimating the relaxation time of transient processes in TEC with any number of stages, to study theoretically and experimentally the dynamic curves of reaching the steady-state mode by TEC and to compare the measured and calculated results.*

**Key words:** multi-stage thermoelectric module, time constant, relaxation time.

### Вступ

Час виходу на режим (час релаксації) багатокаскадного термоелектричного модуля має важливе прикладне значення. Спроби обчислення часу релаксації багатокаскадних модулів використовували неодноразово [1,2,3], однак вони носять скоріше оцінювальний характер, не враховуючи важливі деталі конструкції модуля. Ця робота є спробою по можливості точно розв'язати в одновірному наближенні залежне від часу рівняння теплопровідності для багатокаскадного термоелектричного модуля.

### Метод розв'язку задачі

Розглянемо багатокаскадний модуль (рис. 1).

На рисунку каскади модуля нумеруються, починаючи із «найгарячішого» каскаду. Номери каскадів зазначені в кружках. Температуру на гарячій стороні  $i$  каскаду позначимо  $T_i$ , на холодній  $T_{0i}$ . Перший каскад з'єднаний зі стоком тепла, що перебуває за температури  $T_a$ . Номери теплопереходів

починаються з 0 і наведені вгорі рисунка. Товщина  $i$ -ого теплопереходу  $C_i$ , довжина віток  $i$ -ого каскаду  $L_i$ .

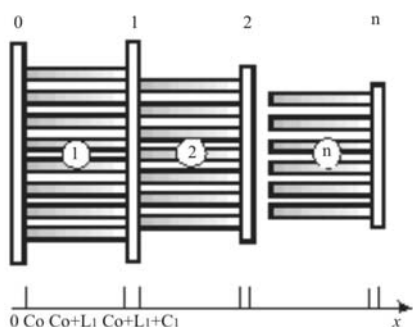


Рис. 1. Схема багатокаскадного модуля.

Нехай розподіл температур по довжині модуля описується функцією  $T(t,x)$ , де  $t$  – час,  $x$  – координата. Якщо  $(\cdot)$   $x$  знаходиться в області теплопереходу, то  $T(t,x)$  задовільняє рівнянню

$$\frac{\partial T_{i,c}(t,x)}{\partial t} = a_c^2 \frac{\partial^2 T_{i,c}(t,x)}{\partial x^2}, \quad (1)$$

де символ  $i$  вказує, на номер кераміки, а  $a_c$  – температуропровідність теплопереходу:

$$a_c = \sqrt{\frac{\kappa_c}{c_c d_c}}, \quad (2)$$

де  $\kappa_c$  – теплопровідність матеріалу теплопереходу,  $c_c$  – його теплоємність, а  $d_c$  - густина.

Якщо  $(\cdot)$   $x$  знаходиться в області віток, то

$$\frac{\partial T_{i,ty}(t,x)}{\partial t} = a_{i,ty}^2 \frac{\partial^2 T_{i,ty}(t,x)}{\partial x^2} + \frac{J^2}{c_{i,ty} d_{i,ty} \sigma_{i,ty}}, \quad (3)$$

де  $i$  – номер каскаду, символом  $ty$  позначений тип провідності вітки  $ty = n, p$ , відповідно  $a_{i,ty} = \sqrt{\frac{\kappa_{i,ty}}{c_{i,ty} d_{i,ty}}}$

– температуропровідність вітки типу  $ty$ , а  $\kappa_{i,ty}$ ,  $c_{i,ty}$ ,  $d_{i,ty}$  – теплопровідність, теплоємність і густина вітки типу  $ty$  в  $i$  каскаді. Усі вітки будемо для простоти вважати з'єднаними послідовно, тому густина струму  $J$  не залежить ні від типу провідності  $ty$ , ні від номера каскаду,  $\sigma_{i,ty}$  – питома електропровідність віток  $i$  каскаду й типу  $ty$ .

З умови безперервності температур випливає, що на границі кераміки й віток виконуються співвідношення

$$T_{0,c}(t, C_0) = T_{1,ty}(t, C_0), \quad (4)$$

$$T_{k,c} \left( t, \left[ C_0 + \sum_{i=1}^{i=k} (C_i + L_i) \right] \right) = T_{k,ty} \left( t, \left[ C_0 + \sum_{i=1}^{i=k} (C_i + L_i) \right] \right), k = 1, \dots, n, \quad (5)$$

$$T_{k-1,c} \left( t, \left[ \sum_{i=1}^{i=k} (C_{i-1} + L_i) \right] \right) = T_{k,ty} \left( t, \left[ \sum_{i=1}^{i=k} (C_{i-1} + L_i) \right] \right), k = 1, \dots, n. \quad (6)$$

Будемо вважати, що тепловий потік, який тече через вітки термоелектричного модуля, рівномірно розподіляється по перетину теплопереходу. У цьому випадку одномірне наближення залишається справедливим. Для нульового теплопереходу або для холодних кінців віток кожного з каскадів таке припущення видасться досить природним, тому що вітки розподілені по поверхні кераміки доволі рівномірно. Що ж стосується гарячих кінців віток для каскадів, починаючи із другого, то там вітки розподілені по площі помітно меншої загальної площі теплопереходу, і для них таке припущення виглядає трохи штучним. Умова безперервності теплових потоків дає на контакті теплоперехід-вітки з урахуванням (5), (6)

$$-S_{i-1}k_c \frac{\partial T_{i,c}(t,x)}{\partial x} + N_i s \sum_{ty=n,p} \left( k_{ty} \frac{\partial T_{i,ty}(t,x)}{\partial x} + \alpha J T_c(t,x) \right) \Bigg|_{x=C_0, C_0 + \sum_{j=1}^{i+k} (C_j + L_j)} = 0, ty = n, p, k = 1, \dots, n, \quad (7)$$

де  $S_{i-1}$  – площа  $i-1$ -ого теплопереходу,  $N_i$  – число пар термоелементів,  $s$  – перетин віток термоелементів (однакові для обох типів провідності). Вводячи позначення для коефіцієнта заповнення  $k$ -ої кераміки  $i$ -ого каскаду

$$K_{i,k} = \frac{2N_i s_i}{S_k}, k = i, i-1, \quad (8)$$

можна записати (7) у вигляді

$$\left( k_n \frac{\partial T_{i,n}(t,x)}{\partial x} + k_p \frac{\partial T_{i,p}(t,x)}{\partial x} \right) - \frac{2k_c}{K_{i,i-1}} \frac{\partial T_{i-1,c}(t,x)}{\partial x} + \bar{\alpha}_i J T_{i,c}(t,x) \Bigg|_{x=C_0, C_0 + \sum_{j=1}^{i+k} (C_j + L_j)} = 0, \quad (9)$$

де  $\bar{\alpha}_i = (\alpha_{in} + \alpha_{ip})/2$ .

Аналогічно на контакті вітки-теплоперехід з врахуванням (4) маємо

$$k_c \frac{\partial T_c(t,x)}{\partial x} - \frac{K_{i,i}}{2} \left( k_n \frac{\partial T_n(t,x)}{\partial x} + k_p \frac{\partial T_p(t,x)}{\partial x} \right) - K_{i,i} \bar{\alpha}_i J T_{ty}(t,x) \Bigg|_{\sum_{j=1}^{i+k} (C_{j-1} + L_j)} = 0, k = 1, \dots, n. \quad (10)$$

Крайові умови на холодному теплопереході модуля

$$k_c \frac{\partial T_{n,c} \left( t, C_0 + \sum_{i=1}^{i=n} (C_i + L_i) \right)}{\partial x} = q_0, \quad (11)$$

де  $q_0$  – густина теплового потоку на холодний теплоперехід модуля.

Початкові умови:

$$T_c(0, x) = T_a. \quad (12)$$

Шукаємо розв'язок (1) у вигляді

$$T(t, x) = \tau(t) \varphi(x) + \varphi_{st}(x), \quad (13)$$

де  $\varphi_{st}(x)$  – розв'язок стаціонарного рівняння теплопровідності з тими ж умовами (4)-(10), що й для нестационарного розв'язку теплопровідності. В силу визначення (13) функція  $\varphi(x)$  задовольняє рівнянню (1) і рівнянню (3), у якому останній член дорівнює 0. Функції  $\varphi(x)$  на теплопереході й вітках зшиваються за допомогою рівнянь (4) – (10). На холодному теплопереході для останнього каскаду  $\varphi(x)$  задовільняє рівнянню (11), у якому  $q_0 = 0$ . Початкові умови для функції  $\varphi(x)$ :

$$\varphi_0(x) = T_a - \varphi_{st}(x). \quad (14)$$

Характеристичні числа  $\lambda$  знаходяться методом поділу змінних з рівняння

$$\frac{\partial \tau(t)}{\tau(t) \partial t} = a^2 \frac{d^2 \varphi(x)}{\varphi(x) dx^2} = -\lambda_j^2. \quad (15)$$

Розв'язок рівняння (15) в області  $i$ -ого теплопереходу має вигляд

$$\varphi_{i,c}(x) = A_{i,c} \sin \frac{\lambda_j x}{a_c} + B_{i,c} \cos \frac{\lambda_j x}{a_c}, i = 1, \dots, n, \quad (16)$$

де  $A_{i,c}$  й  $B_{i,c}$  – постійні інтегрування.

В області термоелектричного матеріалу



$$\varphi_{i,ty}(x) = A_{i,ty} \sin \frac{\lambda_j x}{a_{ty}} + B_{i,ty} \cos \frac{\lambda_j x}{a_{ty}}, i = 1, \dots, n, ty = n, p, \quad (17)$$

де  $A_{i,ty}, B_{i,ty}$  – постійні інтегрування.

Якщо відомий розв'язок в області теплопереходу, то розв'язок в області віток може бути знайдений з (4) – (10) розв'язком простої лінійної системи рівнянь

$$\begin{cases} A_{i,n} \sin \frac{\lambda_j L}{a_n} + B_{i,n} \cos \frac{\lambda_j L}{a_n} = T_{cer} \\ A_{i,p} \sin \frac{\lambda_j L}{a_p} + B_{i,p} \cos \frac{\lambda_j L}{a_p} = T_{cer} \\ A_{i,n} \sin \frac{\lambda_j (L + L_i)}{a_n} + B_{i,n} \cos \frac{\lambda_j (L + L_i)}{a_n} - A_{i,p} \sin \frac{\lambda_j (L + L_i)}{a_p} - B_{i,p} \cos \frac{\lambda_j (L + L_i)}{a_p} = 0 \\ A_{i,n} \frac{\kappa_n \lambda_j}{a_n} \cos \frac{\lambda_j L}{a_n} - B_{i,n} \frac{\kappa_n \lambda_j}{a_n} \sin \frac{\lambda_j L}{a_n} + A_{i,p} \frac{\kappa_p \lambda_j}{a_p} \cos \frac{\lambda_j L}{a_p} - B_{i,p} \frac{\kappa_p \lambda_j}{a_p} \sin \frac{\lambda_j L}{a_p} = \frac{\kappa_c}{K_{i-1,i}} D_{cer} \end{cases} \quad (18)$$

Тут введені позначення:

$$L = \sum_{m=0}^{m=i} (C_m + L_m) \quad i = 0, 1, \dots, n; L_0 = 0,$$

$$T_{cer} = \varphi_{i-1,c}(L) \quad D_{cer} = A_{i-1,c} \frac{\lambda_j}{a_c} \cos \frac{\lambda_j L}{a_c} - B_{i-1,c} \frac{\lambda_j}{a_c} \sin \frac{\lambda_j L}{a_c}. \quad (19)$$

Якщо відомий розв'язок в області віток, то в області теплопереходу знаходимо з виразів (4) – (10):

$$B_{i,c} = T_{mater} \cos \frac{\lambda_j L}{a_c} - q_{mater} \sin \frac{\lambda_j L}{a_c}, A_{i,c} = T_{mater} \sin \frac{\lambda_j L}{a_c} + q_{mater} \cos \frac{\lambda_j L}{a_c}, i = 1, \dots, n, \quad (20)$$

де використані наступні позначення:

$$L = \sum_{m=1}^i (C_{m-1} + L_m), T_{mater} = A_{i,ty} \sin \frac{\lambda_j L}{a_{ty}} + B_{i,ty} \cos \frac{\lambda_j L}{a_{ty}}, q_{mater} = \frac{a_c K_{i,i} (\kappa_{ni} D_{ni} + \kappa_{pi} D_{pi} + \bar{\alpha}_i J T_{mater})}{\kappa_c \lambda_i},$$

$$D_{ty,i} = A_{i,ty} \frac{\lambda_j}{a_{ty}} \cos \frac{\lambda_j L}{a_{ty}} - B_{i,ty} \frac{\lambda_j}{a_{ty}} \sin \frac{\lambda_j L}{a_{ty}} \quad ty = n, p. \quad (21)$$

Розв'язок для 0 кераміки має вигляд

$$\varphi_{0,c}(x) = \sin \frac{\lambda_j x}{a_c}, x \in [0, D_0], \quad (22)$$

де коефіцієнт  $A_{0,c} = 1$ , що не обмежує спільності розв'язку, так як в рівняння для знаходження  $\lambda_j$  входить відношення коефіцієнтів.

Розв'язуючи послідовно рівняння (18) і (20) для всіх каскадів, можна одержати рівняння для знаходження характеристичних чисел

$$\operatorname{tg} \left[ \frac{\lambda_i \left( C_0 + \sum_{i=1}^n (C_i + L_i) \right)}{a_c} \right] - \frac{A_{n,c}}{B_{n,c}} = 0 \quad (23)$$

Часи релаксації пов'язані з характеристичними числами відповідно до (15):

$$\tau_i = \left( \frac{1}{\lambda_i} \right)^2. \quad (24)$$

Результуючий час релаксації модуля вибирається як найбільше з набору часів (24).

У вищеведених рівняннях температурні залежності термоелектричних параметрів не враховуються. Для врахування температурних залежностей був прийнятий наближений компромісний розв'язок. Значення термоелектричних параметрів для кожного каскаду вважалися постійними, але їх значення бралися для  $i$  каскаду за температури віток на «гарячому» теплопереході  $T_i$ .

### Експериментальні результати

Розрахунковий час релаксації було порівняно з експериментально отриманими даними, а також з даними попередніх робіт. У табл. 1 наведено отримані величини для двохкаскадних модулів 2МС06-023-12 і 2МС06-043-05. Тут  $I$  - вимірювальний струм,  $\tau$  - величина часу релаксації, розрахована за вищевикладеним методом,  $\tau_{\text{exp}}$  - вимірюваний час релаксації,  $\tau_{\text{appr}}$  - наближена величина часу релаксації, розрахована як сума максимальних покаскадних часів при нульовому струмі [1,2]. Усі величини отримані за температури гарячого теплопереходу  $50^{\circ}\text{C}$  у вакуумі.

Таблиця 1

Експериментальні й розрахункові величини часів релаксації

ТЕ модуль	$I$ , мА	$\tau_{\text{exp}}$ , с	$\tau$ , с	$\tau_{\text{appr}}$ , с
2МС06-023-12	300	9.94	9.50	12.7
2МС06-043-05	700	3.19	3.68	3.22

У розрахунках використовувалися такі параметри: теплоємність термоелектричного матеріалу  $0.13$  Дж/г, густина –  $7.5$  г/см<sup>3</sup>, для кераміки –  $0.8$  Дж/г і  $3.5$  г/см<sup>3</sup>, для припою відповідно  $0.17$  Дж/г і  $9.3$  г/см<sup>3</sup>, товщина кераміки  $0.5$  мм.

Виміри проводилися в такий спосіб. За даного струму вимірювалася залежність температури на ТЕ модулі від часу й визначалася максимальна різниця температур  $\Delta T_{\text{max}}$ . Далі будувалася залежність  $\ln(1 - \Delta T / \Delta T_{\text{max}})$ , і за зворотною величиною тангенса нахилу прямої лінійної апроксимації визначалося  $\tau_{\text{exp}}$ .

Рисунки 2, 3 пояснюють експериментальне знаходження часу релаксації.

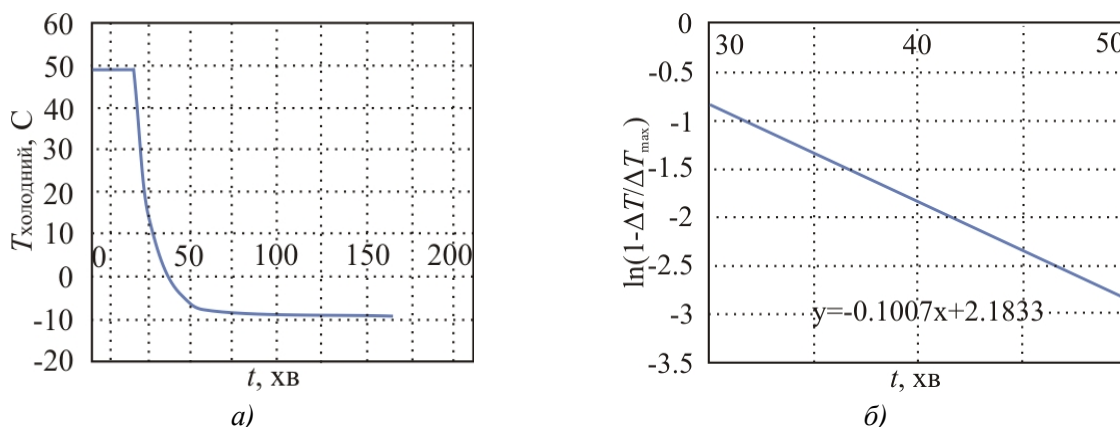


Рис. 2. До знаходження часу релаксації  $\tau_{\text{exp}}$  ТЕ модуля 2МС06-023-12.

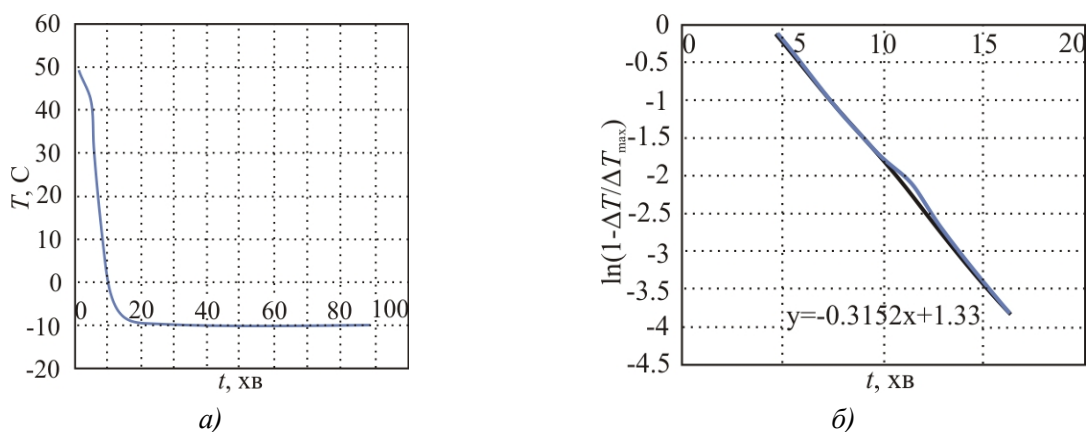


Рис. 3. До знаходження часу релаксації  $\tau_{\text{exp}}$  ТЕ модуля 2МС06-043-05.

Важливо відзначити особливу специфіку вимірювання часу релаксації багатокаскадних модулів. Для цієї мети метод вимірювання встановлення стаціонарної напруги [2], загалом кажучи, не правочинний, хоча для однокаскадного модуля, у якому напруга термоЕРС пропорційна різниці температур, він, безумовно, підходить. Зі встановленням стаціонарного значення напруги ще якийсь час триває різноспрямована зміна різниці температур на вітках, тому час релаксації, вимірюваний за напругою термоЕРС, виявляється заниженим.

## Висновок

Розроблений метод являє собою загальний спосіб розрахунків часу релаксації ТЕ модуля з будь-яким числом каскадів для довільного струму.

Проведено порівняння розрахункових результатів з величинами часів релаксації, виміряними для двохкаскадних модулів. Розраховані величини перебувають у задовільному узгодженні з теоретичними. Однак слід зазначити, що необхідно поповнити число експериментальних даних для модулів із числом каскадів більшим двох і провести подальший порівняльний аналіз.

Важливо, що вдалося показати, що наближена величина часу релаксації, розрахована як сума максимальних покаскадних часів за нульового струму [1, 2], є досить доброю апроксимацією. Для термінових практичних завдань оцінки динаміки перехідних процесів у ТЕ модулях цей наближений метод цілком можна застосовувати.

## Література

1. Драбкін І.А. Переходные процессы в охлаждающих термоэлектрических модулях и устройствах. Драбкін І.А. // Сборник докладов "Термоэлектрики и их применение", С.-Петербург, 2002, С. 287-295.
2. Володин В.В. Методы исследования временной динамики термоэлектрических модулей в Z-метрии. / В.В. Володин, И.А. Драбкин, Л.Б. Ершова, Д.А. Кондратьев // Сборник докладов "Термоэлектрики и их применение", С.-Петербург, 2002, С. 264-269.
3. Равич Ю.И. Метод расчета времени переходного процесса многоступенчатой охлаждающей батареи. Ю.И. Равич, А.И. Гордиенко // ФТП. – 2007. – Т.41, № 1. – С. 112-116

Надійшла до редакції 24.02.2014

**Лобунець Ю.М.**



*Лобунець Ю.М.*

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

### **ПРО ОПТИМІЗАЦІЮ ТЕПЛОВИХ СХЕМ ТЕГ З ДЖЕРЕЛОМ ТЕПЛОТИ ПОСТІЙНОЇ ПОТУЖНОСТІ**

*Розглянуто схему ТЕГ з джерелом теплоти постійної потужності (поверхня, що випромінює, з постійною температурою). Проведено аналіз особливостей схеми, які обумовлено жорсткими обмеженнями на тепловий режим пристрою. Показано можливості суттєвого покращення техніко-економічних характеристик таких ТЕГ за рахунок рішень, що забезпечують трансформацію теплових потоків в системі джерело теплоти – ТЕГ – теплоприймач.*

**Ключові слова:** термоелектричний генератор, тепла схема ТЕГ, ефективність ТЕГ.

*A scheme of thermoelectric generator (TEG) with constant-power heat source (radiating surface with fixed temperature) is considered. With specific reference, the peculiarities of scheme presented here caused by strict restrictions on device thermal conditions are analyzed. A solution is proposed assuring the possibility of drastic improvement of techno-economic and mass-dimensional characteristics of TEG due to transformation of heat fluxes at heat supply and removal.*

**Key words:** thermoelectric generator, heat scheme of TEG, TEG efficiency..

#### **Вступ**

Особливості використовуваного джерела теплоти справляють істотний вплив на характеристики термоелектричних генераторів (ТЕГ), значною мірою зумовлюють вибір теплової схеми пристрою і його техніко-економічні показники. У класифікації ТЕГ за типом джерела теплоти як визначальну ознаку прийнято використовувати спосіб підведення теплоти до термобатареї - конвекцією, випромінюванням або теплопровідністю [1,2]. Одним з окремих випадків є використання джерел теплоти із постійною потужністю тепловиділення, таких як радіоізотопні джерела теплової енергії [3] або джерела випромінювання [4]. У деяких випадках задача проектування ТЕГ ускладнюється введенням додаткових обмежень, таких як обмеження на оптимізації. У цьому випадку виникають додаткові жорсткі зв'язки в системі джерело температури випромінюючої поверхні, [5], які звужують область визначення можливих рішень задачі теплоти – ТЕГ – стік теплоти, які спричиняють особливості вирішення задач оптимізації параметрів ТЕГ. Аналізу характеристик ТЕГ з джерелом теплоти постійної потужності за додаткових обмежень на температурний режим присвячено це повідомлення.

#### **Постановка задачі**

Розглянемо задачу розрахунку та оптимізації ТЕГ з джерелом теплоти постійної потужності з обмеженнями на температуру випромінюючої поверхні і температуру спаїв термоелементів. Умови однозначності задачі:

$T_o = \text{const}$  – температура випромінювача;

$q = \text{const}$  – тепловий потік на поверхні термобатареї;

$T_h = \text{const}$  – температура поверхні, що сприймає тепловий потік;

$t_x = \text{const}$  – температура стоку теплоти.

Така постановка завдання жорстко пов'язує умови теплопереносу в системі джерело теплоти – ТЕГ – стік теплоти. В роботі [5] детально розглянуто задачу в подібній постановці та визначено умови рівноваги в системі джерело теплоти (поверхня цементної печі) – поверхня нагрівання. Як вихідні будемо використовувати дані та результати, наведені в цій роботі:

$$\begin{aligned} q &= 4,5 \text{ кВт/м}^2; \\ T_o &= 300 \text{ }^\circ\text{C}; \\ T_h &= 80 \dots 170 \text{ }^\circ\text{C}; \\ t_x &= 30 \text{ }^\circ\text{C}; \end{aligned} \quad (1)$$

Особливістю розглянутої схеми є те, що для підтримки заданих граничних умов необхідно також забезпечувати певне значення термічного опору на ділянці поверхня нагрівання - стік теплоти, бо інакше неможливо виконати умови сталості температури випромінювача ( $T_o = \text{const}$ ) та теплового потоку

$$q = K(T_h - t_x) = \text{const}, \quad (2)$$

де

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_x} + \frac{h}{\lambda} + \frac{2\delta}{\lambda k}} \text{ – коефіцієнт теплопередачі};$$

$\alpha_x$  – коефіцієнт тепловіддачі за відведення теплоти;

$h$  – висота термоелемента;

$\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності термоелектричного матеріалу;

$\delta$  – товщина теплопереходу;

$\lambda k$  – коефіцієнт теплопровідності теплопереходу.

Значення коефіцієнта теплопередачі  $K$ , що задовольняють умови (1,2), ілюструє рис. 1.

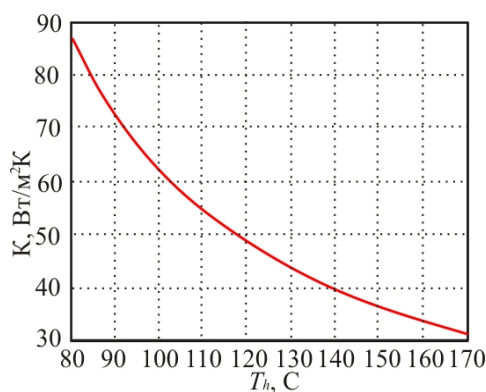


Рис. 1. Залежність коефіцієнта теплопередачі  $K$  від температури  $T_h$ .

Як видно з (2), співвідношення корисного перепаду температур на термоелементах,  $\Delta T = (T_h - T_x)$  і наявного перепаду ( $T_o - t_x$ ) пропорційно співвідношенню термічного опору гілок термоелемента ( $h/\lambda$ ), і термічних опорів  $1/\alpha_x$  і  $2\delta/\lambda k$ .

Висота термоелементів, що задовольняє умовам (2), дорівнює:

$$h_{opt} = \lambda / q[(T_h - t_x) - 1 / \alpha_x - 2\delta / k]; \quad (3)$$

Тобто за відомих умов охолодження ( $\alpha_x$ ) завжди існує тільки одне значення висоти термоелементів, що задовольняє умовам задачі. Допустимі значення  $h_{opt}$  залежно від  $\alpha_x$  для вихідних даних (1) ілюструє рис.2.

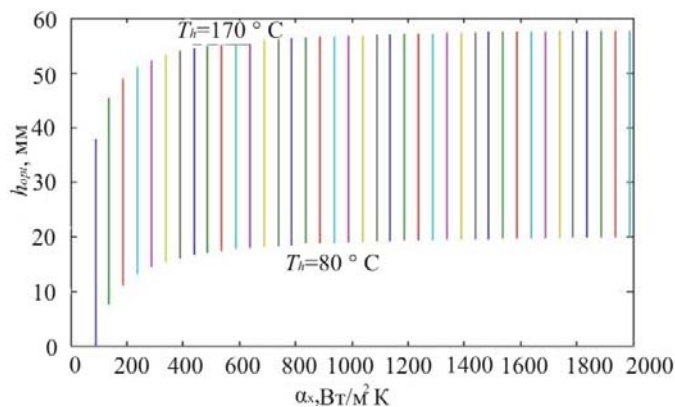


Рис. 2. Залежність допустимої висоти термоелементів  $h_{opt}$ , мм, від інтенсивності теплообміну  $\alpha_x$ , Вт/м<sup>2</sup>К для  $T_h = 80 \dots 170$  °С.

Як впливає з наведених на малюнку даних, область визначення задачі лежить в зоні неприйнятно високих значень  $h_{opt}$ . У випадку ж застосування термоелементів меншої висоти істотно знизиться корисний перепад температур і, відповідно, потужність ТЕГ. Наприклад, для термоелементів висотою 1.5 мм (типова висота для стандартних термоелектричних модулів) встановленим обмеженням відповідає коефіцієнт тепловіддачі  $\alpha_x = 35$  Вт/м<sup>2</sup>К. При цьому корисний перепад температур становитиме близько 3.5 К, а питома потужність ТЕГ не перевищить  $N = 3$  Вт/м<sup>2</sup>. У граничному випадку при  $h \rightarrow 0$  рівновага в системі забезпечується за  $\alpha_{xmin} = q / (T_h - t_x)$ ;  $\Delta T = 0$ ,  $N = 0$ . Залежності питомої потужності ТЕГ від інтенсивності теплообміну і температури теплоприймальної поверхні  $T_h$  за оптимальної висоти термоелементів ілюструє рис. 3.

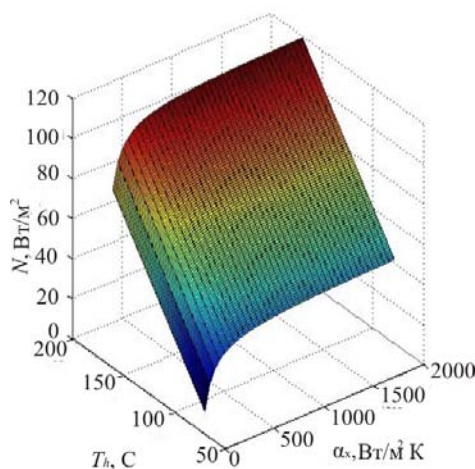


Рис. 3. Залежність питомої потужності ТЕГ  $N$ , Вт/м<sup>2</sup>, від температури теплоприймаючої спая  $T_h$  і коефіцієнта тепловіддачі  $\alpha_x$ , Вт/м<sup>2</sup>К.

Важливою характеристикою, яка значною мірою визначає вартість ТЕГ, є питома витрата термоелектричного матеріалу на одиницю потужності  $g$ , кг/Вт. У першому наближенні цей параметр можна визначити з відомих співвідношень

$$N = \frac{E^2}{4R} = \frac{(e\Delta T)^2}{4\rho h},$$

У граничному випадку

$$\Delta T \rightarrow (T_h - t_x) \rightarrow \frac{qh}{\alpha},$$

звідки отримаємо

$$g = \frac{4\lambda\nu}{zq^2}, \quad (4)$$

де  $\lambda$ ,  $\nu$  і  $z$  – теплопровідність, щільність і добротність термоелектричного матеріалу, відповідно.

Тобто у розглянутій постановці задачі питома витрата термоелектричного матеріалу  $g$  залежить тільки від щільності теплового потоку  $q$ . Для прийнятих вихідних даних цей параметр, розрахований за (4), дорівнює 1.2 кг/Вт. Насправді вираз (4) дає мінімально можливе значення  $g$ , бо не враховує незворотних втрат через відведення теплоти. Реально це значення для заданих умов (1) у широкому інтервалі  $\alpha_x$  дорівнює близько 4.7 кг/Вт. Зрозуміло, що, незважаючи на можливість досягнення прийнятних значень питомої потужності і ККД, подібний ТЕГ не зможе знайти практичного застосування через занадто велику витрату термоелектричного матеріалу.

Для зменшення матеріалоемності ТЕГ необхідно вживати заходів з підвищення щільності теплових потоків під час підводу теплоти до термоелементів. З цією метою може бути використаний контур проміжного теплоносія, що, з одного боку, дасть можливість забезпечити відведення теплоти від джерела за заданих обмежень, а з іншого – інтенсифікацію підведення теплоти до ТЕГ. Наприклад, конструкцію, яку описано в [5], доцільно використовувати водяну сорочку – парогенератор, температура якої легко стабілізується на заданому рівні шляхом підтримки необхідного тиску насичуючих парів в контурі. Пара, що утворюється, направляється в теплообмінник – термоелектричний генератор [6]. Це дає можливість розв'язати жорсткий взаємозв'язок між характеристиками джерела теплоти, ТЕГ і стоком теплоти. Завдяки високій інтенсивності теплообміну за конденсації пари щільність теплових потоків при підводі теплоти до ТЕГ зростає на кілька порядків, що робить можливим радикально знизити масо-габаритні та вартісні характеристики ТЕГ. Попередня оцінка характеристик такого пристрою за сформульованих вище обмежень показує, що з  $T_h = 170^\circ\text{C}$  питома потужність ТЕГ становитиме близько 12 кВт/м<sup>2</sup>, а матеріаломісткість – не більше 0.33 г/Вт. Генеруюча частина такого ТЕГ потужністю 200 кВт буде являти собою компактний пристрій з розмірами близько 500x1000x500 мм, що цілком прийнятно для розглянутого застосування.

## Висновки

Розглянуто схему термоелектричного генератора з джерелом теплоти постійної потужності та обмеженнями на температурний режим. Проведено аналіз схеми, показано, що визначальний вплив на техніко-економічні характеристики подібних ТЕГ складають обмеження на щільність теплового потоку. Запропоновано рішення, що забезпечує можливість

радикального поліпшення техніко-економічних і масо-габаритних характеристик ТЕГ за рахунок трансформації теплових потоків під час підводу і відводу теплоти.

### **Література**

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. Л.И. Анатичук // – К.: Наук. Думка, 1979. – 768 с.
2. Котырло Г.К. Расчет и конструирование термоэлектрических генераторов и тепловых насосов. / Г.К. Котырло, Ю.Н. Лобунец // Справочник. – К.: Наук. Думка, 1980. – 328 с.
3. Радиоизотопные источники электрической энергии/ Под ред. Г.М. Фрадкина. – М.: Атомиздат, 1978.- 304 с.
4. Анатичук Л.І. Про сонячні термоелектричні перетворювачі енергії / Л.І. Анатичук, Ю.М. Мочернюк, А.В. Прибила // Термоелектрика.-2013, № 4. - С.72 – 79.
5. Анатичук Л.І. Термоелектричні рекуператори тепла для цементних печей / Л.І. Анатичук, Жен-Донг-Хванг, В.В. Лисько, А.В. Прибила // Термоелектрика.- 2013, № 5.- С. 39-45.
6. Лобунець Ю.М. Термоелектричний генератор // Патент України № 8357 від 27.08.2013р.

Надійшла до редакції 06.02.2014



ФГБОУ ВПО «Дагестанський державний технічний університет»,

пр. імама Шаміля, 70, Махачкала, 367015, Росія;

ФГБОУ ВПО «Грозненський державний нафтовий технічний університет»,

пл. Орджонікідзе, 100, Грозний, 364051, Росія

## МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ СИСТЕМИ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОГО ТИПОВОГО ВПЛИВУ НА РУКУ ЛЮДИНИ

*У роботі розглянуто математичну модель термоелектричної системи для теплового впливу на руку людини. Модель реалізовано на базі чисельного розв'язку системи диференціальних рівнянь теплопровідності для тіл складної конфігурації. Наведено двовимірні й одномірні графіки зміни температури в різних зонах об'єкта впливу.*

**Ключові слова:** рука людини, фізіотерапія, тепловий вплив, температурне поле, теплова модель, математична модель.

*The paper is concerned with a mathematical model of a thermoelectric system for thermal effect on human hand. The model is based on the numerical solution of a system of differential thermal conductivity equations for irregular-shaped bodies. Two-dimensional and one-dimensional plots of temperature variation in different zones of affected object are presented.*

**Key words:** human hand, physiotherapy, thermal effect, temperature field, thermal model, mathematical model.

### Вступ

Методи локального теплового впливу широко використовуються в медичній практиці під час лікування й профілактики для стимуляції фізіологічних процесів. Тепловий вплив значно впливає на енергетичний баланс організму. Реакція судин на теплову процедуру поширюється на всю поверхню тіла, але найінтенсивніше вона виражена на місці безпосереднього прикладання тепла. Протягом локального температурного впливу в контакт з температурним подразником перебуває шкіра, рецептори якої сприймають больове (механічне, термічне), температурне (холод, тепло) і тактильне роздратування. При цьому кровопотік у судинах шкіри змінюється в 100-180 разів, а регуляція тепловіддачі здійснюється переважно за рахунок зміни кровообігу, особливо в тканинах рук і ніг [1].

На цьому заснована низка методів, застосовуваних у фізіотерапевтичній практиці, до яких можна віднести ванни, в яких поступово підвищується температура (ванни за Гауффе), контрастні ванни, часткові ванни (ручні) і т.д., а також використання різних середовищ, таких як парафін, озокерит та ін. [2].

До часткових або місцевих ванн відносять водолікувальні процедури, які впливають на певну частину тіла. Широко застосовуються ручні ванни з відповідними посудинами, виготовленими з оцинкованого заліза [3]. При цьому у воду занурюють передпліччя, одну або обидві кисті, а також повністю всю руку. Ці ванни призначають різної температури й тривалості: теплі з температурою води 37-38°C тривалістю до 20-30 хвилин, гарячі з температурою води 40-44°C тривалістю від 10 до 20 хвилин і холодні при температурі води 8-14°C тривалістю від 5 до 12 хвилин.

Для посилення подразнювальної дії можуть бути призначені ванни контрастних температур [4]. При цьому використовуються дві ванночки, одну з яких наповнюють гарячою водою (40-45°C), іншу – холодною (8-10°C). Пацієнт опускає руку по черзі спочатку в гарячу воду на 1-2 хвилини, а потім у холодну на 10-15 секунд, повторюючи цю процедуру кілька разів. Холодні ручні ванни показані звичайно за гострих запальних процесів на руці, ванни контрастних температур – за пітливості, акроціанозі й ін., гарячі – для розсмоктування інфільтратів і т.д.

Недоліками описаних вище методів фізіотерапевтичних процедур є їхня низька ефективність і дискомфортність, складність і незручність у реалізації, недостатня точність дозування теплового впливу.

Реалізація розглянутого методу теплового впливу може бути здійснена з використанням термоелектричних перетворювачів енергії [5]. При цьому зазначені недоліки великою мірою усуваються.

Мета пропонованого дослідження – математичне моделювання, а також теоретичні дослідження термоелектричної системи (ТЕС) для теплового впливу на руку людини з метою проведення ефективних фізіотерапевтичних і відбудовних процедур.



Рис. 1. Зовнішній вигляд ТЕС для локального теплового впливу на руку людини.

### Модель системи

Як об'єкт досліджень розглядається прилад, реалізований у вигляді конструкції, що містить гнучку еластичну основу із вбудованими в неї термоелектричними модулями, на спаях яких розміщуються гнучкі металеві тепловирівнюючі пластини (рис.1). Обладнання приводиться в щільний тепловий контакт із об'єктом впливу (зоною руки людини).

Теплову модель ТЕС, що реалізує фізіотерапевтичні процедури на рівні середньої третини плеча, наведено на рис.2. У відповідності зі специфікою функціонування ТЕС, яка здійснює тепловий вплив таким чином, що тепловий потік від приладу спрямований у напрямку, перпендикулярному до поверхні руки, теплова модель зони впливу, на основі якої здійснюються розрахунки системи, має вигляд, показаний на рис.2. Тут слід виділити ділянки: 1 – шкірний покрив, 2 – м'язову тканину й 3 – кісткову тканину, що відрізняються теплофізичними параметрами й рівнем внутрішніх тепловиділень.

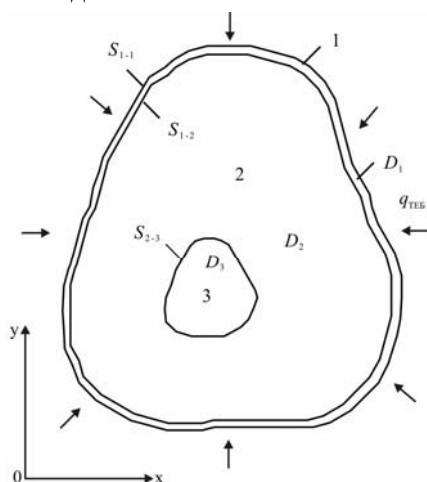


Рис. 2. Теплова модель для розрахунку ТЕС, що реалізує фізіотерапевтичні процедури на рівні середньої третини плеча.

Позначимо область, обмежену шкірним покривом  $D_1$ , м'язовою тканиною  $D_2$ , кістковою тканиною  $D_3$ , поверхню шкірного покриву, що контактує з ТЕС  $S_{1-1}$ , з м'язовою тканиною  $S_{1-2}$ , поверхню м'язової тканини, що контактує з кістковою тканиною  $S_{2-3}$ ,  $S'_{2-3}$ . Тоді опис теплофізичних процесів, що виникають у руці людини під тепловим впливом ТЕС, в узагальненому математичному вигляді може бути представлено в такий спосіб:

- при впливі на рівні середньої третини плеча

$$\begin{aligned} a_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + a_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial y^2} + \frac{Q_{вн1}}{c_1 \rho_1} &= \frac{\partial T_1}{\partial \tau} \text{ при } x, y \in D_1; \\ a_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + a_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial y^2} + \frac{Q_{вн2}}{c_2 \rho_2} &= \frac{\partial T_2}{\partial \tau} \text{ при } x, y \in D_2; \\ a_3 \frac{\partial^2 T_3}{\partial x^2} + a_3 \frac{\partial^2 T_3}{\partial y^2} + \frac{Q_{вн3}}{c_3 \rho_3} &= \frac{\partial T_3}{\partial \tau} \text{ при } x, y \in D_3; \end{aligned} \quad (1)$$

$$T_1, T_2, T_3 = 309,6 \text{ К при } \tau = 0;$$

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial n_1} = \alpha (T_1 - T_{ТЕБ}) \text{ при } x, y \in S_{1-1} - \text{ у випадку неідеального контакту шкірного покриву й робочої}$$

поверхні ТЕС;

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial n_1} = q_{ТЕБ} \text{ при } x, y \in S_{1-1} - \text{ у випадку ідеального контакту шкірного покриву й робочої поверхні}$$

ТЕС;

$$\lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial n_1} = \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial n_2} \text{ при } x, y \in S_{1-2};$$

$$\lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial n_2} = \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial n_3} \text{ при } x, y \in S_{2-3},$$

де  $T_1, T_2, T_3$  – температури шкірного покриву, м'язової й кісткової тканини;  $a_1, a_2, a_3$  – коефіцієнти температуропровідності шкірного покриву, м'язової й кісткової тканини;  $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$  – коефіцієнти теплопровідності шкірного покриву, м'язової й кісткової тканини;  $c_1, c_2, c_3$  – питома теплоємність шкірного покриву, м'язової й кісткової тканини;  $\rho_1, \rho_2, \rho_3$  – щільність шкірного покриву, м'язової й кісткової тканини;  $Q_{вн1}, Q_{вн2}, Q_{вн3}$  – питома кількість теплоти, що виділяється в шкірному покриві, м'язової й кісткової тканини;  $\alpha$  – коефіцієнт теплообміну між шкірним покривом і робочою поверхнею ТЕС;  $T_{ТЕБ}$  – температура робочої поверхні термоелектричної батареї (ТЕБ);  $q_{ТЕБ}$  – густина теплового потоку на робочій поверхні ТЕБ;  $n_1, n_2, n_3$  – нормалі до поверхонь  $S_{1-1}, S_{1-2}, S_{2-3}$  відповідно;  $n_i = (xh_i + yz_i)$ ;  $h, z$  – одиничні вектори;  $i=1 \dots 3$ .

Розв'язок системи рівнянь (1) здійснено чисельним методом скінченних елементів, у відповідності із методикою, викладеною в [6] і реалізованій у пакеті прикладних програм Elcut. Отримані результати дають можливість визначити зміну температури в різних точках біологічного об'єкта – руки людини, а також відстежити її зміну залежно від величини теплового потоку від ТЕС (холодопродуктивності й теплопродуктивності ТЕБ) і зовнішніх умов.

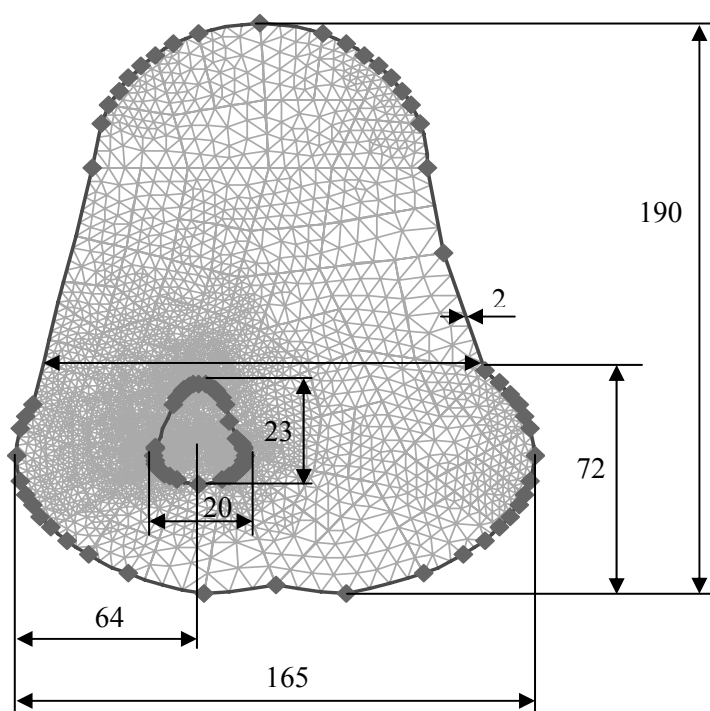


Рис. 3. Модель перетину середньої третини плеча, прийнята в процесі розрахунку, з сіткою скінченних елементів та основними розмірами.

третини плеча за охолоджуючого впливу за допомогою досліджуваної ТЕС з величиною теплового потоку на бічній поверхні біологічного об'єкта, що дорівнює  $2500 \text{ Вт/м}^2$ .

### Результати моделювання

Чисельний експеримент проводився відповідно до необхідних режимів проведення фізіотерапевтичних процедур: діапазон досяжних температур біологічного об'єкта – від 277 до 317 К, тривалість впливу – від 10 до 30 хв., можливість чергування охолодження й нагрівання відповідної зони біологічного об'єкта.

За вихідні приймалися наступні такі дані:  $\lambda_1 = 0.407 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $\lambda_2 = 0.439 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ,  $\lambda_3 = 0.34 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ;  $\rho_1 = 1036 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_2 = 1050 \text{ кг/м}^3$ ,  $\rho_3 = 1036 \text{ кг/м}^3$ ;  $c_1 = 3458 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ ,  $c_2 = 4020 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ ,  $c_3 = 3127 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{К)}$ ;  $Q_{\text{вн1}} = 0$ ,  $Q_{\text{вн2}} = 30 \text{ Дж/(кг}\cdot\text{с)}$ ,  $Q_{\text{вн3}} = 0$ . Основні геометричні розміри зон впливу показано на рис.3. Дані наведено в міліметрах.

Результати розрахунків представлені на рис.4-13.

На рис.4 зображено двовимірне температурне поле перетину середньої

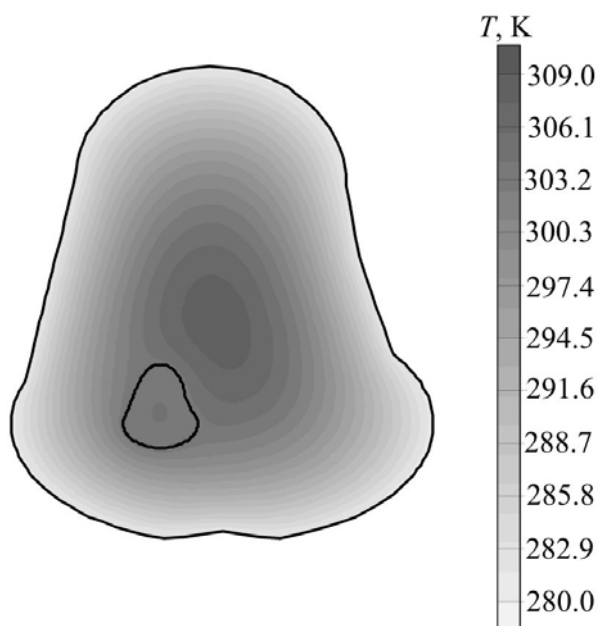


Рис. 4. Двовимірне температурне поле перетину середньої третини плеча в стаціонарному режимі за охолоджуючого впливу для  $q_{\text{ТЕБ}} = 2500 \text{ Вт/м}^2$ .

На рис.5-6 показано відповідні одномірні графіки розподілу температури уздовж поперечної осі перетину середньої третини плеча, а також уздовж поперечної осі, що проходить через кісткову тканину у стаціонарному режимі. При цьому для випадку, що відповідає рис.5, розглянуті значення для різних величин теплового потоку на бічній поверхні об'єкта впливу, рівних –  $q_{ТЕБ} = 2500 \text{ Вт/м}^2$ ,  $q_{ТЕБ} = 2250 \text{ Вт/м}^2$ ,  $q_{ТЕБ} = 2000 \text{ Вт/м}^2$ . Згідно з отриманими даними температура біологічного об'єкта зі збільшенням  $q_{ТЕБ}$  зменшується. При цьому максимальне зниження температури приблизно однаково й спостерігається на шарі шкірного покриву за  $q_{ТЕБ} = 2500 \text{ Вт/м}^2$ , становлячи 280 К. Відповідно температура в центрі біологічного об'єкта змінюється слабо, приблизно на 0.5 К, що пов'язано з наявністю внутрішніх тепловиділень в об'єкті теплового впливу, а також його незначною теплопровідністю й відносно великою теплоємністю.

Згідно з розглянутими графіками на розподіл температури в об'єкті впливу певним чином впливає наявність в його об'ємі кісткової тканини. За умов відсутності внутрішніх тепловиділень у кістковій тканині, така зміна температури становить приблизно 1-2 К порівняно з випадком, коли б даний об'єкт був відсутній в об'ємі тканини.

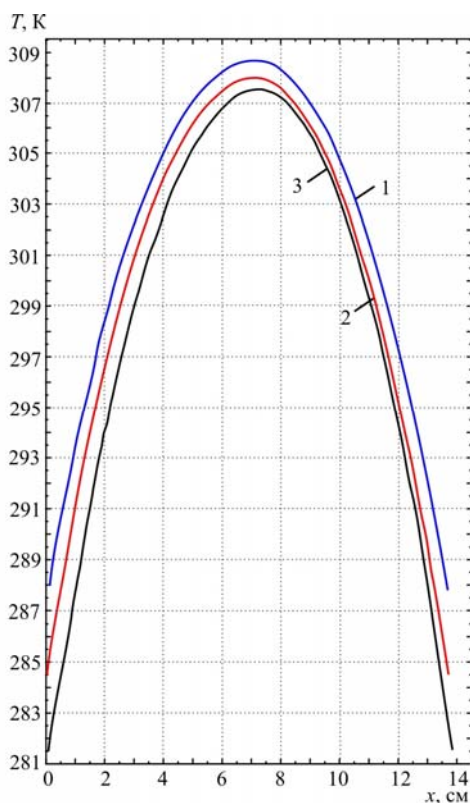


Рис. 5. Розподіл температури вздовж поперечної осі середньої третини плеча при охолоджуючому впливі для різних значень  $q_{ТЕБ}$  1 -  $q_{ТЕБ} = 2500 \text{ Вт/м}^2$ , 2 -  $q_{ТЕБ} = 2250 \text{ Вт/м}^2$ , 3 -  $q_{ТЕБ} = 2000 \text{ Вт/м}^2$ .

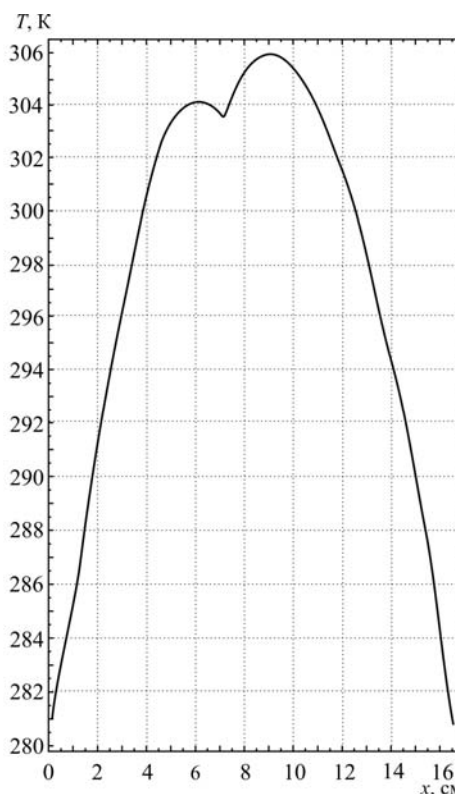


Рис. 6. Розподіл температури вздовж поперечної осі кісткової тканини середньої третини плеча при охолоджуючому впливі для  $q_{ТЕБ} = 2500 \text{ Вт/м}^2$ .

На рис.7 зображено двовимірне температурне поле перетину середньої третини плеча за умов нагрівального впливу досліджуваною ТЕС і за величини теплового потоку на бічній поверхні біологічного об'єкта, рівного  $700 \text{ Вт/м}^2$ . Відповідні одномірні графіки наведено на рис.8. Показані залежності в основному подібні до наведених для випадку роботи ТЕС у режимі охолодження.

Відмінність полягає в зростанні температури об'єкта впливу зі збільшенням значення  $q_{TEB}$ , а також меншими значеннями необхідної потужності ТЕБ для підтримки температурного режиму біологічного об'єкта, відповідного до проведення фізіотерапевтичних процедур. За розглянутих умов максимальне збільшення температури шкірного покриву середньої третини плеча отримане за  $q_{TEB} = 700 \text{ Вт/м}^2$ , становить 315 К. Для випадку роботи ТЕС у режимі нагрівання, наявність кісткової тканини в об'ємі біологічного об'єкта також вносить відповідні зміни в структуру його температурного поля. Зазначений вплив ідентичний випадку роботи ТЕС у режимі охолодження й становить величину порядку 1-2 К.

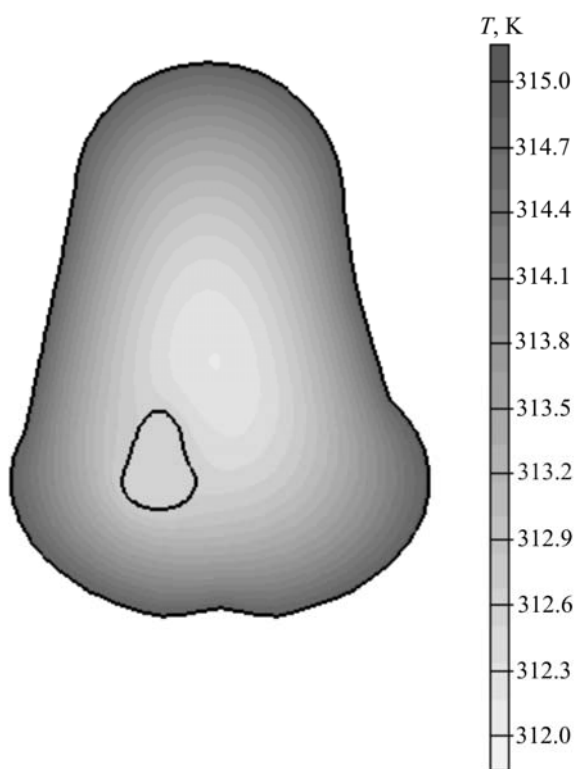


Рис. 7. Двовимірне температурне поле перетину середньої третини плеча в стаціонарному режимі за нагрівачого впливу для  $q_{TEB} = 700 \text{ Вт/м}^2$ .

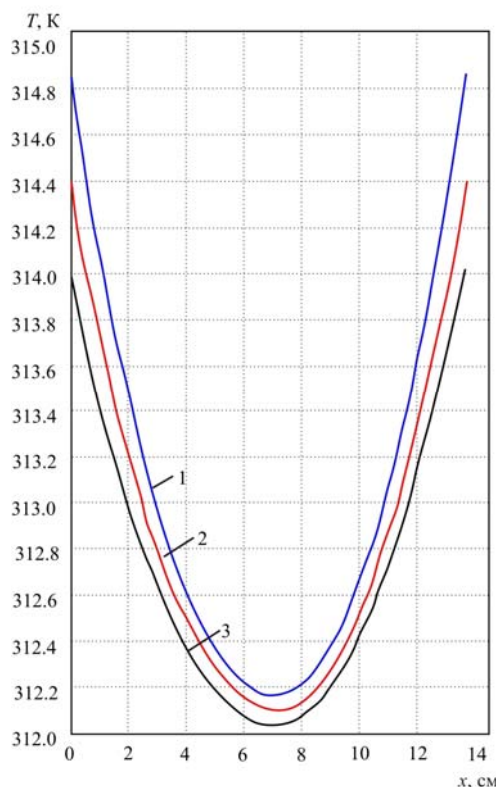


Рис. 8. Розподіл температури вздовж поперечної вісі середньої третини плеча за нагрівачого впливу для різних значень  $q_{TEB}$  1 -  $q_{TEB} = 700 \text{ Вт/м}^2$ , 2 -  $q_{TEB} = 650 \text{ Вт/м}^2$ ,  $q_{TEB} = 600 \text{ Вт/м}^2$ .

На рис.9 наведено двовимірне стаціонарне температурне поле перетину середньої третини плеча для випадку, що відповідає контрастному тепловому впливу, коли на праву поверхню біологічного об'єкта спрямований тепловий потік  $q_{TEB.o} = -3500 \text{ Вт/м}^2$ , а на ліву –  $q_{TEB.n} = 1000 \text{ Вт/м}^2$ . Відповідні одномірні графіки, що відображають розподіл температури зазначеної зони руки вздовж поперечної вісі для різних значень  $q_{TEB.o}$  і  $q_{TEB.n}$ , показано на рис.10. Відповідно до цих залежностей наявність на протилежних бічних поверхнях різнознакових теплових потоків суттєво змінює теплове поле об'єкта порівняно з випадком, коли по бічній поверхні розподілений тепловий потік того самого знаку. Значення температури спадає від бічної поверхні, відповідної до теплового потоку  $q_{TEB.n}$  до поверхні, на яку впливає тепловий потік  $q_{TEB.o}$ . При цьому зміна  $q_{TEB.o}$  від величини  $3500 \text{ Вт/м}^2$  до  $2500 \text{ Вт/м}^2$  за незмінним значенням  $q_{TEB.n} = 1000 \text{ Вт/м}^2$  збільшує температуру вздовж поперечної вісі приблизно на 4 К.



Таким чином, під час проведення контрастних теплових процедур в умовах, відповідних до даних залежностей, для досягнення необхідної температури шкірного покриву, що є безпосередньо об'єктом фізіотерапевтичного впливу, потрібне врахування взаємного впливу величин  $q_{ТЕБ.н}$  і  $q_{ТЕБ.о}$ . Добір значень  $q_{ТЕБ.н}$  і  $q_{ТЕБ.о}$  з відповідним аналізом температурного поля об'єкта за запропонованою моделлю дасть можливість оптимізувати енергетичні характеристики досліджуваної ТЕС. Для аналізу динамічних характеристик ТЕС досліджено зміну температури різних точок біологічного об'єкта за охолоджуючого й нагріваючого впливу ТЕС.

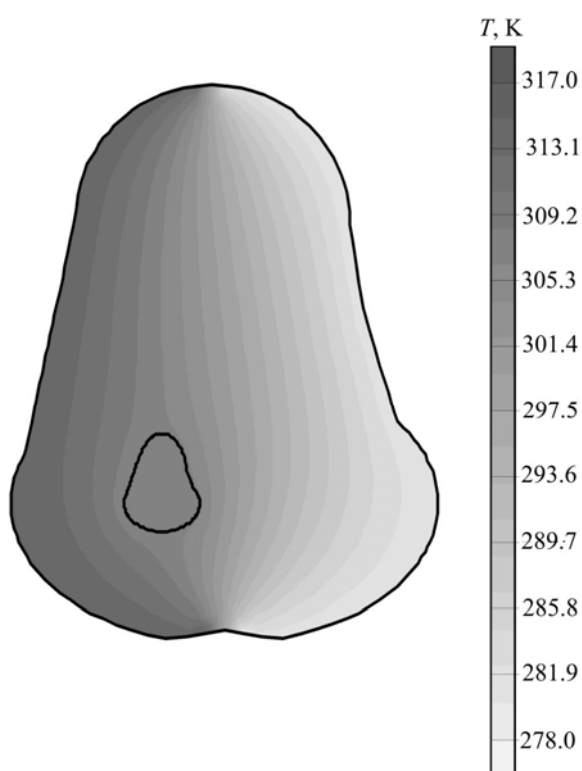


Рис. 9. Двовимірне температурне поле перерізу середньої третини плеча в стаціонарному режимі за контрастного теплового впливу для  $q_{ТЕБ.о} = 3000 \text{ Вт/м}^2$ ,

$$q_{ТЕБ.н} = 1000 \text{ Вт/м}^2.$$

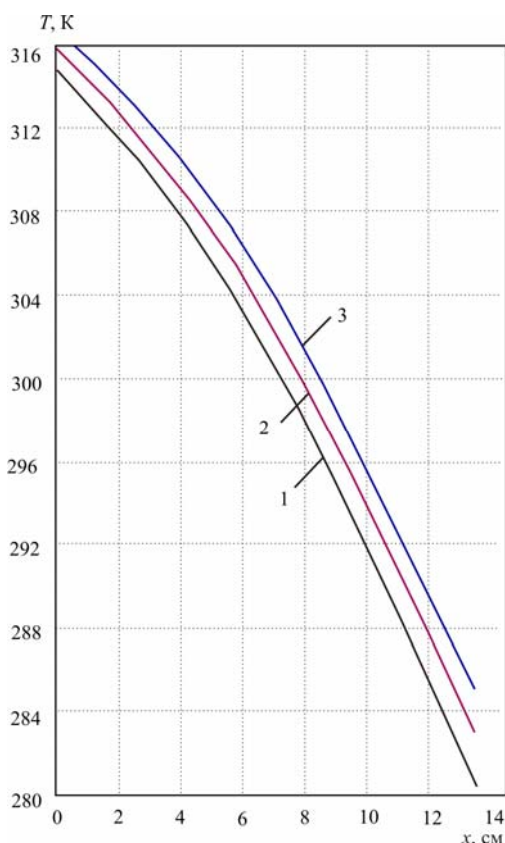


Рис. 10. Розподіл температури вздовж поперечної вісі середньої третини плеча за контрастного теплового впливу для різних значень  $q_{ТЕБ}$

- 1 -  $q_{ТЕБ.о} = 3500 \text{ Вт/м}^2$ ,  $q_{ТЕБ.н} = 1000 \text{ Вт/м}^2$ ;  
 2 -  $q_{ТЕБ.о} = 3000 \text{ Вт/м}^2$ ,  $q_{ТЕБ.н} = 1000 \text{ Вт/м}^2$ ;  
 3 -  $q_{ТЕБ.о} = 2500 \text{ Вт/м}^2$ ,  $q_{ТЕБ.н} = 1000 \text{ Вт/м}^2$

На рис.11 розглянуто зміну температури в часі різних точок середньої третини плеча за охолодження, а на рис.12 – нагрівання для  $q_{ТЕБ.о} = -2500 \text{ Вт/м}^2$  і  $q_{ТЕБ.н} = 800 \text{ Вт/м}^2$ , відповідно. Вивчено зміну в часі температури шкірного покриву, м'язової й кісткової тканини біологічного об'єкта. Згідно з результатами розрахунків тривалість виходу ТЕС у стаціонарний режим роботи лежить у відносно невеликих межах. Для випадку, що відповідає рис.11-12, час, необхідний для стабілізації температури біологічного об'єкта, становить приблизно 1200 с (20 хв.). Зазначену обставину слід враховувати під час проведення фізіотерапевтичних процедур. Доцільним буде включення приладу до проведення теплового впливу з метою висновку його на робочий режим.

Становить інтерес вивчення функціонування ТЕС у режимі контрастного теплового впливу, пов'язаного із чергуванням охолодження й нагрівання біологічного об'єкта.

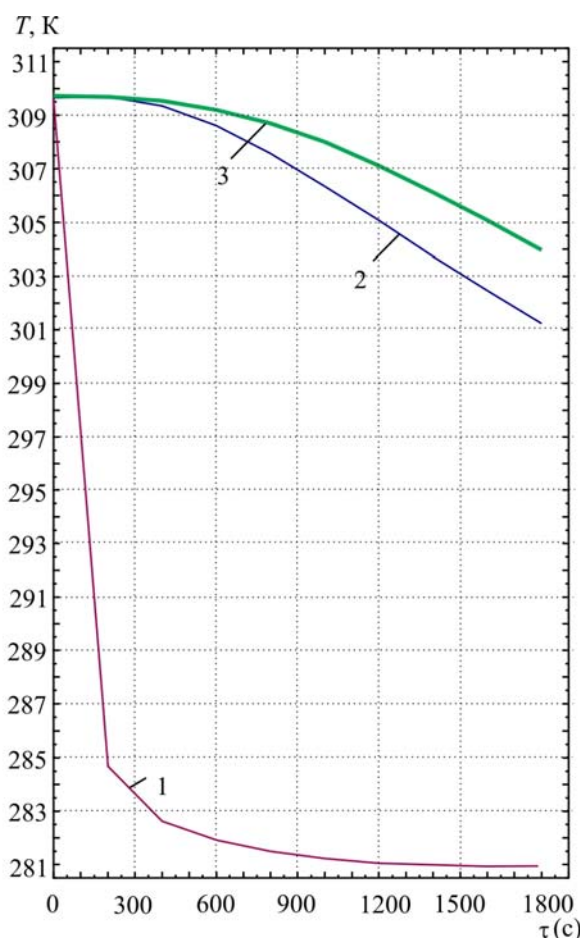


Рис. 11. Зміна температури різних точок перетину середньої третини плеча від часу за охолоджуючого впливу для  $q_{ТЕБ\text{о}} = 2500 \text{ Вт/м}^2$ .  
 1 – шкіряний покрив, 2- кісткова тканина, 3 - м'язова тканина.

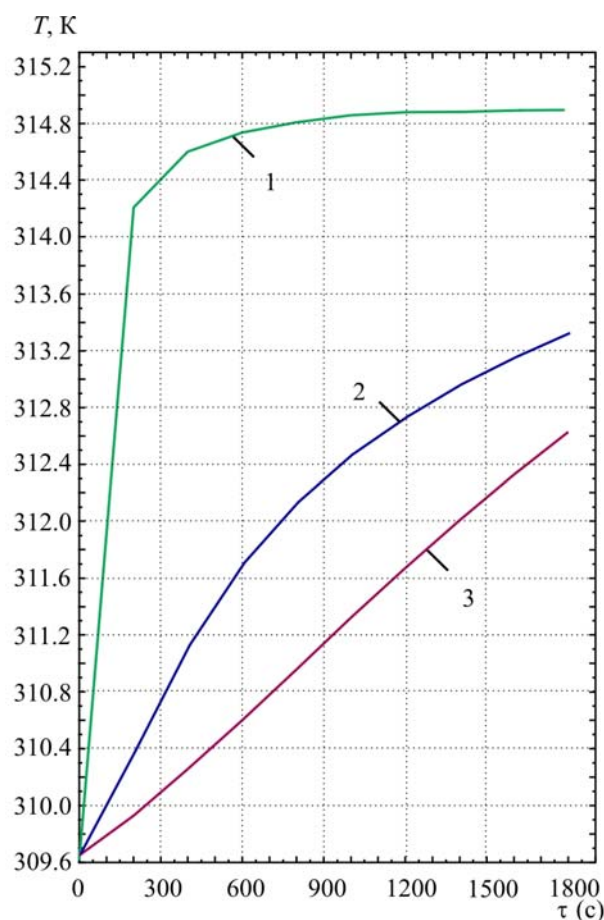


Рис. 12. Зміна температури різних точок перетину середньої третини плеча від часу за нагрівуючого впливу для  $q_{ТЕБ\text{н}} = 800 \text{ Вт/м}^2$ .  
 1 – шкіряний покрив, 2- кісткова тканина, 3 - м'язова тканина.

На рис.13 показано зміну температури шкірного покриву середньої третини плеча в часі для такого режиму процедур. Розглянуто один цикл контрастного впливу: зниження температури об'єкта, а потім її підвищення й навпаки. Залежно від методики проведення фізіотерапевтичних процедур цикл може бути повторено кілька разів. Відповідно до отриманих даних з використанням ТЕС лікувальна процедура контрастного теплового впливу може бути реалізована повною мірою. Тривалість зміни одного режиму впливу на інший відносно незначна. На залежностях, відображених на рис.13, вона становить порядку 8-9 хв. Слід помітити, що для прискорення зміни режимів впливу може бути використаний короткочасний форсований режим роботи ТЕБ, що полягає в підвищенні струму живлення ТЕБ і відповідно значення  $q_{ТЕБ}$  в перехідному режимі роботи приладу.

На основі аналізу отриманих значень теплового потоку на бічній поверхні біологічного об'єкта, еквівалентних величині холодо- і теплопродуктивності ТЕБ, здійснюються розрахунки останньої. Шуканими величинами в цьому випадку є геометричні розміри термоелементів (ТЕ), що входять до складу ТЕБ, величина живильного електричного струму, споживана електрична енергія.



У більшості випадків як ТЕБ у ТЕС можуть бути використані термоелектричні модулі (ТЕМ) стандартного типу, добір яких може бути зроблений з використанням спеціальних пакетів прикладних програм.

Для досліджуваного варіанта ТЕС можуть бути використані стандартні ТЕМ типу ТВ-127-1.0-1.5 у кількості чотирьох шт., виробництва ПФ Кріотерм (м. Санкт-Петербург), що повною мірою реалізують необхідні режими проведення терапевтичних процедур. Для їхнього добору використаний пакет прикладних програм Thermoelectric system calculation [7]. Там же наведено робочі характеристики даного типу ТЕМ.

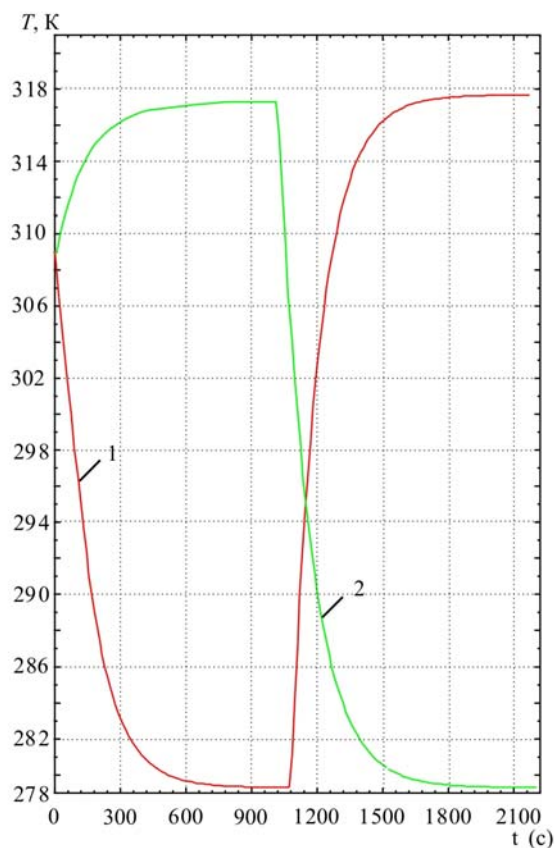


Рис.13. Зміна температури біологічного об'єкта в часі за контрастних процедур для

$$q_{\text{ТЕБ.о}} = 4000 \text{ Вт/м}^2, \quad q_{\text{ТЕБ.н}} = 1200 \text{ Вт/м}^2$$

1 – охолодження – нагрів, 2 – нагрів – охолодження.

## Висновки

1. Локальний тепловий вплив широко використовується в медичній практиці для лікування й профілактики різного роду захворювань.
2. Реалізація зазначеного методу лікування може бути здійснена за допомогою використання ТЕС, що відрізняються екологічністю, високою надійністю, ефективністю, малими габаритними розмірами.
3. Термоелектричний прилад, досліджений у роботі, реалізований у вигляді конструкції, що містить гнучку еластичну основу з вбудованими в нього термоелектричними модулями, на спаях яких розміщуються гнучкі металеві тепловирівнюючі пластини.
4. Теплова модель ТЕС для проведення теплових фізіотерапевтичних процедур на середню третину плеча являє собою тришарову структуру (шкірний покрив, м'язова й кісткова тканини) складної

- конфігурації, на зовнішню поверхню шкірного покриву якої спрямований тепловий потік від ТЕБ, що входять до складу системи.
5. Математична модель ТЕС являє собою систему диференціальних рівнянь у частинних похідних з граничними умовами другого, третього й четвертого роду, розв'язок якої зроблено за допомогою чисельного методу скінченних елементів.
  6. Під час чисельного експерименту отримано двовимірні й одновимірні графіки зміни температури в різних точках системи: прилад – об'єкт впливу за різних потужностей ТЕБ, а також умови функціонування приладу.
  7. Встановлено, що зі збільшенням потужності ТЕБ при роботі останньої в режимі охолодження температура біологічного об'єкта зменшується, а при роботі ТЕБ у режимі нагрівання – збільшується. При цьому в дослідженому діапазоні потужностей ТЕБ найбільш сильно змінюється температура шкірного покриву, температура ж м'язової тканини в центрі біологічного об'єкта змінюється незначно.
  8. Згідно з розглянутими графіками на розподіл температури в об'єкті впливу певним чином впливає наявність у його об'ємі кісткової тканини. За прийнятих умов така зміна температури становить приблизно 1-2 К стосовно випадку, коли б даний об'єкт був відсутній в об'ємі тканини.
  9. Наявність на різних областях бічної поверхні різнознакових теплових потоків суттєво змінює теплове поле об'єкта стосовно випадку, коли по бічній поверхні розподілений тепловий потік, що має той самий знак. При цьому спостерігається практично монотонне збільшення температури від зони охолодження до зони нагрівання.
  10. Отримані графіки зміни температури різних точок руки людини при локальному тепловому впливі за допомогою ТЕС в часі. Згідно з отриманими даними час, необхідний для стабілізації температури з охолодженням й нагріванням біологічного об'єкта, становить приблизно 20 хв, а тривалість перехідного режиму при контрастних процедурах – 8-9 хв.
  11. Для реалізації необхідних режимів проведення теплових процедур достатньо використання стандартних ТЕМ, що промислово випускаються виробничими фірмами.

## **Література**

1. Колушкин А.Н. Целебный холод воды / А.Н. Колушкин // М.: Физкультура и спорт, 1996. – 137 с.
2. Магазаник Г.Л. Тепловые лечебные средства / Г.Л. Магазаник // Л.: Медгиз, 1961. – 223 с.
3. Комарова Л.А. Руководство по физическим методам лечения. / Л.А. Комарова, Л.А. Благовидова. – Л.: Медицина, 1983. – 264 с.
4. Кенц В.В. Местные холодовые воздействия в физиотерапии / В.В. Кенц, А.И. Сухенко, Т.М. Дука // Вопросы курортологии. 1983. – № 2. – С. 83 – 87.
5. Патент РФ на изобретение №2299711 Термоэлектрическое полупроводниковое устройство для локального температурного воздействия на руку человека // Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Аминов Г.И., Хазамова М.А., опубл. 27.11.2007, Бюл. №15.
6. Румянцев А.В. Метод конечных элементов в задачах теплопроводности. / А.В. Румянцев // Калининград: КГУ, 1995
7. <http://www.kryotherm.ru>.

Надійшла до редакції 29.10.2013

---

# НОВИНИ





## МІЖНАРОДНА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНА АКАДЕМІЯ

**ГУК ОЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ**

**(ДО 60-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)**

3 березня нинішнього року виповнилось 60 літ Олександрові Петровичу Гуку – кандидатові технічних наук, членові-кориспондентові Міжнародної термоелектричної академії, відомому спеціалістові в галузі фундаментальних досліджень з питань електротермометрії, генеральному директору Закритого акціонерного товариства «Науково-виробниче об'єднання «Термоприлад» ім. В. Лаха (м. Львів, Україна).

Науково-дослідницька діяльність О.П. Гука нерозривно пов'язана з його успішною виробничою діяльністю. Очолюване ним «Закрите товариство «Науково-виробниче об'єднання «Термоприлад ім. В. Лаха». – провідна організація в галузі електротермометрії. Прилади, створені в НВО «Термоприлад», забезпечується термоелектричний контроль у складних технологічних процесах різних галузей промисловості та наукових дослідженнях. Це атомні й теплові електростанції, металургійні й цементні заводи, об'єкти хімічної та харчової промисловості, космічні, надводні й підводні кораблі, установки для вирощування кристалів та ін. за різними оцінками, вимірювання температури становлять близько 30% усіх вимірювань у сучасній промисловості й науці.

У НВО «Термоприлад», розроблено й налагоджено випуск понад 1000 типів приладів контролю температури практично для всіх галузей народного господарства на наукових дослідженнях у температурному діапазоні від  $-270^{\circ}\text{C}$  до  $+4000^{\circ}\text{C}$ . Фахівцями об'єднання отримано понад 500 авторських посвідчень на винаходи.

О.П. Гук – автор понад 60 опублікованих праць, зокрема книг, «НВО «Термоприлад», історія, діяльність, персонал» (2006р.) і «Вимірювання температури: теорія та практика» (2006р.).

Плідну працю О.П. Гука відзначено багатьма подяками Міністерства промислової політики України, Почесними грамотами Львівської обласної державної адміністрації та дипломом Міжнародної термоелектричної академії (2000, 2004 роки).

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН і МОН України, редакція журналу «Термоелектрика» щиро вітають шановного Олександра Петровича Гука з 60-річним ювілеєм, бажають міцного здоров'я, невичерпної енергії, щастя й успіхів у багатогранній діяльності.

УДК 621.315.592.

Коржуєв М.О.<sup>1</sup>, Темяков В.В.<sup>2</sup>



Коржуєв М.О

<sup>1</sup>Інститут металургії й матеріалознавства  
ім. О.О. Байкова РАН, просп. Ленінський, 49,  
Москва, 119991, Росія;

<sup>2</sup>ВАТ «Велика Російська Енциклопедія»,  
Покровський б – р, 8, Москва, 109817, Росія



Темяков В.В.

ДОСЛІДЖЕННЯ РІХМАНА Й  
ЛОМОНОСОВА В ОБЛАСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ  
(1745 – 1753)

*Розглянуто праці академіків СПб Академії Наук Г.-В. Ріхмана й М.В. Ломоносова (1745- 1753 р.) з дослідження перехресних ефектів «тепло ↔ електрика» у газоподібних, рідких і твердих діелектриках. Описані ефекти порівнюються в роботі з термоелектричними ефектами (ТЕЕ), спостережуваними в інших термоелектрично-активних середовищах (ТЕАС). Показано, що ТЕЕ в діелектриках відрізняються більшими діючими напругами ( $U$  до  $10^3$ -  $10^5$  В й більше) і малими струмами розряду ( $I \sim 1$ - $10$  мкА), пов'язаними з високим власним питомим опором  $\rho$  зразків. Стаття присвячена тисячоріччю культурної взаємодії Росії й Німеччини, відзначеному 2012 р.*

**Ключові слова:** термоелектрети, атмосферна електрика, термоелектрика.

*The works of G.-W. Richmann and M.V.Lomonosov, academicians of Saint-Petersburg Academy of Sciences (1745- 1753) on studying "heat ↔ electricity" cross effects in the gaseous, liquid and solid dielectrics are considered. These effects are compared to thermoelectric (TE) effects observed in other thermoelectrically-active media. It is shown that TE effects in dielectrics feature large operating voltages ( $U$  up to  $10^3$  -  $10^5$  V or more) and small discharge currents ( $I \sim 1$  -  $10$   $\mu$ A) due to high intrinsic resistivity  $\rho$  of the samples. The paper is dedicated to the thousandth anniversary of cultural interaction between Russia and Germany commemorated in 2012.*

**Key words:** thermoelectrets, atmospheric electricity, thermoelectricity.

## Вступ

Послідовність відкриття основних термоелектричних ефектів (ТЕЕ) «тепло ↔ електрика» в різних термоелектрично – активних середовищах (ТЕАС) досліджувалася раніше [1-3]. Згідно з [3], перші ТЕЕ були виявлені в діелектриках, де вони мають найбільшу величину (вимірювані напруги  $U$  до  $10^2$  -  $10^3$  В й більші).<sup>1</sup> Лише потім, у міру підвищення чутливості вимірювальних приладів, ТЕЕ було виявлено також у металах (1821) (Т.І. Зеєбек (1770 - 1831 р.)), де їх величина суттєво обмежується сильним фермієвським виродженням зразків ( $U \sim 10^{-3}$  В). Ця праця – продовження досліджень [3]. У ній розглянуто досліді Г.–В. Ріхмана (1711 – 1753 р.) (рис.1)<sup>2</sup> і М.В. Ломоносова (1711 – 1765 р.) (рис. 2) в області ТЕ, проведені в СПб Академії Наук в 1754 – 1753 р. [4-5] СПб АН

<sup>1</sup> Деякі з цих ефектів були відомі ще з глибокої давнини [3].

<sup>2</sup> Ріхман і Зеєбек народилися в Російській Імперії, в родинях остзейських німців- лютеран [6]. Обидва в різний час навчалися в колишній Шведській гімназії ім. Густава II Адольфа (школі №1) в Ревелі (зараз Таллін, Естонія), про що нам люб'язно повідомили естонські краєзнавці Е. Velmre і Е. Keerov.

(заснована в 1724 р.) спеціалізувалася на природничо - наукових дослідженнях, при цьому обидва академіки працювали на стику вчень про електрику й теплоту. В результаті Ріхману вперше вдалося виявити й вивчити ряд ТЕЕ в діелектриках (перенесення зарядів полум'ям, термоелектретний ефект в сірці й смолах і ін.) [4]. Він же разом з Ломоносовим вперше виявив і почав вивчати складні атмосферні ТЕЕ, «відповідальні» за електризацію хмар [4, 5]. Показано, що один з таких атмосферних ТЕЕ міг стати причиною трагічної загибелі Ріхмана (1753 р.).

### Роботи Ріхмана з термоелектрики

Академік Ріхман увійшов в історію фізики як винахідник «електричного покажчика» (електрометра) – першого приладу, придатного для кількісних вимірів електричної напруги  $U$  (рис.3а) [6]. В основі роботи «покажчика» лежать закони електростатики. При з'єднанні з джерелом електрики провідником (2) рухлива нитка (3) і нерухомий лінеал (1) одержували електричні заряди одного знака. У результаті нитка відхилялася від лінеала на кут  $\alpha$ , що визначає величину вимірюваної електричної сили ( $U \sim \alpha$ , для малих кутів  $\alpha$ ) (рис.3а).

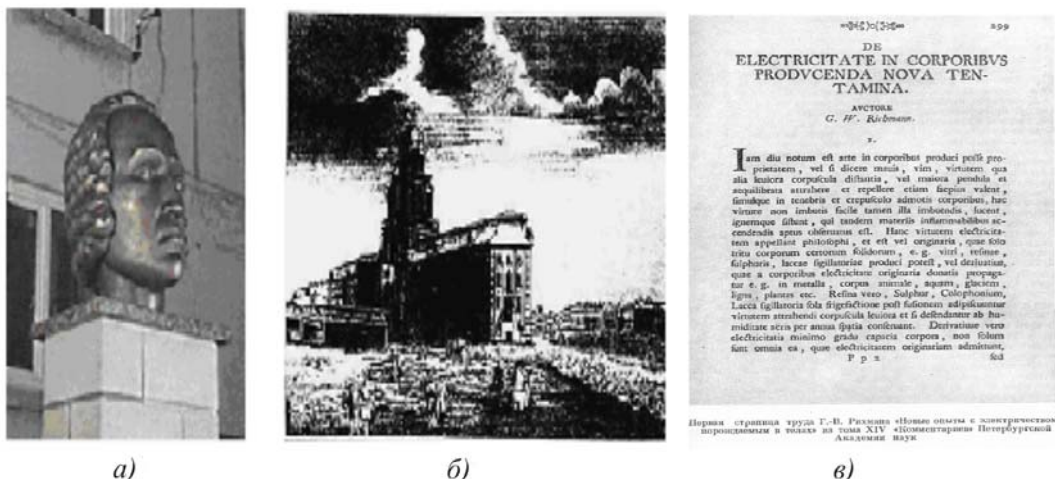


Рис. 1. Пам'ятник Ріхману на батьківщині в Пярну (Естонія) (скульптор Э. Куульбуш, 2011) (а), будівля Кунсткамери в СПб (гравюра 1730- 1740) (б) і перша сторінка пріоритетної публікації Ріхмана з термоелектретів («Коментарі Петербурзької АН», Т.4, 1751) (в) [4].

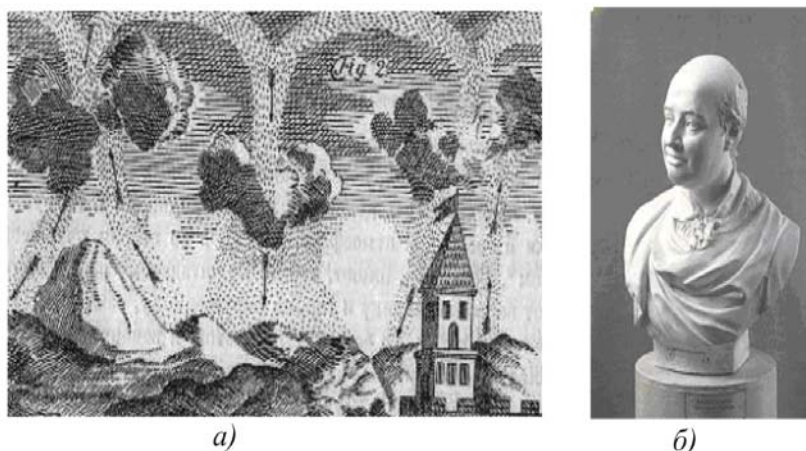


Рис. 2. Складний атмосферний ТЕЕ, що пояснює електризацію хмар за рахунок тертя висхідних і нисхідних потоків повітря (Ломоносов, 1753 р.) (а) [5]. Бюст М.В. Ломоносова. (Скульптор Ф. І. Шубін, 1792 р.). Музей М. В. Ломоносова, Кунсткамера, СПб (б).



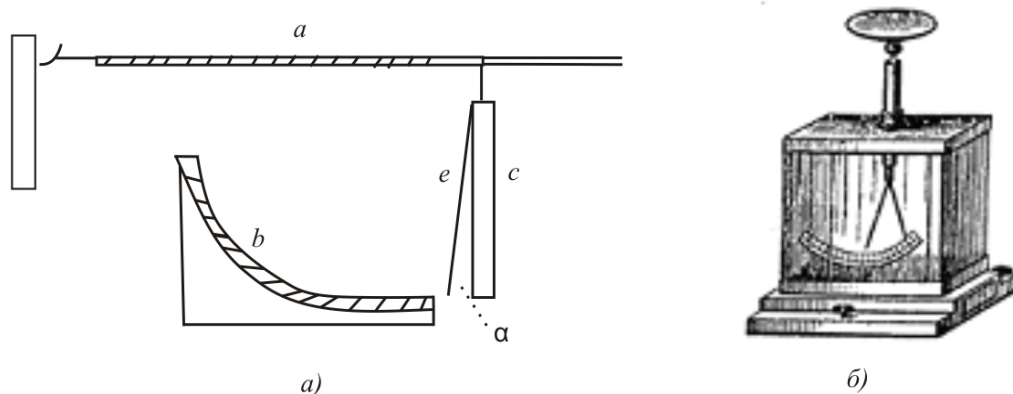


Рис. 3. «Електричний показчик» Ріхмана (1745 р.) (с – «лінеал» (Fe), а – підвідний провідник (Fe), е – льняна нитка (маса – ½ аптекарського грана (0.312 г), довжина – 1½ лондонського фута (0.4572 м), b – дерев'яний квадрант зі шкалою) (а) [4] і електрометр Кавалло з захисним корпусом (1799 р.) (б) [6]

В 1745 р. Ріхмана було призначено завідуючим Фізичного кабінету СПб АН, що розташовувався в Кунтскамері аж до її пожежі в 1747 р. (рис.16). Саме там Ріхман почав перші в Росії дослідження перехресних явищ «тепло-електрика» у різних ТЕАС [3, 4]. На початковому етапі досліджень Ріхман, «...проводячи власні й повторюючи чужі досліди над електрикою...», зіткнувся з багатьма новими явищами, яких не знайшов у своїх попередників» ([4], с. 207). Перший успіх Ріхмана в дослідженні ТЕЕ був досягнутий в процесі вивчення ефекту перенесення електричного заряду полум'ям. Раніше цей ефект був описаний Гільбертом стосовно випадку переносу заряду між зразками діелектриків [7]. Ріхману вдалося цим же методом перенести електричний заряд з діелектриків (у його термінології – «electricitas originaria» – «первинних електричних тіл» («ПЕТ»)) на метали («electricitas derivativa» - «вторинні електричні тіла» («ВЕТ»)) (провідники)) [4]. Ріхман писав: «Червня 30 дня (1746). Через запалену свічу я відвів електрику ... у стіл, зі стола в канделябр, з канделябра в полум'я, з полум'я в залізну платівку...» [4]. Потім Ріхман досліджував ефект за допомогою свого «показчика»: «...полум'я воскової свічі я підніс до залізного дроту СВ (з'єданого з джерелом заряду)... при цьому показчик став показувати менший градус  $\alpha$ » (рис.4а) ([4], с. 268). Порівнюючи дію погаслої й палаючої свічі на показання «показчика», Ріхман установив, що електрику «відводить» не сама свіча, а саме її полум'я ([4], с. 212). При цьому перенесення електрики спостерігалось також, якщо палаюча свіча була досить віддалена від дроту. Ріхман виявив, що продукти згоряння свічі також переносять електричний заряд: «... наелектризоване тіло ... притягало частину диму погаслої свічі, а інша частина його піднімалася вгору, як звичайно» ([4], с. 222).<sup>3</sup>

У той же час струмись водної пари, отриманої від еоліпили (пародувки) Герона, й спрямований на «електричний показчик», практично не міняв його показів (рис.4в). Звідси Ріхман зробив висновок, що «... для відведення електрики необхідно суцільне ПЕТ. А ці пари (води) є корпускулами, які розділені якимись проміжками й не здатні утворювати суцільне ПЕТ, а також не здатні ні віднімати, ні відводити електрику скільки-небудь відчутно» ([4], с. 312).

Ріхман зробив також низку важливих відкриттів в області трибоелектрики. Як відомо, перенесення зарядів під час взаємного тертя різних матеріалів пов'язане з локальним підвищенням температури в мікрообластях фрикційного контакту ( $\Delta T_{\text{лок}}$  до  $10^3$  К і більше) [8]. Ріхман виявив, що вихідна температура  $T_0$  також впливає на процеси електризації зразків тертям. Він показав, що діелектрики, котрі володіють за кімнатної температури зниженою трибоактивністю в порівнянні з

<sup>3</sup>Провідникові властивості полум'я і заряд часток диму визначаються йонами й радикалами, що утворюються в процесі горіння і формують навколо полум'я провідникове гало [8].



бурштином (агати, яшми, порфірати, граніт, мармур і ін.), також успішно можуть бути наелектризовані тертям.

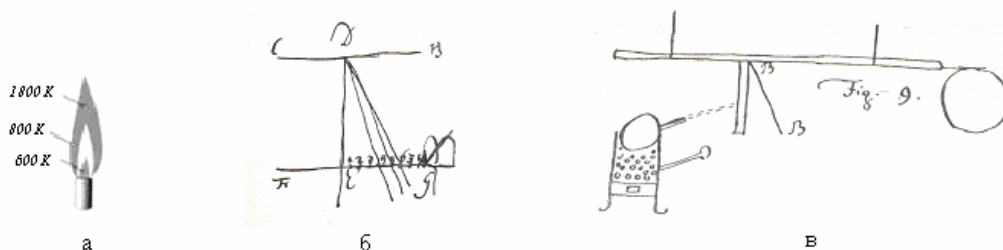


Рис. 4. Схеми дослідів (оригінальні рисунки Ріхмана) з полум'ям свічі (а), електричним покажчиком (б) і еоліпилою (пародувкою) Герона Александрійського (в) [4].

Для цього вони «... повинні бути гарячими й натиратися довго». Ріхман рекомендував нагрівати також «... до точки загоряння» відповідні контр-тіла тертя (щетину, шкіру, пергамент, папір, шовк, льон, і т.д.).<sup>4</sup> Нарешті Ріхману вперше вдалося здійснити електризацію металів тертям з використанням матеріалу-посередника. Він вставляв у тонкі скляні склянки залізні стрижні й «... шляхом легкого погладжування рукою збуджував таку електрику, завдяки якій ці стрижні випускають іскру у випадку дотику до них» ([4], с. 285).<sup>5</sup>

Однак найбільш важливий результат в області ТЕ був отриманий Ріхманом під час вивчення термоелектретного ефекту в сірці й смолах (1746) [2].<sup>6</sup> Ріхман писав: «Червня 25 дня (1746). Я розплавляв тіла, які після охолодження й застигання, будучи захищені від вологи повітря, мають електрику, що довго зберігається (наприклад, упродовж року), (звичайна сірка, сургуч, смола або каніфоль) ...» ([4], с. 244). За допомогою свого «покажчика» Ріхман встановив, що сірка й смоли можуть бути наелектризовані як шляхом тертя, так і за допомогою «плавлення-твердження», що вказувало на подібну природу трибоелектричного й термоелектричного ефектів у зразках [4]. Результати своїх дослідів Ріхман опублікував у пріоритетній статті: «Нові досліди з електрикою, породжуваною в тілах» («Коментарі Петербурзької АН», Т.4, 1751) (рис.1в) [4].<sup>7</sup> В табл.1 наведено основні типи різних електретів, відомих у наш час, і зазначені термоелектрети, виявлені Ріхманом [9]. З табл.1 видно, що Ріхман є першовідкривачем монопольного (знак плюс) термоелектретного ефекту, спостережуваного в низці діелектриків за фазового переходу «плавлення – тужавіння» (табл.1).<sup>8</sup> Заряджаючи зразки «електрикою», Ріхман потім досліджував можливості збереження отриманих електричних зарядів у різних умовах. Він докладно вивчив прискорення процесів витоку зарядів з гострих ділянок зразків, при змочуванні зразків водою й залежно від вологості повітря в приміщенні ([4], с.645 і 237). По Ріхману (1748), «...у дерев'янім житлі електрика часто трималася 50 хвилин, перш ніж зникнути, тоді як у кам'яних «приміщеннях» ... не вдалося добитися, щоб вона трималася 10 хвилин. Можливо, що волога, яка наявна в кам'янім житлі, відводить електрику» [4].

<sup>4</sup> Ефекти пов'язані зі зменшенням енергії виходу електронів з матеріалів з ростом температури [8].

<sup>5</sup> З часів Гільберта у фізиків панувала думка, що метали тертям наелектризувати неможливо [7]. Ефект Ріхмана очевидно пов'язаний з електризацією скла і з послідовним переносом заряду на метал.

<sup>6</sup> У наш час до електретів відносять діелектрики з питомим опором  $\rho > 10^{12} - 10^{17}$  Ом.м, котрі здатні накопичувати й зберігати нерівноважні електричні заряди від 1 до 10 років і більше [9].

<sup>7</sup> Іноді відкриття термоелектретів приписується Епінусу, або Вілке (1765) [10], які знайшли різні знаки зарядів сірки (-) і чашки (+), на що Ріхман не звернув свого часу увагу [11].

<sup>8</sup> Ефект пов'язаний з утворенням в забороненій зоні сірки ( $E_g = 2.6$  eV) глибоких донорних рівнів [9].

*Таблиця 1*

*Основні типи різних електретів залежно від методу їх одержання \**

№	Назва	Метод одержання	Тип заряду	Приклади	Першовідкривачі
1	Трибоелектреїти	Тертя з контр-тілами	Монополь	Бурштин <sup>-</sup> /пряжа <sup>+</sup> Скло <sup>+</sup> /шовк <sup>-</sup> Смола <sup>-</sup> /вовна <sup>+</sup> Сірка <sup>-</sup> /сукно <sup>+</sup>	Фалес Мілетський (625 – 545 до н.е.) Дюфе, 1733 -«- Епінус, 1765.
2	Термоелектреїти	Плавлення-тужавіння	Монополь	Сірка <sup>+</sup> /чашка <sup>-</sup>	Ріхман, 1746 Епінус, Вільке, 1765
3	Електро - термо - електрети	Також, але в електричних полях	Диполь	Віск	Сгучі, 1919
4	Сегнетоелектрети	Охолодження нижче $T_c$ (температура Кюрі) в електричних полях	Диполь	Сегнетова сіль, KDP (дигідрофосфат калію), TGS(тригліцин-сульфата)	П. і Ж. Кюрі, 1880, Ф. Погкельс, 1894

\* Існують також коронно-, фото-, радіо-, хемо-, механо-, біо- і ін. електрети, електризація яких не пов'язана безпосередньо з тепловими впливами на зразки [9].

Згідно із сучасними уявленнями, процес релаксації електричного потенціалу заряджених тіл залежно від часу  $t$  діє за експоненціальним законом

$$U(t) = U_0 \exp(-t/\tau), \quad (1)$$

де  $U_0$  – вихідне значення потенціалу,  $\tau = \min(\tau_M, \tau_M^0)$ ,  $\tau_M, \tau_M^0 = \epsilon_r \epsilon_0 \rho$  -максвеллівський час релаксації для досліджуваного матеріалу й навколишнього середовища,  $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$  Ф/м,  $\epsilon_r$  - електрична постійна й відносна діелектрична проникність (статична),  $\rho$  - питомий електроопір матеріалу або середовища [8, 12]. У табл. 2 дано порівняння величин  $\tau_M$  і  $\tau_M^0$ , розрахованих для різних матеріалів і середовищ за сучасними даними [12] і за даними Ріхмана (позначені знаком \*) [4].

*Таблиця 2*

*Максвеллівські часи релаксації зарядів  $\tau_M$  для різних матеріалів і середовищ [4, 12]*

Середовище	$\epsilon_r$	$\rho$ , Омм	$\tau_M^0$ , с	Матеріал	$\epsilon_r$	$\rho$ , Омм	$\tau_M$ , с
Повітря сухе	1	$>10^{15}$	$>10^4$ $\sim 3 \cdot 10^3$ *)	Сірка	3.7	$10^{17}$	$\sim 10^6$ $\sim 10^8$ *)
Повітря природної іонізації**	1	$10^{14}$	$10^3$ $\sim 6 \cdot 10^2$ *)	Сургуч	$\sim 3$	$10^{16}$	$10^5$
				Масла		$10^{11}-10^{14}$	$1-10^3$
Вологе повітря (100%)	1	$< 10^{13}$	$< 10^2$	Парафін	2.2	$10^{14}-10^{16}$	$10^3-10^5$
Полум'я свічі	$\sim 1$	$\sim 10^{11}$	$\sim 1$	Бурштин	2.9	$10^{18}$	$10^7$
Вода дощова	31	$10^4$	$10^{-6}$	Папір	2-4	$10^{15}$	$\sim 10^4$
Вода морська	31	0.3	$\sim 10^{-11}$	Залізо	$\sim 1$ ***	$10^{-7}$	$\sim 10^{-18}$
Земля волога	$\sim 10$	$10^2$	$\sim 10^{-8}$	Дерево	3.5-5	$10^9-10^{13}$	$10^2-10^2$

<sup>\*)</sup> – дані Ріхмана; <sup>\*\*</sup>- біля поверхні Землі; <sup>\*\*\*</sup>- внесок кристалічної ґратки.

З табл.2 видно, що Ріхман правильно визначив характерні часи витоку зарядів зі зразків за різної вологості повітря в приміщенні. Зокрема з табл. 2 випливає, що заряд на термоелектретах (сірка, сургуч і ін.) у сухім приміщенні справді міг зберігатися у Ріхмана до року й більше [4]. З табл.2 випливає також, що полум'я свічі знижує питомий опір  $\rho$  повітря на 3-4 порядки, хоча величина  $\rho$  у зоні полум'я при цьому усе ще зберігає значну величину, що відповідає «поганим» діелектрикам (дерево). З табл.1 видно також, що трибоелектричний ефект у металах у звичайних умовах не спостерігається через малість  $\tau_m$ . Це, однак, не виключає можливості електризації металів за ударів [8].<sup>9</sup>

### **Атмосферні термоелектричні ефекти**

1752 р. в «СПб Ведомостях» з'явилася перша звістка про досліди В. Франкліна, що доводили електричну природу блискавок [13]. Ріхман негайно ж перейшов на дослідження атмосферної електрики, пристосувавши для вимірів свій «електричний покажчик» (рис. 3а). Трохи пізніше до експериментальних досліджень атмосферної електрики підключилися також академіки Ломоносов (теоретичні питання) і Х.Г. Кратценштейн (K.G. Kratzenstein) (1723- 1795) (створення громовідводів) [4, 14].<sup>10</sup> До цього часу Ломоносов уже мав значний науковий доробок з досліджуваного питання [5, 15, 16]. В 1744- 1748 р. він робив у себе вдома в СПб систематичні спостереження грозових явищ і встановив їх ТЕ природу (рис.2а) [5, 16]. Ломоносов виявив, що «... важкі громом і блискавкою хмари по більшій частині по полудню ...трапляються, коли дія сонця в нагріванні повітря все більш чутлива» ([5], с.236). с.226).<sup>11</sup> Механізм електризації хмар Ломоносов пов'язав із взаємним тертям висхідних і нисхідних потоків повітря при конвекції, викликану неоднорідним нагріванням поверхні Землі сонячними променями (рис. 2а). Широко відома характеристика атмосферної електрики Ломоносовим як «... електричної сили, яка натуральною теплотою проводиться...» ([5], с.226). Як інші джерела електризації атмосфери Ломоносов розглянув також тепло земних надр, пожежі й навіть паління [5]. Експериментальне вивчення атмосферної електрики Ріхман і Ломоносов почали зі спорудження «громових машин» – установок для одержання електрики із грозових хмар за методом Франкліна (рис. 5 і 6) [13]. Ріхман з кінця 1752 р. мав у своєму міському будинку (рис.5а) дві «громові машини» з «гострим» і «тупим» кінцями стрижнів (рис. 5б), які використовував для порівняльних вимірів ([4], с.653). Ломоносов 1753 р. розмістив одну свою установку в міській садибі (рис.6б), іншу - «у селі» (масток Усть-Рудіци), де він будував свою фабрику художньої мозаїки (рис.6в) ([5], с.260).

Усі установки були однотипні й склалися з ізольованих вертикальних або похилих залізних стрижнів, розміщених на дахах будинків (рис.5б і 6б) або на деревах (рис.6в). Стрижні відігравали роль антен, які приєднували за допомогою залізних дротів (або ланцюгів у Ріхмана) з «електричними покажчиками» (рис.3а). Електрична ізоляція дротів здійснювалася шовковою тканиною. Ріхман розмістив «покажчики» усередині будинку (рис.5), Ломоносов вів

---

<sup>9</sup>Метод електризації ударом запропонований Ломоносовим (1753 р.) ([5], с.278), а потім успішно реалізований для металів акад. В.В. Петровим (1761-1834 р.) в його роботі «Нові електричні дослідження» (1804 р.) [5, 6, 8].

<sup>10</sup>Акад. Х.Г.Кратценштейн (1723—1795), медик, фізик і механік. Після загибелі Ріхмана (1753 р.) був звільнений з Академії по завершенню терміну контракту (1748-1753 р.). Поїхав у Копенгаген, де займався теорією газів та використанням електрики в медицині [4, 6].

<sup>11</sup>Згідно з сучасними даними, на електричну активність атмосфери Землі суттєво впливають також космічні промені [12, 17].

спостереження на вулиці (точки с, рис.6б і 6в) (рис.1).<sup>12</sup> Для поліпшення нагикання зарядів з атмосфери установки Ломоносова мали на кінцях стрижнів «багато металевих голок» (рис. 6б і 6в) ([5], с.265).

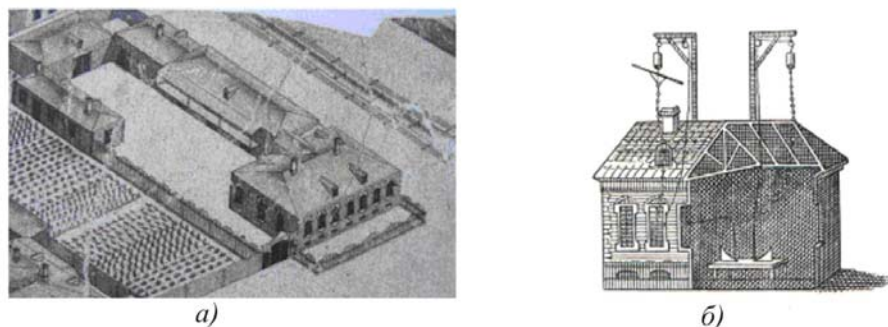


Рис. 5. Садиба Ріхмана з одноповерховим цегляним будинком «на підвалах» на розі Большой перспективи (права сторона) й 5 лінії ВО СПб (а) [18] та його «гromові машини» (кінець 1752 р.) (б) ([4], с.653) [28].

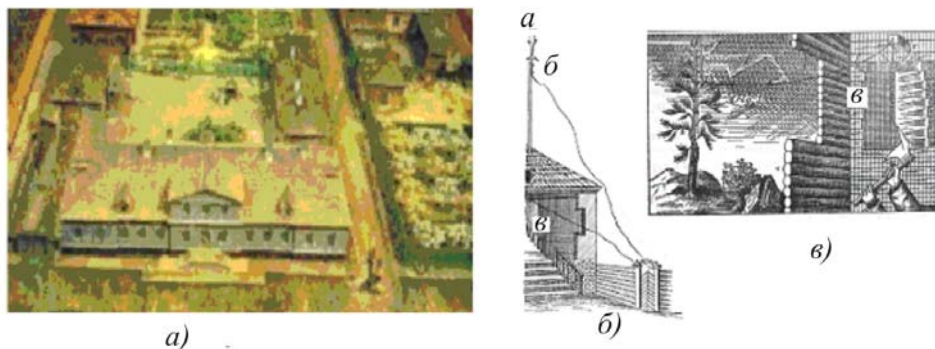


Рис. 6. Садиба «Бонів дїм» на 2-й лінії ВО СПб, де мешкав Ломоносов (1741 – 1757 р.) (а) [15] і його «гromові машини» (б) (травень 1753 р) і (в) (червень 1753 р.) (а – антена; б- підвідний провідник; місце спостережень. [5, 16]. Третя зліва будова на задньому плані рисунка (а) - хїмічна лабораторія АН.

Експериментальні роботи Ріхмана й Ломоносова з «гromовими машинами» виявилися винятково плідними. Ріхман визначив діапазон змін показань «показчика»  $\alpha$  і встановив, що в районі СПб «найбільший градус  $\alpha$ , до якого нитка піднімається під дією природної електрики був 30-й» ([4], с.358). Він виявив, що для хмар, віддалених від спостерігача на відстань  $L > 3$  км, величина  $\alpha$  ( тобто нормальна компонента електричного поля  $E_{\perp}$ ) у точці спостереження спадає в міру збільшення інтервалу часу між блискавкою й громом  $L \sim \Delta t$  ([4], с. 358) (крива 1, рис.7).<sup>13</sup> У свою чергу, Ломоносов знайшов, що першопричиною атмосферної електрики є не властиво грїм і блискавка, а електричні заряди хмар ([4] с. 269). При цьому він виявив також невеликі відхилення показань  $\alpha$  «електричного показчика» і за безхмарного неба. Із цього приводу Ріхман писав: «славнозвісний чоловік Ломоносов спостерігав, що навіть без грому й блискавки значна електрика передається залїзу, належним чином ізольованому.<sup>14</sup> Я ж спостерігав, що електрика після блискавки й грому відразу зменшувалася» ([4], с.358).<sup>15</sup>

<sup>12</sup>Обидва будинки Ломоносова були дерев'яними і відрізнялися підвищеною пожежонебезпечністю ([5], с.260).

<sup>13</sup>Перерахунок  $\Delta t \leftrightarrow L$  і  $\alpha \leftrightarrow E_{\perp}$  був виконаний нами для співвідношень -  $\alpha \sim E_{\perp}^{0.5}$  і  $\alpha = 30^{\circ} \sim E_{\perp} = 25$  кВ/ м.

<sup>14</sup>Згідно з нашими оцінками (рис.7), чутливість установки Ломоносова була достатньою ( $\sim 0.5^{\circ}$ ), щоб за доброї погоди спостерігати природне поле Землі  $E_{\perp}^0 \sim 0.14$  кВ/ м ( $\downarrow$ ) [12].

<sup>15</sup>Ефект пояснюється анігіляцією позитивних і від'ємних зарядів хмар під час розрядів [17].

Використовуючи прототип більш ранню роботу І.Г. Вінклера (1746 р.), Ріхман установив, що фізичний механізм електризації хмар полягає в терті ПЕТ (твердих часток<sup>16</sup> або водяної пари) з ВЕТ (краплями води) ([4], с.640). Ломоносов не виявив у повітрі достатньої кількості твердих часток, і ПЕТ розглянув гіпотетичні ефірні масла, що випаровуються тваринами й рослинами.

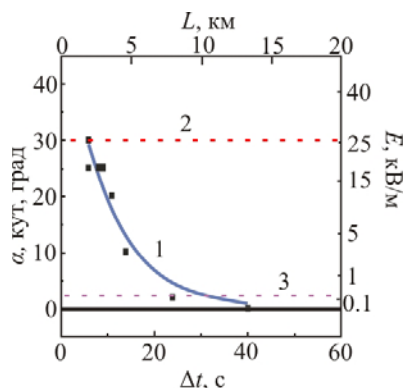


Рис. 7. Залежність показів  $\alpha$  «показчика» Ріхмана (1) і відповідних змін електричного поля  $E_{\perp}$  (↓ або ↑) від часу затримки сигналів «блискавка-грим»  $\Delta t$  і відстані  $L$  до грозового фронту (перерахунок наш). 2 –  $\alpha_{\max}$  [4], с. 358); 3 –  $E_{\perp}^0 \sim 0.14$  кВ/м (↓) – природне поле Землі за безхмарного неба.

атмосферної електрики (рис.8б). Від лінеала електрометра відділилася біло- блакитна куля розміром з кулак, яка торкнулася голови вченого й потім вибухнула. Соколов, що стояв трохи віддалік, одержав кілька іскрових розрядів від падаючого дроту, вискочив на вулицю й викликав пожежну охорону. Дружина Ріхмана, Ганна Єлизавета Гінце, спробувала зробити чоловікові штучне дихання. Спроби реанімації продовжив Кранценштейн, що терміново приїхав на місце події, однак і йому не вдалося повернути вченого до життя. М.В. Ломоносов, що також приїхав у будинок Ріхмана, пізніше писав фаворитові імператриці Єлизавети графові І.І. Шувалову: «... професора Ріхмана громом убило в тих же точно обставинах, у яких я був у той же саме час...». Незвичайна смерть Ріхмана викликала широкий резонанс, як у Росії, так і за кордоном. Для розслідування інциденту було створено академічну комісію (Х.Г. Кратценштейн, М. Шрейбер, М. Клейнфельд) [4],<sup>17</sup> власне незалежне розслідування події провів Ломоносов [4, 5]. Згідно з рапортом Кратценштейна (рис.9а), петля враження вченого струмом проходила від лівої частини чола Ріхмана до його лівої п'яти з окремими виходами на груди ліворуч і під ребрами, що, за сучасною статистикою, типово для електротравм голови [20]. Кратценштейн установив також місця електричних пробоїв у будинку (рис.9б) і назвав основну причину події – порушення правил техніки безпеки (установка не була заземлена) (рис.5).<sup>18</sup>

<sup>16</sup>Як було встановлено пізніше, механізм Ріхмана пояснює електризацію атмосфери в зоні промислових викидів, що містять тверді частки [17].

<sup>17</sup>Збереглась спеціальна справа «Про смерть проф. Ріхмана» №433 ([4], с.695).

<sup>18</sup>Ріхман навмисно не заземляв лінеал, оскільки при цьому установка перетворювалась у громовідвід, а її чутливість ставала рівною нулю [4].



На думку Кратценштейна, блискавка поширювалася не з покрівлі будинку, а «...у двері «увійшов» промінь блискавки, який пронесло в будинок поривом вітру, а потім по дроту до Ріхмана, минаючи Соколова». <sup>19</sup> Ломоносов не підтримав висновки Кранценштейна й писав, що «блискавку ззовні до стріли, що блиснула, багато казали, що бачили» ([5], с.547).

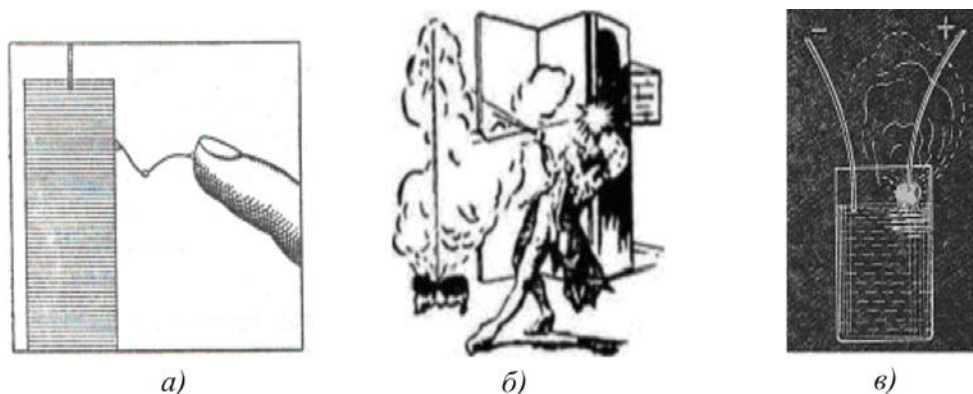


Рис. 8. Електричні розряди: а – одиничний іскровий за Ломоносовим [5], б, в – позитивні плазмові струмери (кульові розряди які світяться) б – загибель Ріхмана за описом Соколова [4], в – дослід Планте з рідким електролітом (1883 р.) [8].

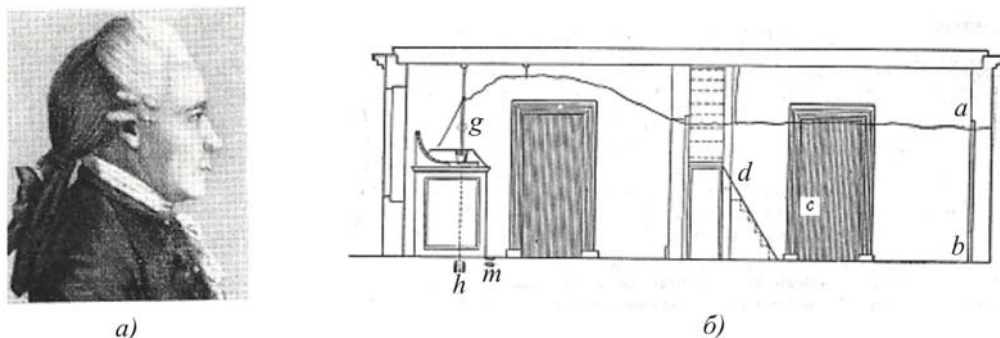


Рис. 9. а - Академік Х.Г. Кратценштейн (K.G. Kratzenstein) (1723- 1795 р.) [14] (а) і місця електропошкоджень в сінях будинка Ріхмана (б) ([5], с.653). g – h – пробій тіла Ріхмана, т- опік Соколова іскрами від дроту, що впав; с – пробій косяка дверей в «поварню» й відскочив в (d) іверень (кусок дерева), а – b – пробій і падіння вхідних дверей ([5], с.653),

Іноземні вчені того часу висували свої власні версії інциденту. І. Вінклер (1753), В. Ватсон (1754 р.) і І.-Ф. Хартман (1764р.) дійшли висновку, що Ріхман був убитий не блискавкою, а наведеною в антені грозовою електрикою. І-К. Вілке (1759 р.) припустив, що Ріхман наблизився до лінеалу на небезпечну відстань, оскільки не знав, «що деякі хмари можуть наводити в антені позитивну, деякі – негативну електрику, причому вона іноді миттєво змінюється» ([4], с.700). Однак остаточно деталі загибелі Ріхмана залишаються нез'ясованими дотепер [4].

У нашій роботі ми почали додаткове розслідування цього інциденту, використовуючи сучасні дані про вражаючі фактори атмосферної електрики [12, 17]. Зіставляючи дані Кранценштейна, Ломоносова [4] і Соколова [5], ми визначили положення грозового фронту в

<sup>19</sup>На основі рапорту Кранценштейна виникла відома гіпотеза про враження Ріхмана кулевою блискавкою, що залетіла в відкриті двері будинку.

момент інциденту (рис.10), оцінили покази електрометрів Ломоносова і Ріхмана, а також відновили послідовність і характер спостережуваних електричних розрядів (рис.11). Згідно з (рис.10), грозовий фронт в момент інциденту був віддалений від будинку Ріхмана на відстань більше 1 км. Тому ми також вважали, що вчений був уражений не прямим влученням блискавки в «гromову машину», а розрядом електрики, індукованої зарядженою хмарою в антені [4]. Виходячи зі збігу за часом розрядів (2, 3, рис.11) [4, 5], ми вважали, що периферійна блискавка поблизу будинку Ломоносова (4, рис.10) стала «спусковим механізмом» розряду в будинку Ріхмана (рис.8в). У свою чергу, розряд був викликаний необережним наближенням ученого до «покажчика». На думку Соколова, Ріхман наблизився до «покажчика», тому що прагнув уточнити його суперечливі покази: хмара була близька (рис.10), а малі  $\alpha$  показували, що «грим ще далеко стоїть» (див. рис.7).<sup>20</sup> Наші оцінки показів електрометра Ріхмана (крива 6, рис.11) підтверджують цю версію Соколова.<sup>21</sup>



Рис. 10. Положення грозового фронту (2) і напрямок його руху в момент розряду периферійної блискавки (4) під час проведення дослідів 26 червня 1753 р.. 1 – будинок Ломоносова, 3 – будинок Ріхмана.

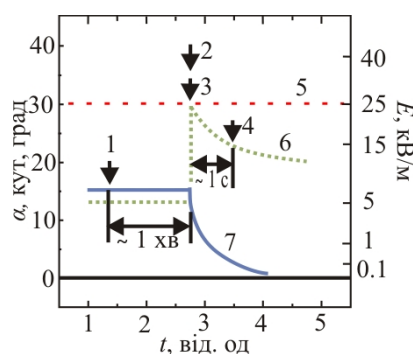


Рис. 11. Показання  $\alpha$  електрометрів Ломоносова (7) [5] і Ріхмана (6) (наш розрахунок) залежно від часу  $t$  в дослідів 26 червня 1753 р.. Розряди: 1 – лінеал - рука Ломоносова; 2 – периферійна блискавка; 3 – лінеал - лоб Ріхмана; 4 – дрiт – Соколов. Характер розрядів: 1, 4 – множинний іскровий (кистьовий); 2 – блискавка; 3 – позитивний стрімер.

Передбачувана електрична схема враження Ріхмана показана на рис. 12. Оцінки параметрів схеми (рис.12) до й у момент повітряного пробію проміжку «лінеал – чоло Ріхмана» ( $R_2$ ) наведено в табл.3. З характерної форми розряду (куля) і напрямку його руху від «лінеала» до чола Ріхмана ми припустили, що в момент пробію  $R_2$  було утворення позитивного плазмового стрімера (рис.8б і 8в) [8]. Це припущення підтверджується тривалістю розряду ( кілька секунд) і характерним «схлопуванням» кулі з вибухом [4, 5]. Звідси випливає, що в момент розряду нижня крайка хмари, найближча до будинку Ріхмана, була заряджена позитивно (+) (рис.13). Крім того, концентрація позитивних іонів у міжелектродному проміжку  $R_2$  перевищувала критичне значення  $N_{кр}^+ \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , необхідне для самостійного розряду такого типу, при цьому енергія пробію була надто велика [8, с.238]. Величину напруги  $U_2 \sim 25 \text{ кВ}$  у розрядному проміжку  $R_2$  (рис.12) ми визначали за табличними даними для повітряного пробію типу «вістря – площина» (край лінійки (+) – чоло Ріхмана (-)) для проміжку  $L = 1 \text{ фут}$  (близько 30 см) (табл.3) [12]. Звідси за висоти тичини  $h = 4 \text{ м}$  і

<sup>20</sup> Більшість академиків СПб АН страждали близорукістю, оскільки багато працювали при свічах [4,5].

<sup>21</sup> Ріхман ([4], с.212) і Ломоносов [5] часто використовували розряд «через голову» в наукових і в медичних цілях. Ріхман в той час страждав «сильним зубним болем» ([4], с.692), котрий міг лікувати «електрикою». Однак ця причина інциденту видається нам менш ймовірною.

висоті хмари над землею  $H \sim 1$  км маємо  $E_{\perp} \sim 25$  кВ/м ( $\downarrow$ ) (рис.13), що дає оцінку  $U_1 \sim 25$  МВ у момент розряду (табл.3) [12]. За даними Соколова, «... грім був ще не дуже близько, але проходом або сіньми йшов дим, того ж часу блиснула блискавка, двері в куховарню відчинилися й професор упав на скринню» (рис. 4б). Звідси ми припустили, що ще до основного електричного розряду, смертельного для Ріхмана, у будинку відбувався витік струму від дроту, що підводить, у землю.<sup>22</sup> Витік ішов через відволожені дерев'яні частини дверей, що ведуть у кухню й на вулицю (с і ab, рис.9). Величини опорів  $R_i = \rho/l$  ( $i=1..6$ ) (табл.3) (тут  $\rho$  - питомий опір середовища,  $l$  і  $s$ - характерні довжини й ефективні перетини провідних каналів) ми оцінювали за даними табл.2 ( для вологого дерева й цегли вважали  $\rho \sim 10^4$  Ом·м) [12]. У розрахунках використовували значення  $l$  (м)=  $10^3$ ; 0.3; 1; 2; 1 і  $s$  (м<sup>2</sup>)=  $10^5$ ; 0.01; 10;  $10^{-2}$ ; 10 (для  $i=1, 2, 4, 5, 6$ , табл.3), опір  $R_3= 10^4$  Ом брали з [20].

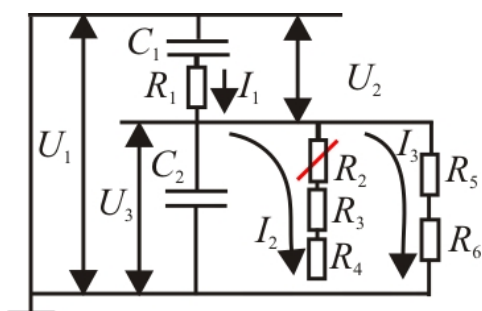


Рис. 12. Схема враження Ріхмана розрядом атмосферної електрики. (Позначення – див. табл. 1).

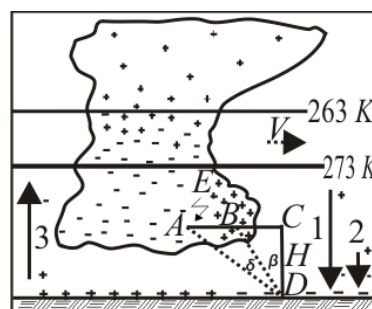


Рис. 13. Схема грозової хмари і механізм збільшення електричного поля  $E_{\perp}$  поблизу поверхні землі (точка D) за периферійного електричного розряду AE. Области хмари: 1, 2- «позитивна»; 3- «від'ємна».  $E_{\perp}$ : 1 – після розряду; 2 – до розряду [17].

Таблиця 3

Параметри схеми враження Ріхмана розрядом атмосферної електрики (рис.12)

Параметр	До розряду	При розряді
Напруга хмара- земля, $U_1$ , МВ	~6	25
Напруга хмара- антена $U_2$ , МВ	~6	~25
Напруга антена- земля, $U_3$ , кВ	25	100
Електричне поле в Землі, $E_{\perp}$ , кВ/м	~6 $\downarrow$	25 $\downarrow$
Струм атмосфера- земля, $I_1$ , А	~0.025	~ 2.6
Струм антена- земля, $I_2$ , А	~ 0	2.5
Струм витоку (стіни будинку), $I_3$ , А	~0.025	~ 0.1
Опір атмосфери, $R_1$ , кОм	~ $10^8$ ( $10^{11}$ *)	~ $10^7$ ( $10^{7**}$ )
Опір ділянки пробую, $R_2$ , Ом	$10^{17}$	~ 0
Опір тіла, $R_3$ , Ом	$10^4$	$10^4$
Опір витоку (сире дерево), $R_5$ , Ом	$10^6$	$10^6$
Опір заземлення, $R_4 \sim R_6$ , Ом	~ $10^3$	~ $10^3$
потужність, що виділяється, $W_{R5}$ , Вт	625	$10^3$
потужність, що виділяється, $W_{R3}$ , Вт	0	$2.5 \cdot 10^5$

\*- оцінка для неіонізованого повітря. \*\*- оцінка з врахуванням аероіонів грози ( $N \sim 10^5$  см<sup>-3</sup>).

<sup>22</sup>Був обідній час, в поварні готували обід, топилась піч, пара води осаджувалась на дверях. Внаслідок саме цього ділянки дверей були зруйновані за основного пробую.



У звичайних умовах кімнатне повітря містить  $N \sim 10^3 \text{ см}^{-3}$  іонів різного знака, повітря на вулиці перед грозою  $N \sim 10^5 \text{ см}^{-3}$ , при цьому витік електрики в землю через вологі стіни будинку міг підвищити число іонів у повітрі до  $N \leq 10^6 \text{ см}^{-3}$ . Це узгоджується із множинним іскровим («кистьовим») враженням Соколова [4], однак явно недостатньо для утворення позитивного плазмового стримера в проміжку  $R_2$  (рис.11). Згідно з [3], утворення плазмового стримера в проміжку  $R_2$  (рис.8б) могло бути викликане подихом ученого як наслідок ефекту міжфазного поділу зарядів з випаровуванням води:  $H_2O(p) \rightarrow K \cdot H_2O^{-1}(p) + H_2O(g) + K \cdot p^+$ . Ефект супроводжується створенням невеликої кількості вільних протонів ( $p^+$ ) (тут  $K \sim 10^{-6}$ – коефіцієнт розподілу).<sup>23</sup> У нормальних умовах тиск насиченої пари води становить  $p=2.3 \cdot 10^3$  Па, концентрація молекул води в повітрі  $N(H_2O) \sim 6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . У результаті навіть з одиничним видом вченого концентрація вільних протонів у проміжку  $R_2$  могла досягти  $p^+ \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$ , що досить для розвитку позитивного стримера (рис.8б) [19]. При цьому «спусковим механізмом» пробою  $R_2$  (рис.12) послужило різке збільшення напруги  $U_3$ , викликане периферійним грозовим розрядом (4, рис.10). Такі різкі стрибки  $E_{\perp} \sim U_3 \sim \alpha$  є звичайними для близьких до спостерігача секціонованих хмар [17]. Стрибки  $\alpha$  неодноразово спостерігалися Ріхманом і Ломоносовим для хмар з  $L < 3$  км (рис.7), однак ефект не знайшов у авторів належного пояснення [4, 5].<sup>24</sup>

Для пояснення росту  $E_{\perp}$  за периферійного розряду (4, рис.10) ми використовували модель секціонованої хмари (рис.13). Згідно з (рис.13), під час розряду між точками  $A$  і  $E$  відбувається анігіляція позитивних і негативних зарядів в одній із секцій хмари. У результаті електричне поле  $E_{\perp}$  у точці спостереження  $D$  зростає в  $\delta E_{\perp} = E_{\perp}' / E_{\perp} \sim \cos^2 \beta / (\cos^2 \beta - \cos^2(\beta + \delta))$  на час  $t \sim 5-10 \tau$  (тут  $\tau \sim 1-5$  с – характерний час релаксації хмари) [17]. Оцінки здійснювали в наближенні точкових зарядів ( $Q_B = -Q_A$ ) за висоти хмари  $H \sim 1$  км. Кути  $\delta \sim 6^\circ$ ,  $\beta \sim 50^\circ$  (рис.13) визначали з рис.10. Отримано  $\delta E_{\perp} \sim 4$ , звідки за умови  $\alpha \sim 30^\circ \sim E_{\perp} \sim 25$  кВ/м у момент розряду були розраховані параметри схеми (рис.12), а також покази електрометра Ріхмана до розряду (табл.3 і рис.11). За формулами для плоского конденсатора й коаксіальної лінії відповідно ми оцінили електричні ємності хмари  $C_1 = \epsilon_0 \epsilon S / H \sim 10^{-8}$  Ф (тут  $\epsilon \sim 1$  для повітря,  $S \sim 10^6 \text{ м}^2$  – ефективна площа хмари) і «грової машини»  $C_2 = 4\pi \epsilon_0 \epsilon l / \ln(r_1/r_2) \sim 2 \cdot 10^{-10}$  Ф (тут  $l \sim 10$  м,  $r_1 \sim 0.5$  см і  $r_2 \sim 100$  см – довжина підведеного провідника, його радіус і середня відстань провідника до стін будинку). Потім розраховали максимальні заряди хмари й «грової машини» –  $Q_1 = C_1 U_1 \sim 0.25$  Кл і  $Q_2 = C_2 U_2 \sim 2 \cdot 10^{-5}$  Кл, і постійні часу зарядки «грової машини» відповідно в момент пробою –  $\tau_1 = R_1 C_2 \sim 10^{-3}$  с і те ж – для неіонізованої атмосфери –  $\tau_1' = R_1 C_2 \sim 20$  с. З отриманого співвідношення  $\tau_1 \ll \tau_1'$  випливає, що атмосфера над будинком Ріхмана в момент пробою була сильно йонізована. При цьому всі розряди в будинку (рис.9б) визначалися енергією зарядженої установки  $C_2$ , яка безупинно «підживлювалася» енергією зарядженої хмари  $C_1$ , що й визначило їхню загальну більшу величину.<sup>25</sup> У результаті при пробі міжелектродного проміжку ( $R_2 \rightarrow 0$ ) через Ріхмана міг проходити вражаючий струм  $I$  до  $\sim 2.5$  А, що суттєво перевищує смертельне значення ( $I_0 = 0.1$  А) (табл.3) [20]. Бліде тіло вченого й численні опіки ([4], с.545) підтверджують це припущення.<sup>26</sup>

<sup>23</sup>Ефект було знайдено Вольтом (1770 р.), з ним пов'язується від'ємний заряд поверхні Землі [17].

<sup>24</sup>Ріхман і Ломоносов не знали, що позитивні й від'ємні заряди можуть утворюватися одночасно, а потім анігілювати ([5], с.523). Ломоносов пояснив стрибки  $\alpha$  переходом «електричної сили» між хмарами під час розрядів.

<sup>25</sup>Значне зменшення  $R_1$  могла викликати також піч, що топилась у будинку (рис.5б).

<sup>26</sup>З первинною зупинкою дихання тіла постраждалих мають синій колір, з первинною зупинкою серця – червоний, з одночасною зупинкою дихання й кровообігу – білий ([20], с.236).

Таким чином, причиною загибелі Ріхмана була рідкісна комбінація різних несприятливих факторів.<sup>27</sup> Серед них головні – позитивний заряд хмари над будинком, небезпечна конфігурація розрядного проміжку типу «вістря- площа», що знижує напругу розряду втричі, вогкість приміщення й одягу, а також два ТЕ ефекти, які викликали посилення вражаючих факторів атмосферних зарядів. Ними є підвищення провідності атмосфери поблизу антени через піч, що топилася в будинку, і головне – висока концентрація протонів  $p^+ \sim 10^{12} \text{ см}^{-3}$  у проміжку  $R_2$ , викликана подихом ученого.<sup>28</sup> Слід зазначити, що більшість із цих ефектів Ріхман знав або навіть був їхнім першовідкривачем [4]. Зокрема Ріхман раніше докладно досліджував електричний пробій повітря зі зменшенням розрядного проміжку ([4], с.233), вивчив «стіканне зарядів з вістря» і «провідні властивості полум'я й диму», описав ефект «сирого» приміщення й ін. [4]. Ріхман намагався також виміряти провідність водяної пари (дослід з еоліпилою) (рис.4в), однак не зміг оцінити її величину через низьку чутливість свого «показчика». Однак, як показано вище, саме мала протонна провідність водяної пари, видихуваної ученим, могла з'явитися основною причиною його загибелі. Відповідно, найпростішим способом запобігання трагедії було б використання Ріхманом електрометра із захисним корпусом (рис.3б) [20].<sup>29</sup> У той же час, відносна безпека Ломоносова й Соколова в подібних умовах була пов'язана у першу чергу з меншою іонізацією навколишнього повітря. У результаті електричні розряди, які вони також випробували у грозу 26 липня 1753 р., мали відносно безпечний іскровий (кистьовий) характер.

## Висновки

Розглянуті роботи Ріхмана й Ломоносова (1745 – 1753 р.), що мають відношення до зародження вітчизняної ТЕ. Показано, що автори вперше виявили й/або докладно досліджували ряд ТЕЕ (термоелектретний, ТЕ атмосферний і ін.) у різних ТЕАС діелектриків, що належить до класу (сірка, смоли, повітря, вода й т.п.). Усі досліджені ними ТЕЕ мали подібну фізичну природу й були пов'язані із просторовим поділом і / або перенесенням нерівноважних електричних зарядів у зразках при зміні температури. У ряді випадків ТЕЕ були додатково посилені фазовими переходами й хімічними реакціями («плавлення-кристалізація», «випаровування-конденсація», горіння й ін.), також пов'язаними зі зміною температури. Відмітною рисою ТЕЕ була їхня дискретність, що проявляється в процесах «зарядки» і «розрядки» зразків. У результаті, навіть при більших  $U$ , ТЕЕ залишалися практично безпечними для дослідників за винятком випадків електричного пробою діелектриків (інцидент із Ріхманом).

## Література

1. Буряк А.А. Очерки развития термоэлектричества. / А.А. Буряк, Н.Б. Карпова // К.: НД.1988. – 290 с.

---

<sup>27</sup>За нашою оцінкою, ймовірність випадкового поєднання факторів враження в інциденті з Ріхманом була виключно мала ( $P < 10^{-7}$  на одиничний дослід). Це підтверджується відсутністю нових подібних інцидентів із вченими за останні 260 років.

<sup>28</sup>Ріхман безперервно розмовляв з Соколовим, не зняв верхній одяг й вологе взуття, зняв тільки парик, в результаті чого з'явився біля установки ще й з вологою головою [4].

<sup>29</sup>У нашій роботі ми не розглядали можливий випадок одночасного включення двох «громових машин» Ріхмана. Їх послідовне ( $U_3 \sim 2U_3$ ) або паралельне включення ( $C_2'' \sim 2 C_2$ ) могло суттєво підвищити ймовірність електровраження вченого (рис. 5б).

2. Анатичук Л.И. К 70-летию со дня рождения. Ред.: Вихор Л.Н., Черновцы: ИТ НАНУ.2007. – 728 с.
3. Коржуєв М.А. Про послідовність відкриття основних термоелектричних явищ / М.А. Коржуєв, І.В. Катін // Термоелектрика. – 2011. – № 3. – С. 83- 100.
4. Рихман Г.-В. Труды по физике. / Г.-В. Рихман // М.: АН СССР, 1956. – 712 с.
5. Ломоносов М.В. Избранные труды по химии и физике. / М.В. Ломоносов // М.: АН СССР, 1961. – 560 с.
6. Храмов Ю.А. Физики. Библиографический справочник. / Ю.А. Храмов // М.: Наука. 1983. – 400 с.
7. Гильберт В. О магните, магнитных телах и большом магните Земле. / В.О. Гильберт // М.: АН СССР, 1956. – 412 с.
8. Путилов К.А. Курс физики. / К.А. Путилов // М.: ГИФМЛ. Т.2. 1963. 584 с.
9. Электреты // Под ред. Г. Сесслера. М.: Мир, 1983. – 478 с.
10. Лауэ М. История физики. / М Лауэ // М.: ГИТТЛ, 1956. – 232 с.
11. Эпинус Ф. Т. У. Теория электричества и магнетизма. / Ф.Т. Эпинус // М.: АН СССР, 1951. – 564 с.
12. Григорьев И.С. Физические свойства материалов. / И.С. Григорьев, Е.З. Мейликов // М.: Энергия, 1991. – 1232 с.
13. Франклин В. Опыты и наблюдения над электричеством. / В. Франклин // М.: Изд. АН СССР, 1956. – 272 с.
14. Академия наук СССР. Персональный состав (1724- 1917). Т.1 – М., Наука, 1974. – 480 с.
15. Карпеев Э.П. Краткий энциклопедический словарь. / Э.П. Карпеев, М. Ломоносов // СПб: Эл.изд., 2007. – 218 с.
16. Морозов А.А. Ломоносов М.: Молодая гвардия. / А.А. Морозов, // 1961. – 322 с.
17. Мучник В.М. Физика грозы. / В.М. Мучник // Л.: Гидрометеиздат, 1974. – 352 с.
18. Аксонометрический план Санкт-Петербурга 1765- 1773 г.г. (План П. де Сент-Илера, И. Соколова, А. Горихвостова и др.). // Под ред. В.С.Соболева. СПб: Крига, 2003. – С. 126.
19. Шавлов А.В. Механизм межфазной электризации при испарении и конденсационном росте льда и воды, Криосфера Земли. / А.В. Шавлов // 2008. – Т.12. – № 2. – С. 52- 59.
20. Манойлов В.Е. Основы электробезопасности. / В.Е. Манойлов // Л.: Энергоатомиздат, 1991. – 480 с.

Надійшла до редакції 24.10.2013

## 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 англомовних 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 полужирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретним і в теж час по можливості коротким;
  - анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині російською та англійською мовами;
  - ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;
  - основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;
- формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;
- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, а використовувані символи повинні бути пояснені;
  - рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і

контрастними, осі графіків - паралельними краям листа, усуваючи тим самим можливість появи зрушення кутів при масштабуванні;

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

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

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

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

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

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

#### **До статті додається:**

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

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

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

- заява автора такого змісту:

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

**Нижче наводиться приклад оформлення статті.**

Фото  
автора  
3 x 4 см

Касіян А.І.<sup>1</sup>, Горєлов В.М.<sup>2</sup>

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

<sup>2</sup>Інститут 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 багатоконпонентних 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 тетратіотетрацену  $TTT$  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  $\sigma$  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]. ...

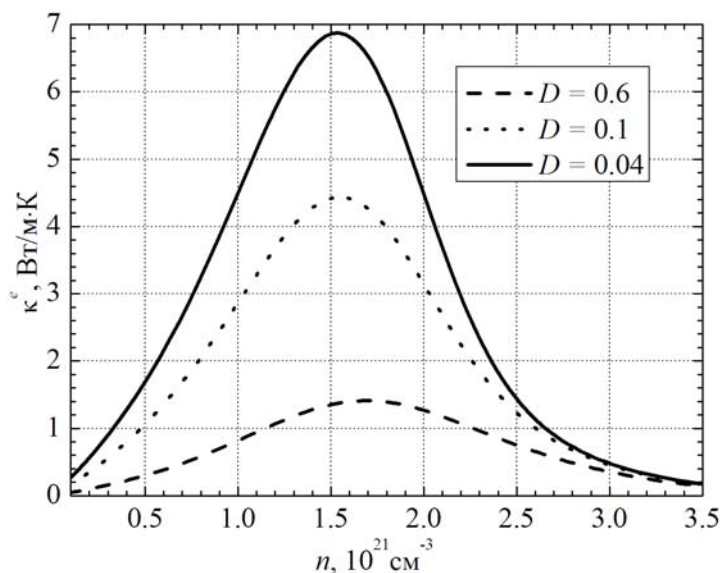


Рис. 1. Залежності електронної теплопровідності  $\kappa^e$  від  $n$ .

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

### 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.

