

# ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

---

№ 2

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: 25.04.2014 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**

Горський П.В., Мельничук С.В. Фундаментальні постійні й критерії подібності в термоелектриці 5

### **Матеріалознавство**

Розачова О.І., Ніколаєнко Г.О., Водоріз О.С., Сіпатов О.Ю., Григоров С.Н., Федоров О.Г. Розмірні ефекти в тонких плівках  $GeTe$  12

Галуцак М.О., Горічок І.В., Криницький О.С., Фрейк Д.М. Термоелектрика телуриду свинцю легovanого  $Sb$  і  $Bi$  23

Годжаєв Є.М., Абдурахманова У.С. Фазовий аналіз і електрофізичні властивості  $InGaTe_2$  31

Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Ромака Л.П. Корж Р.О., Качаровський Д., Крайовський В.Я., Лах О.І. Структурні, енергетичні та кінетичні характеристики термоелектричного матеріалу  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  42

### **Технології**

Барабаш В.А., Глязер С.А., Громов Г.Г., Дробкін І.А., Єршова Л.Б., Молчанова С.А. Підбірка екструдованих матеріалів на основі халькогенідів бісмуту – сурми для термоелемента 53

### **Конструювання**

Анатичук Л.І., Кузь Р.В. Вплив повітряного охолодження на ефективність термоелектричного генератора дизельного автомобіля 60

Лобунець Ю.М. Про критерії оцінки характеристик термоелектричних перетворювачів енергії 68

### **Новини**

Кін-Ічі Уємура 85

### **Дискусії**

Мамедов М.М. Універсальна невривноважна термодинаміка й ефект Зеєбека 86



УДК 538.9

Горський П.В., Мельничук С.В.



Горський П.В.

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

**ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ПОСТІЙНІ Й  
КРИТЕРІЇ ПОДІБНОСТІ В  
ТЕРМОЕЛЕКТРИЦІ**



Мельничук С.В.

---

*В роботі з аналізу розмірності показано, що всі практично важливі для термоелектричних застосувань характеристики термоелектричних матеріалів (ТЕМ) можуть бути виражені через фундаментальні постійні й безрозмірні комплекси, що залежать від параметрів матеріалів і умов їх застосування. Таким чином, матеріали, що мають однаковий набір цих безрозмірних комплексів, повинні мати однакові термоелектричні характеристики. На прикладі показано, як цей метод можна застосувати для оцінки досяжних значень термоелектричної добротності матеріалів на основі монокристалів.*

**Ключові слова:** фундаментальна термоЕРС, фундаментальна електропровідність, фундаментальний фактор потужності, фундаментальна теплопровідність, фундаментальна термоелектрична добротність, фундаментальна безрозмірна термоелектрична ефективність.

*In the paper, for reasons of dimensionality it is shown that all characteristics of thermoelectric materials (TEM) that are important for thermoelectric applications can be expressed through fundamental constants and dimensionless groups depending on material parameters and their application conditions. Therefore, materials possessing identical sets of these dimensionless groups should have identical thermoelectric characteristics. It is demonstrated how this method can be used for the estimation of achievable values of thermoelectric figure of merit of materials based on single crystals.*

**Key words:** fundamental Seebeck coefficient, fundamental electric conductivity, fundamental power factor, fundamental thermal conductivity, fundamental thermoelectric figure of merit, fundamental dimensionless thermoelectric figure of merit.

## Вступ

Методи подібності й теорії розмірностей широко застосовуються при моделюванні багатьох «макроскопічних» фізичних об'єктів і явищ в механіці, гідро- і аеродинаміці [1], теплофізиці [2], оптиці розсіюючих середовищ [3] і т.п. Не менш широко вони застосовуються й у термоелектриці при моделюванні режимів роботи різних пристроїв. При цьому використовується широкий спектр різних критеріїв подібності. До таких критеріїв можна віднести, наприклад, критерій Іоффе, або так звану термоелектричну добротність матеріалу, що відіграє роль при визначенні ККД генератора або холодильного коефіцієнта холодильника. При описі режиму теплообміну будь-якого термоелектричного обладнання з навколишнім середовищем істотну роль відіграє так званий критерій Біо, що описує режим конвективного теплообміну в приграничному шарі. Критерій Рейнольдса є одним з критеріїв подібності, що описують роботу, наприклад, генераторних модулів із проникними вітками, по каналах яких протікає рідина або газ. Безрозмірний струм в теорії термоелектричного охолодження може служити одним із критеріїв подібності режимів роботи

різних холодильників. Цей список можна продовжити, але він застосовується винятково при розв'язанні проектно-конструкторських, і аж ніяк не матеріалознавчих задач, якщо не вважати того, що фактор Іоффе або пов'язана з ним безрозмірна термоелектрична ефективність в основному визначає вибір термоелектричного матеріалу. Більше того, вважається, що при мікроскопічному описі властивостей конденсованих середовищ, наприклад ТЕМ, «з перших принципів» методи подібності й розмірності досить обмежено застосовні, або незастосовні зовсім, якщо не вважати, для прикладу, добре відомого фахівцям з теорії фазових переходів і критичних явищ методу ренорм-групи [4]. Тому метою даної статті є ілюстрація того, як ці методи можуть бути застосовані для одержання оцінок верхніх меж термоелектричної добротності ТЕМ.

### Фундаментальні термоелектричні характеристики й наслідки з них

Назвемо фундаментальними термоелектричними характеристиками величини, що мають відповідну розмірність та виражаються тільки через фундаментальні постійні. У цьому розумінні найбільш просто ввести фундаментальну термоЕРС  $\alpha_0$  у такий спосіб:

$$\alpha_0 = k/e. \quad (1)$$

У цій формулі  $k$  – постійна Больцмана,  $e$  – модуль заряду електрона. Чисельне значення цієї величини рівне 86.25 мкВ/К.

Настільки ж просто можна ввести фундаментальну електропровідність. Її введення, щоправда, не настільки однозначне, але з міркувань розмірності легко перевірити, що в якості такої може бути взята, наприклад, величина:

$$\sigma_0 = e^2/(ha_B), \quad (2)$$

де  $h$  – постійна Планка,  $a_B$  – радіус першої Борівської орбіти в атомі водню. Чисельне значення цієї величини рівне  $7.32 \cdot 10^5$  См/м. Це значення приблизно на порядок більше, ніж провідність телуриду вісмуту. У зв'язку з таким вибором може виникнути питання, чому в якості фундаментальної довжини взятий радіус першої Борівської орбіти в атомі водню, а не, припустимо, аналогічний йому радіус водневоподібного екситону в якому-небудь напівпровідниковому термоелектричному матеріалі, або який із параметрів ґратки цього матеріалу, що, на перший погляд, було б природніше. Однак радіус першої Борівської орбіти в атомі водню широко відомий і дійсно є фундаментальною величиною, що виражається в свою чергу через інші фундаментальні постійні. Натомість радіус екситону в термоелектричному матеріалі, так само як і параметр його ґратки, є суцільно індивідуальною величиною, обумовленою конкретним складом і структурою матеріалу, а також і технологією його виготовлення. Отже, встановлення такого своєрідного «термоелектричного еталона довжини» вимагає, по-перше, якоїсь домовленості про «еталонний» термоелектричний матеріал, «відтворюючий» цю довжину, а по-друге – якихось строго застережених і надійно відтворених вимог до його складу, структури й технології виготовлення.

Таким чином, зупинившись на виборі фундаментальної електропровідності у вигляді (2), неважко зрозуміти, що фундаментальний фактор потужності  $P_0$  визначається як

$$P_0 = \alpha_0^2 \sigma_0 = k^2/(ha_B). \quad (3)$$

Його чисельне значення рівне  $5.44 \cdot 10^{-3}$  Вт/(м·К<sup>2</sup>).

Однак тільки цих характеристик для повного опису ТЕМ недостатньо. Необхідно ввести також фундаментальну теплопровідність  $\kappa_0$ . Для цієї мети придатне співвідношення Відемана-Франца. Використовуючи його, приходимо до такого виразу для  $\kappa_0$ :

$$\kappa_0 = k^2 T_0 / (h a_B). \quad (4)$$

При цьому в якості фундаментальної температури  $T_0$  може бути взята «стандартна» температура нормальних умов, тобто 273.16 К. В силу такого вибору чисельне значення фундаментальної теплопровідності становить 1.48 Вт/(м·К), що близько до теплопровідності телуриду вісмуту паралельно площинам спайності при 300 К.

Тепер неважко ввести також фундаментальну термоелектричну добротність  $Z_0$ . Враховуючи (3) і (4), легко одержати, що:

$$Z_0 = 1/T_0. \quad (5)$$

Чисельне значення цієї величини рівне  $3.66 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ . Тому фундаментальна безрозмірна термоелектрична ефективність  $Z_0 T_0$  просто дорівнює одиниці.

Таким чином, термоелектричні характеристики будь-якого ТЕМ в будь-яких умовах застосування можуть бути виражені через фундаментальні термоелектричні характеристики в такий спосіб:

$$\alpha = \alpha_0 f_\alpha (\{a_\alpha\}), \quad (6)$$

$$\sigma = \sigma_0 f_\sigma (\{a_\sigma\}), \quad (7)$$

$$\kappa = \kappa_0 f_\kappa (\{a_\kappa\}), \quad (8)$$

$$P = P_0 f_\alpha^2 (\{a_\alpha\}) f_\sigma (\{a_\sigma\}), \quad (9)$$

$$Z = \frac{f_\alpha^2 (\{a_\alpha\}) f_\sigma (\{a_\sigma\})}{T_0 f_\kappa (\{a_\kappa\})}, \quad (10)$$

$$ZT = \frac{T f_\alpha^2 (\{a_\alpha\}) f_\sigma (\{a_\sigma\})}{T_0 f_\kappa (\{a_\kappa\})}. \quad (11)$$

У формулах (6) – (11)  $f_\alpha, f_\sigma, f_\kappa$  – деякі безрозмірні функції, що залежать від наборів безрозмірних комплексів  $\{a_\alpha\}, \{a_\sigma\}, \{a_\kappa\}$ , або критеріїв подібності, що містять як параметри матеріалу, так і характеристики умов його застосування. Із цього погляду основне завдання термоелектричного матеріалознавства (у його теоретичній частині) саме й зводиться до розробки детальної теорії для зазначених безрозмірних функцій.

Що стосується співвідношення (11), то воно, на перший погляд, може здатися беззмістовною тавтологією, що не додає нічого нового до розуміння суті справи, оскільки є в наявності співвідношення (6) – (10). Але... Уявимо собі якийсь, нехай гіпотетичний, ТЕМ, для якого безрозмірні функції  $f_\alpha, f_\sigma, f_\kappa$  такі, що в деякому інтервалі температур відношення

$\frac{f_\alpha^2(\{a_\alpha\})f_\sigma(\{a_\sigma\})}{f_\kappa(\{a_\kappa\})}$  є слабо змінною функцією температури, близькою до одиниці. Тоді для

безрозмірної термоелектричної ефективності такого гіпотетичного ТЕМ у зазначеному інтервалі температур вірна наступна проста формула:

$$ZT = T/T_0. \quad (12)$$

А це вже, на погляд авторів даної статті, щось більше, ніж «просто нічого». Нехай наш гіпотетичний ТЕМ задовольняє згаданим вище умовам, скажемо, в інтервалі температур 523-773 К (це типовий «генераторний» діапазон). Тоді його безрозмірна термоелектрична ефективність у зазначеному інтервалі температур повинна лінійно зростати від 1.92 до 2.83. Але це, звичайно, був би досить гарний ТЕМ, якби його вдалося реалізувати. Цікаво зрівняти його характеристики з експериментальними даними для деяких реальних генераторних ТЕМ. Ці дані [5] показують, що безрозмірна термоелектрична ефективність навіть досить гарних наноструктурованих і композитних ТЕМ при температурі 523 К, принаймні, в 1.23-1.92 рази менше, ніж у нашого гіпотетичного ТЕМ. Більше того, на досліді спостерігається або зниження безрозмірної термоелектричної ефективності з температурою, або наявність максимуму, і аж ніяк не монотонне зростання її. Саме остання обставина з однієї сторони змушує створювати й використовувати функціонально-градієнтні ТЕМ, а з іншої сторони – обумовлює саму можливість цього [6]. Отже, висунута нами на перший погляд проста вимога до безрозмірних функцій  $f_\alpha, f_\sigma, f_\kappa$  насправді є досить жорсткою вимогою до ТЕМ, яка на даний момент далеко не задоволена. На цьому, однак, ми завершимо обговорення лише частини загальних міркувань, що стосуються застосування методів подібності й розмірності в теорії термоелектрики, і перейдемо до розгляду деяких конкретних прикладів.

### Деякі конкретні приклади побудови модельних безрозмірних функцій і наслідки з них

Почнемо з найпростішого широко відомого випадку обчислення термоЕРС напівпровідника з ізотропним квадратичним законом дисперсії й степеневим законом залежності часу релаксації від енергії в області домішкової провідності. Зазначена характеристика залежить усього від двох безрозмірних параметрів:  $\eta = \zeta/kT$ , де  $\zeta$  – хімічний потенціал газу носіїв струму, і показника степені  $r$  в законі залежності часу релаксації від енергії, тобто в цьому випадку  $\{a_\alpha\} \equiv \{\eta, r\}$ . Відповідна модельна функція має вигляд [7]:

$$f_\alpha(\{\eta, r\}) = \frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\eta)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\eta)} - \eta. \quad (13)$$

У цій формулі  $F_n(\eta)$  – інтеграли Фермі. Зауважимо, що фігурні дужки поряд із круглими в лівій стороні формули (13), так само як і в наступних подібних формулах, будуть вживатися авторами зовсім не з метою штучно ускладнити або «затемнити» виклад матеріалу, а з метою підкреслити, що в кожному конкретному випадку відповідні безрозмірні параметри аж ніяк не випадкові, але становлять якийсь єдиний замкнутий набір, чітко й однозначно обумовлений вибраним модельним підходом.

Розглянемо деякі наслідки зі співвідношення (13). Із цією метою візьмемо до уваги ту обставину, що згідно із загальними принципами квантової механіки показник степені  $r$  може



змінюватися в межах від -0.5 до 3.5. Проаналізуємо із цього погляду можливі межі зміни величини термоЕРС термоелектричного матеріалу  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ . Використовуючи рівняння, що визначає хімічний потенціал, тобто параметр  $\eta$ , у вигляді [7]

$$n_0 = \frac{8\sqrt{2}\pi(m^*kT)^{3/2}}{h^3} F_{1/2}(\eta), \quad (14)$$

одержимо, що, наприклад, при концентрації дірок, рівній  $n_0 = 3.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ , ефективній масі густини станів  $m^* = 0.94m_0$ , температурі  $T = 300 \text{ К}$  та  $r = -0.5$ , що відповідає домінуючому при цій температурі розсіюванню носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фононів,  $\alpha = 172 \text{ мкВ/К}$ . Це теоретичне значення з похибкою менш 10% узгоджується з експериментальними даними [8] для  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ . Однак якби було  $r = 3.5$  (цей випадок відповідає гіпотетичному ТЕМ, у якому має місце гранично сильна фільтрація носіїв заряду по енергіях), то значення термоЕРС становило б 480 мкВ/К. А це, при незмінній електропровідності, означало б збільшення добротності ТЕМ в 7.79 рази. Однак сумнівно, щоб в яких-небудь ТЕМ здійснена настільки сильна фільтрація. Тому більш коректним представляється розгляд випадку розсіювання носіїв заряду на випадковому потенціалі хаотично розподілених заряджених домішок, концентрацію яких ми будемо вважати рівною концентрації носіїв заряду, що відповідає випадку однократної іонізації домішкових центрів. Для визначення довжини вільного пробігу носіїв заряду в цьому випадку необхідно знати транспортний перетин розсіювання. Із числа простих формул, що визначають його, та мають коректну асимптотику при малих і більших енергіях, авторам даної статті найбільш коректною представляється формула Конвелл-Вайскопфа. Вона заснована на обумовленій формулою Резерфорда кутовій залежності диференціального перерізу розсіювання зарядженої частки на неекранованому кулонівському потенціалі, яка однакова як у класичному, так і у квантовому випадку. Залежність часу релаксації від енергії в цьому випадку має такий вигляд:

$$\tau(\varepsilon) = \frac{16\pi\sqrt{2m^*}(\chi\varepsilon_0)^2\varepsilon^{3/2}}{e^4N_i \ln[1 + (4\pi\chi\varepsilon_0 / e^2N_i^{1/3})^2\varepsilon^2]}. \quad (15)$$

У цій формулі  $N_i, m^*, \chi, \varepsilon_0$  – відповідно концентрація домішок, яка у випадку їх однократної іонізації приймається рівною концентрації основних носіїв заряду, ефективна маса носіїв заряду, відносна діелектрична проникність ТЕМ і абсолютна діелектрична проникність вакууму.

При обчисленні часу релаксації на підставі цієї формули робиться фізичне припущення, що представляється цілком розумним те, що в кристалі не має змісту розглядати прицільні відстані, які перевищують половину середньої відстані між розсіюючими центрами. Застосувавши цю формулу, з умови збігу спостережуваного й обчисленого значень електропровідності для  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ , одержуємо, що ефективна відносна діелектрична проникність цього ТЕМ становить порядку 44. Така оцінка на підставі даних [7,8] також представляється розумною. У цьому випадку розрахункове значення термоЕРС становить 272 мкВ/К. А це означає збільшення термоелектричної добротності тільки в 2.5 рази. Беручи до уваги, що добротність нашого ТЕМ при 300 К становить  $2.6 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ , прогнозоване значення безрозмірної термоелектричної ефективності ТЕМ при 300 К за умови її зростання в 2.5 рази складе 1.95. Показано, що такі, або дещо більші значення безрозмірної термоелектричної ефективності можуть бути досягнуті у досконалих об'ємних наноструктурованих ТЕМ, які отримуються з нанопорошків методами гарячого пресування чи електроіскрового плазмового спікання [9, 10]. Але й цей випадок відповідає досить сильній енергетичній фільтрації

носіїв заряду. На перший погляд може здатися, що потрібної енергетичної фільтрації можна добитися, збільшуючи кількість розсіюючих центрів, у матеріалі, і, отже, пригнічуючи «шкідливе» з погляду величини термоЕРС розсіювання носіїв заряду на деформаційному потенціалі акустичних фононів. Але з формули Конвелл-Вайскопфа випливає, що при зростанні кількості домішок довжина вільного пробігу носіїв заряду перестає залежати від енергії. Крім того, зростання провідності не компенсує падіння квадрату термоЕРС, навіть якщо вважати, що внесок ґраткової теплопровідності малий, і термоелектричну добротність матеріалу можна розглядати як інтегральну характеристику підсистеми вільних носіїв заряду в ньому. У цьому випадку для безрозмірної термоелектричної ефективності вірна наступна формула:

$$ZT = \alpha^2 / L, \quad (16)$$

у якій  $L$  – число Лоренца. У випадку простої ізотропної параболічної зони ця формула при врахуванні відомих співвідношень [7] приводить до наступного виразу:

$$ZT = \left[ \frac{(2r+5)F_{r+3/2}(\eta)}{(2r+3)F_{r+1/2}(\eta)} - \eta \right]^2 \left[ \frac{(r+7/2)F_{r+5/2}(\eta)}{(r+3/2)F_{r+1/2}(\eta)} - \frac{(r+5/2)^2 F_{r+3/2}^2(\eta)}{(r+3/2)^2 F_{r+1/2}^2(\eta)} \right]^{-1}. \quad (17)$$

Отже, ми одержуємо саме «шкідливий» ефект. Це ілюструється рис.1.

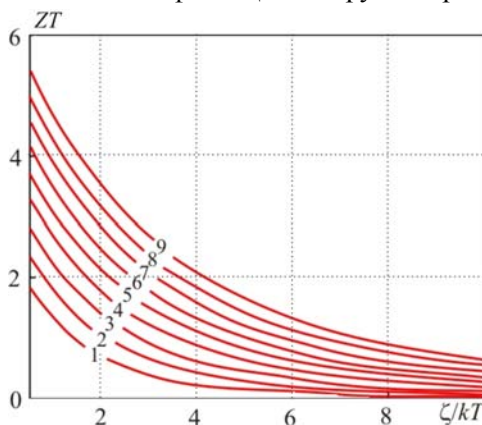


Рис.1. Залежність безрозмірної термоелектричної ефективності матеріалу від ступеня виродження газу вільних носіїв заряду при різних залежностях часу релаксації від енергії. Криві 1-9 побудовані для показників  $r$  від  $-0.5$  до  $3.5$  із кроком  $0.5$ .

З рис. 1 видно, що з зростанням ступеня виродження газу вільних носіїв заряду, тобто концентрації легуючих домішок безрозмірна термоелектрична ефективність матеріалу падає, а зі збільшенням показника ступеня  $r$  зростає. Але більші значення  $r$  відповідають сильній енергетичній фільтрації носіїв заряду в матеріалі.

Таким чином, досягнення навіть значення, рівного 1.95 при 300 К для монокристала представляється проблематичним. Цей результат докорінно відрізняється від результату роботи [11], згідно з якою термоелектрична добротність ТЕМ при  $r=1.5$  може досягати 3. Розбіжність обумовлена тим, що в [11] не враховується відмінність  $r$  від 1.5 при малих енергіях носіїв заряду. Таким чином, для досягнення настільки високої добротності необхідно застосовувати спеціальні додаткові заходи по створенню в ТЕМ свого роду «фільтраційних бар'єрів» квантовомеханічної природи, що практично далеко не завжди здійсненне. Отже, фундаментальні фізичні обмеження на показник ступеня  $r$ , обумовлені, зокрема, його падінням при малих енергіях, накладають межу досяжної термоелектричної добротності ТЕМ на основі монокристала. Таким чином, виходить, що якщо нижня межа безрозмірної термоелектричної добротності, ТЕМ, обумовлена формулою (12), у

монокристали, можливо, і досяжна, то досягнення верхньої межі, у всякому разі, на даному етапі, представляється досить сумнівним.

## Висновки

1. Усі термоелектричні характеристики матеріалів можуть бути виражені через фундаментальні константи відповідної розмірності і безрозмірні комплекси, що містять параметри матеріалів і дані про умови їх застосування.
2. Зростання добротності термоелектричного матеріалу обмежується падінням термоЕРС із збільшенням концентрації носіїв заряду й залежністю показника розсіювання носіїв заряду від енергії.
3. Для істотного зростання добротності ТЕМ на основі монокристалів необхідне створення умов, при яких має місце сильна фільтрація носіїв заряду по енергіях.

Один з авторів (Г.П.В.) вважає своїм приємним обов'язком висловити подяку головному науковому співробітнику Л.М. Вихор, в ході конструктивної дискусії з якою виник задум даної роботи.

## Література

1. Седов Л. И. Механика сплошной среды. / Л.И. Седов // – Т.1,2 –М. –Наука, 1976.– Т.1 – 492 с., Т.2 – 568 с.
2. Теоретические основы теплотехники. Справочник. Под ред. В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – Кн.1,2. – М. – Энергоатомиздат. – 1988. – 560 с.
3. Ishimaru A. Wave Propagation and Scattering in Random Media. / A. Ishimaru // Vol.1, 2. Academic Press, New York, 1978. – 600 с.
4. Займан Дж. Модели беспорядка. / Дж. Займан // – М. – Мир. – 1982. – 592 с.
5. Fan S., Zhao J., Guo J., Yan Q., Ma J., and Hang H.H. P-type  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$  nanocomposites with enhanced figure of merit. //Appl. Phys. Lett. – 2010. – 96. – 182104/1-3.
6. Анатичук Л.И. Термоелектричество, т.IV. Функционально-градиентные термоелектрические материалы. / Л.И. Анатичук, Л.Н. Вихор // – Киев-Черновцы. – Институт термоелектричества. – 2012. – 180 с.
7. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоелектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$ . / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // – М.: Наука, 1972, 320с.
8. Ivanova L.D., Granatkina Yu.V., Dauscher A., Lenoir B., Sherrer H. Influence of the purity and perfection of Czochralski-grown single crystals of bismuth and antimony chalcogenides solid solution on their thermoelectric properties. – Proc. of 5<sup>th</sup> European Workshop on Thermoelectrics. – Pardubice, Czech Republic, 1999. – P.175-178.
9. Горський П.В. До питання про механізм збільшення термоелектричної добротності в об'ємних наноструктурованих матеріалів. / П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика, – 2013. – № 5, С. 5 – 11
10. Анатичук Л.И. Вплив розмірних ефектів на властивості термоелектричних матеріалів. / Л.И. Анатичук, П.В. Горський, В.П. Михальченко // Термоелектрика. – 2014 – №1, С. 5-11
11. Bulat L.P., Zakordonets V.S. The theoretical analysis of thermoelectric materials figure of merit. – Thermoelectricity. – 1995. – No 2. – P.15-23.

Надійшла до редакції 03.01.2014

УДК 539.321;538.93

Рогачова О.І.,<sup>1</sup> Ніколаєнко Г.О.,<sup>1</sup> Водоріз О.С.,<sup>1</sup> Сіпатов О.Ю.<sup>1</sup>  
 Грігоров С.Н.<sup>1</sup>, Федоров О.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,  
 вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002, Україна;

<sup>2</sup>Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, ім. Леніна, 60,  
 Харків, 61001, Україна

### РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ GeTe

Досліджено залежності електропровідності  $\sigma$ , коефіцієнта Зеєбека  $S$ , коефіцієнта Холла  $R_H$ , рухливості носіїв заряду  $\mu_H$  і термоелектричної потужності  $P = S^2\sigma$  від товщини  $d$  ( $d = 5 - 210$  нм) тонких плівок GeTe, вироцених методом термічного випаровування у вакуумі кристалів GeTe з наступною конденсацією на підкладки (001) KCl при температурі  $T_S = 520$  К. Для плівок різних товщин отримані температурні залежності  $\sigma$ ,  $R_H$  і  $\mu_H$  в інтервалі 80 – 300 К і визначено степеневий коефіцієнт  $\nu$  у залежності  $\mu_H(T)$ . Методами електронної мікроскопії й електроннографії показано, що плівки мають ромбоєдричну структуру, що відповідає низькотемпературній  $\alpha$ -модифікації GeTe, і ростуть переважно з орієнтацією (111) й  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \parallel (001)$  KCl. Встановлено, що з зростанням товщин плівок до  $\sim 100 - 150$  нм значення  $\sigma$ ,  $\mu_H$  і  $\nu$  монотонно збільшуються, залежності  $R_H(d)$ ,  $S(d)$  і  $P(d)$  мають вигляд кривих з максимумом при  $\sim 75$  нм, а при подальшому збільшенні  $d$  кінетичні коефіцієнти практично не змінюються. Наявність залежності властивостей від товщини плівок свідчить про прояв у плівках GeTe класичного розмірного ефекту. Теоретичний розрахунок залежності  $\sigma(d)$ , проведений у рамках теорії Фукса-Зондгеймера, добре узгоджується з експериментальними даними. Встановлено, що концентрації дірок у плівках нижчі, а значення  $S$  і  $P$  вищі, ніж у масивному кристалі. Максимальні значення  $P$  досягаються при  $d \sim 75$  нм.

**Ключові слова:** телурид германію, тонкі плівки, товщина, температура, термоелектричні властивості, класичний розмірний ефект.

*Dependences of electric conductivity  $\sigma$ , the Seebeck coefficient  $S$ , the Hall coefficient  $R_H$ , charge carrier mobility  $\mu_H$  and thermoelectric power  $P = S^2\sigma$  on the thickness  $d$  ( $d = 5 - 210$  nm) of GeTe thin films grown by thermal evaporation in vacuum of GeTe crystals with subsequent condensation on (001) KCl substrates at temperature  $T_S = 520$  K have been studied. For films of different thickness the temperature dependences of  $\sigma$ ,  $R_H$  and  $\mu_H$  in the range of 80 – 300 K have been obtained and power coefficient  $\nu$  in the dependence  $\mu_H(T)$  has been determined. Electron microscopy and electron diffraction methods have been used to show that the films possess a rhombohedral structure corresponding to a low-temperature  $\alpha$ -modification of GeTe and grow with the preferred orientation (111) and  $(\bar{1}\bar{1}\bar{1}) \parallel (001)$  KCl. It has been established that with a growth of film thickness to  $\sim 100 - 150$  nm, the values of  $\sigma$ ,  $\mu_H$  and  $\nu$  are monotonously increased, the dependences  $R_H(d)$ ,  $S(d)$  and  $P(d)$  have the form of curves with a peak at  $\sim 75$  nm, and with further increase of  $d$  the kinetic coefficients are practically unvaried. The dependence of properties on the thickness of films testifies to manifestation in GeTe films of classical size effect. Theoretical calculation of the dependence  $\sigma(d)$  made in the framework of the Fuchs-Sondheimer theory is in good agreement with the experimental data. It has been established that the concentrations of holes in the films are lower, and  $S$  and  $P$  values are higher than in the bulk crystal. Maximum  $P$  values are achieved at  $d \sim 75$  nm.*

**Key words:** germanium telluride, thin films, thickness, temperature, thermoelectric properties, classical size effect.

## Вступ

Монотелурид германію добре відомий як перспективний середньотемпературний термоелектричний (ТЕ) матеріал  $p$ -типу [1-3]. Це вузькозонний вироджений напівпровідник з багатодолінною структурою енергетичних зон і високим ступенем відхилення від стехіометрії. У межах широкої області гомогенності (50.3 – 51.5 ат. %  $Te$ ), зміщеної в бік надлишку  $Te$  відносно стехіометричного складу,  $GeTe$  має три поліморфні модифікації – високотемпературну ( $\beta$ ) і дві низькотемпературні ( $\alpha$  і  $\gamma$ ). При температурах нижче  $\sim 670$  К ГЦК гратка типу  $NaCl$  у  $\beta$ - $GeTe$  трансформується в ромбоєдричну ( $\alpha$ - $GeTe$ ) або в ромбічну ( $\gamma$ - $GeTe$ ). Низькотемпературні  $\alpha$  – і  $\gamma$  – модифікації існують в області складів поблизу границь області гомогенності з боку  $Ge$  і  $Te$ , відповідно, а в інтервалі складів 50.5-50.9 ат. %  $Te$  спостерігається евтектоїдний розпад  $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ . Значне відхилення від стехіометрії визначає високу концентрацію власних дефектів (переважно двічі іонізованих катіонних вакансій) і носіїв заряду  $p$ -типу ( $\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ). До числа недоліків  $GeTe$  як ТЕ матеріалу слід віднести дуже високу концентрацію дірок  $p$ , майже на порядок вищу, від оптимального значення. Проблему зниження  $p$  зазвичай вирішують шляхом легування [1-4].

Ще одним параметром, що дозволяє керувати фізичними властивостями, у тому числі і ТЕ властивостями, може бути розмір системи. [5 – 7]. Відомо, наприклад, що, якщо товщина плівки  $d$  співвимірною з середньою довжиною вільного пробігу носіїв заряду, спостерігається так званий класичний розмірний ефект, що проявляється в залежності кінетичних властивостей плівок від їх товщини [5, 6]. Наявність цього ефекту пов'язана з тим, що при зменшенні  $d$  внесок поверхневого розсіювання носіїв заряду в результуюче розсіювання зростає, стає співвимірним з внеском об'ємного розсіювання.

Вивченню плівок  $GeTe$  присвячено багато робіт. У ряді робіт (напр., [8-10]) досліджувалися механізми росту і кристалічна структура плівок  $GeTe$ , осаджених на скло, слюду, (001)  $NaCl$ , (001)  $KCl$ , (001)  $SnTe$ , (111)  $BaF_2$  і інші матеріали при різних температурах підкладки  $T_s$ . Було показано, що в залежності від температури підкладки плівки можуть бути аморфними, текстурованими або епітаксціальними і що тип підкладки не відіграє визначальної ролі у встановленні структурного стану плівок. Ряд робіт присвячений вивченню електричних властивостей плівок  $GeTe$  в залежності від різних факторів (температури випарника, типу й температури підкладки, термічної обробки, складу вихідної речовини, швидкості конденсації і т.д.) [11-18]. Було встановлено, що від температури підкладки залежить не тільки структурний стан плівки, але й електрофізичні і ТЕ параметри. Наприклад, згідно з роботою [13], у якій досліджувалися плівки  $GeTe$  на слюді, вміст  $Te$  в шихті практично не впливає на електричні властивості плівок, а концентрація дірок  $p$  у плівках залежить насамперед від  $T_s$ : при низьких температурах підкладки  $p$  у плівці в 1.5 – 2 рази перевершує  $p$  у вихідній речовині, а при високих  $T_s$ , - навпаки, зменшується в 3-4 рази. Автори роботи [14] показали, що електричні властивості й структура плівок  $GeTe$  визначаються не тільки температурою підкладки, але й швидкістю конденсації, а також тривалістю й температурою відпалу і практично не залежать від складу шихти. Значна увага приділялася дослідженню характеру зміни електричних властивостей плівок  $GeTe$  при переході з аморфного в кристалічний стан [7, 11, 16, 17]. При інтерпретації експериментальних результатів, особливо даних, що відносяться до концентрації дірок у тонких плівках, більшість пояснень зводилася до припущення про можливість не тільки кількісної, але і якісної зміни дефектної структури при зміні технологічних параметрів, а також про можливість процесів ревіпарування при конденсації.

Що стосується вивчення залежностей кінетичних властивостей тонких плівок  $GeTe$  від товщини  $d$ , то відома робота [11], у якій були досліджені залежності питомого опору  $\rho$ , коефіцієнта Холла  $R_H$  і рухливості носіїв заряду  $\mu_H$  від товщини кристалічних плівок  $GeTe$ , отриманих шляхом електронно-променевого випарування кристалів  $GeTe$  з наступною конденсацією на скло при  $T_s = 425$  К. В інтервалі товщин  $d = 8 \div 40$  нм автори [11] спостерігали зниження  $\rho$  і  $R_H$  і збільшення  $\mu_H$  з ростом  $d$ , пов'язавши цей факт із недосконалістю структури плівок при малих товщинах. У роботі [19] ми повідомили про спостереження нами залежності

електропровідності  $\sigma$  і  $\mu_H$  від товщини плівок GeTe, отриманих шляхом термічного випаровування у вакуумі кристалів GeTe і наступної конденсації на поверхні (001) KCl при 520 К, і існування такої залежності пояснили проявом класичного розмірного ефекту.

Мета даної роботи – більш детальне дослідження класичного розмірного ефекту в тонких плівках GeTe, отриманих методом термічного випаровування у вакуумі, шляхом вимірювання гальваномагнітних і ТЕ властивостей.

## Методика експерименту

Тонкі плівки GeTe з товщинами  $d = 5 - 210$  нм були отримані методом термічного випаровування у вакуумі ( $\sim 10^{-5} - 10^{-6}$  Па) кристалів GeTe. У якості шихти для напилювання використовувався полікристалічний GeTe, отриманий методом прямого сплавлення вихідних компонентів у вакуумованих кварцових ампулах. Швидкість конденсації плівок становила  $0.1 - 0.3$  нм/с. У якості підложок використовувалися: скло при  $T_s = 300 \pm 10$  К і відколи (001) KCl при  $T_s = 300 \pm 10$  К і  $T_s = 520 \pm 10$  К. Для запобігання взаємодії з повітряною атмосферою плівки покривали шаром  $Al_2O_3$  товщиною  $10 - 20$  нм, який наносили на поверхню плівок методом електронно-променевого випаровування. Товщина плівок визначалася за допомогою попередньо відкаліброваного кварцового резонатора, розташованого поруч із підкладками. Калібрування резонатора для плівок з  $d > 100$  нм проводилося за допомогою інтерферометра, а для плівок з  $d < 100$  нм – з використанням рентгенівських дифрактограм малокутового розсіювання для одношарових плівок шляхом порівняння експериментальних і розрахункових дифрактограм. При цьому поблизу первинного пучка спостерігається рентгенівська дифракція – осциляції Кіссінга, по періоду в яких можна визначити товщину плівок з точністю до  $0.1$  нм. Для припасування розрахункової кривої під експериментальну варіювалася розрахункова товщина плівок. Дифракційні криві були отримані на дифрактометрі ДРОН-2 в  $CuK_\alpha$  випромінюванні в режимі  $\Theta-2\Theta$  сканування. На рис. 1 як приклад наведені розрахункові й експериментальні дифракційні криві для плівок з  $d = 77$  нм і  $d = 105$  нм.

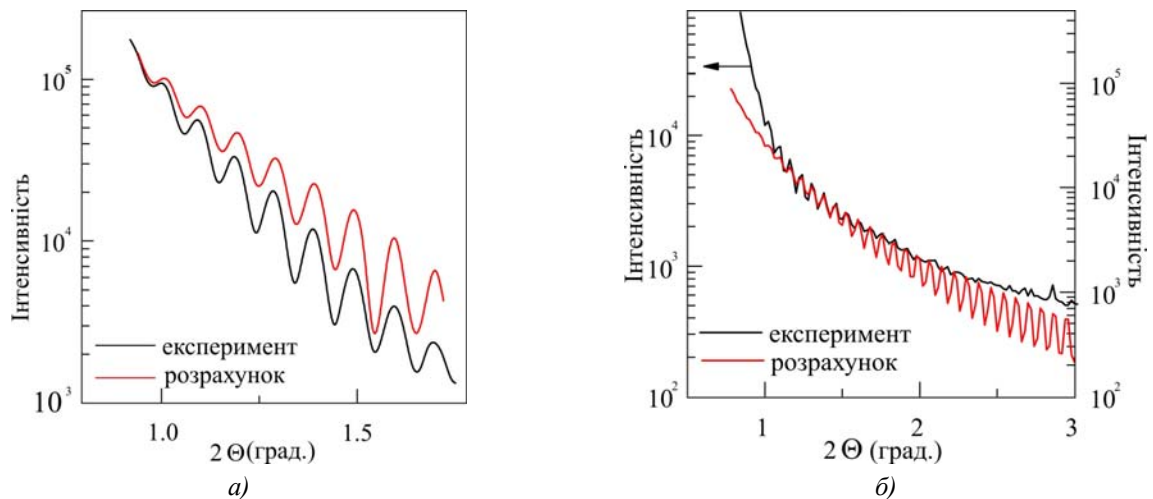


Рис. 1. Експериментальні й розрахункові дифрактограми малокутового розсіювання рентгенівського випромінювання плівок GeTe: а -  $d = 77$  нм, б -  $d = 105$  нм.

Електронно-мікроскопічні дослідження плівок проводили на електронному мікроскопі ПЕМ-125К, що просвічує. Температурні залежності  $R_H$  і  $\sigma$  були отримані методом постійного струму через зразок і постійного магнітного поля з індукцією 1 Тл в інтервалі температур 80-300К. Вимірювання  $\sigma$  і  $R_H$  проводилися у двох режимах: охолодження (300 - 80 К) і нагрівання (80 - 300 К), що дозволило зробити висновок про практичну відсутність температурного гістерезису. Холівську рухливість носіїв заряду і концентрацію дірок ( $p$ ) розраховували, відповідно, за

формулами  $\mu_H = \sigma \cdot R_H$  і  $p = 1/R_H \cdot e$ , де  $e$  – заряд електрона. Коефіцієнт Зеебека ( $S$ ) вимірювали компенсаційним методом щодо міді. Похибка вимірювань  $R_H$ ,  $\sigma$  і  $S$  не перевищувала  $\pm 5\%$ . Вимірювання електрофізичних властивостей об'ємного кристала GeTe, що використовувався в якості шихти, показали, що кристал має діркову провідність і наступний набір електрофізичних параметрів:  $p = 5.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ ,  $\mu = 55 \text{ см}^2/\text{В с}$ ,  $\sigma = 5820 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ,  $S = 32 \text{ мкВ/К}$ . Усі вимірювання проводилися на тільки що виготовлених плівках.

## Результати експерименту

Електронно-мікроскопічне дослідження структури GeTe показало, що плівки, осаджені на скло і на поверхню (001) KCl при  $T_s = 300 \text{ К}$ , є аморфними. При дослідженні на електронному мікроскопі відбувалася їх кристалізація під впливом електронного пучка. На рис. 2 наведено електронно-мікроскопічний знімок кристалічного фрагмента в аморфній матриці і мікродифракційна картина від нього. Ріст кристалів має дендритний характер. Кристалічна структура кристаликів відповідає структурі низькотемпературної  $\alpha$ -модифікації GeTe (ромбоедрично перекивлена структура NaCl з параметрами:  $a = 0.5986 \text{ нм}$ ,  $\alpha = 88.35^\circ$  [3,4]).

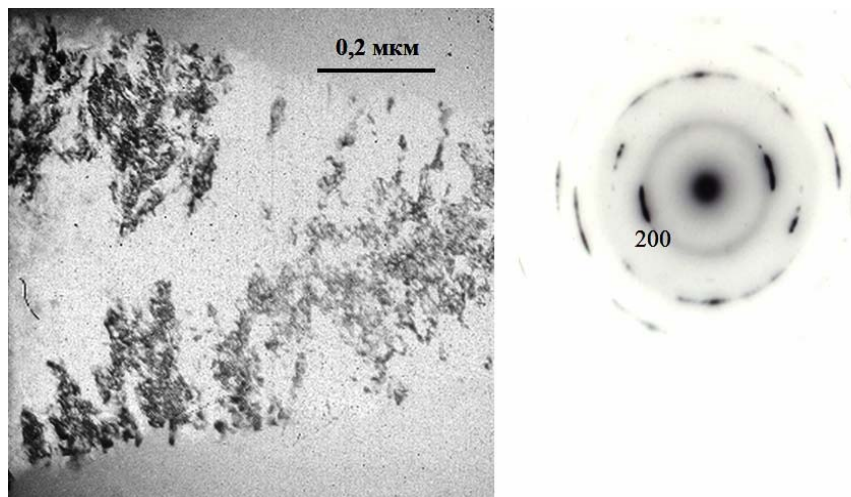


Рис. 2. Кристалізація аморфної плівки GeTe з  $d = 40 \text{ нм}$ .

За результатами електронно-мікроскопічного дослідження, на підкладці (001) KCl, нагрітій до температури  $T_s = 520 \text{ К}$ , плівка  $\alpha$ -GeTe росте за острівковим механізмом з переважною орієнтацією (111) і  $(\bar{1}\bar{1}1)$   $\alpha$ -GeTe  $\parallel$  (001) KCl, і повне заростання плівки спостерігається при  $d \approx 20 \text{ нм}$  (рис. 3). Плівка з  $d = 7 \text{ нм}$  (рис.3, а) знаходиться на острівковій стадії росту, у якій ізольовані кристалики  $\alpha$ -GeTe мають чітко виражене кристалографічне огранування і зростаються один з одним механічно, без зміни огранування, взаємного розташування і орієнтування. Кути між гранями зрослих кристаликів практично не зкругляються. Описана форма росту характерна для конденсації речовин за механізмом «пара-кристал без коалесценції дотичних часток» [20]. Плівка  $\alpha$ -GeTe з  $d = 23 \text{ нм}$  (рис.3, б) є практично суцільною і має плоскі міжкристалітні границі, які ограняють зерна. Отримані результати в основному узгоджуються з даними робіт [7-9].

Плівки, осаджені на (001) KCl при  $T_s = 520 \text{ К}$ , при  $d < 25 \text{ нм}$  виявилися непровідними, що узгоджується з наявністю острівкової структури при малих товщинах.

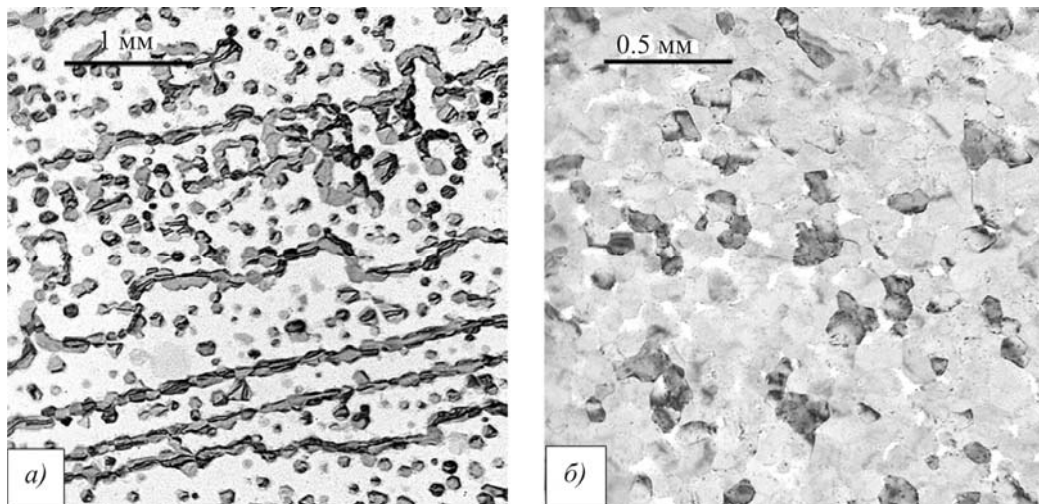


Рис. 3. Електронно-мікроскопічні знімки плівок GeTe, осаджених на підкладки (001) KCL при температурі  $T_s = 520$  К. Товщини плівок:  $d = 7$  нм (а) і  $d = 23$  нм (б).

На рис. 4, а-г наведені температурні залежності  $\sigma$ ,  $\mu_H$  і  $R_H$  для полікристала GeTe, з якого були виготовлені плівки, і для деяких плівок GeTe ( $d = 208, 170$  і  $30$  нм). Для плівок інших товщин залежності  $\sigma(T)$ ,  $\mu_H(T)$ ,  $R_H(T)$  мали аналогічний характер. З рис. 4а видно, що вибір режиму вимірювання (нагрів – охолодження або охолодження - нагрів) не впливає на загальний характер залежності  $\sigma(T)$  і на значення  $\sigma$ . Це вказує на відсутність температурного гістерезису і свідчить про досить рівноважні умови проведення вимірювань.

Як видно, для всіх досліджених зразків зі збільшенням температури значення  $\sigma$  і  $\mu_H$  знижуються, а значення  $R_H$  практично не змінюються з температурою для плівок і незначно збільшуються для полікристала GeTe. Такий характер температурних залежностей гальваномагнітних властивостей характерний для вироджених напівпровідників. Таке збільшення  $R_H$  з температурою для полікристала GeTe звичайно пов'язується зі складною структурою валентної зони GeTe, що складається із двох підзон з різною щільністю станів і перерозподілом дірок у підзонах при збільшенні температури [3, 4, 21-24].

У припущенні про степеневий характер температурної залежності рухливості носіїв заряду ( $\mu_H \sim T^\nu$ ) на основі експериментальних даних (рис. 4, в) були визначені степеневі коефіцієнти  $\nu$  шляхом побудови графіків у подвійних логарифмічних координатах ( $\ln\mu_H - \ln d$ ). На рис. 4, г наведена залежність  $\nu$  від товщини плівок. Видно, що з ростом  $d$  степеневий коефіцієнт збільшується від  $\nu = -0.3 \pm 0.05$  для плівки з  $d = 30$  нм до  $\nu = -0.6 \pm 0.05$  для плівки з  $d = 170$  нм, після чого практично не змінюється. Це свідчить про збільшення з ростом товщини плівок внеску розсіювання на фонах ( для металів і сильновироджених напівпровідників  $\nu = -1.0$ ) у порівнянні з розсіюванням на дефектах кристалічної ґратки ( $\nu = 0$ ). Для полікристала  $\nu = -0.4 \pm 0.05$  і це вказує на те, що в результаті розсіювання носіїв заряду на границях зерен полікристал виявляється більш дефектним, ніж «товста» текстурована плівка.

На рис. 5 наведені залежності  $\sigma$ ,  $R_H$ ,  $\mu_H$ ,  $S$  і ТЕ потужності  $P = S^2\sigma$  від товщини плівок при кімнатній температурі. Аналіз залежностей  $\sigma(d)$ ,  $R_H(d)$ ,  $\mu_H(d)$ ,  $S(d)$  і  $P(d)$  показує наступне.

1. У всьому дослідженому інтервалі товщин  $\sigma$  монотонно збільшується з ростом  $d$ , а рухливість носіїв заряду швидко зростає до  $\sim 100$  нм, залишаючись далі практично постійною;



2.  $S$ ,  $R_H$  і  $P$  змінюються з товщиною більш складним у порівнянні з  $\sigma$  і  $\mu_H$  чином: до  $d \sim 75$  нм відмічається швидкий ріст  $S$ ,  $R_H$  і  $P$  при збільшенні товщини плівок, потім має місце падіння цих величин до  $d \sim 100$  нм, після чого  $S$ ,  $R_H$  і  $P$  не змінюються;
3. значення коефіцієнта Холла в масивному кристалі нижче, ніж у плівках. Наприклад, для плівки товщиною  $d \sim 75$  нм  $R_H$  збільшується в порівнянні із кристалом в  $\sim 3.5$  рази. Це означає, що в плівках можна отримувати концентрації носіїв заряду (дірок) більш низькі, ніж в полікристалі;
4. значення коефіцієнта Зеебека і термоелектричної потужності в масивному кристалі суттєво нижче, ніж у плівках. Максимальні значення  $S$  і  $P$  відповідають плівкам товщиною  $d \sim 75$  нм.

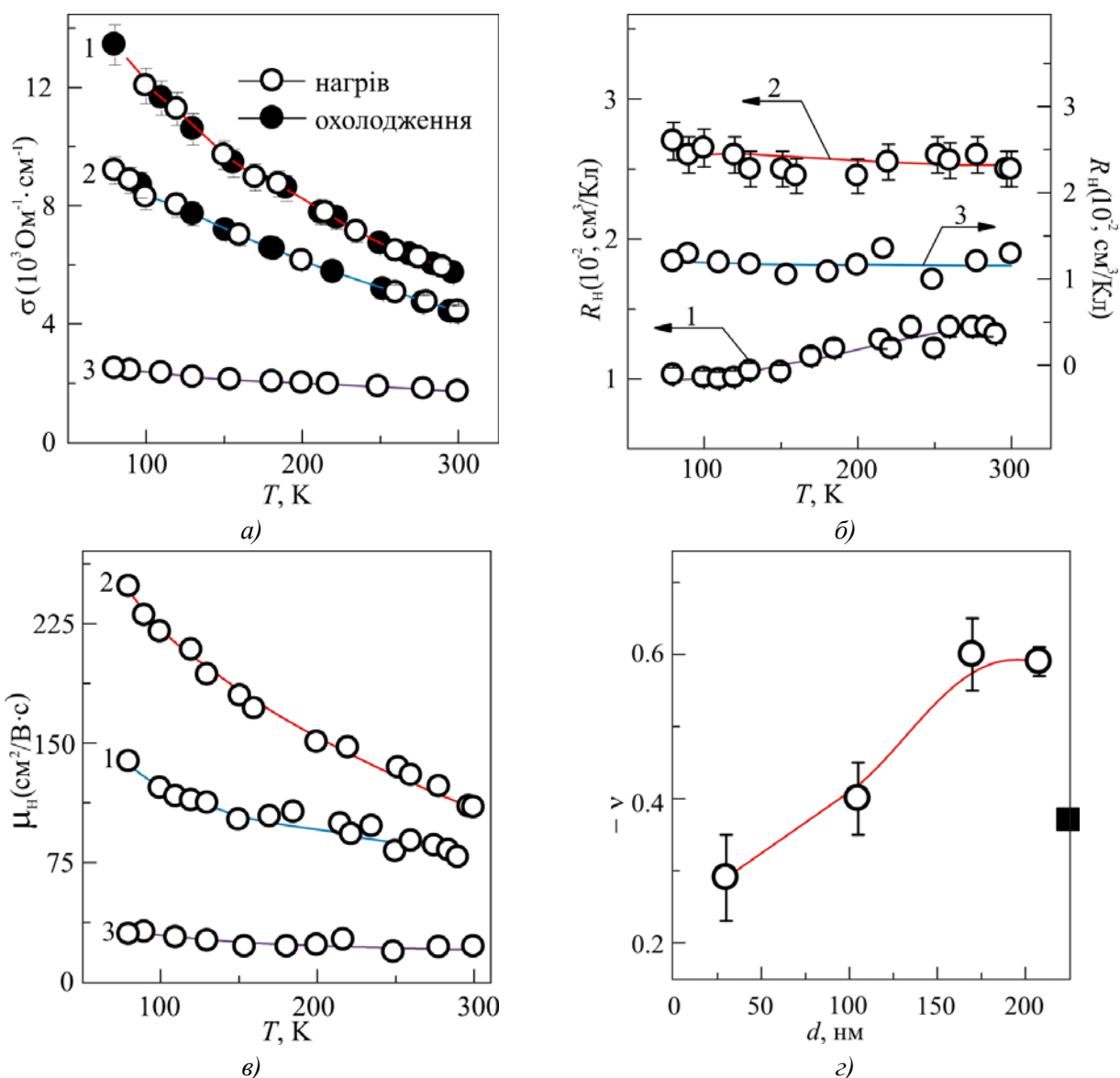


Рис. 4. Температурні залежності електропровідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта Холла  $R_H$  (б), холловської рухливості носіїв заряду  $\mu_H$  (в) тонких плівок GeTe і залежність статичного коефіцієнта  $\nu$  у залежності  $\mu_H \sim T_v$  від товщини плівок GeTe (z): 1 - полікристал; 2 - плівка,  $d = 208$  нм; 3 - плівка  $d = 30$  нм. (z): Чорний квадрат на осі - значення коефіцієнта  $\nu$  для полікристала

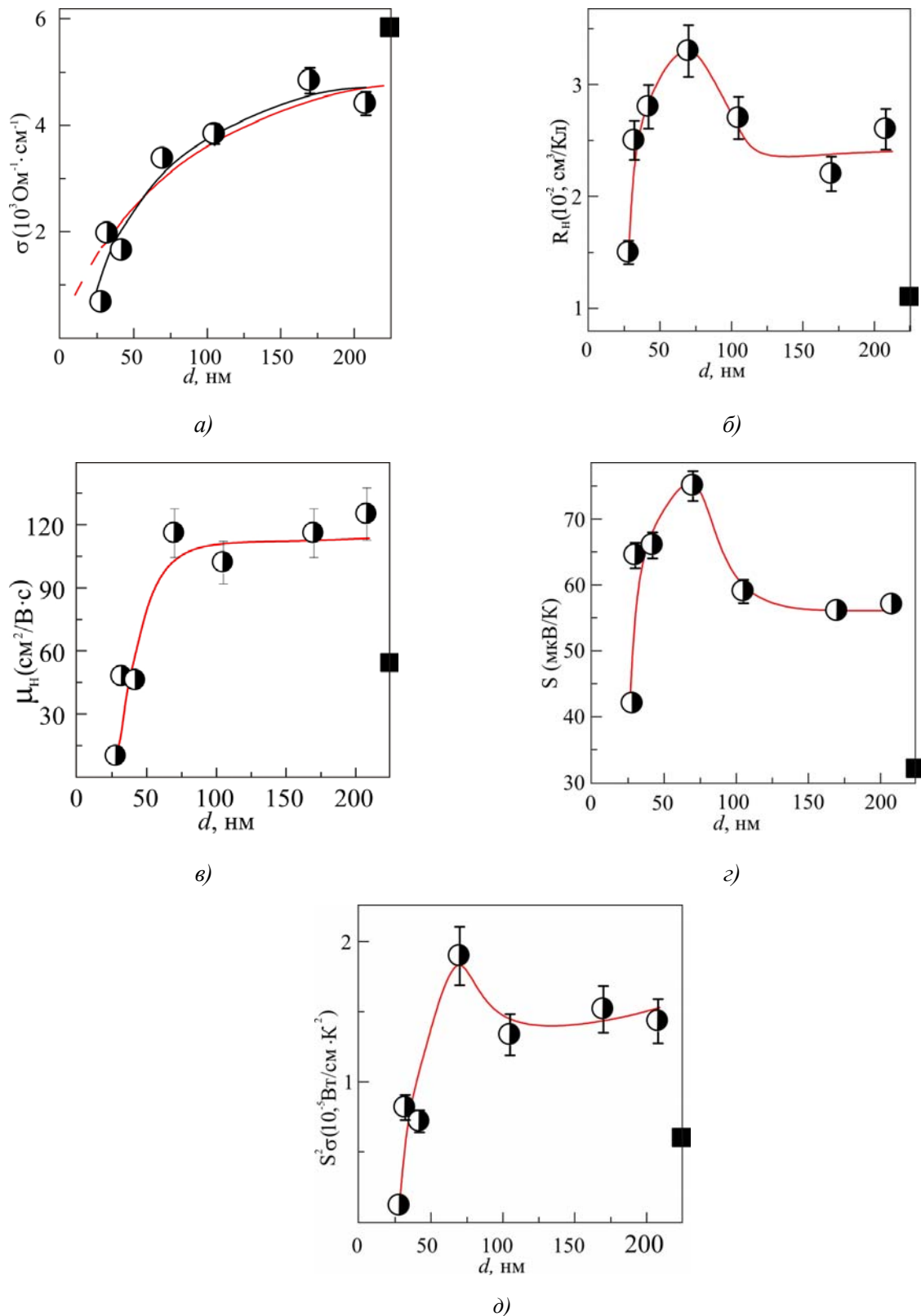


Рис. 5. Залежності електропровідності  $\sigma$  (а), коефіцієнта Холла  $R_H$  (б), холлівської рухливості носіїв заряду  $\mu_H$  (в), коефіцієнта Зеебека  $S$  (г) і термоелектричної потужності  $P = S^2 \sigma$  плівок GeTe при 300 К. Чорні квадрати – значення  $\sigma$ ,  $\mu_H$ ,  $R_H$ ,  $S$  і  $P$  для об'ємного полікристала GeTe; червона лінія на мал. 5(а) – теоретичний розрахунок  $\sigma(d)_{\text{теор}}$  з використанням теорії Фукса-Зондгеймера.

## Аналіз результатів

1. Насамперед слід констатувати той факт, що в досліджуваних плівках має місце класичний розмірний ефект, пов'язаний зі збільшенням частки носіїв заряду, що розсіюються на поверхнях плівки, при зменшенні її товщини. В об'ємних кристалах роль поверхні, що відіграє роль структурної недосконалості, невелика і довжина вільного пробігу носіїв заряду  $l$  визначається в основному розсіюванням останніх в об'ємі кристала. При зменшенні товщини плівки внесок поверхневого розсіювання зростає, що приводить до відповідної зміни властивостей.

Теорія класичного розмірного ефекту Фукса-Зондгеймера [25-27], розроблена для металів, заснована на використанні кінетичного рівняння Больцмана і граничних умов на поверхні плівки. Теорія містить два незалежні параметри: 1) відношення  $d/l$ , де  $l$  – довжина вільного пробігу носіїв заряду, і 2) параметр дзеркальності  $R$ , що характеризує частку електронів, пружно відбитих від поверхні плівки. Значення  $R$  лежить між 0 (для повністю дифузійного розсіювання) і 1 (для повністю дзеркального розсіювання).

Згідно з теорією Фукса-Зондгеймера [25,26] формула для розрахунків залежності електропровідності  $\sigma$  від товщини плівки  $d$  має такий вигляд:

$$\sigma(d) = \frac{3}{4} \sigma_{\infty} \frac{d}{l} \ln\left(\frac{1}{d}\right) \left(\frac{1+p}{1-p}\right), \quad \frac{d}{l} \ll 1 \quad (1)$$

де  $\sigma_{\infty}$  – електропровідність зразка нескінченно великої товщини і  $d$  – товщина плівки.

Слід відмітити, що теорія містить низку спрощень (розглядається метал зі сферичною поверхнею Фермі і ізотропною довжиною вільного пробігу, приймається, що параметр дзеркальності є константою, однаковою для обох поверхонь Фермі і незалежною від траєкторії). Однак, незважаючи на те, що теорія є досить наближеною, у багатьох випадках для металів між теорією і експериментом спостерігається гарна відповідність, хоча в дуже тонких плівках, навіть якщо вони безперервні, провідність зазвичай зменшується набагато швидше, ніж впливає з теорії [25-27].

При встановленні залежності кінетичних коефіцієнтів від товщини плівки в напівпровідниках повинна враховуватись наявність у них приповерхнього просторового заряду. Автори ряду робіт намагалися зробити це (див., наприклад, [28-31]), але досі послідовна теорія розмірного ефекту для явищ переносу в напівпровідниках ще не створена.

У зв'язку з цим, нами були проведені теоретичні розрахунки залежності  $\sigma(d)$  з використанням формули (1) теорії Фукса-Зондгеймера. У якості значення  $\sigma_{\infty}$  було взято значення електропровідності для об'ємного полікристала ( $\sigma_{\infty} = 5820 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ). Отримана теоретична залежність  $\sigma(d)_{\text{теор}}$  (показана на рис. 5а червоною лінією) практично збігається з лінією, проведеною через експериментальні точки за методом найменших квадратів, при наступних значеннях параметра дзеркальності  $p$  і довжини вільного пробігу дірок  $l$ :  $R = 0.5 \pm 0.01$  і  $l = (680 \pm 10) \text{ нм}$ . Однак, можна бачити, що перша точка, яка відповідає найменшій товщині, лежить нижче теоретичної кривої, що цілком зрозуміло, якщо врахувати вплив на значення електропровідності крім розмірного ефекту структурного фактора. Вплив структурного фактора пов'язаний з тим, що плівки GeTe ростуть на галюїдних кристалах за острівковим механізмом [20] і з ростом  $d$  відбувається перехід від плівки з ізольованими острівцями, які утворюються в результаті появи зародків і росту окремих часток конденсату, до структури з каналами, що з'єднують ці острівки і визначають перенос заряду уздовж усієї плівки. Після утворення суцільної плівки вплив структурного фактора на  $\sigma$  і  $\mu_n$  значно зменшується; проте в області малих товщин важливо враховувати залежність структури плівки від  $d$ . На рис. 5 наведені  $d$ -залежності, починаючи з товщин, коли утворюється суцільна плівка. Тому

роль структурного фактора не буде настільки значною, як у випадку ультратонких плівок. Вище відзначалося, що при дуже малих товщинах, навіть у безперервних плівках, провідність зазвичай зменшується набагато швидше, ніж випливає з теорії [25-27]. Очевидно, із цієї причини перша точка на залежності  $\sigma(d)$  лежить нижче теоретичної кривої.

2. Порівнюючи результати даної роботи і дані роботи [11], у якій вивчалися кристалічні плівки GeTe, вирощені на склі при  $T_s = 425$  К, можна бачити, що плівки, отримані на підкладках (001) KCl при  $T_s = 520$  К (дана робота) мають більш високі значення  $\sigma$  (майже в 2 рази) і  $\mu_n$  (майже в 8 раз). Це свідчить про те, що при вибраному типі ((001) KCl) і температурі ( $T_s = 520$  К) підкладки плівки GeTe виходять більш структурнодосконаліми і це надає більші можливості для виявлення класичного розмірного ефекту і його теоретичного опису.

3. Той факт, що криві  $R_H(d)$  і  $S(d)$  мають практично однаковий характер, показує, що залежності  $S(p)$  відповідають напівпровідникові з одним сортом носіїв заряду. Відомо [3,4,21], що залежності електричних властивостей GeTe від концентрації дірок носять аномальний характер і це пов'язано з тим, що, з огляду сучасних уявлень про зонну структуру GeTe, валентна зона останньої складається із двох, розділених енергетичним зазором підзон з різною густиною станів. При зміні концентрації дірок в інтервалі  $(1.8 - 7.5) \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  коефіцієнт Зеебека спадає з ростом концентрації дірок відповідно до уявлень зонної теорії вироджених напівпровідників з одним сортом носіїв заряду. У цьому випадку рівень Фермі знаходиться в зоні легких дірок, які і обумовлюють провідність кристала. Однак при подальшому збільшенні концентрації дірок рівень Фермі переходить в область перекриття валентних підзон і поряд з легкими дірками в провідності починають брати участь важкі дірки, все збільшуючий внесок яких приводить до росту  $S$ . В інтервалі товщин  $d = 30 - 75$  нм концентрація дірок зменшується від  $p = 4.5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  до  $p = 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  і ці значення  $p$  показують, що в провідності беруть участь легкі дірки і залежність  $S(p)$  відповідає залежності для напівпровідників з одним сортом носіїв. Зниження концентрації носіїв приводить до росту величини коефіцієнта Зеебека, максимальне значення якого досягається поблизу  $d = 75$  нм. Спостерігається гарна кореляція між значеннями  $R_H$  і  $S$ , відповідна до залежності  $S(p)$ , встановленої в роботі [21].

4. Передбачити характер залежності  $R_H$  і  $S$  від товщини плівок GeTe, викликаний класичним розмірним ефектом, досить складно, враховуючи особливості зонної структури GeTe і наявність високої концентрації власних дефектів. Немонотонний характер залежностей  $R_H(d)$  і  $S(d)$  показує, що крім розмірного ефекту на характер залежностей, мабуть, впливають і інші фактори. Можна припустити, що на перших стадіях конденсації плівок GeTe має місце часткове реєпарування телуру, у результаті чого зменшуються концентрації заряджених катіонних вакансій і носіїв заряду  $p$ -типу (до  $p = 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  при  $d = 75$  нм). Ефект може бути пов'язаний як з особливостями випарування GeTe, так і зі зміною умов термодинамічної рівноваги (і, відповідно, зі зміною рівноважної концентрації вакансій) у тонких шарах у порівнянні з об'ємним кристалом. Наступне зниження  $R_H$  при зміні  $d$  від 75 нм до  $\sim 100$  нм показує, що починає діяти якийсь додатковий фактор, що збільшує число носіїв заряду  $p$ -типу. Можна припустити, що поблизу  $d = 75$  нм досягається гранично низьке значення концентрації катіонних вакансій і далі, поряд з нестехіометричними вакансіями, з'являються інші дефекти акцепторного типу, наприклад, заряджені границі двійників, що утворюються в процесі росту плівки [9]. Не слід виключати також релаксаційні явища, враховуючи, що вимірювання проводилися на тільки що виготовлених плівках.

5. Слід зазначити, що залежність від товщини плівок GeTe іншого важливого ТЕ параметра – ТЕ потужності, - який у значній мірі визначає ефективність ТЕ перетворювача енергії, також має

немонотонний характер (рис. 5, д) і це необхідно враховувати при використанні плівок у ТЕ пристроях.

## Висновки

Методом термічного випаровування у вакуумі вирощені плівки GeTe на підкладках (001) KCl при температурі  $T_s = 520$  К в інтервалі товщин  $d = 5 - 210$  нм. Методами електронної мікроскопії і електронографії показано, що плівки мають ромбоєдричну структуру, що відповідає низькотемпературній  $\alpha$ -модифікації GeTe, і ростуть переважно з орієнтацією (111) і ( $\bar{1}$ 11)  $\alpha$ -GeTe || (001) KCl.

Встановлено, що з ростом товщини плівок до  $d \sim 100 - 150$  нм значення електропровідності  $\sigma$ , рухливості носіїв заряду  $\mu_n$  і степеню коефіцієнта  $\nu$  у температурній залежності  $\mu_n$  монотонно збільшуються, а  $d$  - залежності коефіцієнта Холла  $R_H$ , коефіцієнта Зеебека  $S$  і ТЕ потужності  $P = S^2 \sigma$  мають вигляд кривих з максимумом при  $\sim 75$  нм; при подальшому збільшенні  $d$  кінетичні коефіцієнти практично не змінюються. Наявність залежності властивостей від товщини плівок свідчить про прояв у плівках GeTe класичного розмірного ефекту. Спостерігається гарна відповідність між експериментальною залежністю  $\sigma(d)$  і результатами теоретичних розрахунків у рамках теорії Фукса-Зондгеймера.

З отриманих даних випливає, що методом термічного випаровування полікристалів GeTe у вакуумі при використуванні у роботі технологічних параметрах можна отримати тонкі плівки GeTe зі значеннями концентрацій дірок меншими, ніж в об'ємному полікристалі, і більш високими значеннями ТЕ потужності.

Робота виконана за підтримки Державного фонду фундаментальних досліджень України (грант № UU 42/006-2011) і Фонду CRDF (грант № UKP2-7074-KK-12).

## Література

1. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Л.И. Анатычук // Справочник. – Думка, Киев, 1979. – 766 с.
2. Коржуев М.А. Теллурид германия и его физические свойства. / М.А. Коржуев // - Наука, Москва, 1986. – 103 с.
3. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений  $A^{IV}B^{VI}$ . / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова // – Наука, Москва, 1975. – 195 с.
4. Рогачова О.І. Вплив дефектів нестехіометрії на механізм розчинення домішок і термоелектричні властивості монотелуриду германію / О.І. Рогачова, О.С. Водорез, О.Н. Нашекіна // Термоелектрика. – 2011 № 4. – С.23 – 32.
5. Комник Ю.Ф. Физика конденсированных металлических пленок. / Ю.Ф. Комник // - Наука, Москва, 1979. – 270 с.
6. Стасюк З.В. Розмірні кінетичні явища в тонких плівках металів. Класичні ефекти (огляд), / З.В. Стасюк, А.І. Лопатинський // Фізика і хімія твердого тіла, 2(4). – 2001. – 521-542.
7. Розмірні ефекти в тонких плівках PbSe / О.І. Рогачова, О.М. Нашекіна, С.І. Ольховська, М.С. Дресселхаус // Термоелектрика 2012 – № 4. – С.25-32.
8. Bahl S.K. and Chopra K.L. Amorphous versus crystalline GeTe films. I. Growth and structural behavior, J. Appl. Phys., 40(10). – 1969. – 4171-4178.

9. Stoemenos J. and Vincent R. Twinning faults in epitaxial films of germanium telluride and *GeTe-SnTe* alloys, *Phys. stat. sol. (a)*, 11. – 1972. – 545-558.
10. Shtanov V.I., Shtanova T.V., Yashina L.V., Bondokov R.Ts., Saunin I.V. Growth of polycrystalline *GeTe* films on  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  ( $x = 0.05$  or  $0.2$ ) and  $BaF_2$  substrates, *Mendeleev Commun.*, 14(4). – 2004. – pp. 136-137.
11. Bahl S.K. and Chopra K.L. Amorphous versus crystalline *GeTe* films. III. Electrical properties and band structure, *J. Appl. Phys.*, 41(5). – 1970. – 2196-2212.
12. Mikolaichuk A.G., Kogut A.N., and Ignativ M.I. Electrical properties of thin films of germanium telluride and selenide, *Izvestiya VUZ. Fizika*, 7. – 1970. – 103-105.
13. Электрические свойства пленок *GeTe*, / О.Г. Василькова, В.Е. Лебедева, П.П. Константинов [и др.] // Неорган. матер., 12(6). – 1976. – 1000-1003.
14. Влияние условий конденсации и отжига на электрические свойства и структуру пленок *GeTe*, / Б.Б. Анисимов, А.А. Габедва, Ш.З. Джамагидзе [и др.] // Неорган. Матер., 14(8). – 1978. – 1417-1421.
15. Kumar S., Singh D., Sandhu S., and Thangaraj R. Structural, electrical, and optical properties of thermally evaporated Ge-Te, Ge-Sb-Te, and Sb-Te thin films, *Phys. Stat. Sol. A*, 209(10). – 2012. – 2014-2019.
16. Kumar P., Thangaraj R., and Sathiaraj T.S. Electrical and optical study of phase transitions in thermally evaporated *GeTe* films, *Phys. Stat. Sol. A*, 208(4). – 2011. – 838-842.
17. Kim K.-H., Kyoung Y.-K., Lee J.-H., Nam Y.-N., and Choi J.S. Evolution of the structural and electrical properties of *GeTe* under different annealing conditions, *J. Electronic Materials*, 42(1). – 2013. – 78-82.
18. Liu J. and Anantram M.P. Low-bias electron transport properties of germanium telluride ultrathin films, *J. Appl. Phys.*, 113. – 2013. – 063711-1-063711-6.
19. Ніколаєнко Г.О. Товщинні залежності гальваномагнітних властивостей плівок *GeTe*. / Г.О. Ніколаєнко, О.І. Рогачова // Вісник Львівського університету. Серія фізична, 48. – 2013. – 85-90.
20. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. / Л.С. Палатник, М.Я. Фукс, В.М. Косевич // – Наука, Москва, 1972. – 320 с.
21. Электрофизические свойства *GeTe* при низких температурах, / Н.А. Ерасова, В.И. Кайданов, И.А. Черник [и др.] // ФТП, 3(9). – 1969. – 1289-1292.
22. Андреев А.А. Температурная зависимость эффекта Холла и электропроводности в *GeTe*. / А.А. Андреев, Л.М. Сысоева, Е.Я. Лев // ФТТ, 7(8). – 1965. – 2558-2559.
23. Кинетические эффекты в кубической и ромбоэдрической фазах *GeTe*. / Б.Ф. Грузинов, П.П. Константинов, Б.Я. Мойжес [и др.] // ФТП, 10(3). – 1976. – 497-503.
24. Колмоєц Н.В. Электрические свойства и модель валентной зоны теллуристого германия. / Н.В. Колмоєц, Л.М. Сысоева, Е.Я. Лев // ФТТ, 6(3). – 1964. – 706-713.
25. Fuchs K. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. // *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 34. -1938. - 100-108.
26. Sondheimer E.H. The mean free path of electrons in metals. *Adv. Phys.*, 1. -1952. -1-42.
27. Sondheimer E.H. The influence of a transverse magnetic field on the conductivity of thin metallic films. *Phys. Rev.*, 80. -1950. - 401-406.
28. Schrieffer J.R. Effective Carrier Mobility in Surface-Space Charge Layers. *Phys. Rev.*, 97. –1955. – 641-646.
29. Greene R.F. Surface transport theory. *J. Phys. Chem. Solids*, 14. –1960. - .291-298.
30. Zemel J.N. Surface Transport Theory. *Phys. Rev.*, 112. –1958. – 762-765.
31. Amith A. Galvanomagnetic properties of semiconductor thin films and surface layers. *J. Phys. Chem. Solids*, 14. –1960. – 271-290.

Надійшла до редакції 30.05.2014

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу  
вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 76018, Україна;

<sup>2</sup>Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника  
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна.

## ТЕРМОЕЛЕКТРИКА ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ ЛЕГОВАНОГО *Sb* І *Bi*

*Проведено рентгенографічні дослідження та вимірювання термоелектричних параметрів (коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  і питомої електропровідності  $\sigma$ ) легованого сурмою та вісмутом телуриду свинцю. Встановлено, що більш оптимальні для використання в термоелектричних генераторах властивості мають зразки *PbTe:Sb* з вмістом домішки 0.3 ат.%, питомою електропровідністю яких становить  $\sigma \approx 700$  (Ом·см)<sup>-1</sup>, а коефіцієнт термоЕРС  $\alpha \approx 300$  мкВ/К, що забезпечує термоелектричну потужність  $\alpha^2\sigma$  більше 50 мкВт/см К<sup>2</sup>.*

**Ключові слова:** п्लомбум телурид, термоелектричні властивості, легування.

*X-ray investigations of antimony and bismuth doped lead telluride have been performed and its thermoelectric parameters (the Seebeck coefficient  $\alpha$  and electric conductivity  $\sigma$ ) have been measured. It has been established that more optimal properties for use in thermoelectric generators are inherent in *PbTe:Sb* samples with impurity content 0.3 at.% whose electric conductivity is  $\sigma \approx 700$  (Ohm·cm)<sup>-1</sup>, and the Seebeck coefficient  $\alpha \approx 300$   $\mu$ V/K, assuring thermoelectric power  $\alpha^2\sigma$  higher than 50  $\mu$ W/cm K<sup>2</sup>.*

**Key words:** lead telluride, thermoelectric properties, doping.

### Вступ

В результаті багатьох експериментальних і теоретичних досліджень [1-3] показано, що домішки елементів V групи, особливо *Sb* і *Bi*, дозволяють значно покращити параметри телуриду свинцю, який широко використовується для створення термоелектричних перетворювачів енергії, що працюють у діапазоні температур (500-800 К).

Окрім інших параметрів, вплив домішки на термоелектричні характеристики кристалів суттєвим чином залежить від способу підготовки дослідних зразків. У більшості відомих робіт, зокрема [2, 3], досліджувались монокристалічні або вирізані з полікристалічних зливків зразки. Проте, для термоелектричних перетворювачів переважно використовують термоелементи, виготовлені металокерамічними методами. Тому дослідження зразків, отриманих шляхом пресування порошкоподібного *PbTe:Sb* (*Bi*), представляє значно більший практичний інтерес.

У даній роботі досліджено структурні і термоелектричні властивості зразків, отриманих шляхом пресування порошкоподібного *PbTe:Sb* та *PbTe:Bi* з концентрацією домішки в діапазоні (0.0-1.0) ат.% *Sb* (*Bi*).

### Методика експерименту

Синтез телуриду свинцю, бездомішкового та легованого вісмутом і сурмою в кількості 0.1, 0.3, 1.0 ат.%, проводили методом сплавлення у кварцових ампулах, вакуумованих до тиску  $2 \cdot 10^{-4}$  Па. Як

вихідні компоненти використовували очищені  $Pb$ ,  $Te$ ,  $Sb$  та  $Bi$ . Отримані зливки подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру (0.05 – 0.5) мм, пресували під тиском 0.5 ГПа. Отримані циліндричної форми зразки з  $d = 5$  мм та  $h \approx 8$  мм піддавали відпалу на повітрі при температурі  $T = 500$  К на протязі 5 год.

Величину коефіцієнта Зеєбека  $S$  і питому електропровідність  $\sigma$  визначали за стандартною методикою, детально описаною у роботі [1]. Зразок розміщували між двома мідними стержнями, поміщеними у піч, яка його нагріває до заданої температури. Градієнт температури на зразку ( $\approx 10$  °С) створювався додатковою пічкою на одному з мідних стержнів. Вимірювання температури проводили двома хромель-алюмелевими термопарами, поміщеними в отвори у зразку. Електропровідність визначали вимірюючи спад напруги на зразку, генеровану джерелом постійної напруги. При цьому одна з віток кожної термопари використовувалась як струмовідвід.

Для рентгенівських досліджень перемелений матеріал наносився рівномірним шаром на аморфну плівку для рентгенівських експериментів на проходження за допомогою аморфного клею та фіксувався іншою плівкою у спеціальній кюветі. Масиви експериментальних інтенсивностей та кутів відбивань від досліджуваних зразків отримано на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма „STOE & Cie GmbH”, Німеччина) з лінійним позиційно-прецизійним детектором PSD за схемою модифікованої геометрії Гінье методом на проходження ( $CuK_{\alpha 1}$ -випромінювання; увігнутий  $Ge$ -монохроматор (111) типу Іоганна;  $2\theta/\omega$ -сканування, інтервал кутів  $10.000 \leq 2\theta \leq 125.185$  з кроком  $0.015^\circ 2\theta$ ; крок детектора  $0.480^\circ 2\theta$ , час сканування в кроці 100-230 с, температура при зйомці  $T = (297.6 \pm 0.3)$  К,  $U = 40$  кВ,  $J = 35$  мА). Первинну обробку експериментальних дифракційних масивів, розрахунок теоретичних дифрактограм відомих сполук з метою ідентифікації фаз, уточнення параметрів елементарних комірок проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4).

## Результати експерименту

**$PbTe:Sb$ .** Результати проведених рентгенофазових досліджень представлені на рис. 1. Дифракційних ліній від окремих компонентів (свинець, телур) чи їх оксидів не виявлено. При співставленні отриманих дифрактограм з теоретичною спостерігається відносне посилення одних та послаблення інших інтенсивностей лінії дифракційного відбивання. Також звертає на себе увагу немонотонна зміна параметра ґратки ( $a$ ) зі збільшенням кількості введених атомів стибію (рис. 1, б). До концентрації домішки 0.2 ат.%  $Sb$  спостерігається зростання величини  $a$   $PbTe$ , а при концентрації  $> 0.3$  ат.%  $Sb$  - зменшення.

Термоелектричні зразки володіли  $n$ -типом провідності (рис. 2). Питома електропровідність для легованого 0.3 ат. %  $Sb$  телуриду свинцю становить  $\sigma \approx (700-800)$  (Ом·см)<sup>-1</sup>. Коефіцієнт термоЕРС зменшується при збільшенні кількості введеної домішки, проте абсолютне значення залишається досить високим ( $\alpha \approx (250-300)$  мкВ/К при  $T \approx 500$  К). Збільшення концентрації домішки до 1.0 ат. %  $Sb$  призводить до суттєвого зменшення як коефіцієнта термоЕРС, так і питомої електропровідності досліджуваних зразків.

**$PbTe:Bi$ .** Результати проведених рентгенографічних досліджень представлені на рис. 3-4. Бездомішковий телурид свинцю (зразок 13-1) характеризується наявністю однієї фази структурного типу  $NaCl$  з параметром елементарної ґранецентрованої кубічної комірки  $a=6.4595(3)$  Å та просторовою групою  $Fm-3m$ . Цей параметр елементарної комірки добре узгоджується із прецизійними структурними дослідженнями, виконаними нейтронографічно, на зразках  $PbTe$  чистотою вихідних речовин  $> 99.999$  ат. % [4].



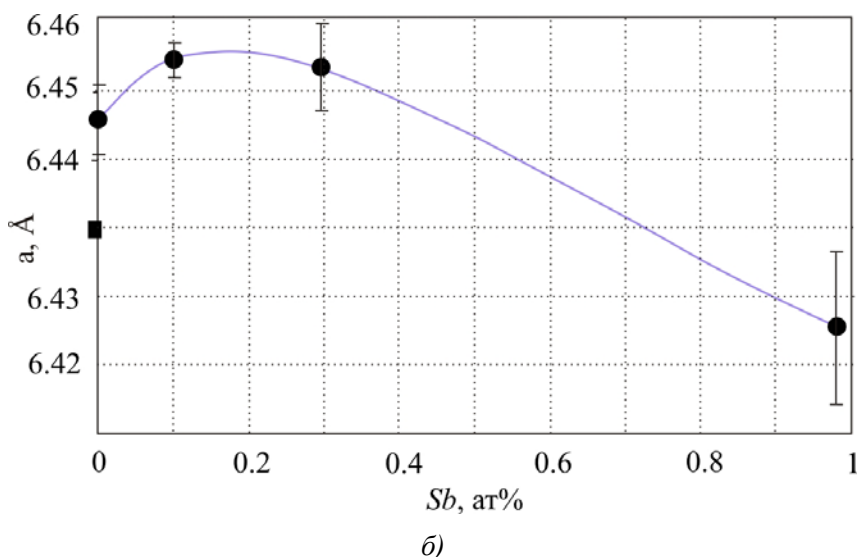
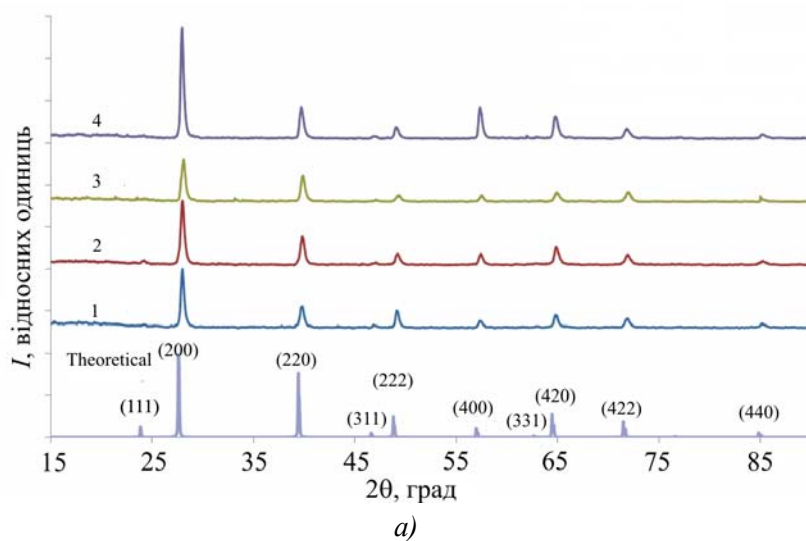


Рис. 1. (а) Порівняльні дифрактограми плюмбум телуриду з різним вмістом домішки сурми; 1-зр. 12-1( $PbTe$ ), 2-зр. 12-2( $PdTe+0.1at.\% Sb$ ), 3- зр. 12-3( $PdTe+0.3at.\% Sb$ ), 4- зр. 12-4( $PdTe+1.0 at.\% Sb$ ) (б) залежність періоду елементарної комірки  $a$  досліджуваних зразків  $PbTe:Sb$  від вмісту домішки  $Sb$ .

Аналіз дифрактограм легованих зразків дозволяє зробити висновок про наявність у них включень іншої фази –  $Pb_{1-x}Bi_x$  (структурний тип  $Cu$ , просторова група  $Fm-3m$ ) (рис. 4). Проте, зважаючи на точність рентгенівського фазового аналізу, яка становить зазвичай  $\sim 3-5\%$ , а у випадку для речовин із високосиметричною ґраткою (кубічна, тетрагональна, гексагональна сингонії) із малими параметрами елементарної комірки – від  $1\%$ , однозначно стверджувати про наявність додаткової фази можна лише у зразку 13-4, для якого вміст фази  $Pb_{1-x}Bi_x$  становить  $\approx 1.4$  мас. %. Параметр елементарної комірки цієї фази у зразку 13-4 становить  $4.9626(5)$  Å. Для чистого  $Pb$  (чистота  $99.999\%$ ) параметр  $a = 4.951$  Å [4], а для фази  $Pb_{0.85}Bi_{0.15}$ , згідно [5],  $a = 4.9650$  Å. Тобто, у нашому випадку для фази  $Pb_{1-x}Bi_x$ , параметр  $a$  має проміжне значення, і склад фази, ймовірно, є  $\approx Pb_{0.9}Bi_{0.1}$ .

Як і для інших досліджуваних нами матеріалів на основі  $PbTe$  [6], синтезованих за аналогічною методикою, на дифрактограмах спостерігається відносно підсилення одних та послаблення інших інтенсивностей рефлексів у порівнянні з теоретичною дифрактограмою  $PbTe$ .

Найбільш чітко це проявляється у зміні співвідношення піків дифракційного відбивання  $I(200)/I(220)$ .

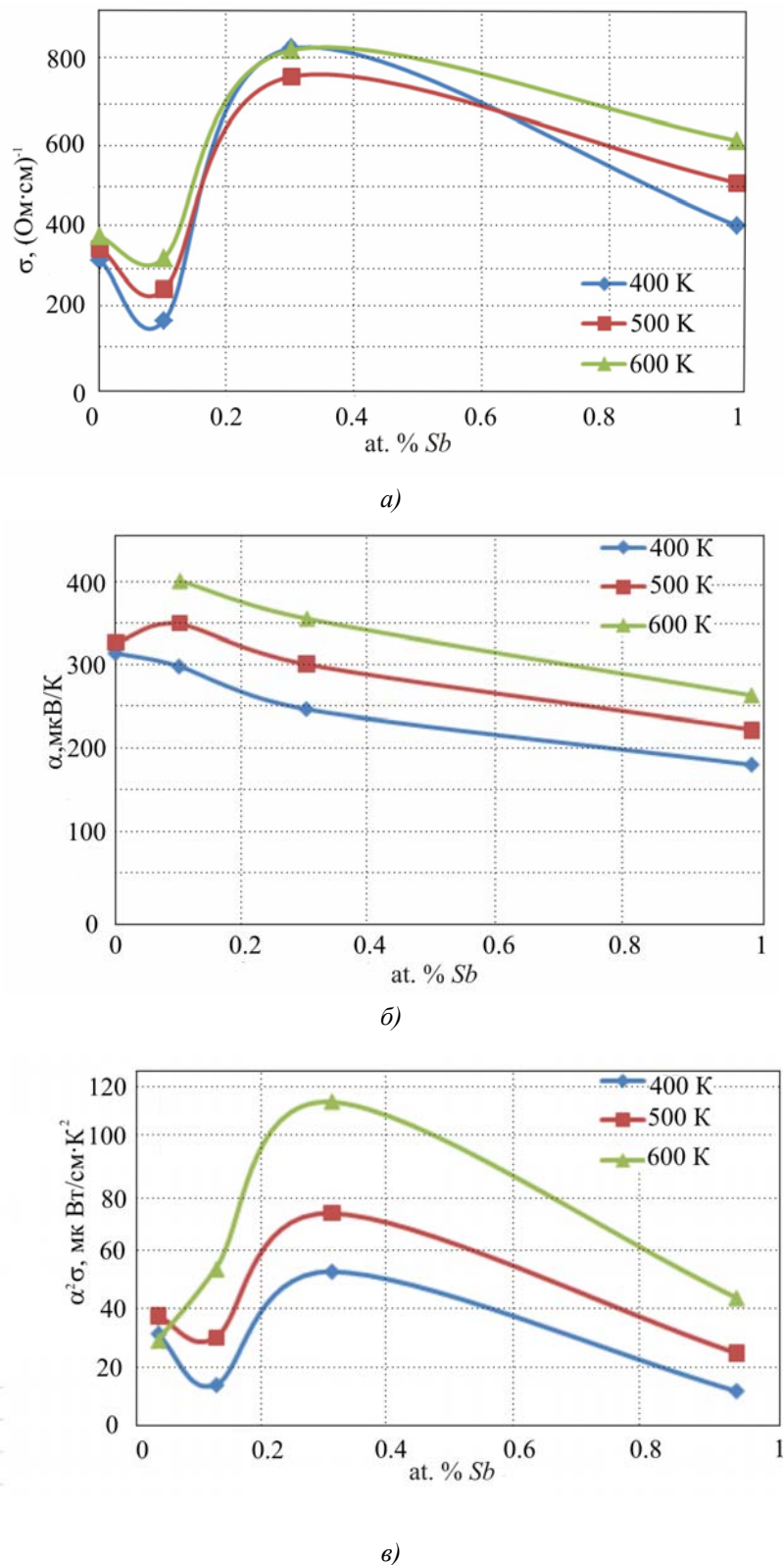
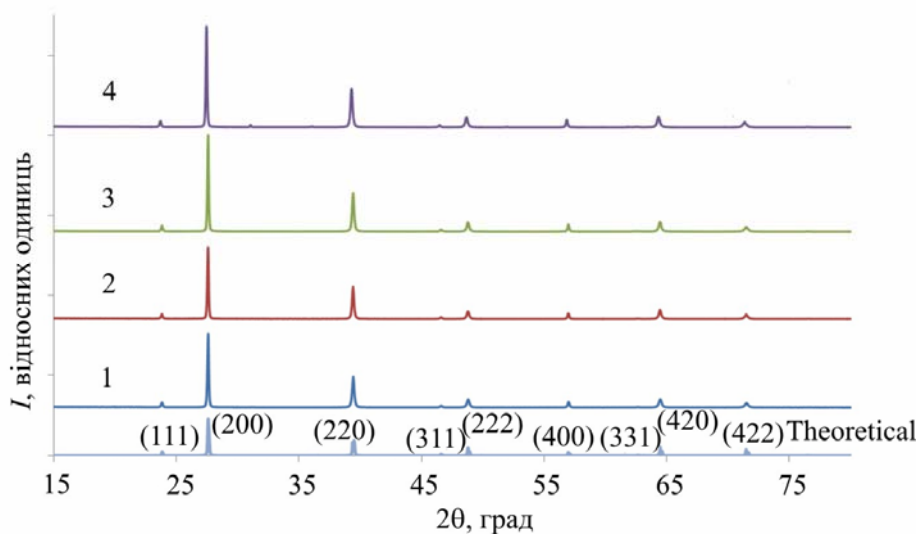
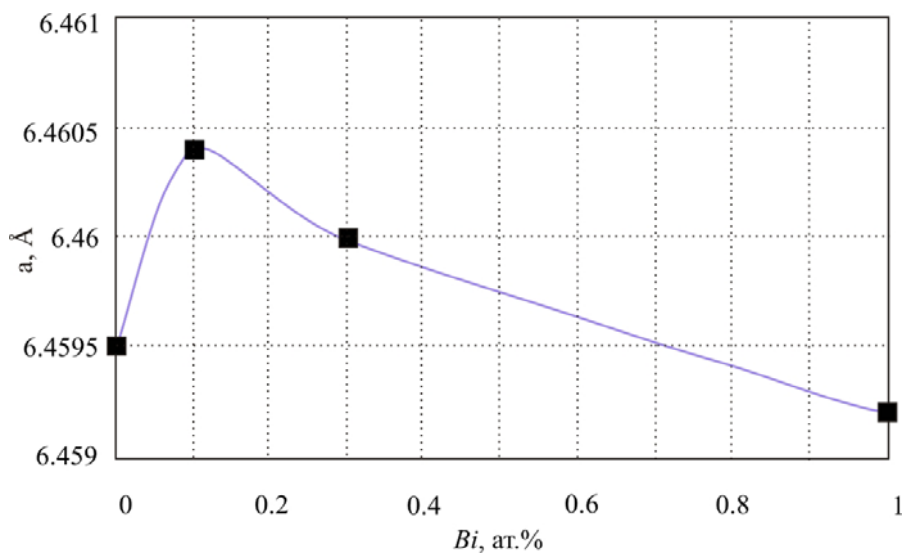


Рис. 2. Залежність питомої електропровідності – а), коефіцієнта Зеєбека – б), питомої термоелектричної потужності – в) легованого PbTe від вмісту Sb при різних температурах  $T$ , К: 400 –  $\blacklozenge$ , 500 –  $\blacksquare$ , 600 –  $\blacktriangle$ .



а)



б)

Рис. 3. (а) Порівняльні дифрактограми пльомбум телуриду з різним вмістом домішки бісмуту; 1-зр. 13-1(PbTe), 2-зр. 13-2(PdTe+0.1ат.% Bi), 3- зр. 13-3(PdTe+0.3ат.% Bi), 4- зр. 13-4(PdTe+1.0 ат.% Bi) (б) залежність періоду елементарної комірки  $a$  досліджуваних зразків PbTe:Bi від вмісту домішки Bi.

При порівнянні параметрів елементарної комірки основної фази для зразків з різною концентрацією Bi, спостерігається деякий ріст величини  $a$  (рис. 3,б) при вмісті бісмуту 0.1 ат.%, та наступне її зменшення при збільшенні вмісту домішки.

Результати вимірювання коефіцієнта термоЕРС та електропровідності представлено на рис.5, а та рис. 5, б, а розраховану на їх основі термоелектричну потужність – на рис. 5, в. Всі зразки володіли  $n$ -типом провідності. Питома електропровідність зростає від значень  $\sigma \approx (100-200)$  (Ом·см)<sup>-1</sup> для бездомішкового до  $\sigma \approx 600$  (Ом·см)<sup>-1</sup> для легованого 0.3 ат. % Bi телуриду свинцю. Коефіцієнт термоЕРС для зразка з такою концентрацією домішки має мінімум. Аналізуючи термоелектричну потужність досліджуваних зразків, видно, що найвищою вона є для зразка 13-2 з вмістом домішки 0.1 ат.% Bi.

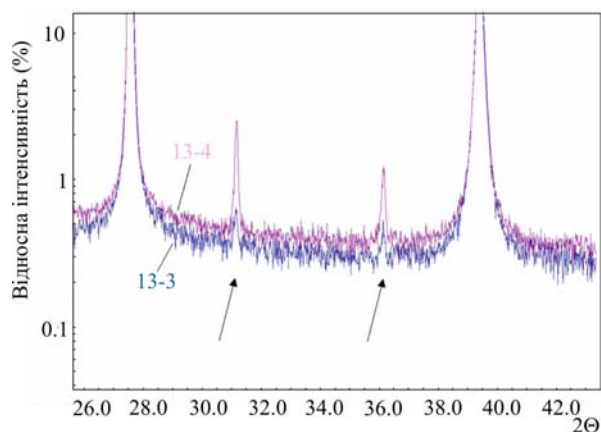


Рис. 4. Порівняння експериментальних дифрактограм зразків 13-3 і 13-4. Стрілкою відзначено рефлекси від фази  $Pb_{1-x}Bi_x$  (структурний тип  $Cu$ , просторова група  $Fm-3m$ ). Для кращого вигляду вісь ординат представлена у логарифмічному масштабі.

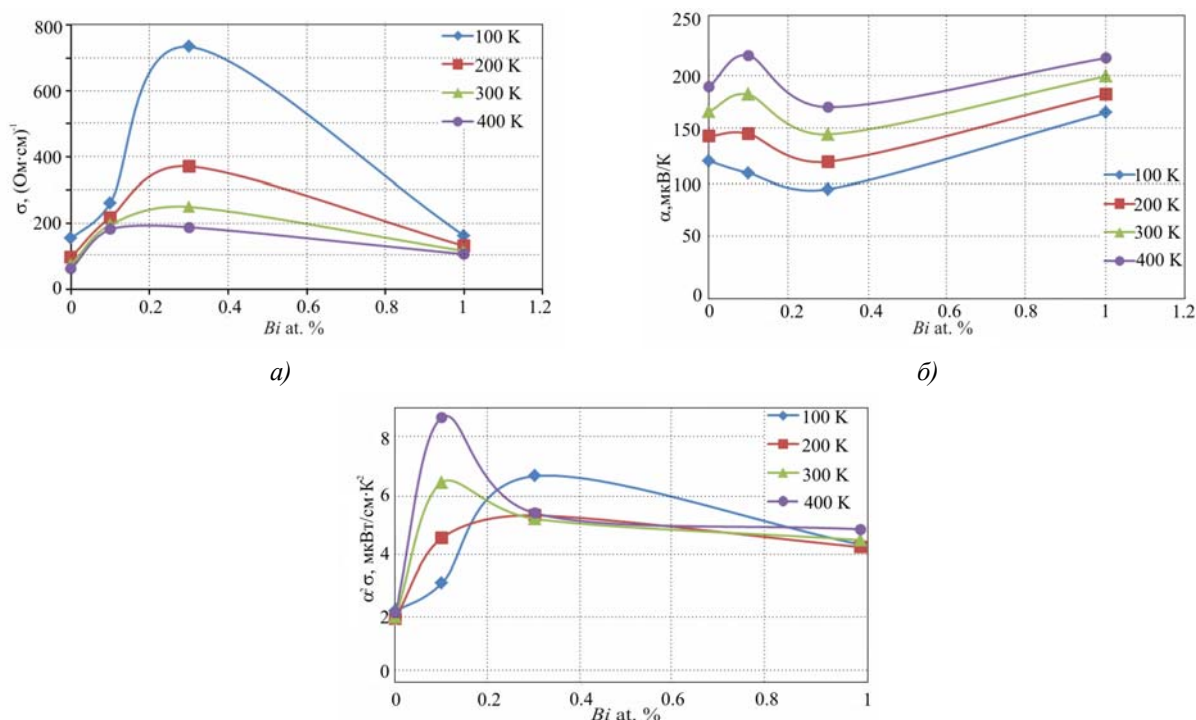


Рис. 5. Залежність питомої електропровідності – а), коефіцієнта Зеебека – б), питомої термоелектричної потужності – в) легованого  $PbTe$  від вмісту  $Bi$  при різних температурах  $T, K$ : 100 –  $\diamond$ , 200 –  $\square$ , 300 –  $\blacktriangle$ , 400 –  $\bullet$ .

### Аналіз отриманих результатів дослідження

Відносна зміна співвідношень інтенсивностей лінії дифракційного відбивання у досліджуваних матеріалах з різним вмістом домішки (рис. 1, 3) може бути пояснена наявністю орієнтаційної напрямленості кристалітів, утворених в процесі кристалізації розплаву, і яка не була повністю зруйнована в процесі підготовки порошку для аналізу [6]. Можливим поясненням немонотонної концентраційної залежності сталої ґратки  $PbTe:Bi$  та  $PbTe:Sb$  є різні механізми входження домішкових атомів ( $Bi, Sb$ ) у кристалічну ґратку плюмбум телуриду при різних рівнях легування. Якщо припустити, що  $n$ -тип отриманого бездомішкового  $PbTe$  зумовлений вакансіями

телуру, то введення до 0.3 ат.% Sb чи 0.1 ат.% Bi призводить до їх заповнення атомами домішки, що і спричинює зростання параметра елементарної комірки. При концентрації рівній 0.1 ат.% у випадку Bi та 0.3 ат.% у випадку Sb всі вакансії телуру заповнюються домішковими атомами, що і зумовлює максимальне значення параметра  $a$ . При концентраціях  $> 0.1$  ат.% Bi ( $> 0.3$  ат.% Sb) – добудовується вже як катіонна, так і аніонна підґратки, в яких вакансії в значних концентраціях відсутні, а деяке зменшення величини параметра елементарної комірки зумовлено тим, що сума іонних радіусів  $Bi^{3+}$  ( $Sb^{3+}$ ) та  $Bi^{3-}$  ( $Sb^{3-}$ ) є, хоч і не суттєво, та все ж дещо меншою, ніж сума іонних радіусів  $Pb^{2+}$  та  $Te^{2-}$ . Так згідно [7]  $r_{\text{іон}}(Sb^{3+}) + r_{\text{іон}}(Sb^{3-}) = 2.98 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{іон}}(Bi^{3+}) + r_{\text{іон}}(Bi^{3-}) = 3.33 \text{ \AA}$ , тоді як  $r_{\text{іон}}(Pb^{2+}) + r_{\text{іон}}(Te^{2-}) = 3.36 \text{ \AA}$ .

Варто зазначити, що за умови реалізації представленого механізму входження домішки у кристалічну ґратку телуриду при концентраціях атомів стибію  $< 0.3$  ат.% та бісмуту  $< 0.1$  ат.% їх розташування у вакантному аніонному вузлі зумовлюватиме зменшення холлівської концентрації носіїв на одиницю. Проте, через високу діелектричну проникність, ефективність розсіювання носіїв зарядженими центрами у  $PbTe$  є меншою у порівнянні з деформаціями ґратки, зумовленими точковими дефектами. Тобто, при однакових концентраціях вакансії телуру, які відносно сильно деформують ґратку, значно активніше розсіюють носії аніж йони домішки, деформації ґратки в околі яких повинні б бути меншими. Таке твердження частково підтверджується результатами роботи [8], у якій показано, що кулонівський потенціал вакансій телуру значно менше впливає на рухливість носіїв, ніж його короткодіюча складова. Отже, можна припустити, що зменшення концентрації носіїв компенсується ростом їх рухливості, що й призводить до росту електропровідності у зразку з 0.3 ат.% Sb чи 0.1 ат.% Bi у порівнянні з нелегованим матеріалом.

При вмісті домішки близько 1 ат.% велика концентрація йонів стибію (бісмуту) у обох підґратках зумовлює як зменшення концентрації носіїв, так і зростання ролі механізму розсіювання на йонізованих домішках внаслідок значного збільшення кількості розсіюючих центрів, що і є причиною зменшення електропровідності зразків.

Також варто зазначити, що у випадку реалізації іншого можливого механізму входження домішки у кристалічну ґратку плюмбум телуриду, а саме добудови катіонної підґратки, повинна б утворюватись значна кількість вакансій телуру, що зумовлюватиме зменшення параметра ґратки з ростом кількості введеного бісмуту, а, отже, пояснити наявність максимуму величини  $a$  на рис. 1 та рис. 3 буде складно.

Зважаючи на наявність у  $PbTe:Bi$  додаткової фази, важливим питанням є визначення її впливу на термоелектричні властивості зразків. Причиною утворення включень  $Pb_{1-x}Bi_x$  може бути наявність у синтезованому матеріалі надстехіометричного свинцю, що у нелегованому  $PbTe$  і зумовлює виникнення значної кількості вакансій телуру. У одній з наших попередніх робіт встановлено [9], що додаткові фази, які утворюються в синтезованих зливках, у пресованому та відпаленому зразку можуть вже не проявлятися. Тому, перед тим як притягувати факт наявності включень  $Pb_{1-x}Bi_x$  до пояснення отриманих залежностей, варто провести рентгенографічні дослідження саме тих зразків, на яких проводили вимірювання, тим більше, що якихось аномальних числових значень величин  $\alpha$  чи  $\sigma$ , які могли б бути зумовлені наявністю додаткової фази, не виявлено.

## Висновки

1. Проведено рентгенографічні дослідження та вимірювання термоелектричних параметрів легованого сурмою і бісмутом телуриду свинцю у діапазоні концентрацій домішки 0.0-1.0 ат.% Sb (Bi).
2. Показано, що легування зумовлює підвищення основних термоелектричних характеристик матеріалу. Зокрема для  $PbTe:Sb$  при вмісті домішки 0.3 ат.% питома електропровідність становить  $\approx 700$  (Ом·см)<sup>-1</sup>, а коефіцієнт термоЕРС  $\approx 300$  мкВ/К. Для  $PbTe:Bi$  оптимальною концентрацією домішки є 0.1 ат.% Bi

при якій  $\sigma \approx 600$  (Ом·см)<sup>-1</sup> і  $\alpha \approx 150$  мкВ/К.

3. Встановлена немонотонність зміни параметра ґратки зі збільшенням вмісту атомів стибію (вісмуту), яку пояснено відмінними механізмами входження домішки у кристалічну ґратку *PbTe*: до концентрації 0.3 ат.% *Sb* (0.1 ат.% *Bi*) відбувається заповнення атомами стибію (вісмуту) вакансій телуру, а при вищих концентраціях – одночасна побудова аніонної та катіонної підґраток.

Висловлюємо вдячність д.ф.-м.н. Криськову Ц.А. (Кам'янець-Подільський державний університет) за синтез матеріалів та д.ф.-м.н., Мудрому С.І. (Львівський національний університет імені Івана Франка) за проведення рентгенографічних досліджень.

Робота виконана згідно наукових проектів МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185) та відділу публічної дипломатії НАТО програми «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536).

## Література

1. Синтез, властивості і механізми легування сурмою термоелектричного телуриду свинцю *PbTe:Sb* / Д.М. Фреїк, Ц.А. Криськов, І.В. Горічок [і др.] // Термоелектрика, №2.- 2013- С.44–52.
2. Borisova L.D.. Thermoelectric Properties of Impurity Doped *PbTe* // Phys. stat. sol. (a), 53, – P. K19–K22 (1979).
3. Jaworski Chr., Tobola J., Levin E.M., Schmidt-Rohr Kl., Heremans J.. Antimony as an amphoteric dopant in lead telluride // Physical Review B, 80, – P. 125208-1–125208-10 (2009).
4. Bouad N., Chapon L., Marin Ayrat R.M., Bourée Vigneron F., Tédénac J.C. Neutron powder diffraction study of strain and crystallite size in mechanically alloyed *PbTe* // J. Solid State Chem. (2003) 173, – P.189-195.
5. Che G.C., Ellner M. Phase diagram of *Bi-Pb-Tl* ternary system // Acta Metall. Sin. Engl. Ed. (Ser. B) 1992, P. 5-221.
6. Freik D.M., Gorichok I.V., Dykun N.I., Lysyuk Yu.V.. Journal of Thermoelectricity, 2, 42 (2011).
7. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. / Б.И. Болтакс // – Наука. Ленинград, 384 с. (1972).
8. Заячук Д.М. К вопросу о доминирующих механизмах рассеяния носителей заряда в теллуриде свинца / Д.М. Заячук // Физика и техника полупроводников 31(2) С. 217-221 (1997).
9. Фазовий склад термоелектричних матеріалів на основі твердих розчинів *PbTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>*, *PbTe-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>* / Д.М. Фреїк, С.І. Мудрий, І.В. Горічок [і др.] // Фізика і хімія твердого тіла, 14(4), 831 (2013).

Надійшла до редакції 30.05.2014

Годжаєв Є.М., Абдурахманова У.С.



Годжаєв Є.М.

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



Абдурахманова У.С.

## ФАЗОВИЙ АНАЛІЗ І ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $InGaTe_2$

У роботі подано результати дослідження температурних залежностей питомої електропровідності, коефіцієнтів термоЕРС і теплопровідності в інтервалі температур 300-900 К сполуки  $InGaTe_2$ , розрахунки концентрації, холлівської рухливості носіїв струму й термоелектричної ефективності цієї сполуки. На основі зонної структури даної фази теоретично обчислені параметри елементарної ґратки, ефективні маси електронів і дірок і виявлено, що величини параметрів елементарної ґратки добре узгоджуються з експериментальними даними.

**Ключові слова:** сполуки  $InGaTe_2$ , зонна структура, ефективна маса, параметри елементарної ґратки, термоелектрична ефективність.

*This paper presents the results of research on the temperature dependences of the electric conductivity, the Seebeck coefficient and the thermal conductivity in the temperature range of 300 to 900 K, and the results of calculation of the concentration, the Hall mobility of current carriers and the thermoelectric figure of merit of  $InGaTe_2$  semiconductor compound. Based on the band structure of this phase, the unit cell parameters, the electron and hole effective masses have been calculated and it has been established that the unit cell parameters are in good agreement with the experimental data.*

**Key words:**  $InGaTe_2$  compounds, band structure, effective mass, unit cell parameters, thermoelectric figure of merit.

### Вступ

Відомо, що пошук нових напівпровідникових матеріалів, зазвичай, ведеться в напрямку розширення кристалоструктурної групи вже відомих матеріалів.

Зокрема, розшифруванням кристалічної структури  $TlSe$  виявлено, що дана фаза відрізняється крайніми специфічними особливостями. ґратка  $TlSe$  виявляється складеною із двох самостійних структурних одиниць- з октаєдрів з іонним характером зв'язку  $Tl^{1+}-Se$  і тетраедра з ковалентним зв'язком  $Tl^{3+}-Se$  і отже, хімічну формулу  $TlSe$  слід написати як  $Tl^+Tl^{3+}Se_2$  [1-3]. У наступних роботах [4,5] заміщенням тривалентного атома талію атомами індію й галію в ґратках типу  $TlSe$  отриманий новий клас напівпровідникових сполук типу  $A^{III}B^{III}X_2^{VI}$ .

Рентгеноструктурними дослідженнями виявлено, що частина цих сполук має ланцюжкову, а інша частина шарувату структуру. Сполуки з ланцюжковою структурою кристалізуються в тетрагональній сингонії, просторова група  $D_{4h}^{18}$  (I4/mcm) [2,3].

Існування сполук вищевказаного типу є реальністю й з погляду електронної будови

складових атомів. При утворенні сполук типу  $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$  зовнішні електронні оболонки двох атомів халькогена з електронною оболонкою  $2(s^2p^4)$  за рахунок одного ( $6p^1$ ) електрона одновалентного талію (або індію) і одного ( $5s^2p^1$ ) тривалентного індію (або галію) добудовуються до стійкої  $2(s^2p^6)$  конфігурації.

У роботах [3,4] експериментально доведено, що атоми  $Tl$  при взаємодії навіть з елементами своєї підгрупи ( $In, Ga$ ) виявляють одновалентний стан із зовнішньою  $6s^26p^1$  електронною конфігурацією. Одновалентний стан характерний також для елементів індію й галію, проте ці елементи у конкуренції з талієм виявляють нормальну валентність із зовнішньою конфігурацією електронів  $5s^25p^1$  і  $4s^24p^1$  відповідно.

Реальність даного припущення впливає з того факту, що  $5s^2$  оболонки індію й  $4s^2$  оболонки галію в порівнянні з  $6s^2$  оболонкою талію менш стійкі, тобто ймовірність прояву одновалентного стану, а отже й зайняття ними октаедричного положення в ґратках типу  $TlSe$  за інших рівних умов зменшується в послідовності  $Tl \rightarrow In \rightarrow Ga$ . Таким чином, сполуки  $TlInX_2^{VI}$ ,  $TlGaX_2^{VI}$  і  $InGaX_2^{VI}$  при наявності їх ізоструктурності відрізняються відповідними аніонними радикалами  $[Tl^+X_2^{VI}]$ ,  $[In^{3+}X_2^{VI}]$  і  $[Ga^{3+}X_2^{VI}]$  і шириною забороненої зони [4].

Існування потрійних сполук типу  $A^{III}B^{III}X_2^{VI}$  були підтверджені методами диференційно-термічного, мікроструктурного й рентгенофазового аналізів [6-9]. У наступних роботах досліджувалися їхні електрофізичні, теплові, оптичні й фотоелектричні властивості й виявлено, що ці сполуки мають високі коефіцієнти фото - й тензочутливості, мають перемикаючі властивості з пам'яттю [11-13], телуриди і їх тверді розчини мають високу термоелектричну ефективність [14-17]. Досліджувався енергетичний спектр сполук  $TlInSe_2(Te_2)$   $TlGaSe_2(Te_2)$  [22-25], розраховані їхні оптичні функції, визначені походження валентної зони й зони провідності, ширина забороненої зони, ефективні маси електронів і дірок, параметри елементарної ґратки. Однак, дані по дослідженню сполук  $InGaSe_2(Te_2)$  незначні, незважаючи на те, що про існування цих сполук повідомлялося ще в середині минулого століття [4]. У наступних роботах [4, 5] досліджувалися їхні деякі електрофізичні властивості. У роботі [10] вирощені досконалі монокристали  $InGaTe_2$ , рентгенофазовим аналізом визначені параметри елементарних ґраток і виявлено, що  $InGaTe_2$  так само як і його інші структурні аналоги кристалізується в тетрагональній сингонії. Там же розраховані енергетичні спектри, визначені ширина забороненої зони, походження валентної зони й зони провідності. Досліджувалися спектр фотолюмінесценції й фотоелектричні властивості, розрахована електронна структура  $InGaTe_2$  й виявлено, що отримані дані перебувають в узгодженні з даними [22], де розшифрована зонна структура даної фази. А в роботі [23] обчислені оптичні функції  $InGaTe_2$ . Однак, дані по дослідженню температурних залежностей електричних і теплових властивостей, результати розрахунків параметрів елементарних ґраток, ефективних мас електронів і дірок  $InGaTe_2$  відсутні. Метою даної роботи є дослідження електрофізичних властивостей, розрахунки ефективних мас електронів і дірок і параметрів елементарних ґраток  $InGaTe_2$ .

### Експериментальна частина

Електропровідність ( $\sigma$ ), коефіцієнти Холла ( $R$ ), термоЕРС ( $\alpha$ ) і теплопровідність ( $\chi_r$ ) вимірювали за методикою, описаною в [24]. Похибки вимірювання  $\sigma$ ,  $R$ ,  $\alpha$  і  $\chi$  становили 5, 6, 7 і 4%, відповідно.



Сполуку  $InGaTe_2$  синтезували сплавленням вихідних компонентів, узятих в стехіометричному співвідношенні в відкачаних до 0.0133 Па й запаяних кварцових ампулах.

Для синтезу  $InGaTe_2$  використовували елементи чистотою  $In$ - 000,  $Ga$ - 99.996,  $Te$ - 99.997%. Ампули спершу очищалися розчином  $HF$  з дистильованою водою. Після хімічного очищення вакуумовані до 0.0133 Па ампули поміщали в піч при  $1000^{\circ}C$  на 24 години, після чого охолоджували, наповнювали високоочищеними елементами. Для гомогенізації сплаву суміш витримувалася 24 години при температурі  $970^{\circ}C$ . Під час процесу синтезу ампули часто струшували з метою кращого змішування складових частин. Далі ампула з речовиною зі швидкістю 1.33 мм у годину переміщалася з високотемпературної зони в зону кристалізації з відповідною температурою  $700^{\circ}C$ . Після охолодження до кімнатної температури отримані кристали піддавали рентгенофазовому аналізу. Результати рентгенофазового аналізу наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Результати рентгенофазового аналізу  $InGaTe_2$

$\theta$	$d_{\text{розр.}}^0, \text{Å}$	$d_{\text{екс.}}^0, \text{Å}$	$hkl$	$I_{\text{відн.}}$
10031`	4.2300	4.2217	200	6
13042`	3.2600	3.2554	211	100
22026`	2.9911	2.020	220	14
2301`	1.9685	1.9661	411	33
23022`	1.9439	1.9442	332(402)	29
24039`	1,8770	1.8662	420	18
25012`	1,8102	1.8111	421	11
27020`	1.6788	1.6784	340(500)	22
30046`	1.5072	1.5140	502	10
32049`	1.4227	1.4192	522	9

Рентгенофазовий аналіз показав, що сполука  $InGaTe_2$  кристалізується в тетрагональній сингонії з параметрами ґратки  $a=8,463 \text{ Å}$ ,  $c=6.981 \text{ Å}$ . Ці величини добре узгоджуються з даними [10]  $a= 8,412 \text{ Å}$ ,  $c= 6,875 \text{ Å}$ .

### Результати і їх обговорення

Результати дослідження температурних залежностей електропровідності, коефіцієнтів Холла, термоЕРС і теплопровідності, обчислені значення холлівської рухливості, концентрації вільних носіїв струму й коефіцієнта термоелектричної ефективності сполуки  $InGaTe_2$  наведені в таблиці й на рисунках 1-3. Як випливає з рис. 1а, питома електропровідність зі збільшенням температури від кімнатної до 400 К відносно слабка, а з настанням власної провідності власні носії швидко стають домінуючими й провідність експоненційно збільшується. Ширина забороненої зони, визначено за високотемпературним нахилом залежності  $\lg \sigma = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$  рівна 0.74 еВ.

Залежність коефіцієнта Холла від температури наведено на рис.1б. Як випливає з рис.1б, зміна коефіцієнта Холла з температурою добре узгоджується зі зміною електропровідності. Величина ширини забороненої зони визначена за коефіцієнтом Холла, тобто за

високотемпературним нахилом залежності  $\lg\left(RT^{3/2}\right) = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$  рівна 0.76 eВ. Слід зазначити, що ширина забороненої зони 0.56 eВ, визначена в такий спосіб, не дуже узгоджується зі значенням, знайденим з експериментів з оптичного поглинання або фотопровідності (0.56 eВ) [10].

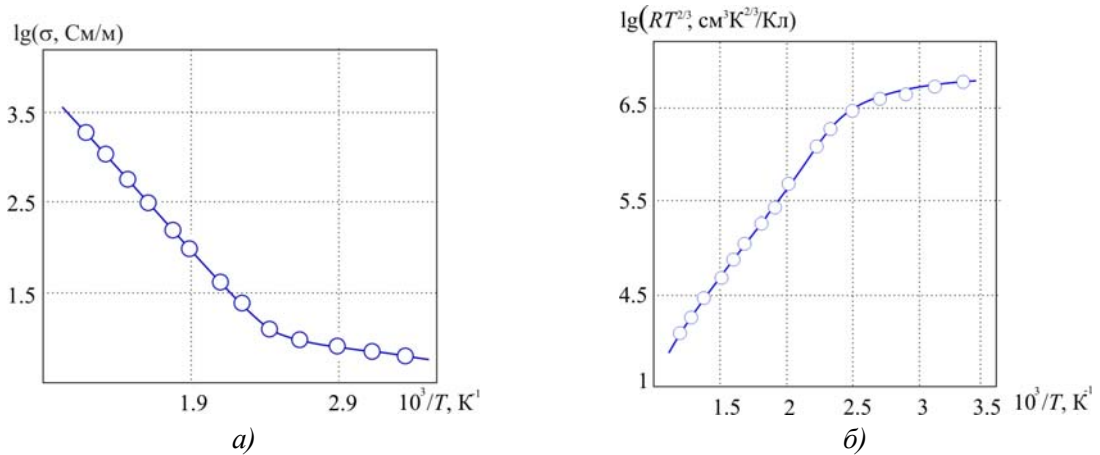


Рис. 1. Температурні залежності питомої електропровідності (а) і коефіцієнта Холла (б)  $InGaTe_2$ .

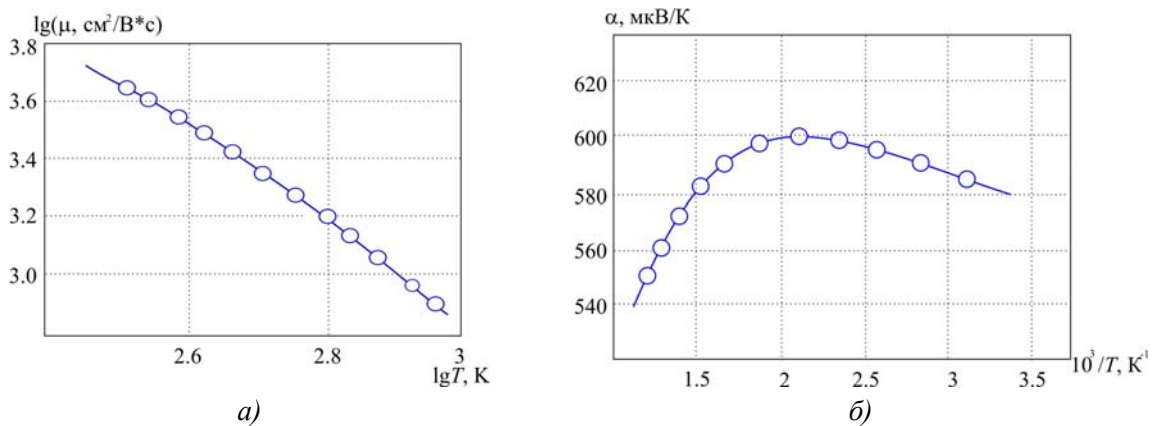


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності (а) і коефіцієнта термоЕРС (б)  $InGaTe_2$ .

Причина цієї розбіжності полягає в тому, що сама ширина забороненої зони залежить від температури. Якщо припустити, що всіма доданками, крім лінійного в розкладанні в ряд Тейлора величини  $\Delta E(T)$  по температурі, – можна знехтувати й написати  $\Delta E(T) = \Delta E(T=0) + \beta T$ , то стає ясно, що ширина забороненої зони визначена з електропровідності, являє собою в першому наближенні енергетичну щілину при  $T=0$ , К й повинна збільшуватися з ростом температури.

З температурної залежності холлівської рухливості (рис. 2а) видно, що в дослідженому температурному інтервалі 300-900 К рухливість падає з ростом температури як  $T^{-3/2}$ , тобто в цьому випадку розсіювання носіїв заряду відбувається на поздовжніх акустичних фонах. Температурна залежність коефіцієнта термоЕРС  $InGaTe_2$  наведена на рис.2б. Як впливає з рис.2б, у температурному інтервалі 300-500 К термоЕРС збільшується, а з настанням власної провідності зменшується, що є характерною рисою потрійних сполук типу  $A^{III}B^{III}X_2^{VI}$  зі складною енергетичною структурою [4, 5, 18-22]. Зміна концентрації носіїв струму з температурою рис.3а добре

узгоджується з температурною зміною питомої електропровідності й коефіцієнта Холла (рис.1).

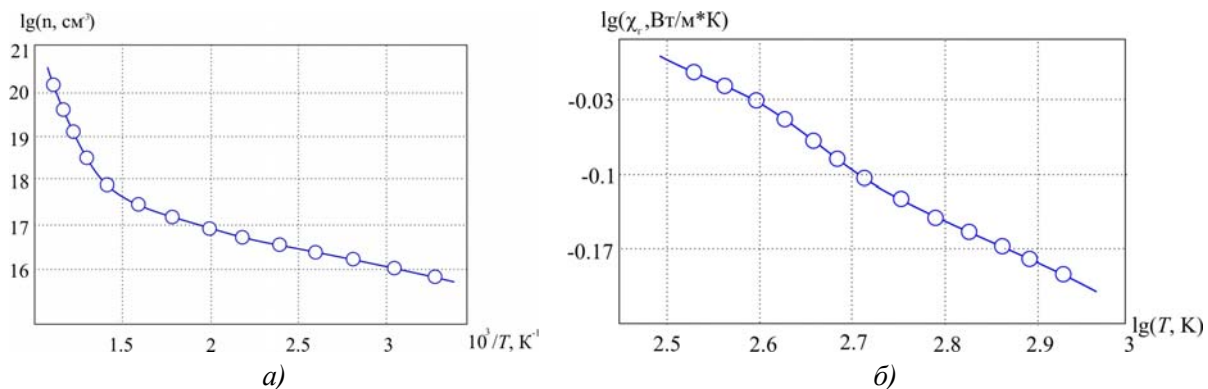


Рис. 3. Температурні залежності концентрації носіїв заряду (а) і коефіцієнта теплопровідності (б)  $InGaTe_2$ .

На рис.3б приводиться температурна залежність коефіцієнта теплопровідності  $InGaTe_2$ . Як випливає з рис.3б зміна теплопровідності з температурою відбувається за законом  $T^{-1}$ .

На основі отриманих даних по дослідженню електричних параметрів і теплопровідності визначена термоелектрична ефективність  $InGaTe_2$  за формулою

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi_e} \quad (1)$$

Величини, що входять в (1), є функціями температури й концентрації носіїв, що відповідно приводить до різкого характеру температурної й концентраційної залежностей  $Z$ .

У загальному вигляді залежність  $Z$  від температури й концентрації носіїв досить складна. Однак за низки спрощуючих припущень, зокрема наявності одного знака носіїв, відсутності виродження, малої величини електронної складової теплопровідності, вдається встановити зв'язок  $Z_{max}$  з характеристичними параметрами кристалів [25].

$$Z_{max} \sim N \frac{m^{*3/2} \mu T^{3/2}}{\chi_e} e^{r+\frac{1}{2}} \quad (2)$$

Тут  $N$  - число еліпсоїдів у зоні Бріллюена,  $m^*$ - ефективна маса носіїв,  $T$ - абсолютна температура,  $r$ - параметр механізму розсіювання,  $\chi_e$  -граткова теплопровідність. Для  $InGaTe_2$   $N = 4$  [4], провідність визначається  $p$ - типом провідності носіїв, основним механізмом є розсіювання на акустичних фононах з  $r = -\frac{1}{2}$ , тобто експоненціальний множник в (2) зникає.

Отримані дані по термоелектричній ефективності  $InGaTe_2$  наведені в табл. 2. Видно, що в температурному інтервалі 500-900 К збільшується й при 900 К досягає свого максимального значення.

Висока термоелектрична ефективність кристала  $InGaTe_2$  (табл. 2) у зазначеному температурному інтервалі обумовлена низьким значенням теплопровідності ґратки при значеннях рухливості  $41 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ .

Таблиця 2

Фізичні параметри сполуки  $InGaTe_2$

$T, K$	$\sigma, \text{Cm/m}$	$\alpha, 10^{-6} \text{ В/К}$	$\chi, \text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$R, \text{cm}^3/\text{Кл}$	$\mu, \text{cm}^2/\text{В} \cdot \text{сек}$	$n, \text{cm}^{-3}$	$Z, 10^{-3}, \text{К}^{-1}$
300	6.3	580	0.84	794	780	$8 \cdot 10^{15}$	0.002
400	12	595	0.82	269	479	$2.3 \cdot 10^{16}$	0.005
500	31.6	600	0.79	72.4	160	$8.9 \cdot 10^{16}$	0.015
600	251	595	0.74	7.2	67	$8.7 \cdot 10^{17}$	0.12
700	646	590	0.69	2.02	58	$3 \cdot 10^{18}$	0.32
800	1260	570	0.66	0.98	41	$6.3 \cdot 10^{18}$	0.62
900	2512	540	0.63	0.122	22	$8.9 \cdot 10^{19}$	1.16

Низькі значення  $\chi_e$  у значній мірі визначаються великою масою атомів, що утворюють  $InGaTe_2$ , а відносно високі значення рухливості обумовлює мала величина ефективної маси носіїв. Очевидно, збільшенню термоелектричної ефективності сприяє більш глибоке розсіювання фононів у порівнянні з електронами. Однак вираж  $\mu/\chi_e$ , як правило, зменшується з ростом температури, тому що внаслідок фонон-фононного розсіювання послаблюється температурна залежність теплопровідності.

Відомо, що експериментальне визначення параметрів елементарних ґраток кристалів – трудомістка робота. У зв'язку із цим, в даній роботі, ми теоретично обчислили параметри елементарної ґратки  $InGaTe_2$ , з використанням результатів розрахунків зонної структури  $InGaTe_2$  [22]. Розрахунки проводилися методом функціонала густини, за допомогою пакета програм ABINIT з використанням псевдопотенціалів Троїллера-Мартинса в базисі плоских хвиль [27]. У розкладанні хвильової функції використовувалися плоскі хвилі з максимальною кінетичною енергією 30 Ha (Ha – енергія Хартрі). Параметри ґратки визначалися шляхом мінімізації повної енергії, а параметри структури оптимізувалися за допомогою сил Гельмана-Фейнмана. Процес мінімізації сил здійснювався доти, поки модулі сил  $|\vec{F}| < 3 \frac{\text{mRy}}{\text{a.o.}}$ .

Відомо, що при зовнішньому впливі на кристал, – він зазнає деформації. При цьому міняються й параметри ґратки, і параметри, що визначають положення атомів (їх координати). Тому розрахунки цих параметрів при заданому значенні деформації є важливою задачею. Вважається, що тиск визначається похідною повної енергії від об'єму при постійній ентропії  $S$   $P = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$ , а модуль всебічного стискування – похідною тиску від об'єму при постійній температурі  $B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ . На практиці похідна модуля всебічного стискування знаходиться при малих змінах тиску  $B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T$ . Якщо прийняти, що  $B' = B'_0$ , то  $B = B_0 + B'_0 P$

Тоді

$$\frac{dV}{V} = -\frac{dP}{B_0 + B'_0 P}. \quad (3)$$

При інтегруванні цього виразу одержуємо

$$P(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left( \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right). \quad (4)$$

Звідки маємо

$$V(P) = V_0 \left( 1 + B'_0 \frac{P}{B_0} \right)^{-1/B'_0}. \quad (5)$$

Як відомо, тверді тіла мають певний об'єм рівноваги елементарної ґратки  $V_0$ , і зі зміною цього об'єму на малу величину повна енергія кристала збільшується. Рівняння стану Мурнагана [26] описує залежність повної енергії  $E$  від зміни об'єму  $V$  елементарної ґратки.

$$E(V) = E_0 + \left[ \frac{B_0 V}{B'_0} \left( \frac{V_0 / V}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V}{B'_0 - 1} \right] \frac{1}{14703.6}. \quad (6)$$

Тут  $E_0 = E(V_0)$  – енергія, що відповідає об'єму  $V_0$  рівноваги (тобто мінімуму енергії),  $B = -V(\delta P / \delta V)_T$  – модуль всебічного стискування,  $B_0$  – той же параметр у стані рівноваги, що відповідає тиску  $P = 0$ ,  $B' = (\delta B / \delta P)_T$  – його перша похідна по тискові при постійній температурі. Множник  $\frac{1}{14703.6}$  у рівнянні введений для одержання значень повної енергії в одиницях Рідберга (об'єм обчислюється в атомних одиницях – а.о.).

Для визначення параметрів кристалічної ґратки в розрахунках ми змінювали об'єм елементарної ґратки в межах  $\pm 8\%$  і розраховували відповідні значення повної енергії. Параметри, що входять у рівняння стану Мурнагана, були підібрані в такий спосіб, щоб залежність повної енергії від об'єму елементарної ґратки  $E(V)$  (рис. 4), отримана з рівняння (показана на рис.4. суцільною лінією), проходила через розраховані точки.

Згідно з отриманими результатами розрахунків об'єм елементарної ґратки в стані рівноваги  $V_0 = 6268.1419$  а.о., модуль всебічного стискування  $B = 40.2392$  ГПа, його похідна по тиску  $B' = 4.5588$ .

Ці результати добре узгоджуються з розрахунками, проведеними за рівнянням Бірч-Мурнагана [28] (табл. 3).

$$E(V) = E_0 + \frac{9V_0 B_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} \right] \right\} \frac{1}{14703.6}. \quad (7)$$

В силу того, що об'єм елементарної комірки рівний  $V = abc$  і отриманий об'єм стану рівноваги  $V_0 = 6268.1419$  а.о., розрахунки дозволяють знайти параметри ґратки.

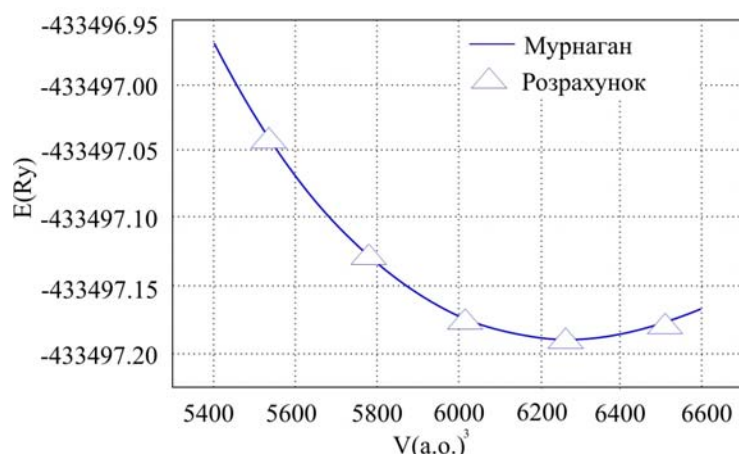


Рис. 4. Залежність повної енергії від об'єму елементарної ґратки  $InGaTe_2$ .

Таблиця 3.

Параметри рівнянь стану Мурнагана й Бірч-Мурнагана.

Параметр	По Мурнагану	По Бірч-Мурнагану
$V_0, \text{a.o.}$	6268,1419	6267.8101
$E_0, \text{Р.}$	-433437.189425	-433497.189401
$B, \text{ГПа}$	40.2392	40.1350
$B'$	4.5588	4.7886

Розраховані нами параметри кристалічної ґратки  $a = 8.3945 \text{ \AA}$ ;  $c = 6.8352 \text{ \AA}$  і координати атомів  $x = 0.1730$  в елементарній ґратці добре узгоджуються з нашими експериментальними даними й даними [10]. Слід зазначити, що отримані результати дають можливість розрахувати надалі фононний спектр і вивчити вплив деформації на електронні й оптичні властивості  $InGaTe_2$ , теоретично розрахувати параметри елементарних ґраток інших сполук з відомою зонною структурою.

Відомо, що ефективна маса є основною характеристикою електронних властивостей напівпровідників. Ефективна маса використовується у вивченні електричних і магнітних властивостей, при обчисленні кінетичних параметрів і аналізі критичних точок оптичних параметрів.

Компоненти тензора оберненої ефективної маси обчислюються по формулі:

$$\left[ \frac{m_0}{m^*} \right] = \delta_{ij} + \frac{2}{m_0} \sum_{n' \neq n} \frac{\langle n_1 k_0 | P_i | n'_1 k_0 \rangle \langle n'_1 k_0 | P_j | n_1 k_0 \rangle}{E_n(k_0) - E_{n'}(k_0)}, \quad (8)$$

де  $m_0$  – маса спокою електрона;  $\delta_{ij}$  – символ Кронекера,  $\langle n_1 k_0 | P_i | n'_1 k_0 \rangle$  – магнітний елемент оператора імпульсу.

$P_i = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x_i}$  – в точці екстремуму  $k_0$ . Індеси  $n; n'$  нумерують електронні зони,  $|n_1 k_0\rangle$  – хвильова функція електрона, а

$$\langle n_1 k_0 | P_i | n'_1 k_0 \rangle = \frac{1}{\lambda} \int_{\lambda} \varphi_{n k_0}^*(r) P_i \varphi_{n'_1 k_0}(r) d^3 r \quad (9)$$

$\lambda$  -об'єм елементарної комірки.

Енергетичний спектр  $E_n(k_0)$  і відповідна хвильова функція  $\varphi_{n k_0}(r)$  в точці екстремуму  $k_0$  визначаються з одноелектронного рівняння Шредінгера. У базисі плоских хвиль

$$\sum_{G'} \left[ \frac{\hbar(k_0 + G')}{2m_e} \delta_{GG'} + V(k_0 + G_1 k_0 + G') \right] \phi_n(k_0 + G') = E_{n k_0} \phi_n(k_0 + G) - V(k_0 + G_1 k_0 + G') \quad (10)$$

Фур'є образ кристалічного псевдопотенціалу.

У  $InGaTe_2$  максимум валентної зони й мінімум зони провідності перебувають у високосиметричній точці  $T$ ,  $\kappa_0 = 0.5b_1 \cdot 0.5b_2 + 0.5b_3(b_1, b_2, b_3)$  – базисні трансляції оберненої ґратки [22]. В наших розрахунках компоненти тензора оберненої ефективної маси електрона обчислені з точністю до  $0.01m_0$ .

$$\begin{pmatrix} m_0 \\ m_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 3.09 & 0 & 0 \\ 0 & 3.09 & 0 \\ 0 & 0 & 4.59 \end{pmatrix}. \quad (11)$$

Тензорні компоненти оберненої ефективної маси дірок

$$\begin{pmatrix} m_0 \\ m_{p\perp}^* \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} -2.31 & 0 & 0 \\ 0 & -2.31 & 0 \\ 0 & 0 & -0.11 \end{bmatrix}. \quad (12)$$

Тензори оберненої ефективної маси як електронів, так і дірок мають діагональний вигляд, і тому ізоенергетичні поверхні є еліпсоїдами обертання. Це також впливає з симетрії кристала  $InGaTe_2$ , що ізоенергетичні поверхні повинні бути еліпсоїдами обертання.

## Висновки

1. У роботі експериментальними дослідженнями температурних залежностей питомої електропровідності, коефіцієнта Холла, термоЕРС і теплопровідності визначили ширину забороненої зони, концентрацію, холлівську рухливість носіїв заряду й коефіцієнта термоелектричну ефективність сполуки  $InGaTe_2$  й виявлено, що ширина забороненої зони, визначена з електропровідності (0.74 еВ) і за коефіцієнтом Холла (0.76 еВ) перебувають в хорошому узгодженні.
2. Вперше, використовуючи результати розрахунків зонної структури  $InGaTe_2$ , за допомогою пакета програми АВІНІТ теоретично обчислили параметри елементарної ґратки даної фази й виявили, що нами обчислені й експериментально визначені значення цих параметрів добре узгоджуються, обчислені тензори оберненої ефективної маси електронів і дірок.

## Література

1. Hahn H, Weltman B. Uber ternare chalkogenide des Thalliums mit Gallium und Indium. Naturwissenschaften. 1967;54(2):42-48.
2. Muller D, Eulenberger G, und Hahn H. Uber ternare Thalliumchalkogenide mit thalliums selenid-structur. Z. anorg. allg. chem.1973;398(2):207-220 .
3. Mooser E, Pearson WB. The chemical bond in semiconductors. J. Electronics.1956;1(6): P. 629-645.
4. Гусейнов Г.Д. Поиск и физические исследования сложных полупроводников аналогов. / Г.Д. Гусейнов // Автореферат дис. докт. физ-мат наук. Вильнюс, 1972, 81с.
5. Годжаев Э.М., Структура, электронные и тепловые свойства сложных полупроводников на основе  $sp$  и  $4f$  элементов: / Э.М. Годжаев // автореферат дис.док.физ.мат. наук, Баку: ФИАН АзССР, 1985, с.31.
6. Физико- химические исследования систем  $A^{III}X^{VI} - B^{III}X^{VI}$  / Г.Д. гусейнов, Э.М. Керимова, Э.М. Годжаев [и др.] // Ж.Физическая Химия, 1971 – Т.45, №5. – С.1458-1463.
7. Гусейнов Г.Д., Сеидов Ф.М., Пашаев А.М., Исследования системы  $TlS-GaS$ . Изв.АН СССР, Неорганические материалы , 1972. – Т.8, № 11. – С.170-174.
8. Гусейнов Г.Д. О псевдобинарной системе? / Г.Д. Гусейнов, Ф.М. Сеидов, Х.Я. Халилов // ЖФХ, 1972. – Т.46, №3. – С.803-806.
9. Кулиев А.А. Исследование системы  $TlSe-GaSe$ . / А.А. Кулиев, З.Г. Каграмянян // Изв.вузов химия и хим. технология. – 1977. – Т.20, №4. – С. 606 – 608.
10. Mobarak M, Berger H., Lorusso G.F. et al. The Growth and Properties of Single Crystals of  $GaInTe_2$ , a Ternary Chalkogenide Semiconductor // J. Phys. D: Appl. Phys. 31.(1998). – P. 1433–1437.
11. Алиев В.А. Реальная структура, фотоэлектрические явления в кристаллах  $TlA^{III}B_2^{VI}$  / В.А. Алиев // Автореферат дисс.докт.физ.- мат.наук, Баку, 1997, С. 34.
12. Абдуллаев Н.А. Особенности теплового расширения слоистых кристаллов / Н.А. Абдуллаев // Автореферат дисс. канд. физ-мат. наук, Баку, 1985. С. 22.
13. Ентальпії утворення та теплоємності сполук  $TlGaSe_2$  та  $TlGaS_2$ . / В.И. Ткаченко, Ю.В. Ворошилов, Л.В. Костюк [и др.] // Допов. АН УРСР, серия (Б), Геологічні , хімічні та біологічні науки, 1980. – №12. – С.64-66
14. Термоэффективность твердых растворов системы  $TlInTe_2$ -  $TlPrTe_2$  Э.М. Годжаев, А.Э. Бахышов, А.Б. Нагиев // Изв.АН СССР, Неорганические материалы, 1987. – Т.23, № 10. – С. 1750-1753.
15. Годжаев Э.М. Термоэффективность твердых растворов  $InTl_xGa_{1-x}Te_2$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ ) Э.М. Годжаев, Х.О. Садыгова // Изв.РАН, Неорганические материалы, 1992. – Т.28, №10/11. – С. 2238-2241
16. Е.М. Годжаев Зонная структура  $TlInTe_2$  й термоэффективність твердих розчинів на його основі / Е.М. Годжаев, Г.С. Джафарова, С.І. Сафарова // Термоелектрика, 2013, №1, С.28-33
17. Годжаев Э.М. Термоэлектрические свойства кристаллов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  ( $0.01 \leq x \leq 0.04$ ) Э.М. Годжаев, Р.А. Керимова // Изв.РАН, Неорганические материалы, 2004, Т.40, №11 С. 1314-1316,
18. Orudzhev G, Mamedov N, Uchiki H, Yamamoto N, Iida S, Toyota H, Gojaev E, Hashimzade F. Band structure and optical functions of ternary chain  $TlInSe_2$ . // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003;64: P. 1703-1706.
19. Godzhayev E.M, Orudzhev G.S, Kerimova R.A, Allakhyarov E.A. Band structure and optical properties of chained compound  $TlInTe$ . Physics of a firm body. 2006; 48: P. 40-43.



20. Зонная структура и диэлектрическая проницаемость соединения  $TlGaTe_2$  / Э.М. Годжаев, Г.С. Оруджев, Д.М. Кафарова // Физика твердого тела, 2004. – Т.46. В.5. – С. 811-813.
21. Orudzhev G., Shim Y., Wakita K., Mamedov N., Jafarova S., Hashimzade F. Linearized Augmented Plane Wave band structure calculations and dielectric function of layered  $TlGaSe_2$  // Jap. J. of Applied Physics, 2008. – V. 47, №10, P. 8182-8187.
22. Godzhayev E.M., Dzhakhangirli Z.A., Allakhyarov E.A., Kafarova D.M., Ibragimova A.R. Cultivation, phase analysis and band structure of a monocrystal of  $InGaTe$  // Inorganic materials. 2011;47(10): P. 1162-1165.
23. E.M. Godzhaev, U.S. Abdurahmanova, Z.A. Dzhakhangirli, S.M. Mehdieva Optical Functions and Effective Masses of Electrons and Holes in  $InGaTe_2$  Physical Science International Journal, 4(5): 699-707, 2014.
24. Павлов Л.П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов. / Л.П. Павлов // Москва, Высшая школа, 1987, С.7-42
25. Иоффе А.Ф. Избранные труды.Е.2 / А.Ф. Иоффе // Л:Наука,1975, С.468.
26. Murnghan F.D. The compressibility of media under extreme pressures // Proceedings of the National Academy of Sciences, 1944, – vol.30, – P.244-247.
27. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., Bottin F., Boulanger P., Bruneval F., etc., ABINIT: First-principles approach of materials and nanosystem properties.// Computer Phys. Comm., 2009, – v.180, – P. 2582-2615.
28. Birch F. Finite elastic strain of cubic crystals // Physical Review, 1947, – v. 71 – P. 809-824.

Надійшла до редакції 20.12.2013

Ромака В.А.,<sup>1,2</sup> Рогль П.,<sup>3</sup> Стадник Ю.В.,<sup>4</sup> Ромака Л.П.<sup>4</sup>  
Корж Р.О.,<sup>2</sup> Качаровський Д.,<sup>5</sup> Крайовський В.Я.,<sup>2</sup> Лах О.І.<sup>6</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>Інститут фізичної хімії Віденського університету, вул. Верингерштрассе, 42, Відень, А-1090;

<sup>4</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів,  
79005, Україна;

<sup>5</sup>Інститут низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебятковського  
Польської Академії наук, Вроцлав, 50-950, Польща;

<sup>6</sup>АТЗТ НВО «Термоприлад» ім. В.І. Лаха, вул. Наукова, 3, Львів, 79060, Україна

## СТРУКТУРНІ, ЕНЕРГЕТИЧНІ ТА КІНЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термоЕРС та магнітної сприйнятливості термоелектричного матеріалу  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  у діапазоні:  $T = 80 \div 40$  К,  $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.001$ )  $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.10$ )

$H \leq 1$  Тл. Виявлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу і визначають механізми електропровідності, прогнозовані розрахунками електронної структури  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ .

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

*The crystal and electronic structures, the temperature and concentration dependencies of resistivity, the Seebeck coefficient and magnetic susceptibility of  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  thermoelectric material were studied in the range  $T = 80 \div 40$  K,  $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.001$ )  $\div 1.9 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.10$ )  $H \leq 1$  T. The mechanisms of a simultaneous generation of donor- and acceptor-nature defects in crystal were established. They change the compensation degree of semiconductor material and determine the mechanism of conduction predicted by the  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  electronic structure calculations.*

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

### Вступ

Цікавість до термоелектричних матеріалів на основі інтерметалічних напівпровідників  $n\text{-ZrNiSn}$ ,  $n\text{-HfNiSn}$ ,  $n\text{-TiNiSn}$  та  $p\text{-TiCoSb}$ , які кристалізуються у структурному типі  $MgAgAs$  (просторова група  $F\bar{4}3m$ ) [1], зумовлена одночасно високими значеннями електропровідності та коефіцієнта термоЕРС, що забезпечує високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну і робить дані напівпровідникові матеріали одними з найбільш досліджуваних термоелектричних матеріалів [2, 3]. У запропонованій роботі, продовжуючи дослідження сильного легування напівпровідників зі структурою  $MgAgAs$  ( $N_{A,D} \sim 10^{19} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), що робить їх сильно легованими та сильно компенсованими (СЛСКН) [4], на зміну структурних, енергетичних, кінетичних та магнітних характеристик, досліджено

термоелектричний матеріал  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ , отриманий шляхом легування  $n$ - $HfNiSn$  атоми рідкісноземельного металу  $Lu$ .

Дослідження зумовлені тим, що оптимізація параметрів термоелектричних матеріалів для отримання максимальних значень термоелектричної добротності залежить від низки чинників, зокрема, концентрації носіїв, механізмів розсіювання, теплопровідності тощо, а одним із способів такої оптимізації є легування напівпровідника донорними і/або акцепторними домішками [5].

## Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл електронної густини (DOS), електрокінетичні та енергетичні характеристики  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ . Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу з використанням програми Fullprof [6] отримані значення періодів кристалічної ґратки  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ . Для розрахунків структурних характеристик використовувалися масиви даних, отримані методом порошку (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 проводилися методами Корінґи-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [7]. Для розрахунків використовувалися значення постійної ґратки на  $k$ -сітці розміром  $10 \times 10 \times 10$  та тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [8]. Ширина енергетичного вікна, що охоплюється контуром, становить 16 еВ. Число значень енергії для розрахунку DOS становило 1000. Точність розрахунку положення рівня Фермі становила  $\pm 8$  меВ. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого опору ( $\rho$ ), коефіцієнта термоЕРС ( $\alpha$ ) у відношенні до міді та магнітної сприйнятливості ( $\chi$ ) методом Фарадея зразків  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  у діапазонах:  $T = 80 \div 400$  К,  $N_A^{Lu} \approx 1.9 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup> ( $x = 0.01$ )  $\div$   $1.9 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> ( $x = 0.10$ ) та індукції магнітного поля  $H \leq 1$  Тл.

## Дослідження структурних особливостей $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  показав їх відповідність вихідним складам шихти, що є одним з експериментальних доказів прогнозованого заміщення атомів  $Hf$  на  $Lu$ . У свою чергу рентгеновські фазовий та структурний аналізи показали, що усі зразки  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  до складу  $x = 0,35$  включно не містять слідів інших фаз (рис. 1а, вставка). Дослідження також підтвердили результат [9] стосовно неупорядкованості кристалічної структури  $n$ - $HfNiSn$ , суть якої полягає у частковому, до  $\sim 1\%$ , зайнятті атомами  $Ni$  ( $3d^8 4s^2$ ) кристалографічного положення  $4a$  атомів  $Hf$  ( $5d^2 6s^2$ ), що породжує у кристалі структурні дефекти донорної природи, а електрони є основними носіями електрики. Як і очікувалося, заміщення атомів меншого розміру  $Hf$  ( $r_{Hf} = 0.158$  нм) більшими атомами  $Lu$  ( $r_{Lu} = 0.173$  нм) призводить до збільшення значень періоду елементарної комірки  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  (рис. 1).

Уточнення кристалічної структури  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного заміщення та зайнятості кристалографічного положення  $Hf$  ( $4a$ ) показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури та масиву брегівських відбиттів ( $R_{Br} = 2,7\%$ ) отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів  $Hf(Lu)$  для  $x \geq 0.01$ , становить 100%. Іншими словами, уведені у структуру атоми  $Lu$  упорядковують кристалічну структуру напівпровідника  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ , що створює передумови для отримання матеріалу з однозначними та прогнозованими кінетичними характеристиками.

Звертаємо увагу на наявність двох лінійних ділянок на залежності  $a(x)$   $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ :  $0 \leq x \leq 0.01$  та  $x \geq 0.03$ . Така, на перший погляд, незначна особливість у поведінці  $a(x)$  є характерною для усіх раніше досліджених споріднених твердих розчинів  $Zr_{1-x}R_xNiSn$  ( $R$  – рідкісноземельний метал) [10] і слугувала додатковим підтвердженням правильності запропонованої моделі кристалічної структури  $n-HfNiSn$  [9]. Справді, якщо у вихідній структурі сполуки  $HfNiSn$  положення атомів  $Hf$  частково зайняті атомами меншого розміру  $Ni$  [1], то з легуванням напівпровідника атомами рідкісноземельного металу на ділянці  $0 \leq x \leq 0.01$  відбувається витіснення атомів меншого розміру  $Ni$  ( $r_{Ni} = 0.124$  нм) атомами значно більшого розміру  $Lu$  (на  $\sim 40\%$ ). При концентраціях домішки  $x \geq 0.01$  всі атоми  $Ni$  будуть витіснені з положень атомів  $Hf$  і наявне заміщення атомів  $Hf$  на  $Lu$ , у яких різниця в атомних радіусах є значно меншою. У такому разі амплітуда зміни значень періоду елементарної комірки  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  на ділянках  $0 \leq x \leq 0.01$  та  $x \geq 0.03$  буде різною; у першому випадку ця зміна буде більшою, на що вказує більший кут нахилу залежності  $a(x)$ , що є можливим лише з витісненням атомів меншого розміру  $Ni$  з положень атомів більшого розміру  $Hf$ .

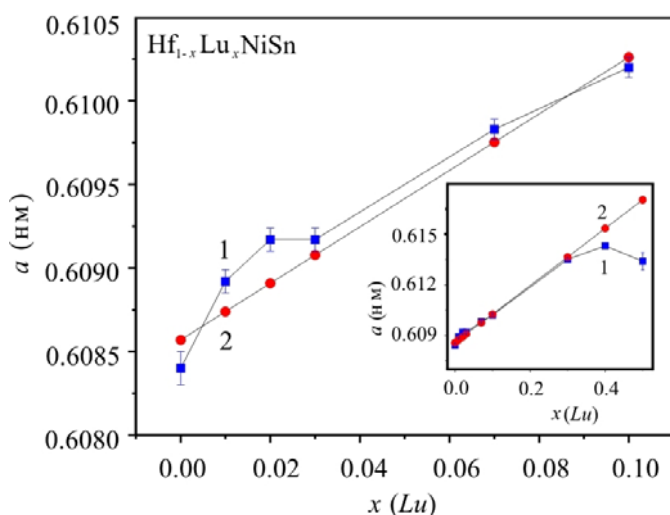


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ : 1 – експеримент; 2 – розрахунок.

Виходячи з припущення, що легування  $n-HfNiSn$  атомами  $Lu$  супроводжується упорядкуванням кристалічної структури, а домішкові атоми  $Lu$  витісняють з положення  $4a$  атоми  $Hf$ , було розраховано зміну значень періоду елементарної комірки (рис. 1, крива 2). При розрахунках ми припускали, що вихідна сполука  $HfNiSn$  є упорядкованою, тобто усі атоми займають лише власні кристалографічні положення. Саме тому розраховане значення періоду елементарної комірки для вихідної сполуки  $HfNiSn$  є більшим від експериментального, оскільки у реальній сполуці, як ми вже говорили,  $\sim 1\%$  атомів  $Hf$  витіснені атомами меншого розміру  $Ni$ . Співставлення розрахованих та експериментальних значень періоду елементарної комірки  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  (рис. 1) наочно демонструє структурні зміни, які ми дослідили з уточненням кристалічної структури методом порошку.

Процес упорядкування кристалічної структури напівпровідника з легуванням атомами  $Lu$ , окрім структурних особливостей, вносить суттєвий вклад у перерозподіл електронної густини. Так, якщо у вихідній сполуці  $HfNiSn$  існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до  $\sim 1\%$  атомів  $Hf$  атомами меншого розміру  $Ni$ , то процес легування напівпровідника атомами  $Lu$  та упорядкування при цьому його кристалічної структури супроводжується, з одного боку, зменшенням числа структурних дефектів донорної природи, оскільки атоми  $Ni$  покидають положення атомів  $Hf$  («заліковування» структурних дефектів донорної природи у положенні  $4a$ ). З іншого боку, оскільки атом

$Lu$  ( $5d^16s^2$ ) володіє на один  $5d$ -електрон менше, ніж атом  $Hf$ , то таке легування буде генерувати у кристалі структурні дефекти акцепторної природи.

Таким чином, легування  $n-HfNiSn$  атомами рідкісноземельного металу  $Lu$  шляхом заміщення атомів  $Hf$  супроводжується упорядкуванням кристалічної структури і робить її стійкою до температурних та часових змін, що є необхідною умовою можливого використання матеріалу для виготовлення чутливих елементів термоперетворювачів. Окрім того, таке упорядкування супроводжується одночасним зменшенням числа дефектів донорної природи (атоми  $Ni$  у положенні  $4a$  атомів  $Hf$ ) та збільшенням числа структурних дефектів акцепторної природи (атоми  $Lu$  у положенні  $4a$  атомів  $Hf$ ), що повинно призвести до зміни ступеня компенсації напівпровідника та типу основних носіїв струму як результат зміни співвідношення числа дефектів донорної та акцепторної природи.

### Дослідження електронної структури $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\varepsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\varepsilon_g$  та кінетичних характеристик  $n-HfNiSn$ , легованого атомами  $Lu$ , проведено розрахунок густини електронних станів (DOS)  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ ,  $0 \leq x \leq 0.10$  (рис. 2а). Беручи до уваги результати структурних досліджень, що уведення у сполуку  $HfNiSn$  атомів  $Lu$  упорядковує її кристалічну структуру, розрахунок DOS проведено для випадку упорядкованого варіанту структури.

Як зазначено вище, уведення атомів  $Lu$  у структуру сполуки  $HfNiSn$  супроводжується генеруванням акцепторів. У такому разі, легування напівпровідника  $n-HfNiSn$  електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторної домішки очікувано буде супроводжуватися збільшенням ступеню компенсації напівпровідника [6].

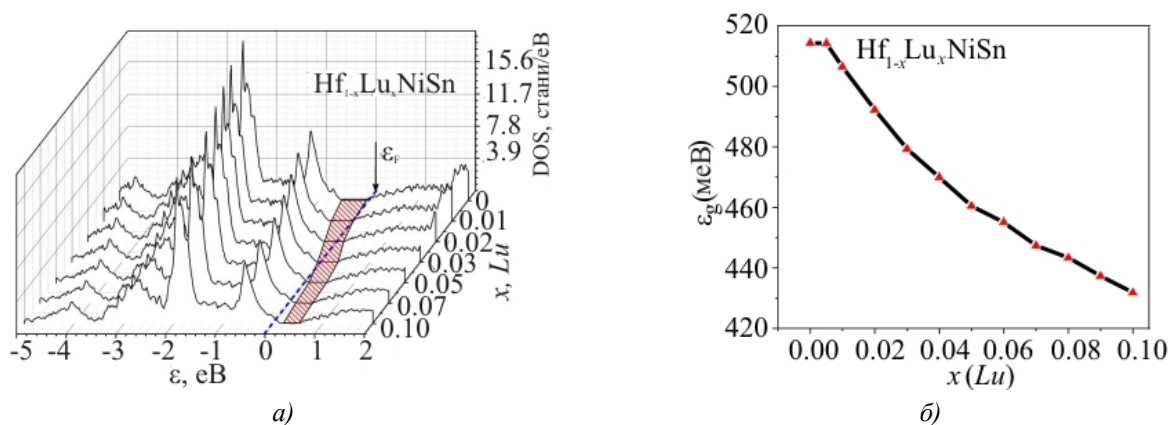


Рис. 2. Розрахунок густини електронних станів DOS (а) та зміни значень ширини забороненої зони  $\varepsilon_g$  (б)  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ .

Як можемо бачити з рис. 2а, з уведенням в  $n-HfNiSn$  найменш досяжних в експерименті концентрацій акцепторної домішки  $Lu$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  починає дрейфувати від зони провідності, на відстані  $\sim 81.3$  меВ від якої він розташовувався [9], до середини забороненої зони  $\varepsilon_g$  (заштрихована ділянка на рис. 2а), а далі і до валентної зони, яку перетне за певних концентрацій  $Lu$ . З перетином рівнем Фермі  $\varepsilon_F$  середини забороненої зони і подальшим рухом у напрямі валентної зони зміниться тип провідності напівпровідника, а основними носіями струму стають дірки. У такому разі подальше легування напівпровідника тепер діркового типу провідності акцепторами повинно супроводжуватися зменшенням ступеню компенсації.

Окрім дрейфу, викликаного зміною ступеня компенсації напівпровідника, також наявне і зменшення значень ширини забороненої зони  $\varepsilon_g$  (рис. 2б) від значень  $\varepsilon_g(x=0) = 514.3$  меВ і  $\varepsilon_g(x=0.05) = 460.4$  меВ до  $\varepsilon_g(x=0.10) = 413.8$  меВ. Прогнозована поведінка рівня Фермі  $\varepsilon_F$  супроводжується цікавими процесами зміни значень густини станів на рівні Фермі (рис. 3а, крива 2). Так, легування напівпровідника електронного типу провідності  $n-HfNiSn$  акцепторними домішками  $Lu$  очікувано приводить до зменшення густини станів на рівні Фермі, а мінімум залежності  $g(\varepsilon_F)$  відповідає перетину рівнем Фермі середини забороненої зони напівпровідника. З концентраціями домішки  $Lu$ , коли рівень Фермі перетне середину забороненої зони і буде наближатися до валентної зони, густина станів на рівні Фермі почне прогнозовано наростати.

Наведені результати розрахунків зміни розподілу електронної густини і зокрема густини станів на рівні Фермі, узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань магнітної сприйнятливості  $\chi$   $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  (рис. 3а, крива 1). Дослідження показали, що напівпровідники  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ ,  $x > 0,01$ , є парамагнетиками Паулі, в якого магнітна сприйнятливість визначається виключно електронним газом і є пропорційною густині станів на рівні Фермі. Як можна бачити з рис. 3а, крива 1, залежність  $\chi(x)$  має плато на ділянці концентрацій  $x = 0,02 \div 0,03$ , яке ми пов'язуємо, як показують розрахунки, саме зі зміною густини станів на рівні  $g(\varepsilon_F)$ . У даному контексті необхідно зазначити, що базовий напівпровідник  $n-HfNiSn$  не є парамагнетиком Паулі, а слабким діамагнетиком, про що свідчать від'ємні значення магнітної сприйнятливості:  $\chi(x=0) = -0.082$  см<sup>3</sup>/г [11]. Тому, нібито ріст залежності  $\chi(x)$  на ділянці концентрацій  $x = 0 \div 0,02$  ми не можемо приписувати збільшенню густини станів на рівні Фермі.

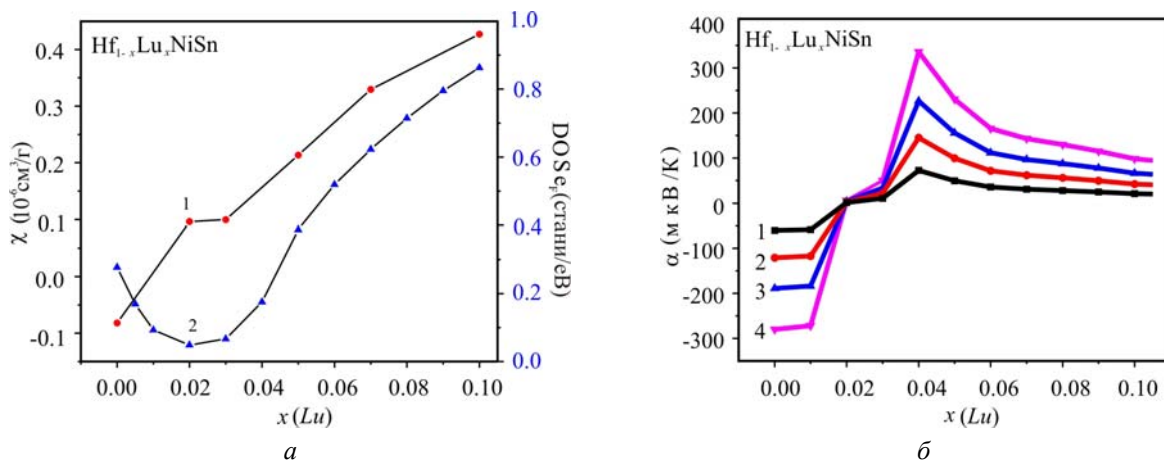


Рис. 3. Зміна значень магнітної сприйнятливості  $\chi$  (крива 1) і густини станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$  (крива 2) (а) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  (розрахунок) (б)  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Розрахувавши електронну структуру термоелектричних матеріалів  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ , отримали механізм прогнозування кінетичних характеристик напівпровідника, зокрема коефіцієнта термоЕРС, питомого електроопору тощо. Для розрахунку коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  використано співвідношення [12]

$$\alpha = \frac{2\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{e} \left( \frac{d}{d\varepsilon} \ln g(\varepsilon_F) \right),$$

де  $g(\varepsilon_F)$  – густина станів на рівні Фермі.

На рис. 3б як приклад, показана зміна значень коефіцієнта термоЕРС  $\alpha_x$   $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  за різних температур. Змінюючи концентрацію атомів  $Lu$ , можемо цілеспрямовано отримати у термоелектричному

матеріалі високі як додатні, так і від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС та провідності, що слугує однією із умов отримання високих значень термоелектричної добротності.

Таким чином, результати розрахунку густини електронних станів  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ , виконані на основі результатів структурних досліджень, підтверджують прогнозовану акцепторну природу структурних дефектів, генерованих у кристалі в разі заміщення атомів  $Hf$  на  $Lu$ . Наведені нижче результати експериментальних досліджень покажуть відповідність результатів розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.

### Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Температурні залежності питомого електроопору  $\rho$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$  для зразків  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ ,  $0 \leq x \leq 0.10$ , наведено на рис. 4. Залежності  $\ln \rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$  є типовими для легованих та компенсованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками, що вказує на наявність у них кількох активаційних механізмів провідності. Із активаційних ділянок залежностей  $\ln \rho(1/T)$  обчислено значення енергій активації з рівня Фермі  $\epsilon_F$  на рівень протікання зони провідності (валентної зони)  $\epsilon_1^p$  та стрибки електронів  $\epsilon_3^p$  по станах з енергіями, близькими до рівня Фермі  $\epsilon_F$ , а з активаційних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  – значення енергій активації  $\epsilon_1^a$  та  $\epsilon_3^a$ , що дають, відповідно, значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [13].

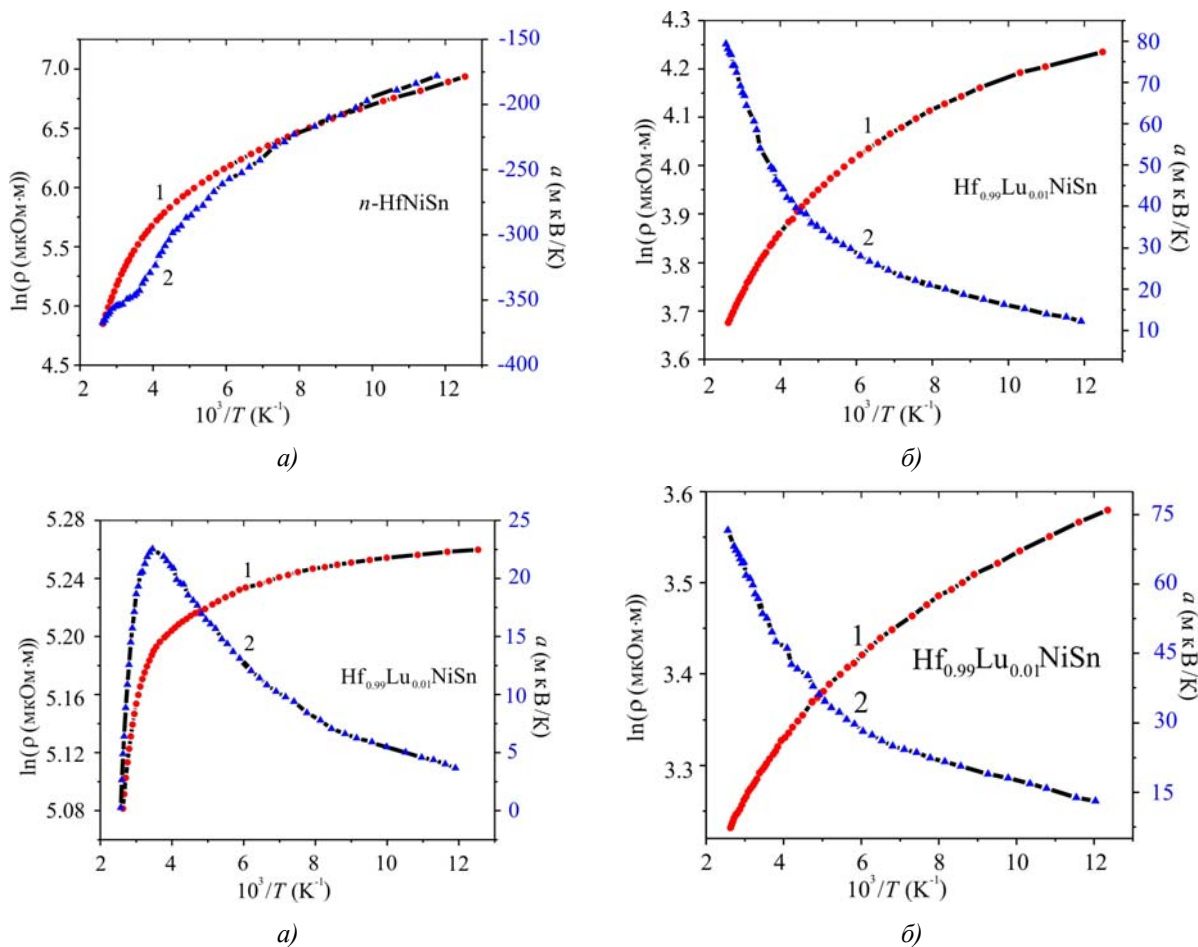


Рис. 4. Температурні залежності питомого опору  $\rho$  (1) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  (2)  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

Як показано на рис. 4 та 5б, коефіцієнт термоЕРС  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ ,  $x = 0$  має від'ємні значення, а електрони є головними носіями струму. Це – відомий та очікуваний результат, пов'язаний з донорною природою структурних дефектів напівпровідника  $n-HfNiSn$  [1].

Уведення у сполуку  $HfNiSn$  найменшої концентрації атомів  $Lu$  призводить до зміну типу провідності напівпровідника  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ : за  $x \geq 0.01$  значення коефіцієнта термоЕРС стають додатними в усьому діапазоні температур, вказуючи, що рівень Фермі знаходиться тепер ближче до валентної зони, ніж до зони провідності (рис. 4 та 5 б). Така поведінка рівня Фермі була передбачена розрахунками електронної структури напівпровідника і є наслідком появи у кристалі структурних дефектів акцепторної природи з уведенням атомів  $Lu$ .

Те, що атоми  $Lu$ , введені у сполуку  $HfNiSn$ , призводять до генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної природи, показують залежності зміни значень питомого електроопору в усьому температурному та концентраційному діапазонах (рис. 5а). Так, введення найменшої в експерименті концентрації атомів  $Lu$  супроводжується стрімким зменшенням значень питомого електроопору, наприклад, за 80 К, від значень  $\rho(x=0)=1029.1$  мкОм·м до  $\rho(x=0.01)=192.4$  мкОм·м та  $\rho(x=0.10)=35.9$  мкОм·м. Річ у тім, що концентрація акцепторів, які генеруються у кристалі з уведенням найменшої концентрації  $Lu$  ( $x = 0.01$ ) є занадто великою і ми перестрибуємо проміжок концентрацій, за яких рівень Фермі рухався би від краю зони провідності до середини забороненої зони, що супроводжувалося би зростанням значень електроопору через зменшення густини станів на рівні Фермі у напівпровіднику електронного типу провідності при його легування акцепторами.

Привертаємо увагу до факту появи максимуму на залежності  $\rho(x)$  за температури  $T = 380$  К (рис. 5а). Подібну картину зсуву максимуму  $\rho(x)$  в область більших концентрацій домішок спостерігали у [11, 14], легуючи  $n-HfNiSn$  акцепторними домішками  $Rh$  та  $Co$ . Цей ефект пояснювався генеруванням у кристалі одночасно з дефектами акцепторної природи також структурних дефектів донорної природи, іонізація яких відбувається за вищих температур.

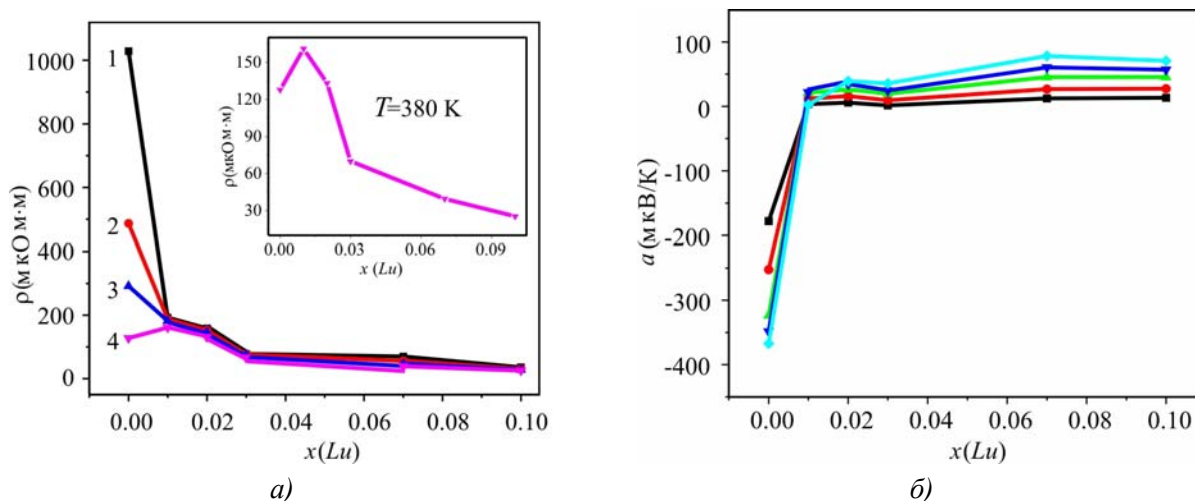


Рис. 5. Зміна значень питомого опору  $\rho(x)$  (а) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x)$  (б)  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  за температури: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Доказом того, що рівень Фермі перетнув середину забороненої зони і рухається саме у напрямку валентної зони за легування  $n-HfNiSn$  атомами  $Lu$ , є поведінка залежності коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x)$   $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  (рис. 5б). Значення коефіцієнта термоЕРС, наприклад, при 80 К змінюються від значень  $\alpha(x=0)=-178.1$  мкВК<sup>-1</sup> до  $\alpha(x=0.01)=3.7$  мкВК<sup>-1</sup> та  $\alpha(x=0.10)=13.2$  мкВК<sup>-1</sup>, що свідчить про зміну типу основних носіїв струму в  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  – від електронів за  $x = 0$  до дірок за  $x \geq 0.01$ .



Привертаємо також увагу на поведінку залежності тепер коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x)$   $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  за  $T = 380$  К. Значення коефіцієнта термоЕРС за температури  $T = 380$  К змінювалося зі зміною концентрації домішкових атомів  $Lu$  таким чином: від  $\alpha(x=0) = -367.2$  мкВ·К<sup>-1</sup> до  $\alpha(x=0.01) = 0.2$  мкВ·К<sup>-1</sup> та  $\alpha(x=0.02) = 39.4$  мкВ·К<sup>-1</sup>. Можемо бачити, що з концентрацією  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ ,  $x = 0.01$  та температурою  $T = 380$  К концентрації іонізованих акцепторів та донорів практично зрівнялися, про що свідчить близьке до нульового значення коефіцієнта термоЕРС. Цей результат повністю узгоджується з характером поведінки  $\rho(x)$  за температури  $T = 380$  К саме у області концентрацій акцепторів  $x = 0.01$ . А це, у свою чергу, також вказує на факт появи у кристалі донорів за поки ще невідомим механізмом, в разі легування його акцепторною домішкою.

Таким чином, два експериментальні результати – зміна значень питомого електроопору  $\rho(x)$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x)$   $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  вказують на наявність у кристалі складного механізму генерування структурних дефектів як акцепторної, так і донорної природи.

У даному контексті цікаво прослідкувати за характером зміни енергетичних характеристик  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ , отриманих з експериментальних досліджень (рис. 6), з яких також можна зробити висновок, що введення домішкових атомів  $Lu$  у структуру сполуки  $HfNiSn$  супроводжується генеруванням структурних дефектів як акцепторної, так і донорної природи. Так, з рис. 6а видно, що легування напівпровідника призводить до зменшення значень енергії активації  $\varepsilon_1^p(x)$ . Важливо пояснити, що значення енергії  $\varepsilon_1^p(x)$  для нелегованого напівпровідника  $n-HfNiSn$  відображає енергетичну щільність між положенням рівня Фермі  $\varepsilon_F$  та краєм зони провідності. У той же час значення енергії активації  $\varepsilon_1^p(x)$  для найменшої концентрації атомів  $Lu$  і усіх подальших відображають енергетичну щільність між положенням рівня Фермі та краєм валентної зони. Те, що значення енергії активації  $\varepsilon_1^p(x=0)$  вкладається у залежність  $\varepsilon_1^p(x)$ , є цілком випадковим.

Із характеру поведінки  $\varepsilon_1^p(x)$  впливає наступна цікава особливість. Можемо бачити, що починаючи з концентрації домішки  $Lu$   $x = 0.01$  і до  $x = 0.10$ , швидкість руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  до краю валентної зони щоразу зменшується і є такою: на ділянці концентрацій  $x = 0.01 \div 0.02$  швидкість руху становить  $\Delta \varepsilon_F / \Delta x = 8$  меВ/%, на ділянці  $x = 0.02 \div 0.03$  –  $\Delta \varepsilon_F / \Delta x = 1.2$ , на ділянці  $x = 0.03 \div 0.07$  –  $\Delta \varepsilon_F / \Delta x = 0.4$  і на ділянці  $x = 0.07 \div 0.10$  –  $\Delta \varepsilon_F / \Delta x = 0.3$ . У зв'язку з наведеними значеннями швидкості дрейфу рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на різних концентраційних ділянках домішкових атомів  $Lu$ , виникає цілком логічне запитання. Оскільки ми збільшуємо концентрацію акцепторних домішок  $Lu$  за лінійним законом, які за таким же законом генерують у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, то чому рівень Фермі не рухається до краю валентної зони за таким же законом? Що слугує стримуючим фактором такого руху, а залежність нагадує експоненту?

Відповідаючи на запитання, логічно припустити, що у кристалі, окрім акцепторів, генеруються також і донори, швидкість генерування яких наростає при збільшенні концентрації уведених у кристал атомів  $Lu$ . Даний висновок переключається з таким, зробленим із характеру поведінки залежності електроопору та коефіцієнта термоЕРС.

З іншого боку, одночасне генерування у кристалі з різною швидкістю структурних дефектів донорної та акцепторної природи буде супроводжуватися зміною ступеня компенсації напівпровідника, а також зміною амплітуди модуляції зон неперервних енергій СІСКН за законом, який відображає співвідношення у кристалі іонізованих акцепторів та донорів. На рис. 6а показано зміну значень енергії активації  $\varepsilon_1^a(x)$ , яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ . Можемо

бачити, що у випадку нелегованого напівпровідника  $n$ - $HfNiSn$  амплітуда модуляції становить  $\varepsilon_1^\alpha(x=0) = 50.9$  меВ. Уведення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої в експерименті концентрації домішки  $Lu$ , що відповідає складу  $x = 0.01$ , супроводжується збільшенням ступеня компенсації напівпровідника, на що вказує значення амплітуда модуляції  $\varepsilon_1^\alpha(x=0.01) = 53.4$  меВ. Окрім того, за концентрації  $x = 0.01$  змінюється тип провідності напівпровідника – дірки стають основними носіями струму.

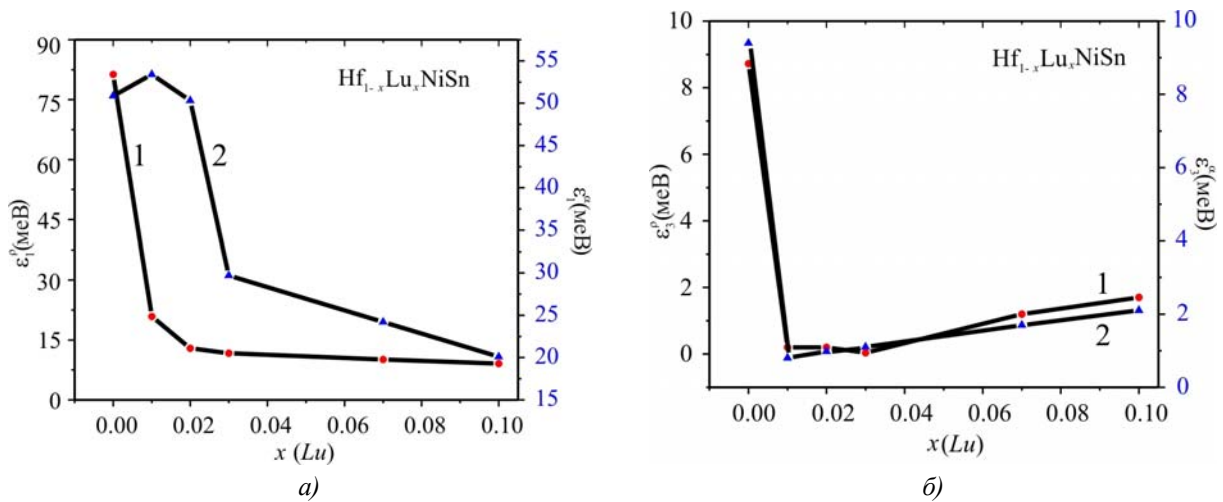


Рис. 6. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_1^p(x)$  (1) і  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  (2) (а) та  $\varepsilon_2^p(x)$  (1) і  $\varepsilon_2^\alpha(x)$  (2) (б)  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ .

Додавання у напівпровідник тепер діркового типу провідності  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ ,  $x = 0.01$ , акцепторної домішки  $Lu$  природно зменшує ступінь компенсації, тобто різниця у числі іонізованих акцепторів та донорів збільшиться. Такий ефект знаходить своє відображення зменшенням значень амплітуди модуляції  $\varepsilon_1^\alpha(x=0.02) = 50.3$  меВ, а на залежності  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  виникає максимум. Зрозуміло, що подальше легування напівпровідника діркового типу провідності акцепторною домішкою буде лише зменшувати ступінь компенсації, а значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій також будуть зменшуватися (рис. 6а). Оскільки ми монотонно збільшуємо концентрацію акцепторів у напівпровіднику, де дірки є основними носіями струму, то цілком логічним було очікувати такого ж зменшення значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ . Однак, як видно з рис. 6а, зміна значень залежності  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  для випадків  $x > 0.01$  не змінюється за лінійним законом, а нагадує такий, як і у випадку  $\varepsilon_1^p(x)$ , вказуючи на одночасне генерування поряд з акцепторами також донорів за невідомим механізмом.

Характери зміни значень енергій активації стрибкової провідності  $\varepsilon_2^p(x)$  та енергій активації  $\varepsilon_2^\alpha(x)$   $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  (рис. 6б) також вказують на генерування у кристалі дефектів донорної природи за невідомим механізмом. І справді, монотонне збільшення числа дефектів акцепторної природи у напівпровіднику діркового типу провідності повинно було призвести до зменшення значень енергій активації стрибкової провідності  $\varepsilon_2^p(x)$ , оскільки мав би зменшитися радіус локалізації електрона. Однак в експерименті, починаючи з концентрації  $x \geq 0.03$ , ми спостерігаємо збільшення значень енергій активації стрибкової провідності від значень  $\varepsilon_2^p(x=0.03) = 0.04$  меВ до  $\varepsilon_2^p(x=0.07) = 1.2$  меВ та  $\varepsilon_2^p(x=0.10) = 1.7$  меВ. Така поведінка енергій активації стрибкової провідності  $\varepsilon_2^p(x)$  є можливою лише за умови появи донорів, що збільшує радіус локалізації електрона [4].

Збільшення значень амплітуди модуляції дрібномасштабної флуктуації від значень  $\varepsilon_2^\alpha(x=0.01) = 0.8$  меВ до  $\varepsilon_2^\alpha(x=0.07) = 1.7$  меВ та  $\varepsilon_2^\alpha(x=0.10) = 2.1$  меВ так само є можливою лише за умови генерування, поряд з акцепторами, донорів, що буде змінювати ступінь компенсації напівпровідника. Можна прогнозувати, що за деякого числа акцепторів швидкість генерування донорів буде такою ж, як і акцепторів і навіть більшою, що знову змінить ступінь компенсації напівпровідника.

Таким чином, результати кінетичних досліджень  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  дозволяють говорити про складний механізм одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи в разі уведення атомів рідкісноземельного металу  $Lu$  у структуру сполуки  $HfNiSn$  шляхом заміщення атомів  $Hf$ . Нижче буде запропоновано такий механізм.

### Уточнення кристалічної та електронної структур $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$

У [1] було запропоновано методику отримання інформації про структуру кристала, яка недоступна за використання рентгенівських методів дослідження. Суть методики полягає у тому, що шукається таке просторове розташування атомів у вузлах кристалічної ґратки напівпровідника, за якого отримується адекватність результатів розрахунку розподілу електронної структури з результатами, отриманими з експериментальних досліджень, зокрема зміни положення рівня Фермі.

Використовуючи прив'язку до числових значень енергії активації  $\varepsilon_1^p$  з рівня Фермі на рівень протікання валентної зони  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ , шукали ступінь компенсації, яка забезпечить експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі, показану на рис. 7а, крива 1. Розрахунки DOS проведені для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеня зайнятості кристалографічного положення  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$  власними або чужими атомами. Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів, який передбачає появу вакансій у положенні атомів  $Sn$  (4b). У цьому випадку формула сполуки зміниться:  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn_{1-y}$ , а кристалічна структура залишиться упорядкованою. Динаміка зміни концентрації вакансій у кристалографічному положенні 4b атомів  $Sn$  у  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn_{1-y}$  зображена на рис. 7б. Розрахована на цій основі швидкість руху рівня Фермі у напрямі валентної зони показана на рис. 7а, крива 1, яка у межах похибки обчислень співпадає з результатами руху рівня Фермі (рис. 7а, крива 2), отриманими з температурних залежностей питомого електроопору (рис. 4).

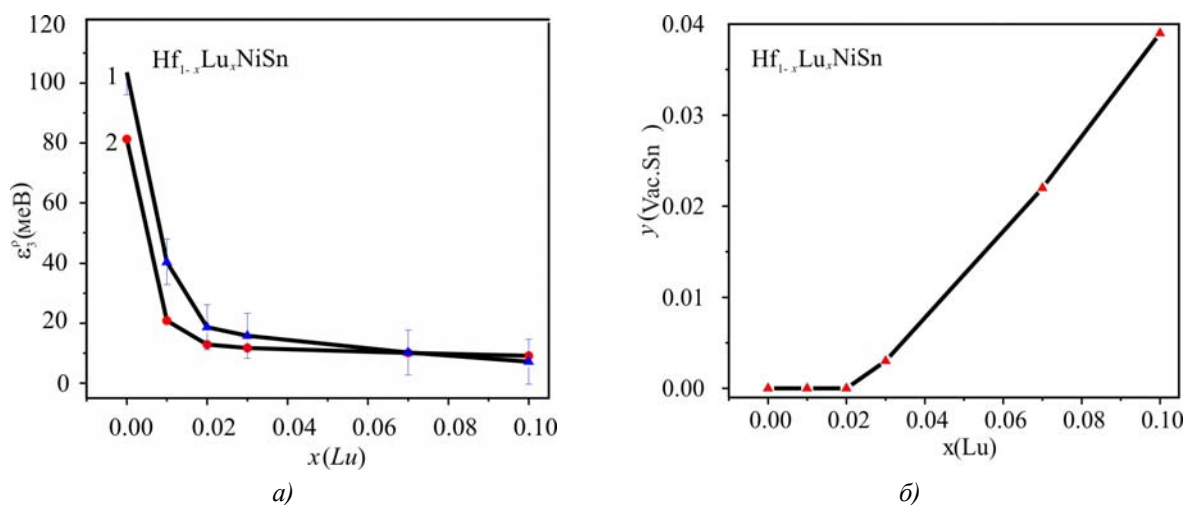


Рис. 7. Динаміка зміни концентрації вакансій у кристалографічній позиції  $Sn$  (а) та розрахована (1) і експериментально отримана (2) залежність енергії активації  $\varepsilon_1^p$  (б) в  $Hf_{1-x}Lu_xNiSn$ .

## Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, електрокінетичних та магнітних характеристик інтерметалічного напівпровідника  $n-HfNiSn$ , сильнолегованого атомами рідкісноземельного металу  $Lu$ , встановлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації термоелектричного матеріалу і визначають механізми електропровідності.

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

## Література

1. Ромака В.А. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, вид.-во Львівської політехніки, 2011, 488 с.
2. Tritt T.M., Sabramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View // MRS Bulletin, 2006 – Vol. 31, № 3. – P. 188-198.
3. Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // MRS Bulletin, 2006 – Vol. 31, № 3, – P. 199-205.
4. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // М.: Наука, 1979, 416 с.
5. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук // К.: Наукова думка, 1979, 768 с.
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, 1995 – Vol. 52, – P. 188-209.
8. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated electronic properties of metals // NY, Pergamon Press, 1978, 348 с.
9. 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.
10. Romaka V. A., Fruchart D., Hlil E. K., Gladyshevskii R. E., Gignoux D., Romaka V. V., Kuzhel B. S., and Krayovskii R. V. Features of an Intermetallic  $n-ZrNiSn$  Semiconductor Heavily Doped with Atoms of Rare-Earth Metals // Semiconductors, 2010 – V. 44, № 3, – P. 293-302.
11. Romaka V. A., Rogl P., Stadnyk Yu. V., Romaka V. V., Hlil E. K., Krayovskii V. Ya., and Goryn A. M. Features of Conduction Mechanisms in  $n-HfNiSn$  Semiconductor Heavily Doped with a Rh Acceptor Impurity // Semiconductors, 2013 – Vol. 47, № 9, – P. 1145–1152.
12. Мотт Н Электронные процессы в некристаллических веществах. / Н Мотт, Т. Дэвис. // М.: Мир 1982. – С.368.
13. Romaka V.A., Stadnyk Yu.V., Romaka V.V., Fruchart D., Gorelenko Yu.K., Chekurin V.F., Horyn A.M. Features of Electrical Conductivity in the  $n-ZrNiSn$  Intermetallic Semiconductor Heavily Doped with the In Acceptor Impurity // Semiconductors, 2007 – Vol. 41, № 9, – P.1041-1047.
14. Romaka V. A., Rogl P., Stadnyk Yu. V., Romaka V. V., Hlil E. K., Krayovskii V. Ya., and Horyn A. M. Features of the Conduction Mechanisms of the  $n-HfNiSn$  Semiconductor Heavily Doped with the Co Acceptor Impurity // Semiconductors, 2012 – V. 46, N 9, – P. 1106–1113.

Надійшла до редакції 06.03.2014

УДК 537.322.15

Барабаш В.А.<sup>1</sup>, Глязер С.А.<sup>1</sup>, Громов Г.Г.<sup>2</sup>, Драбкін І.А.<sup>1</sup>, Єршова Л.Б.<sup>1</sup>, Молчанова С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Товариство з обмеженою відповідальністю «Компанія РМТ»,  
вул. Ларіна, 22Д, Нижній Новгород, 603152, Росія

<sup>2</sup>Державний науково-дослідний і проєктний інститут рідкометалевої промисловості  
(ВАТ «Гіредмет»), пров. Б. Толмачовський, 5, Москва, 119017, Росія

---

## ПІДБІРКА ЕКСТРУДОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ХАЛЬКОГЕНІДІВ БІСМУТУ – СУРМИ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕМЕНТА

---

*Екструдовані термоелектричні матеріали різного типу провідності на основі халькогенідів бісмуту і сурми, як показують експериментальні дані, досить помітно відрізняються за своїми термоелектричними властивостями. У роботі розглянуті питання узгодження в термоелементі віток з таких матеріалів. Показано, що умова рівності абсолютних значень термоЕРС при кімнатній температурі є добрим критерієм узгодження матеріалів у термоелементі, що забезпечує максимальну різницю температур.*

**Ключові слова:** екструдований термоелектричний матеріал, термоелемент, максимальна різниця температур.

*Extruded thermoelectric materials of different conductivity types based on bismuth and antimony chalcogenides, according to the reported experimental data, are much different in their thermoelectric properties. This paper deals with matching of thermoelement legs of such materials. It is shown that condition of equality of the absolute values of thermoEMF at room temperature is a good criterion for matching of materials in a thermoelement assuring maximum temperature difference on it.*

**Key words:** extruded thermoelectric material, thermoelement, maximum temperature difference.

### Вступ

Кристалічні халькогеніди сурми-бісмуту за своїми фізичними властивостями є анізотропними матеріалами. Їх характеристики в напрямку осі симетрії третього порядку і у перпендикулярному їй напрямку можуть відрізнятися в кілька разів. При конструюванні термоелементів з матеріалів на основі халькогенідів сурми-бісмуту, отриманих зонною плавкою проблем узгодження віток *n*- і *p*-типів не виникає, тому що термоелектричні характеристики віток, вирізаних з спрямованих кристалів у напрямку перпендикулярним тригональній осі (уздовж площин спайності) дуже близькі. Тому для узгодження віток досить взяти вітки різних типів з близькими значеннями електропровідності або термоЕРС.

При екструзії таких матеріалів утворюється деформаційна текстура, у якій більша частина зерен розташована таким чином, що їх тригональна вісь спрямована перпендикулярно осі екструзії. У кристалічних матеріалах *p*-типу відношення електропровідності в напрямку перпендикулярним тригональній осі до електропровідності в напрямку тригональної осі (анізотропія електропровідності) становить 2 – 2.5 [1, 2], анізотропія теплопровідності така ж, як і електропровідності; анізотропія термоЕРС відсутня. Це приводить до відсутності анізотропії термоелектричної ефективності. Тому, в екструдованих матеріалах *p*-типу при наявності ідеальних контактів між зернами, термоелектрична ефективність повинна бути такою, як і в монокристалі. У матеріалах *n*-типу анізотропія електропровідності близько 4, у той час як анізотропія теплопровідності 2. Анізотропія термоЕРС відсутня. Відмінність в анізотропії теплопровідності й

електропровідності приводить до того, що в екструдованих матеріалах лінії електричного струму і теплового потоку можуть локально не збігатися, що приведе до утворення вихрових струмів [3] і зниженню термоелектричної ефективності. Тому в екструдованих матеріалах термоелектрична ефективність матеріалів *n*-типу повинна бути меншою від термоелектричної ефективності матеріалів *p*-типу, і питання підбірки пар в термоелементі стає актуальним.

### Термоелектричні параметри екструдованих матеріалів

Температурні залежності термоелектричних властивостей, вирощених фірмою РМТ екструдованих термоелектричних матеріалів, проводилися на установці DX8080 виробництва фірми РМТ. При вимірюванні використовувався шестипровідний метод Хармана [4,5]. Розміри зразків склали (довжина х ширина х висота)  $2 \times 2 \times 1.6 \text{ мм}^3$ . На торці зразків наносилися гальванічні антидифузійні покриття *Ni* за технологією, що застосовуються для серійного виробництва термоелектричних модулів.

Результати вимірювання наведено на рисунках 1-3.

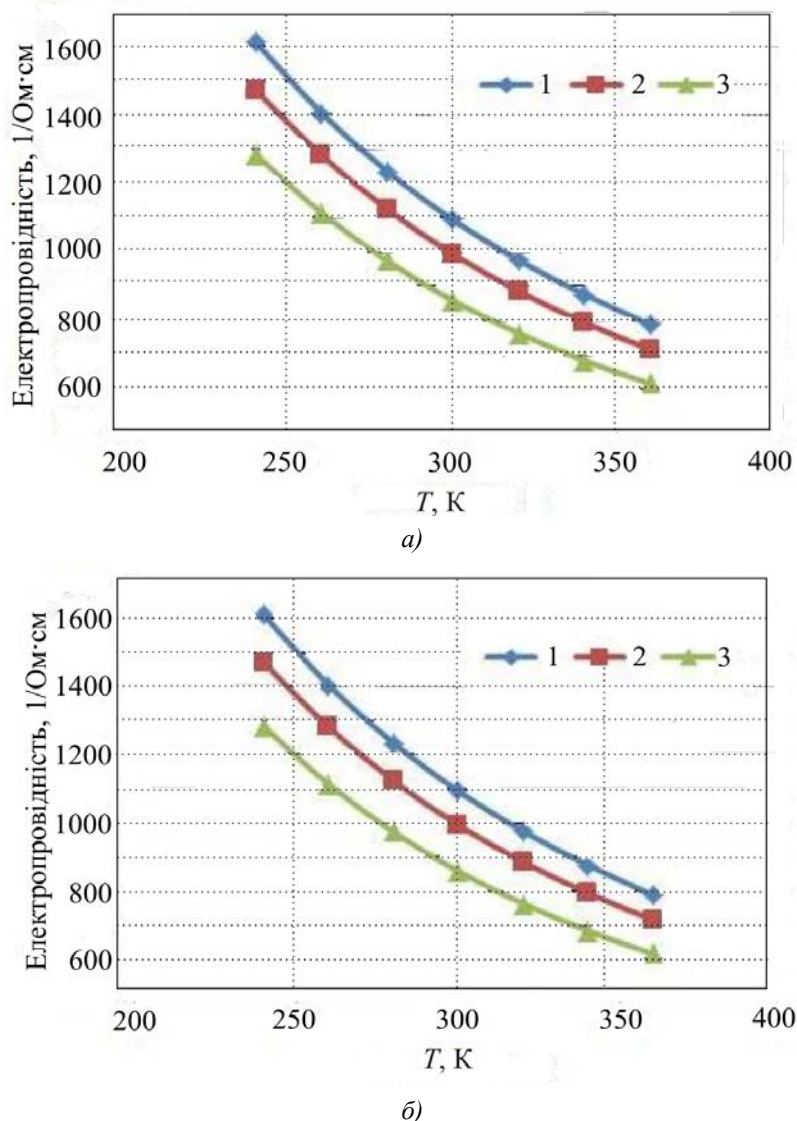


Рис. 1. Температурні залежності електропровідності а) для  $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$  *p*-типу (1-  $\alpha_{300} = 200 \text{ мкВ/К}$ , 2 -  $\alpha_{300} = 210 \text{ мкВ/К}$ , 3 -  $\alpha_{300} = 216 \text{ мкВ/К}$ ) і б) для  $\text{Bi}_2\text{Se}_{0.15}\text{Te}_{2.85}$  *n*-типу (1-  $\alpha_{300} = -208 \text{ мкВ/К}$ , 2 -  $\alpha_{300} = -213 \text{ мкВ/К}$ , 3 -  $\alpha_{300} = -219 \text{ мкВ/К}$ ).

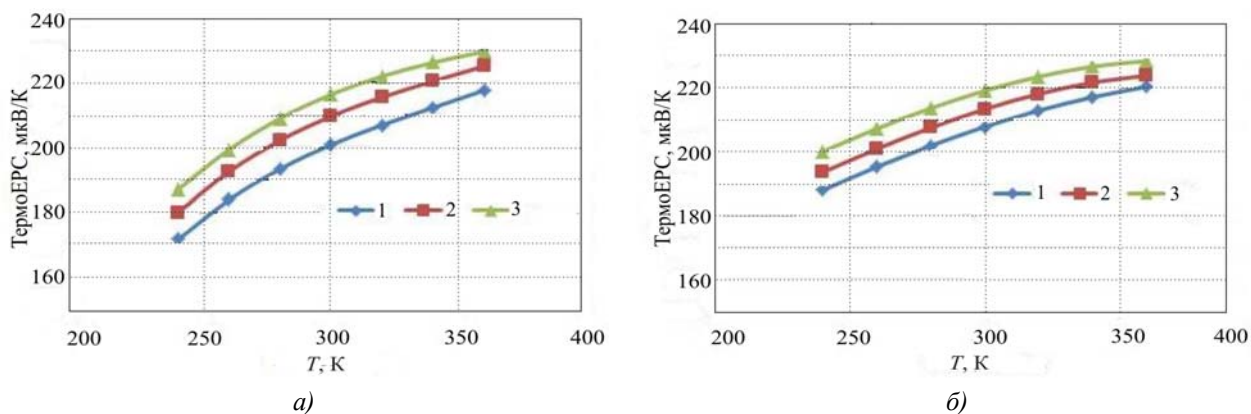


Рис. 2. Температурні залежності термоЕРС а) для  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$  p-типу й б) для  $Bi_2Se_{0.15}Te_{2.85}$  n-типу. Позначення ті ж, що і на рис.1.

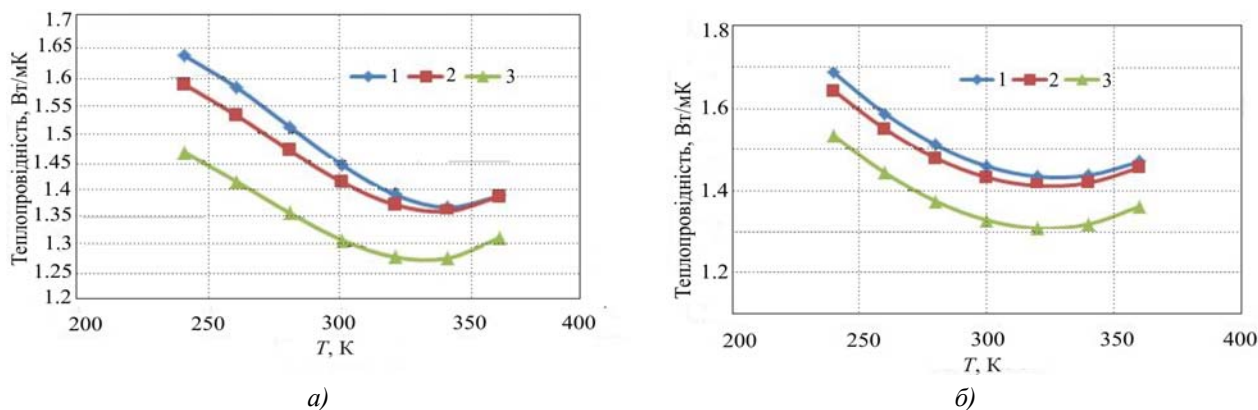


Рис. 3. Температурні залежності теплопровідності а) для  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$  p-типу і б) для  $Bi_2Se_{0.15}Te_{2.85}$  n-типу. Позначення ті ж, що і на рис. 1.

Температурні залежності термоелектричної ефективності наведено на рисунку 4.

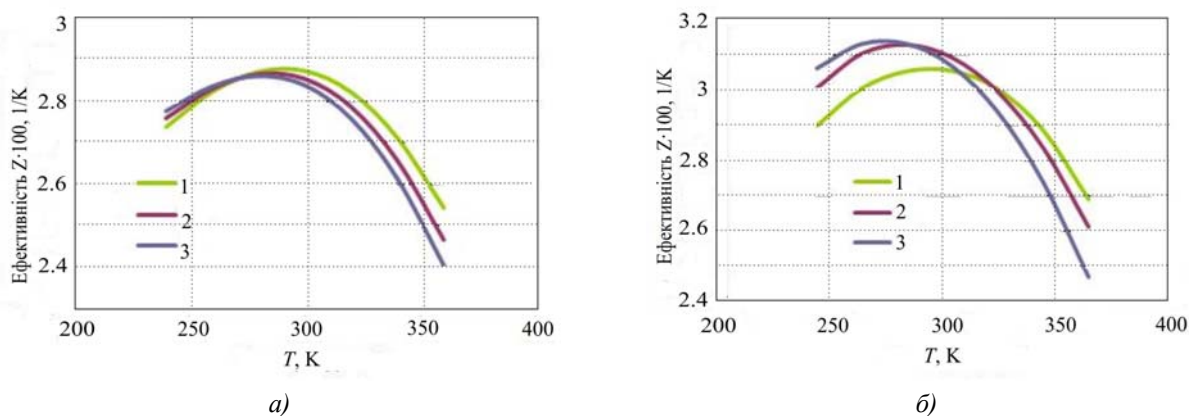


Рис. 4. Температурні залежності термоелектричної ефективності Z а) для  $Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$  p-типу і б) для  $Bi_2Se_{0.15}Te_{2.85}$  n-типу. Позначення ті ж, що і на рис.1.

Для досліджуваних зразків термоелектрична ефективність при 300 К становила  $(3.05 - 3.13) \cdot 10^{-3} K^{-1}$  для p-типу і  $(2.83 - 2.87) \cdot 10^{-3} K^{-1}$  для n-типу. Ці значення дещо нижчі для p-типу, ніж опубліковані в літературі [6,7], що може бути пов'язано з невеликим коефіцієнтом витяжки ( $\approx 10$ ) в інструменті, що

використовується при екструзії. З рисунка видно, що при 300 К в матеріалі *n*-типу ефективність збільшується зі зростанням термоЕРС, а в матеріалі *p*-типу вона спочатку зростає, а потім падає. Середні значення ефективності термоелемента знаходяться в межах  $(2.95 - 2.98) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ .

Слід зазначити, що у нас також були зразки інших виробників. За результатами наших вимірювань, їх термоелектрична ефективність не перевищувала ефективність, отриману на наших зразках.

У вимірюваннях за методом Хармана контактний опір виявляється включеним у вимірюваний опір вітки. Здавалося, цим самим автоматично вирішується питання врахування контактної опору в термоелектричних процесах. Для температурно-незалежних термоелектричних параметрів це саме так, але насправді ситуація виявляється складнішою. Справа в тому, що температурне поле всередині вітки визначається, у тому числі, і Джоулевым теплом, що виділяється всередині вітки. А воно пов'язане з температурною залежністю електричного опору матеріалу без обліку контактної опору. Контактний опір проявляється лише в процесах тепловиділення на кінцях вітки. Тому при вимірюваннях методом Хармана, щоб вичленувати електропровідність матеріалу, необхідно попередньо визначити контактний опір.

Найбільш явно контактний опір проявляється в залежності  $\Delta T_{max}$  від висоти вітки. Зручно оцінювати контактний  $\rho_c$  опір за зміною максимальної різниці температур для модулів з вітками різної висоти. Якщо при зміні висоти вітки від  $l$  до  $l'$  максимальна різниця температур змінюється від  $\Delta T_{max}$  до  $\Delta T'_{max}$ , то в наближенні температурно-незалежних термоелектричних параметрів

$$\rho_c = \frac{\rho}{2} \frac{A}{\left(\frac{1}{l} - \frac{1}{l'}\right) - \frac{1}{l'} A}, \quad (1)$$

де  $\rho$  – питомий опір матеріалу і

$$A = \frac{(\Delta T'_{max} - \Delta T_{max})(T + \Delta T_{max})}{(T - \Delta T_{max}) \Delta T_{max}}. \quad (2)$$

З інформації про модулі фірми РМТ контактний опір рівний  $2 - 2.5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ . Електропровідність матеріалу  $\sigma_m$  в цьому випадку визначається з електропровідності  $\sigma_H$ , вимірюваної за методом Хармана і вираховуваної зі співвідношення

$$\sigma_m = \frac{\sigma_H}{1 - \frac{2\rho_c}{l} \sigma_H}, \quad (3)$$

де  $l$  – висота вітки, на якій проводились вимірювання методом Хармана. Із-за контактної опору, дані про який наведено на рис. 1, значення електропровідності занижені на 3-5%. Відповідно занижені і дані по термоелектричній ефективності.

### Характеристики термоелектричних модулів

Максимальна різниця температур на термоелементі буде відповідати максимальній величині ефективності термоелемента  $Z_{th}$ . У наближенні температурно-незалежних термоелектричних параметрів для віток термоелемента, що мають однаковий переріз, умова підбірки пар для досягнення максимуму  $Z_{th}$  дається співвідношенням [8]:



$$\sigma_n K_n = \sigma_p K_p. \quad (4)$$

Для порівняння характеру залежностей електропровідності матеріалів  $n$ - і  $p$ -типів на рис. 5 наведені залежності електропровідності при 300 і 320 К від абсолютної величини термоЕРС при 300 К.

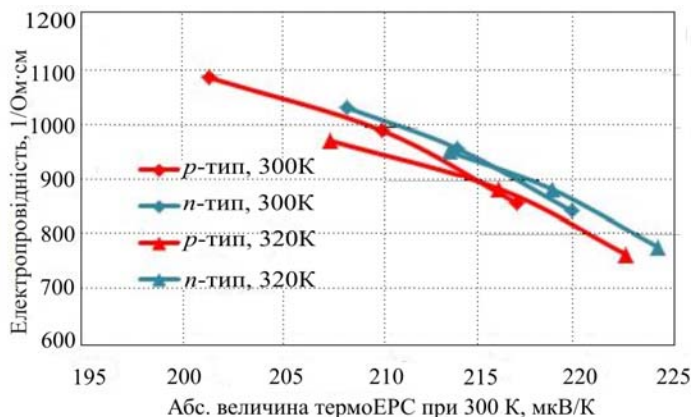


Рис. 5. Залежність електропровідності від абсолютної величини термоЕРС при 300 К.

З наведених даних видно, що криві для матеріалів  $n$ -типу розташовані трохи вище відповідних кривих для матеріалів  $p$ -типу. Тобто матеріали  $n$ -типу мають більшу питому потужність у порівнянні з матеріалами  $p$ -типу. Теплопровідність матеріалів  $n$ -типу також трохи більша теплопровідності матеріалів  $p$ -типу при однакових значеннях термоЕРС. Причому в  $n$ -типі відносне перевищення теплопровідності виявляється більшим відносного перевищення електропровідності, у результаті чого термоелектрична ефективність для матеріалу  $n$ -типу виявляється меншою від термоелектричної ефективності матеріалу  $p$ -типу. Але в цілому, для задоволення умови (4) необхідно, щоб термоелемент утворювали матеріали із близькими абсолютними величинами термоЕРС.

Однак, температурні залежності термоелектричних параметрів можуть серйозно порушити справедливості (4). Найбільш послідовно врахування температурних залежностей можна зробити методами оптимального керування [9]. Однак при такому розрахунку важко відстежити зв'язок з рівняннями теплового балансу, що використовуються при температурно-незалежних термоелектричних параметрах. Тому в розрахунку використовувалася модель ефективних значень термоелектричних параметрів [10], що дозволяє зберегти форму рівняння теплового балансу, яке при нульовому тепловому потоці на холодному кінці вітки має вигляд:

$$\alpha_{c,eff,t} T_c I - \frac{1}{2} I^2 R_{c,eff,t} - K_{eff,t} = 0, \quad (5)$$

де  $T_c$  - температура холодного кінця вітки,  $I$  - струм через вітку, а

$$K_{eff,t} = \bar{K} = \frac{s}{\int_0^L \frac{dx}{\kappa(T_x)}}, \quad t = n, p \quad (6)$$

де  $L$  - довжина вітки, а  $s$  - площа поперечного перетину вітки типу провідності  $t$ .

$$R_{c,eff,t} = \frac{2\bar{K}}{s^2} \int_0^L \rho(T_y) dy \int_y^L \frac{dx}{\kappa(T_x)}, \quad t = n, p, \quad (7)$$

$$\alpha_{c,eff t} = \alpha(T_c) + \frac{\bar{K}}{sT_c} \int_0^L T_y \frac{d\alpha(T_y)}{dT} \frac{dT}{dy} dy \int_y^L \frac{dx}{\kappa(T_x)}, \quad t = n, p, \quad (8)$$

$T_x, T_y$  - функція розподілу температур уздовж вітки термоелемента. Порівняння результатів розрахунків методами [9] і [10] було виконано в роботі [11], яке показало, що вони дають однакові результати. Для того, щоб скористатися формулами (4) – (9) необхідно знати розподіл температур уздовж віток термоелемента. Для цього треба попередньо розв'язати рівняння теплопровідності, задавшись деякими початковими граничними умовами, а потім методом послідовних наближень знайти при заданій температурі гарячого кінця вітки  $T_h$  мінімально досягну температуру  $T_c$ .

Результати розрахунків наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Результати розрахунків  $\Delta T_{max}$  для різних комбінацій пар  $n$ - і  $p$ -типів при температурі гарячого кінця термоелемента  $T_h = 300$  К.

$\alpha_p$ при 300 К	200 мкВ/ К	210 мкВ/ К	216 мкВ/ К
$\alpha_n$ при 300 К	$\Delta T_{max}$ , К		
-208 мкВ/ К	73.6(72.39)	74.5	74.6
-213 мкВ/ К	73.7	74.6(74.27)	74.9
-219 мкВ/ К	73.5	74.6	75.2(74.35)

Видно, що відмінність у  $\Delta T_{max}$  доходить до двох градусів, у той час як, виходячи із середнього значення ефективності термоелемента вони не повинні перевищувати 0.3 К. Умова узгодження віток за електричними властивостями (4) при врахуванні температурних залежностей набуває вигляду:

$$\sigma_{c,eff n} \kappa_{c,eff n} = \sigma_{c,eff p} \kappa_{c,eff p}, \quad (9)$$

де відповідні значення питомих електропровідностей і теплопровідностей вираховуються із (6) і (7). У табл. 2 наведені розрахункові значення параметра неузгодженості віток  $\delta$

$$\delta = \frac{\sigma_{c,eff n} \kappa_{c,eff n}}{\sigma_{c,eff p} \kappa_{c,eff p}} - 1. \quad (10)$$

Таблиця 2

Результати розрахунків параметра неузгодженості віток  $\delta$  для різних комбінацій пар  $n$ - і  $p$ -типів.

$\alpha_p$ при 300 К	200 мкВ/К	210 мкВ/К	216 мкВ/К
$\alpha_n$ при 300 К	$\delta$ , %		
-208 мкВ/К	-6.3	7.0	37
-213 мкВ/К	-16.1	-4.1	22.7
-219 мкВ/К	-32.6	-23.4	-1.5

З таблиці видно, що ідеально узгоджена пара - це матеріали з  $\alpha_n = -219$  мкВ/ К і  $\alpha_p = 216$  мкВ/К, де й виходить найбільше значення  $\Delta T_{max}$  згідно з табл. 1. Діагональні елементи таблиці щонайкраще узгоджені. При цьому абсолютна величина термоЕРС  $n$ -типу більша на кілька одиниць термоЕРС  $p$ -типу. Дані табл. 1 узгоджуються з цими результатами. Таким чином, критерій близькості абсолютних значень термоЕРС для пари віток термоелемента є досить справедливим і зручним у практичному використанні.

Експериментальна перевірка сумісності пар віток термоелементів проводилася шляхом прямого вимірювання  $\Delta T_{max}$  для модулів, спеціально зібраних з віток з різними параметрами. Результати вимірювання наведені також у табл. 1 у круглих дужках. Порівняння експериментальних і розрахункових даних показує досить добрий збіг результатів. Причому розрахунок правильно відображає тенденцію збільшення  $\Delta T_{max}$ , яка спостерігалася експериментально, з ростом абсолютних значень термоЕРС.

## Висновки

Виміряні методом Хармана температурні залежності термоелектричних параметрів екструдованих термоелектричних матеріалів, серійно вироблених фірмою РМТ (Росія). Термоелектрична ефективність при 300 К становила  $(3.05 - 3.13) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для *p*-типу і  $(2.83 - 2.87) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  для *n*-типу. На відміну від кристалічних матеріалів на основі халькогенідів бісмуту і сурми термоелектричні параметри екструдованих матеріалів *n*- і *p*-типу помітно відрізняються. Розгляд узгоджень в термоелементі віток з таких матеріалів показує, що умова наближень абсолютних значень термоЕРС при кімнатній температурі для пари віток термоелемента є достньо доброю і зручною для практичних застосувань.

## Література

1. Иванова Л.Д. Электрофизические свойства монокристаллов теллурида сурьмы, легированных селеном и висмутом. / Л.Д. Иванова, Ю.В. Гранаткина, Ю.А. Сидоров // Неорг. материалы, 1999. – №1, С. 44-52.
2. Анизотропия свойств монокристаллов  $Bi_2Te_{3-x}Se_x$ , В.А. Кутасов [и др.] // ФТТ, 1987 – т. 29, №10, С. 3008-3011.
3. Abrutin V.N., Drabkin I.A., Ershova L.B. Curl Currents Occurrence in Homogeneous Isotropic Thermoelectric Elements. Proc. of 5<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics, Odessa, September 10-12, 2007, P. 163-165.
4. Harman T.C., Honig J.M. Special Techniques for Measurement of Thermoelectric Properties, // J. Appl. Physics, **29**, P.1373- 1375, (1959).
5. Abrutin V., Drabkin I., Osvenski V. Corrections Used when Measuring Materials Thermoelectric Properties by Harman Method, Proc. of 2<sup>nd</sup> European Conference on Thermoelectrics, Krakov, September 15-17, 2004.
6. Vasilevsky D., Kukhar N., Turenne S., Masur R.A.. Hot Extruded  $(Bi,Sb)_2(Te,Se)_3$  Alloys for Advanced Thermoelectric Modules, Proc. of 5<sup>th</sup> European Conference on Thermoelectrics, Odessa, September 10-12, P. 64-67.
7. Экструдированные материалы твердых растворов халькогенидов висмута и сурьмы / Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина [и др.] // Термоэлектрики и их применение, Санкт-Петербург, (2008), С. 246-251.
8. Вайнер А.Л., ред. Термоэлектрические охладители. А.Л. Вайнер // М., Радио и связь, 1983 – С.173.
9. Анатычук Л.И. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. Л.И. Анатычук, В.А. Семенюк // Чернивы, «Прут», 1992.
10. Драбкин И.А. Основные энергетические соотношения для холодильной ветви с учетом температурных зависимостей термоэлектрических параметров. / И.А. Драбкин, З.М. Дашевский // Термоэлектрики и их применение, Санкт-Петербург, (2000), С. 292-297.
11. Драбкин И.А. Сравнение различных подходов к оптимизации однокаскадных термоэлектрических модулей. / И.А. Драбкин, Л.Б. Ершова // Термоэлектрики и их применение, Санкт-Петербург, (2006), С. 378-390.

Надійшла до редакції 4.06.2014

Анатичук Л.І., Кузь Р.В.



Анатичук Л.І.

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

**ВПЛИВ ПОВІТРЯНОГО ОХОЛОДЖЕННЯ НА  
ЕФЕКТИВНІСТЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО  
ГЕНЕРАТОРА ДИЗЕЛЬНОГО АВТОМОБІЛЯ**



Кузь Р.В.

*Створено модель автомобіля з термоелектричним генератором (ТЕГ) з урахуванням того, що ТЕГ повинен забезпечити живлення власної системи тепловідводу. Наведено результати оптимізації температури гарячої сторони ТЕГ та електричної потужності живлення системи тепловідводу. Розраховано ефективний коефіцієнт корисної дії та електрична потужність ТЕГ для дизельного двигуна потужністю 75 кВт. Показано необхідність оптимального проектування системи тепловідводу ТЕГ.*

**Ключові слова:** рекуперация тепла, термоелектричний генератор, дизельні двигуни.

*A model of a car with thermoelectric generator (TEG) was created with regard to the fact that TEG must assure power supply to heat removal system of its own. The results of optimization of the hot side temperature of TEG and the electric supply power of heat removal system are given. The effective efficiency and the electric power of TEG for a 75 kW diesel engine are calculated. The necessity of optimal design of TEG heat removal system is shown.*

**Key words:** heat recovery, thermoelectric generator, internal combustion engines.

## Вступ

Використання відходів тепла від двигунів внутрішнього згоряння є одним з актуальних завдань термоелектрики [1 – 6]. Світові виробники автомобілів, а також компанії, що займаються термоелектрикою, приділяють багато уваги розробці ефективних автомобільних термоелектричних генераторів. Мета цього – підвищення економії палива за рахунок використання відходів тепла двигуна для генерації електричної енергії.

У США найбільшими компаніями, які ставлять перед собою завдання створення промислових зразків генераторів і їх серійного виробництва, є *Hi-Z* [7], *BSST* [8] і *General Motors* [9]. У Японії найдокладніше питаннями створення генераторів для автомобілів займаються компанії *Komatsu* [10], *Nissan* [11] і *Shiroki* [12]. У Німеччині свої розробки термоелектричних автомобільних генераторів представила компанія *Volkswagen* [13], а також спільно компанії *BMW* і *DLR* (аерокосмічний центр Німеччини) [13]. Проте, слід зазначити, що у більшості з наведених роботах не звертається увага на те, як сам термоелектричний генератор впливатиме на роботу автомобіля. Але, як відомо, наявність термоелектричного генератора суттєво впливає на роботу автомобіля завдяки як мінімум трьом чинникам: додатковому гідравлічному опору у вихлопній системі автомобіля, механічними витратам двигуна на транспортування додаткової маси самого ТЕГ та витратам, пов'язаним з необхідністю відводу тепла від термоелектричного генератора. У роботах [4-6] детально розглядається ефективність ТЕГ з урахуванням витрат на транспортування.

Показано, що для легкових автомобілів ці витрати можуть перевищувати корисну роботу ТЕГ. Щодо тепловідведення, то з метою невтручання у системи охолодження автомобіля тепловідвід від ТЕГ повинен здійснюватися за рахунок потужності самого ТЕГ.

Мета цієї роботи – оцінити ефективну потужність та коефіцієнт корисної дії термоелектричного генератора для автомобіля з урахуванням забезпечення тепловідводу ТЕГ.

### Фізична модель автомобіля з термоелектричним генератором

Роботу термоелектричного генератора у складі сучасного автомобіля можна представити схемою, зображеною на рис. 1.

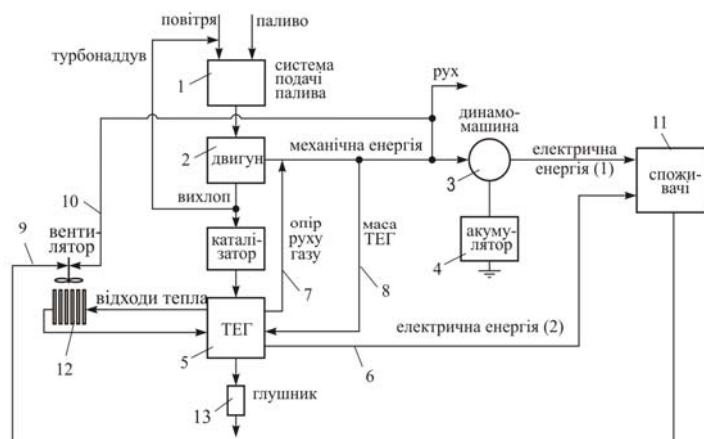


Рис. 1. Схема розподілу енергії в автомобілі з ТЕГ.

Система подачі палива 1 подає у двигун 2 паливну суміш, згорання якої забезпечує механічну потужність двигуна  $P$ . Ця потужність витрачається на приведення у рух самого автомобіля  $P_A$  та на роботу динамомашини 3, яка виробляє електричну потужність  $W_D$  при ККД  $\eta_D$ . Електрична потужність витрачається на роботу усіх електроспоживачів атомобіля 11 та на зарядку акумуляторної батареї 4.

За наявності термоелектричного генератора 5 додатковою вигодою буде вироблена ним електрична потужність  $W_{TEG}$  6. Додатковими затратами будуть: механічна потужність  $P_{gas}$  7, пов'язана зі збільшенням тиску у вихлопній системі; механічна потужність  $P_m$  8, пов'язана зі збільшенням маси автомобіля завдяки наявності ТЕГ; електрична 9 (чи механічна 10) потужність  $P_c$ , необхідна для забезпечення роботи системи охолодження ТЕГ.

Таким чином, баланс енергії в автомобілі без ТЕГ має вигляд:

$$P = P_A + W_D / \eta_D . \quad (1)$$

Баланс енергії в автомобілі з термоелектричним генератором матиме вигляд

$$P + W_{TEG} / \eta_{TEG} = P_A + W_D / \eta_D + P_c + P_m + P_{gas} , \quad (2)$$

де  $\eta_{TEG}$  – ККД термоелектричного генератора,

Розглянемо спрощену модель автомобіля з ТЕГ, де враховано забезпечення тепловідводу від ТЕГ (рис. 2), яка дозволить у загальних рисах виявити основні особливості забезпечення відводу тепла від ТЕГ.

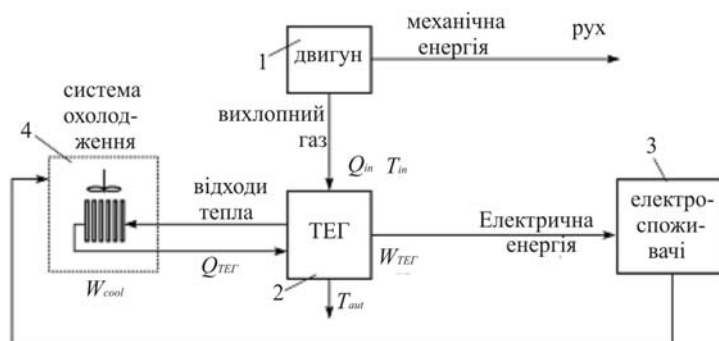


Рис. 2. Спрощена модель автомобіля з ТЕГ.

Вихлопний газ тепловою потужністю  $Q_{in}$  з двигуна 1 поступає в термоелектричний генератор 2 з тепловим опором  $R_t$  при температурі  $T_{in}$  та залишає генератор при температурі  $T_{out}$ . ТЕГ генерує електричну енергію  $W_{TEG}$  при ККД  $\eta_{TEG}$ . Розглядається випадок, коли частина цієї електричної енергії  $W_{cool}$  витрачається на роботу системи охолодження 4, яка відводить від ТЕГ теплову потужність  $Q_{TEG}$ . Температура навколишнього середовища  $T_{amb}$ . При такій постановці задачі виникають дві величини, які повинні бути прооптимізовані – температура гарячої сторони ТЕГ та потужність, що витрачається на роботу системи охолодження.

В моделі розглядається односекційний ТЕГ та нехтується впливом інших систем автомобіля на роботу двигуна.

### Математичний опис роботи термоелектричного генератора

Рівняння для знаходження оптимальної температури гарячої сторони ТЕГ знайдемо з балансу тепла у ТЕГ:

$$Q_{in} = Q_{out} + Q_{TEG} \quad (3)$$

$$Q_{in} = cm(T_{in} - T_{amb}), \quad (4)$$

де  $c$  – теплоємність вихлопного газу,  $m$  – масова витрата вихлопного газу.

$$Q_{out} = cm(T_{out} - T_{amb}), \quad (5)$$

$$Q_{TEG} = \frac{T_{out} - T_0}{R_t}, \quad (6)$$

де  $T_0$  – температура холодної сторони ТЕГ.

Підставивши (4)-(6) в (3) отримаємо рівняння для знаходження температури гарячої сторони ТЕГ:

$$T_{out}(R_t) = \frac{Q_{in} \left( 1 + \frac{T_{amb}}{T_{in} - T_{amb}} \right) + \frac{T_0}{R_t}}{\frac{1}{R_t} + \frac{Q_{in}}{T_{in} - T_{amb}}}. \quad (7)$$

ККД ТЕГ розраховуватимемо за формулою

$$\eta_{TEG}(R_t) = \frac{T_{out} - T_0}{T_{out}} \frac{M - 1}{M + T_0 / T_{out}}, \quad (8)$$

де

$$M = \sqrt{1 + Z \frac{(T_{out} + T_0)}{2}}. \quad (9)$$

Ефективний ККД ТЕГ знаходився наступним чином:

$$\eta_{ef} = \frac{W_{TEG} - W_{cool}}{Q_{TEG}}. \quad (10)$$

Урахування температурної залежності добротності  $Z$  у формулі (9) здійснювалося шляхом використання середнього інтегрального значення на температурному діапазоні  $(T_0, T_{out})$ .

Для розрахунку електричної потужності ТЕГ з урахуванням забезпечення роботи системи тепловідводу необхідно знати ефективність повітряно-рідинного теплообмінника, яка отримана з експериментальних досліджень теплообмінника:

$$Q_{cool} = f(W_{cool}, T_H, T_C), \quad (11)$$

де  $Q_{cool}$  – теплова потужність системи тепловідводу,  $W_{cool}$  – електрична потужність живлення системи тепловідводу,  $T_H$  – температура рідини,  $T_C$  – температура повітря.

Оптимізаційний алгоритм реалізовано у системі математичного моделювання MathCAD [14].

### Приклад розрахунку параметрів ТЕГ

Для прикладу розрахуємо основні параметри ТЕГ для дизельного двигуна потужністю 75 кВт у неперервному режимі роботи, швидкість автомобіля – 100 км/год. В такому режимі роботи температура вихлопних газів складає біля 420 °С.

**Термоелектричні матеріали.** Для розрахунку ККД та потужності ТЕГ було використано типову температурну залежність  $ZT$  [15] матеріалів на основі  $Bi-Te$ , яка наведена на рис. 3.

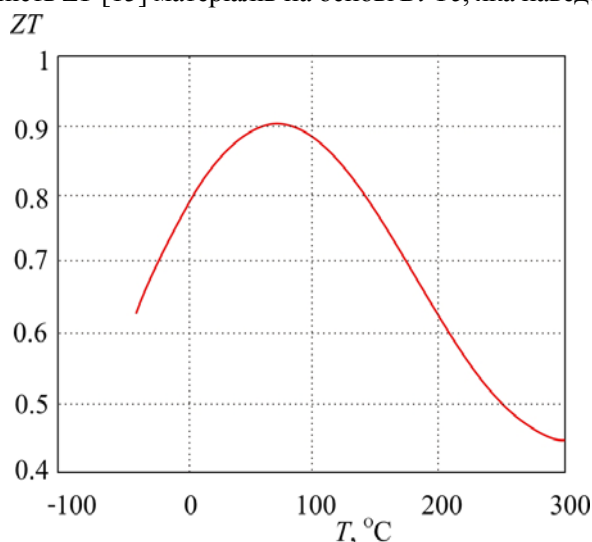


Рис. 3. Температурна залежність  $ZT$  для матеріалів на основі  $Bi-Te$ .

**Повітряно-рідинний теплообмінник.** Емпірична залежність (11), яка характеризує роботу

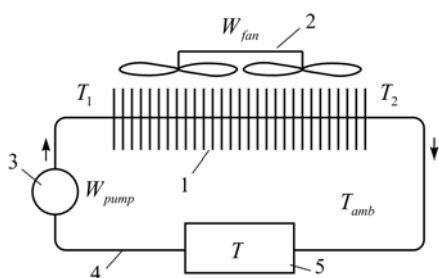


Рис. 4. Схема дослідження системи охолодження. 1 – повітряно-рідинний теплообмінник, 2 – блок вентиляторів, 3 – електричний рідинний насос, 4 – рідинний контур, 5 – рідинний термостат.

Результати експериментального дослідження системи тепловідводу наведено на рис. 5.

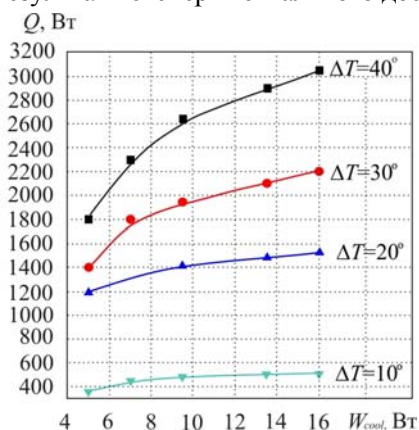


Рис. 5. Залежність потужності тепловідводу повітряно-рідинного теплообмінника від потужності живлення вентиляторів. Потужність насоса – 2 Вт.

Серія таких залежностей теплової потужності теплообмінника для різних потужностей живлення вентиляторів та насоса була апроксимована поліномом і використана у алгоритмі оптимізації.

Зазвичай ККД вентиляторів не дуже високий (50 – 65%), як і ККД насосів. Тому використання прямого охолодження від набігаючого потоку могло б забезпечити меншу витрату енергії двигуна на систему охолодження ( $\gamma \sim 2 - 2.5$  рази). У багатьох роботах передбачається використання існуючих в автомобілях рідинних теплообмінників (радіаторів) для охолодження термогенератора. Однак, при цьому слід зауважити, що такі теплообмінники розраховані на забезпечення відводу тепла від двигунів у найбільш складних умовах – висока температура набігаючого потоку повітря, низькі швидкості руху, екстремальні потужності. В таких умовах існуючі радіатори можуть бути неспроможними відводити тепло від термогенератора без порушення теплового режиму двигуна. Тому може бути необхідним використання спеціальних радіаторів підвищеної потужності, що забезпечать відвід тепла від термогенератора, або використання додаткового теплообмінника для відводу тепла від ТЕГ. При цьому слід очікувати, що використання електричних вентиляторів для роботи системи тепловідводу робить його режим роботи більш гнучким і може забезпечити мінімальне використання електричної енергії.

**Оптимізація системи тепловідводу.** Спочатку проводилася оптимізація температури гарячої сторони ТЕГ. На рисунках 6 – 7 наведено результати такої оптимізації. Як видно, існує оптимум по потужності ТЕГ, який пов'язаний з дією двох конкуруючих факторів. При зменшенні теплового опору ТЕГ зростає тепла потужність, що проходить через генератор. Але, разом з тим,



знижується температура гарячої сторони ТЕГ.

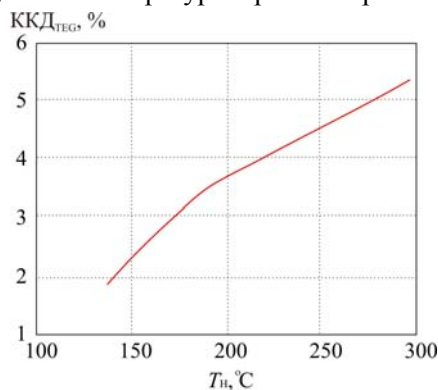


Рис. 6. Залежність ККД ТЕГ від температури гарячої сторони ТЕГ.  $T_c = 90^\circ\text{C}$ .

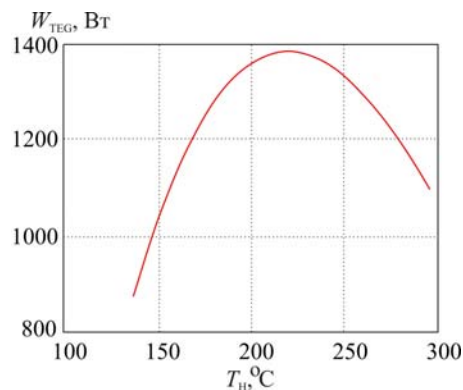


Рис. 7. Залежність електричної потужності ТЕГ від температури гарячої сторони ТЕГ.  $T_c = 90^\circ\text{C}$ .

Розрахунок ефективного ККД та потужності ТЕГ з урахуванням витрат на тепловідвід проводився за рівняннями (6 - 8).

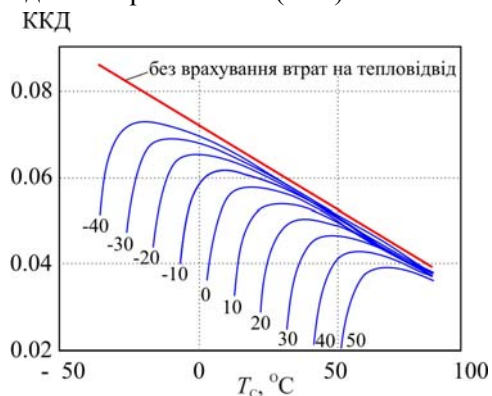


Рис. 8. Залежність ефективного ККД ТЕГ від температури холодної сторони ТЕГ.

Біля графіків вказано температуру навколишнього середовища.

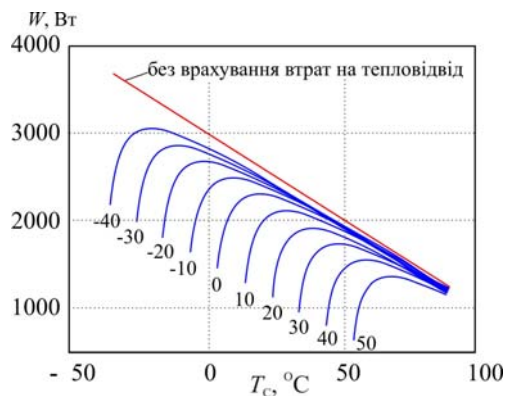


Рис. 9. Залежність ефективного електричного потужності ТЕГ від температури холодної сторони ТЕГ.

Біля графіків вказано температуру навколишнього середовища.

На рис. 8 - 9 наведено результати оптимізації системи тепловідводу. Ефективні ККД та електрична потужність ТЕГ розраховувались з урахуванням того, що частина потужності ТЕГ відводиться на забезпечення роботи системи тепловідводу ТЕГ. З графіків видно, що існують яскраво виражені оптимальні режими роботи системи тепловідводу. З рис. 8. видно, що при зниженні температури оточуючого повітря ККД ТЕГ зростає від  $\sim 3.8\%$  при температурі  $+50^\circ\text{C}$  до  $\sim 7.2\%$  при температурі  $-40^\circ\text{C}$ . Це відповідає крайнім значенням електричної потужності ТЕГ 1.2 кВт та 3.1 кВт відповідно. З рис. 9 видно, що ТЕГ дає додатково 1.5 - 4% від потужності двигуна у вигляді електричної енергії. З урахуванням ККД динамомашини це відповідатиме 2 - 6% економії палива.

У табл. 1 подано дані про оптимальні значення ККД та потужності ТЕГ, а також теплову потужність, що необхідно відводити від ТЕГ та витрати на роботу системи охолодження. Як видно, при зростанні температури навколишнього середовища оптимальні ефективні ККД та потужність спадають, а втрати на роботу системи охолодження зростають від  $\sim 15\%$  до  $\sim 25\%$  при використанні електричних вентиляторів. Якщо для приводу вентиляторів використати механічну енергію двигуна, то з урахуванням середнього ККД електричного вентилятора, втрати на роботу системи охолодження складуть 6 - 12%.

Таблиця 1

## Основні характеристики ТЕГ з системою тепловідводу

Температура навколишнього середовища, °С	Теплова потужність, яку необхідно відводити від ТЕГ, кВт	Потужність ТЕГ, кВт	Електрична потужність системи тепловідводу, кВт	Електричні втрати на роботу тепловідводу, %	Ефективний ККД ТЕГ, %
-40	42.7	3.12	0.477	15.4	7.25
-30	41.1	2.84	0.462	16.5	6.80
-20	40.0	2.61	0.457	17.4	6.53
-10	38.0	2.32	0.432	18.7	6.05
0	36.5	2.15	0.422	20.1	5.75
10	33.9	1.82	0.365	20.4	5.30
20	32.0	1.60	0.337	21.1	5.05
30	31.4	1.41	0.315	22.5	4.61
40	31.5	1.32	0.304	23.4	4.25
50	31.5	1.21	0.297	24.8	3.82

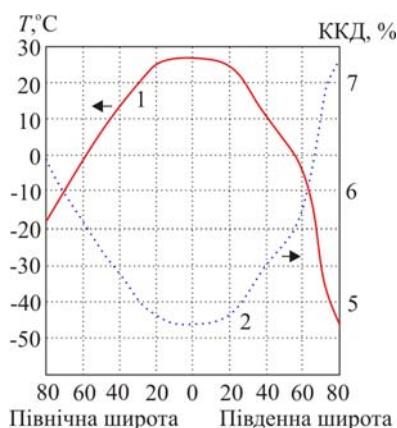


Рис. 10. Залежність середньорічної температури повітря та ККД ТЕГ від широти.

Розглянемо, як буде змінюватися ККД ТЕГ в залежності від місцезнаходження автомобіля.

На рис. 10 приведено середньорічну температуру на планеті (крива 1) в залежності від широти. Інша шкала відображає коефіцієнт корисної дії термоелектричного генератора (крива 2) в залежності від широти [16].

## Висновки

1. Організація відводу тепла від автомобільного термогенератора є важливим чинником підвищення його ефективності, який слід враховувати при проектуванні таких ТЕГ. Так, для дизельного двигуна потужністю 75 кВт витрати на відвід тепла від односекційного ТЕГ теплообмінниками з електровентиляторами можуть досягати 15 - 25% від виробленої ТЕГ електричної енергії, або орієнтовно 6 - 12% від потужності ТЕГ у вигляді механічної енергії двигуна, що складає біля 0.1 - 0.4% від його потужності.
2. Ефективність тепловідводу від ТЕГ на автомобілі має оптимальні значення, які залежать від температури оточуючого повітря. Для дизельного двигуна при зниженні температури оточуючого повітря ККД ТЕГ зростає від ~ 3.8% при температурі +50°C до ~ 7.2% при температурі - 40°C, що відповідає значенням електричної потужності ТЕГ 1.2 кВт та 3.1 кВт.

Тому експлуатація автомобілів з ТЕГ є більш ефективною в кліматичних зонах з пониженими температурами повітря.

3. Використання ТЕГ при врахуванні затрат на відвід тепла від нього дає додатково 1.5 - 4% від потужності двигуна у вигляді електричної енергії, що, відповідно може дати біля 2 - 6% економії палива при швидкості руху автомобіля 100 км/год.

## Література

1. Anatyshuk L.I., Rozver Yu.Yu., Misawa K., Suzuki N. "Thermal generators for waste heat utilization" // in Proc. of 16th International conference on thermoelectrics, 1997. – P. 586-587.
2. Анатичук Л.І. Ефективність термоелектричних рекуператорів тепла вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання. / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер // Термоелектрика 2011. – № 4 – С.78-83.
3. Анатичук Л.І. Термоелектричний генератор для бензинового двигуна. / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер // Термоелектрика 2012. – № 2 – С. 93 – 100.
4. Min G., Rowe D.M. Conversion Efficiency of Thermoelectric Combustion Systems // IEEE Transactions on Energy Conversion. – 2007. – Vol. 22. – P. 528-534.
5. Sacr K.M., Mansour M.K., Mussa M.N. Thermal design of automobile exhaust based on thermoelectric generators: Objectives and challenges // Thermoelectricity. – 2008. – № 1. – P. 64-73.
6. Zhang X., Chau K.T., Chan C.C. Overview of Thermoelectric Generation for Hybrid Vehicles // Journal of Asian Electric Vehicles. – 2008. – Vol. 6, № 2. – P. 1119-1124.
7. Elsner N., Bass J., Ghamaty S., Krommenhoek D., Kushch A., Snowden D. Diesel Truck Thermoelectric Generator. // Advanced Combustion Engine Technologies. – FY 2005 Progress Report. – P. 301-305.
8. Crane D., Bell L. Progress Towards Maximizing the Performance of a Thermoelectric Power Generator. // Proc. ICT '06, 25th International Conference on Thermoelectrics. – Vienna (Austria). – P. 11-16.
9. Jihui Yang, F. Seker, R. Venkatasubramanian, G.S. Nolas, C. Uher, H. Wang. Developing Thermoelectric Technology for Automotive Waste Heat Recovery // Advanced Combustion Engine Technologies. FY 2006 Progress Report. – P. 227-231.
10. Кадзикава Т. Сучасний стан технології термоелектричного генерування потужності в Японії / Т. Кадзикава // Термоелектрика. – 2007. – № 2. – С. 21 – 31.
11. Ikoma K., Munekiyo M., Furuya K., Kobayashi M., Izumi T., Shinohara K. Thermoelectric Module and Generator for Gasoline Engine Vehicles // Proc. ICT'98. XVII International Conference on Thermoelectrics. – Nagoya (Japan) 1998. – P. 464-467.
12. Takanose E., Tamakoshi H. The Development of thermoelectric generator for passenger car // Proc. 12th International Conference on Thermoelectrics. – Yokohama (Japan). – 1993. – P. 467-470.
13. «Thermoelektrik-Eine Chance Fur Die Atomobillindustrie», Berlin, 2008 г.
14. PTC Mathcad – Engineering Calculations Software. www.ptc.com.
15. Anatyshuk L.I., Kuz' R.V. Materials for vehicular thermoelectric generators // Proc. of ICT-2011, Michigan, USA.
16. Хромов С.П. Метеорологический словарь. / С.П. Хромов, Л.И. Мамонтова // Ленинград, Гидрометеоздат, 1974

Надійшла до редакції 12.06.2014

---

обунець Ю.М.



Лобунець Ю.М.

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

## ПРО КРИТЕРІЇ ОЦІНКИ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ

---

*На основі системного підходу розглянуті задачі аналізу характеристик термоелектричних перетворювачів енергії. Викладені методи побудови множин граничних можливостей термоелектричних генераторів і теплових насосів при різних обмеженнях.*

**Ключові слова:** термоелектричний перетворювач енергії, системний аналіз.

*The problems of performance analysis of thermoelectric energy converters are considered on the basis of a system approach. Methods for construction of sets of limiting opportunities of thermoelectric generators and heat pumps under various restrictions are outlined.*

**Key words:** thermoelectric energy converter, system analysis.

### Вступ

Методам оцінки й порівняння характеристик термоелектричних перетворювачів енергії (ТЕП) присвячено багато робіт [1 - 8]. Абсолютна більшість існуючих методів заснована на аналізі екстремальних режимів ТЕП при різних допущеннях. Однак такий аналіз не дає достатньої інформації для прийняття рішень на вибір параметрів реального пристрою, тому що не враховує взаємозв'язки між технічними й економічними характеристиками в явному вигляді. Крім того, технічні критерії ефективності ТЕП часто конкурують між собою, тобто поліпшення одного з них при зміні вектора керуючих параметрів приводить до погіршення іншого. Невизначеність цілей оптимізації зв'язана також з тим, що в силу особливостей системи перетворення енергії виконання будь-якого реального технічного завдання може бути реалізоване в нескінченно великій множині варіантів, що відрізняються один від одного питомими характеристиками й вартістю проекту.

Задачею оптимального проектування є забезпечення вибору із цієї множини варіантів, що приводять до досягнення поставленої мети з мінімальними витратами. Для розв'язання такої задачі необхідно розглядати ТЕП як систему, що складається з термоелектричного кола, джерела й витоку тепла. Маючи математичні моделі цих пристроїв і умови їх взаємодії між собою, можна сформулювати цільову функцію, що визначає ефективність пристрою в цілому, і знайти оптимальний розв'язок. У деяких випадках для цих цілей використовують емпіричні залежності, що описують визначальні параметри пристроїв, з наступним чисельним розв'язком оптимізаційної задачі [9]. Зрозуміло, що такий підхід прийнятний тільки для розв'язку вузького класу задач, оскільки він пов'язаний з одержанням великого об'єму експериментальних даних. Для розв'язку подібних задач у загальному вигляді з успіхом використовують методи системного аналізу [10,11]. Суть методу полягає в побудові множини можливих розв'язків (множини граничних варіантів, МГВ) задачі в просторі визначальних критеріїв. Аналіз таких множин дає уяву про основні властивості системи, про характер взаємодії агрегатів між собою, дозволяє виділити в цьому просторі множину

ефективних розв'язків (множина Парето) задачі, що обмежує простір оптимальних розв'язків багатокритеріальної задачі. Отримані в узагальнених змінних розв'язки задачі є універсальними, тому що охоплюють усі можливі комбінації первинних незалежних змінних, і дозволяють на ранніх стадіях проектування оцінити можливі характеристики ТЕП.

### Узагальнені змінні й критерії ефективності ТЕП

Математична модель ТЕП у загальному вигляді має досить велику розмірність, оскільки містить значну кількість незалежних змінних, що мають широкі інтервали зміни. Простежити взаємозв'язок усіх факторів впливу і узагальнити ці дані в просторі природних фізичних змінних досить складно. Суттєво знизити розмірність задачі й привести її до узагальненого вигляду дозволяє використання методів теорії подібності [12]. В [7] було показано, що задача термоелектричного перетворення енергії може бути зведена до малорозмірної системи узагальнених змінних, що мають чіткий фізичний зміст і нормовані інтервали зміни:

$$N = f(I_0, \Theta, J, Ki, Bi). \quad (1)$$

Тут  $N = Nh/\lambda T_p$  – безрозмірна потужність термоелемента;  $I_0 = zT_p$  – критерій Іоффе, що характеризує властивості термоелектричного матеріалу. Безрозмірна температура термоелементів  $\Theta = T/T_p$  – є обумовленим параметром, за допомогою якого здійснюються розрахунки енергетичних характеристик ТЕП. Безрозмірний струм  $J = \frac{jeh}{\lambda}$ , критерій Кірпічова  $Ki = \frac{qh}{\lambda T_p}$  і критерій Біо

$Bi = \frac{\alpha h}{\lambda}$  характеризують режимні параметри, що визначають стан системи.

Слід звернути особливу увагу на вибір визначальної температури задачі  $T_p$ , що задає масштаб температур, – для термоелектричних генераторів (ТЕГ) у якості визначальної використовується максимально припустима робоча температура пристрою  $T_p = T_{max}$ ; для термоелектричних теплових насосів (ТТН) у якості визначальної приймається температура витоку тепла  $T_p = t_o$ . Такий вибір масштабу обмежує інтервал можливих температур значеннями  $\Theta \leq 1$ .

Розглянуті критерії мають чіткий фізичний зміст. Критерій Іоффе характеризує граничні можливості ТЕП. Можна показати, що в режимі ТЕГ повна безрозмірна потужність термоелемента в режимі короткого замикання  $N_0 = I_0 \Delta \theta^2$ . Тобто критерій Іоффе характеризує потужність термоелемента одиничних розмірів при одиничному перепаді температур (при  $\Delta \theta = 1$   $I_0 = N_0$ ). Для ідеалізованої схеми ТТН діють наступні співвідношення:  $J_{opt} = I_0$  і  $Ki_{max} = 0.5 I_0$ , тобто критерій Іоффе характеризує екстремальні режими ТТН ( $J_{opt}$  – безрозмірна густина струму, що забезпечує режим максимальної холодопродуктивності ТТН).

З врахуванням того, що  $\frac{qh}{\lambda} = \Delta T$ , критерій Кірпічова  $Ki = \frac{\Delta T}{T_p}$  можна трактувати як ККД

Карно в розглянутому інтервалі температур. Безрозмірна густина струму являє собою відношення гранично можливих значень тепла Пельтье ( $Q_p = j e T_p$ ) і потоку чистої теплопровідності ( $Q_\lambda = \lambda / h T_p$ ), тобто  $J = Q_p / Q_\lambda$ .

Критерій Біо, як відомо, являє собою відношення термічних опорів теплопровідності  $R_\lambda = \frac{h}{\lambda}$  і тепловіддачі  $R_a = \frac{1}{\alpha}$ .

За своїм фізичним змістом критерії  $Ki$ ,  $J$  і  $Bi$  являють собою узагальнений опис основних агрегатів системи – джерела тепла, термоелектричного перетворювача й витоку тепла. Маючи оптимальні розв'язки в узагальнених змінних, завжди можна перенести їхні результати на конкретний проект, одержавши опис узагальнених критеріїв як функції первинних даних для кожного з агрегатів системи.

### Ідеалізована модель ТЕП

Найбільш очевидно взаємозв'язок характеристик ТЕП і режимних параметрів прослідковується в ідеалізованій математичній моделі термоелемента, яка зводиться до одномірної задачі теплопровідності в граничних умовах I роду [7]:

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial Y^2} + \frac{J^2}{I_0} = 0; \quad (2)$$

$$\begin{cases} \theta(0) = \theta_0; \\ \theta(1) = \theta_h; \end{cases} \quad (3)$$

Розв'язок рівняння (2) має вигляд:

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

де

$$\begin{aligned} C_1 &= \Theta_0; \\ C_2 &= \Theta_h - \Theta_0 + \frac{J^2}{2I_0}; \end{aligned}$$

У такій постановці мається на увазі, що на тепловиділяючому спаї термоелемента здійснюється ідеальний теплообмін ( $Bi_h \rightarrow \infty$ ), а відповідний до заданих умов тепловий потік на теплопоглинальному спаї  $Ki$  може бути знайдений з теплового балансу:

$$Ki + Q_\lambda + Q_p = 0; \quad (5)$$

Тут  $Q_\lambda = -\Theta'(0)$  – потік теплопровідності, а  $Q_p = J\Theta(0)$  – тепло Пельтьє.

Звідси, з врахуванням (4), одержимо основне співвідношення для ідеальної схеми ТЕП:

$$Ki = J\Theta_0 - \frac{J^2}{2I_0} - \Delta\Theta; \quad (6)$$

В цей вираз входять два режимні параметри  $Ki$  і  $J$ . В режимі теплового насоса параметр  $J$  є керуючим, а  $Ki$  – керованим. В режимі генератора енергії – навпаки, характеристики пристрою визначаються густиною теплового потоку  $Ki$ , від якого залежить безрозмірний струм  $J$ .

### Режим теплового насоса

З (6) випливає, що залежність теплового потоку від струму живлення для режиму ТТН має вигляд квадратичної параболи, тобто область визначення задачі обмежена інтервалом струмів, в

кінцях якого холодопродуктивність перетворюється в нуль. Граничні значення для  $J$  визначаються як корені рівняння (6):

$$J_{1,2} = I_0 \Theta_0 \pm \sqrt{(I_0 \Theta_0)^2 - 2I_0 \Delta \Theta}; \quad (7)$$

З (7) випливає, що задача має фізичний зміст при  $(I_0 \Theta_0)^2 - 2I_0 \Delta \Theta \geq 0$ .

Максимальна холодопродуктивність термоелемента досягається при густині струму

$$J_{opt} = I_0 \Theta_0. \quad (8)$$

Таким чином,

$$Ki_{max} = \frac{I_0 \theta_0^2}{2} + \Theta_0 - \Theta_h; \quad (9)$$

Максимальний перепад між спаями термоелемента в режимі охолодження досягається за умови  $Ki_{max} = 0$ . При цьому

$$\Theta_{min} = \frac{\sqrt{1 + 2I_0 \Theta_h} - 1}{I_0}; \quad (10)$$

Відповідно, максимально можливий перепад температур на термоелементі рівний:

$$\Delta \Theta_{max} = 1 - \Theta_{0min} \quad (11)$$

Розподіли температур у термоелементі для різних струмів живлення з припустимого діапазону (7) представлені на рис. 1а.

Ефективність ТТН  $E$  визначається як відношення корисної холодопродуктивності  $Ki$  до потужності  $N$ , витраченої джерелом енергії. Витрачену потужність можна визначити як

$$N = \frac{J^2}{I_0} + J \Delta \Theta; \quad (12)$$

З врахуванням (6) одержимо:

$$E = \frac{J \Theta_0 - \frac{J^2}{2I_0} - \Delta \Theta}{\frac{J^2}{I_0} + J \Delta \Theta}; \quad (13)$$

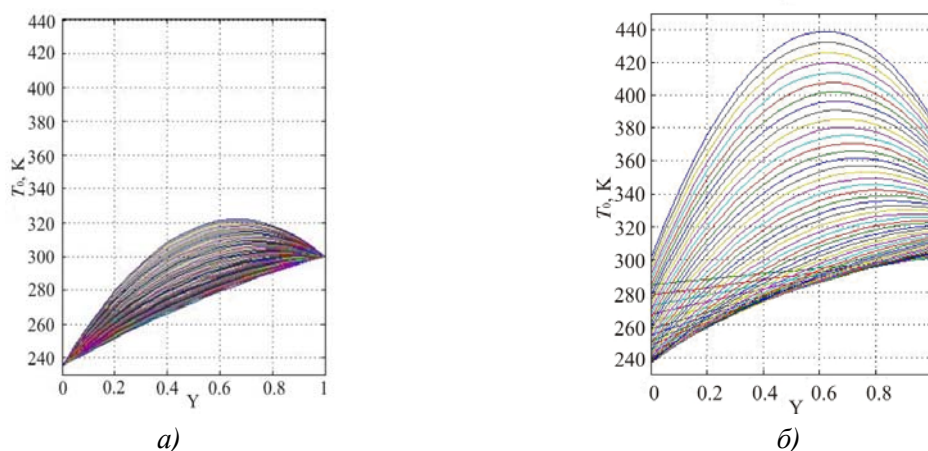


Рис. 1. Розподіл температур у термоелементі, режим ТТН,  $0 \leq J \leq J_{max}$ . (а) – ідеалізована модель; б) – граничні умови II/III роду (II – відома питома густина теплового потоку, III – умови конвективного теплообміну).

Співвідношення між  $E$  і  $Ki$  у допустимому інтервалі струмів при фіксованих температурах спаїв ілюструє рис. 2.

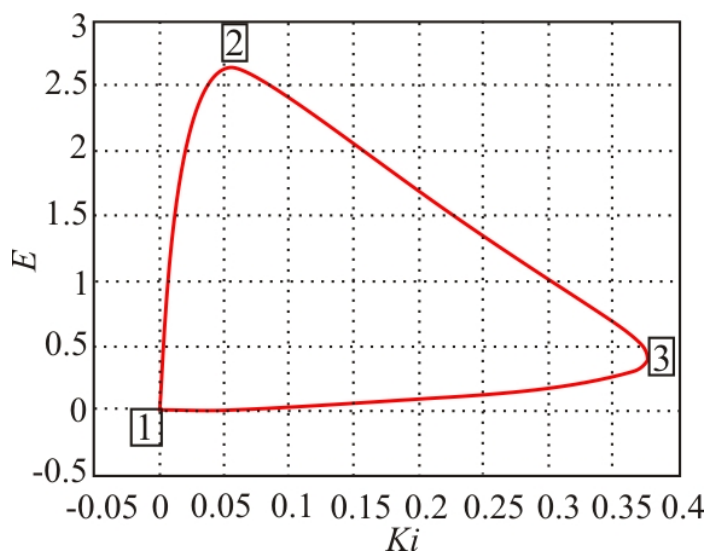


Рис.2. Співвідношення між холодопродуктивністю й ефективністю ТТН у заданому інтервалі температур.

Ця множина розв'язків обмежує область визначення задачі термоелектричного охолодження при прийнятих обмеженнях. Як видно з наведених даних, на розглянутій множині можна виділити дві характерні області. На ділянках 1 – 2 і 1 – 3 завжди може бути знайдена зміна керуючих параметрів, яка приводить до одночасного поліпшення критеріїв  $E$  і  $Ki$ . Ця область називається областю ефективних розв'язків. Ділянка 2 – 3 відноситься до області слабо ефективних розв'язків, оскільки будь-яке поліпшення одного із критеріїв приводить до погіршення іншого. Проте очевидно, що оптимальні розв'язки задачі слід шукати саме в області слабо ефективних розв'язків, оскільки вона охоплює множину розв'язків з максимальними значеннями критеріїв ефективності ТТН. Побудувавши для інтервалу температур  $(\Theta_{0min} - \Theta_h)$  множини розв'язків, подібні представленою на рис. 1, одержимо наочне представлення про область визначення розглянутої задачі (рис. 3а).

### Режим генератора електроенергії

У режимі генератора електроенергії обумовленим параметром є безрозмірна густина струму, яка в розглянутій постановці задачі (при заданих властивостях матеріалу й відомому температурному режимі) залежить тільки від коефіцієнта навантаження  $m = \frac{R_n}{R}$ :

$$J = \frac{I_0 \Delta \Theta}{2(m+1)}. \quad (14)$$

Тут -  $R_n$  опір навантаження;  $R = 2 \frac{\rho h}{s}$  - опір термопари.

Потужність термопари рівна:

$$N = I_0 \Delta \Theta^2 \frac{m}{2(m+1)^2}. \quad (15)$$



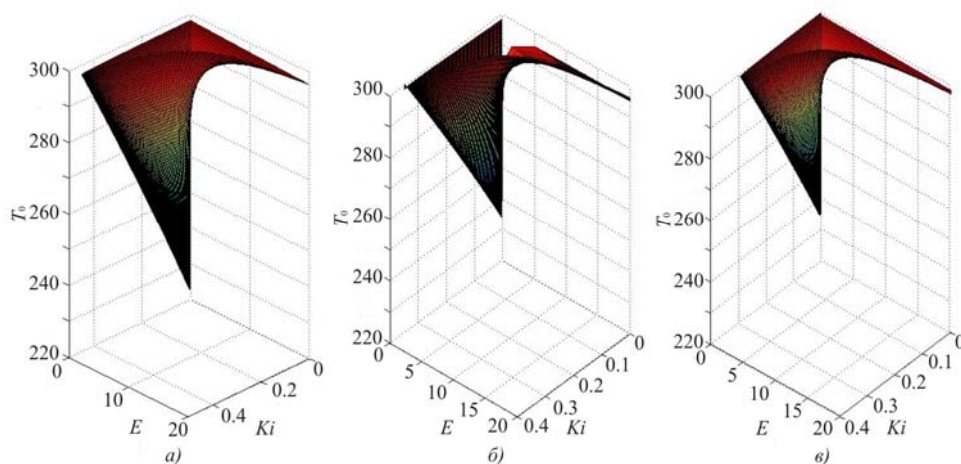


Рис. 3. Область визначення задачі термоелектричного охолодження в просторі критеріїв  $T_o$ ,  $Ki$ ,  $E$ . (а) – граничні умови I/I роду; б) – II/III роду; в) – III/III роду (III/III – умови конвентивного теплообміну))

З останнього виразу випливає, що максимум потужності ТЕГ досягається при  $m_{opt} = 1$ :

$$N_{max} = \frac{I_o \Delta \Theta^2}{8}. \quad (16)$$

ККД термоелемента дорівнює відношенню корисної потужності до теплового потоку на теплопоглинальному спаї

$$\eta = \frac{N}{Ki}. \quad (17)$$

Інтервал зміни корисної потужності визначається виразом (16). Відповідний йому інтервал зміни безрозмірних теплових потоків  $Ki_{min} \div Ki_{max}$ , що задовольняють умовам задачі, можна визначити підставивши (14) в (6) при  $m = 0$  (струм короткого замикання,  $J = J_{max}$ ) і при  $m = \infty$  (струм холостого ходу,  $J = 0$ ):

$$Ki_{min} = \Delta \Theta \left( \frac{I_o \Delta \Theta}{2} - \frac{I_o \Delta \Theta}{8} - 1 \right), \quad (18)$$

$$Ki_{min} = \Delta \Theta.$$

Характер зміни допустимого інтервалу безрозмірної густини теплового потоку залежно від температури теплопоглинального спаю ілюструє рис. 4.

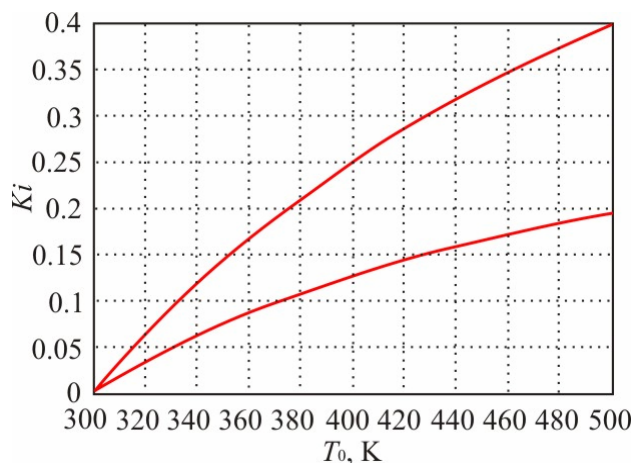


Рис.4. Допустимі значення  $Ki$  в інтервалі температур  $T_p \geq T_o \geq t_o$ .

З врахуванням (6) з (17) одержимо

$$\eta = \frac{I_0 \Delta \Theta^2 \frac{m}{2(m+1)^2}}{J \Theta_0 - \frac{J^2}{2I_0} - \Delta \Theta} \quad (19)$$

Співвідношення між питомою потужністю й ККД термоелемента при зміні коефіцієнта навантаження в межах  $0 \leq m \leq \infty$  представлено на рис.5.

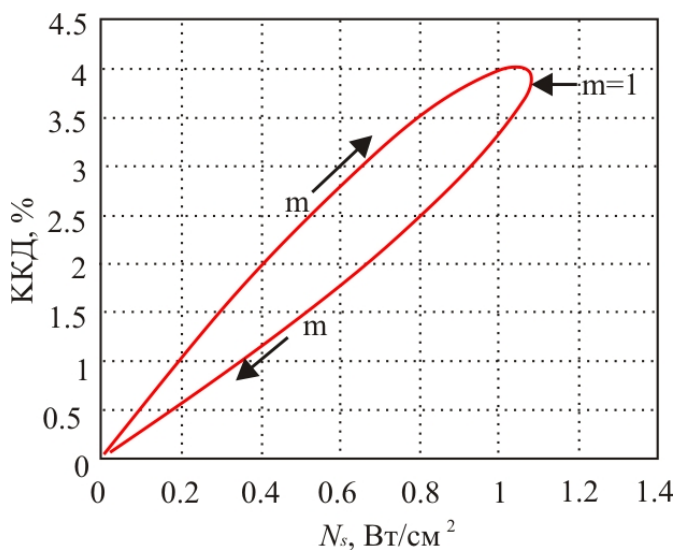


Рис.5. Співвідношення потужності й ККД ТЕГ при зміні коефіцієнта навантаження в межах  $0 \leq m \leq \infty$  ( $z = 0.003$ ;  $dT = 100$  K;  $h = 1$  мм)

Як впливає з наведених на рисунку даних, ділянка, що відповідає області  $0 \leq m \leq 1$ , є множиною ефективних розв'язків, оскільки при зростанні  $m$  обидва критерії ефективності задачі зростають. Область  $1 \leq m \leq \infty$  можна характеризувати як множину неефективних розв'язків, тому що при зростанні  $m$  обидва критерії погіршуються. Побудувавши подібні множини для всього інтервалу робочих температур, одержимо множину можливих розв'язків розглянутої задачі в просторі основних техніко-економічних критеріїв (рис. 6).

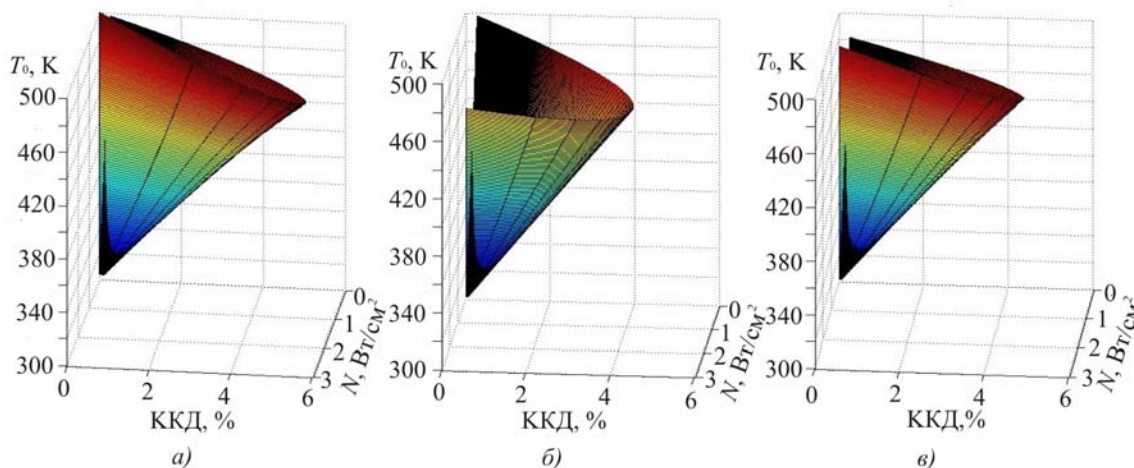


Рис. 6. Область визначення задачі термоелектричного перетворення енергії.  
(а) – граничні умови I/I роду; б) – II/III роду; в) – III/III роду)

### Математична модель ТЕП у граничних умовах II/III роду

Розглянута вище ідеальна модель ТЕП в граничних умовах I роду дає наочне представлення про основні закономірності й співвідношення критеріїв у режимах ТТН і ТЕГ, однак непридатна для розрахунків реальних пристроїв, оскільки подібну абстракцію неможливо реалізувати практично. В дійсності температура спаїв ТЕП є функцією стану й визначається умовами переносу тепла в системі. Більш загальною й реальною постановкою задачі є задання граничних умов II роду на теплопоглинальних спаях термоелементів (відома питома густина теплового потоку) і граничних умов III роду (умови конвективного теплообміну) на тепловиділяючих спаях термоелементів. У цьому випадку граничні умови задачі (3) мають вигляд:

$$\Theta'(0) - J\Theta(0) + Ki(0) = 0; \quad (20)$$

$$Bi[\Theta(1) - \vartheta] + \Theta'(1) - J\Theta(1) = 0;$$

Підставивши розв'язок (4) в (20), одержимо наступну систему рівнянь для визначення постійних інтегрування  $C_1, C_2$ :

$$C_1 J - C_2 = Ki; \quad (21)$$

$$C_1(J - Bi) + C_2(J - Bi - 1) = \frac{J^2}{2I_0}(J - Bi) - Bi\vartheta - \frac{J^2}{I_0};$$

На відміну від ідеалізованої постановки задачі в розглянутому випадку температурний режим повністю визначається умовами теплопереносу між спаями термоелементів.

### Режим теплового насоса

Типові розподіли температур по висоті термоелемента за умови  $\Theta_0 \leq 1$  представлені на рис. 7б. Як впливає з наведених даних, вплив умов теплообміну проявляється в зменшенні глибини охолодження в порівнянні з ідеалізованою схемою ТТН.

З (4) впливає, що  $C_1 = \Theta_0$ . З врахуванням цього з (21) одержимо наступний вираз для знаходження допустимих значень густини струму в режимі ТТН:

$$aj^3 + bj^2 + cj + d = 0, \quad (22)$$

де

$$a = -\frac{1}{2I_0};$$

$$b = \Theta_0 + \frac{Bi_h}{2I_0} + \frac{1}{I_0};$$

$$c = -\Theta_0 Bi_h - Ki;$$

$$d = Ki(Bi_h + 1) - Bi_h(\Theta_0 - \vartheta_h).$$

При  $\Theta_0 = 1$  корені цього рівняння обмежують інтервал густин струму, у якому виконується умова  $\Theta_0 \leq 1$ . Задача має фізичний зміст у тому випадку, якщо дискримінант рівняння (22)  $D \geq 0$ . При  $D = 0$  рівняння має тільки один дійсний корінь – цей випадок є граничним для прийнятих обмежень.

Таким чином, припустимі комбінації критеріїв задачі  $\{I_0, Ki, Vi_h, \Theta_h\}$ , що обмежують область можливих розв'язків, можна визначити з умови:

$$D = -4b^3d + b^2c^2 - 4ac^3 + 18abcd - 27a^2d^2 = 0. \quad (23)$$

Значення припустимих інтервалів  $J$  визначаються співвідношенням критеріїв  $Ki$  і  $Vi_h$ . Кожному значенню  $Vi_h$  відповідає допустимий інтервал значень  $0 \leq Ki \leq Ki_{max}$ , в якому задача має фізичний зміст, тобто в якому можливе виконання умови  $\Theta_o \leq 1$ . Залежність гранично можливої безрозмірної холодопродуктивності  $Ki_{max}$  від інтенсивності теплообміну  $Vi_h$  наведена на рис.7а. При  $Vi_h = const$  за допомогою (23) може бути визначений інтервал допустимих значень  $J = f(Ki)$ , (рис.7б). З наведених на рисунку даних випливає, що області ефективних розв'язків задачі відповідають значення струмів в інтервалі  $0 \leq J \leq \frac{1}{2} J_{max}$ . Гранична глибина охолодження  $\Theta_o = \Theta_{min}$  може бути досягнута при умовах  $Vi_h \rightarrow \infty, Ki = 0$ .

Ефективність ТТН визначається як

$$E = \frac{Ki}{\frac{J^2}{I_0} + J\Delta\Theta}. \quad (24)$$

і залежить від глибини охолодження  $\Theta_o$ , холодопродуктивності  $Ki$  і густини струму  $J$ .

Співвідношення між  $E$  і  $Ki$  для розглянутих умов наведене на рис. 7б.

Побудувавши масив розв'язків, подібних представленою на рис.7б, для допустимих інтервалів зміни температури теплопоглинаючого спаю, одержимо множину граничних можливостей задачі термоелектричного охолодження в просторі критеріїв  $Ki, E$  і  $\Theta_o$  (рис. 3б).

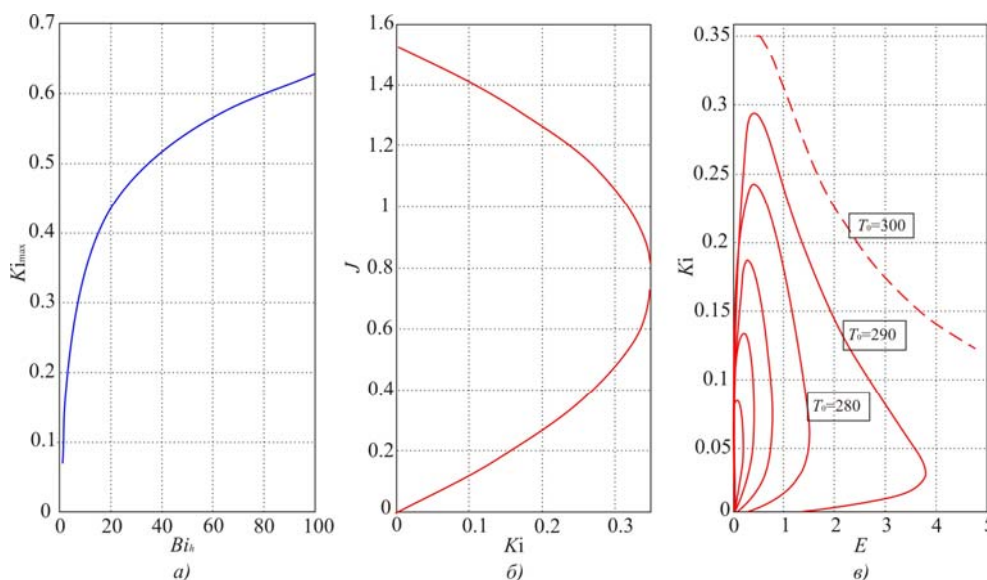


Рис. 7.

а) Залежність максимально можливої холодопродуктивності  $Ki_{max}$  від критерію  $Vi_h$ .

б) Область допустимих значень густини струму  $J$  як функція теплового потоку  $Ki$  при  $Vi_h = 10$ .

в) Співвідношення між ефективністю  $E$  і холодопродуктивністю  $Ki$ .

### Режим генератора електроенергії

Для режиму генератора електроенергії обмеження на температуру теплопоглинального спаю є активним, тобто для досягнення максимальної ефективності повинна виконуватися умова  $\Theta_o = 1$ . З врахуванням того, що максимум температури теплопоглинального спаю досягається в режимі холостого ходу (струм дорівнює нулю), поклавши в (22, 23)  $J = 0$ , можна одержати вираз, що обмежує допустимі співвідношення критеріїв  $Ki$  і  $Bi_h$  для розглянутої постановки задачі:

$$Ki_{max} = \frac{Bi_h(1 - \mathcal{G}_h)}{Bi_h + 1}; \quad (25)$$

З останнього виразу випливає, що в граничному випадку ( $Bi_h \rightarrow \infty$ ) безрозмірна густина теплового потоку обмежена значенням

$$Ki_{max} \leq 1 - \mathcal{G}_h. \quad (26)$$

У реальних умовах обмеження (26) також є активним, тобто для забезпечення максимуму ефективності необхідне виконання умови  $Ki = 1 - \mathcal{G}_h$ . Перевищення цієї межі теплового потоку неприпустиме, тому що при позаштатному відключенні навантаження відбувається істотне (на 15...20%) підвищення температури теплопоглинальних спаїв ТЕГ (рис.8а), яке може привести до пошкодження конструкції. Ця умова помітно обмежує робочий перепад температур, який в області оптимальних навантажень зменшується на 20...30% у порівнянні з розташовуванням (рис.8б). Так як режим навантаження впливає на розподіл температур у термоелементах, і задача стає суттєво нелінійною, режим максимальної потужності ТЕГ досягається при  $\Delta\Theta < \Delta\Theta_{max}$  (рис.9). Причому режими максимальної потужності й максимального ККД збігаються, оскільки при заданій щільності теплового потоку максимум ККД досягається при  $N = N_{max}$ .

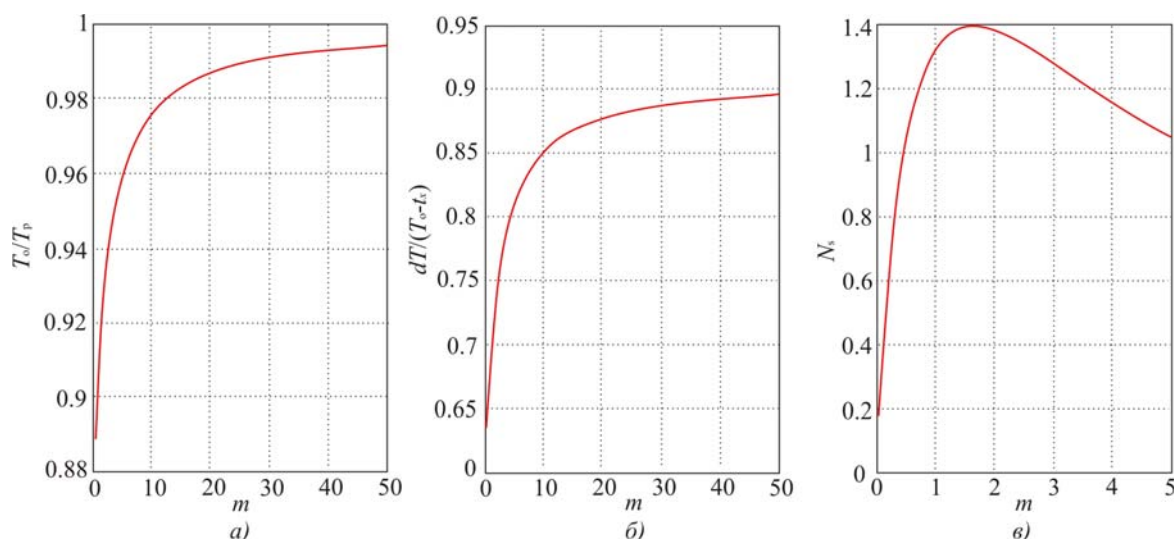


Рис. 8. Вплив коефіцієнта навантаження на характеристики ТЕГ:

а) – залежність відносної температури теплопоглинального спаю від  $m$ ;

б) – залежність відносного робочого перепаду температур від  $m$ ;

в) – залежність питомої потужності  $N_s$ , Вт/см<sup>2</sup>, від  $m$ .

Зі сказаного вище випливає, що в загальному випадку визначальним критерієм, що обмежує техніко-економічні характеристики ТЕГ, при заданих властивостях термоелектричного матеріалу є критерій Біо, що характеризує умови відводу теплоти – він лімітує як втрати температурного напору при охолодженні ТЕГ, так і інтервал допустимих густин теплового потоку з боку джерела тепла.

Область визначення задачі термоелектричного перетворення енергії в розглянутій постановці приведена на рис. 3в.

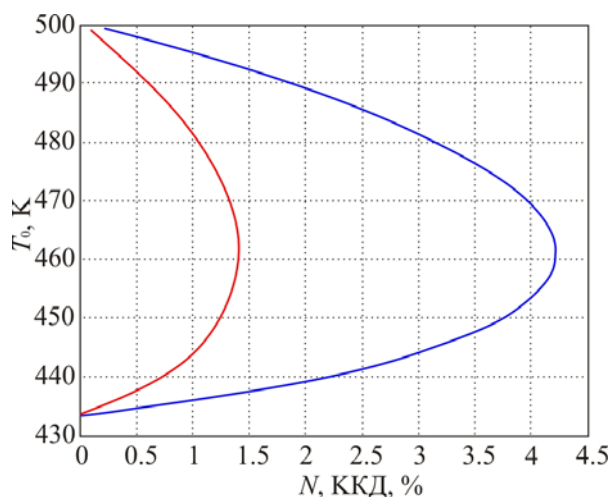


Рис. 9. Співвідношення між температурою  $T_0$ , потужністю й ККД ТЕГ при  $0 \leq m \leq \infty$ .

(— ККД, %; — питома потужність  $N$ , Вт/см<sup>2</sup>).

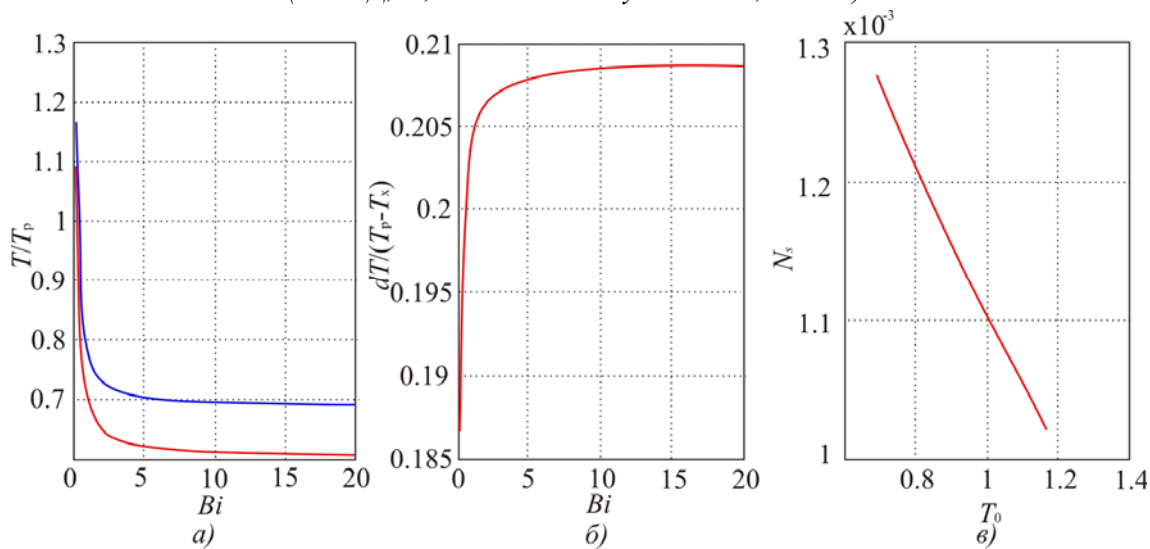


Рис. 10. Характеристики ТЕГ при  $Ki < Ki_{max}$ :

а) – залежність температур спайів від  $Bi_h$  (—  $T_o/T_p$ ; —  $T_h/T_p$ );

б) – залежність відносного робочого перепаду температур  $dT/(T_p - t_x)$  від  $Bi_h$ ;

в) – співвідношення між питомою потужністю ТЕГ  $N_s$  і температурою теплопоглинального спаю  $T_o/T_p$ .

Випадок використання джерел тепла постійної потужності ( $Ki = const$ ), таких як радіоізотопні джерела, має свої особливості. Звичайно такі джерела забезпечують відносно невисокі густини теплових потоків, однак не мають обмежень по температурному режиму (в розумних межах) [7, 8]. На перший погляд, оптимальним для таких ТЕГ є забезпечення режиму з максимально допустимою температурою

теплопоглинального спаю ( $\Theta_o = 1$ ). Однак в дійсності й у цьому випадку вирішальний вплив на характеристики ТЕГ мають умови охолодження (критерій  $Bi_h$ ). На рис.10 а, у показані залежності температур спаїв і перепаду температур від критерію  $Bi_h$  для випадку  $Ki < Ki_{max} = const$ . Покажемо той факт, що потужність ТЕГ прямує до максимуму при досягненні мінімально можливого в розглянутих умовах значення температури теплопоглинального спаю  $T_o$  (рис. 10б). Тобто приріст перепаду температур (і потужності) можливий тільки за рахунок зниження втрат від необоротності теплообміну. Гранична потужність ТЕГ може бути досягнута тільки при умовах  $Ki = Ki_{max}$ ,  $Bi_h \rightarrow \infty$ .

### Математична модель ТЕП в граничних умовах III/III роду

Досить розповсюдженою є схема, при якій перенесення тепла на теплопоглинальному спаї ТЕП здійснюється за рахунок конвективного теплообміну. У цьому випадку температура спаю лімітується температурою теплоносія. Для аналізу подібних схем необхідно використовувати математичну модель термоелемента в граничних умовах III роду на теплопоглинальних і тепловиділяючих спаєх:

$$Bi_o[\vartheta_o - \Theta(0)] + \Theta'(0) - J\Theta(0) = 0; \quad (27)$$

$$Bi_h[\Theta(1) - \vartheta_h] + \Theta'(1) - J\Theta(1) = 0.$$

Підставивши розв'язок (4) в (27), одержимо наступну систему рівнянь для визначення постійних інтегрування  $C_1, C_2$ :

$$C_1(J + Bio) - C_2 = Bi_o\vartheta_o; \quad (28)$$

$$C_1(Bi_h - J) + C_2(Bi_h - J + 1) = Bi_h\vartheta_h + \frac{J^2}{I_o} \left(1 + \frac{Bi_h - J}{2}\right).$$

### Режим теплового насоса

Для розглянутої схеми тепловий потік на теплопоглинальному спаї рівний:

$$q = \alpha_o(t_o - T_o), \quad (29)$$

або в безрозмірному вигляді:

$$Ki = Bi_o(\vartheta_o - t_o). \quad (30)$$

З останнього співвідношення випливає, що режим теплового насоса реалізується за умови

$$T_o \leq \vartheta_o. \quad (31)$$

Для довільних комбінацій параметрів задачі інтервал допустимих струмів живлення  $J_{min} \leq j \leq j_{max}$ , що задовольняють умові (31), знаходимо як корені рівняння

$$\vartheta_o - \Theta_o(J, I_o, Bi_o, Bi_h, \vartheta_o, \vartheta_h) = 0. \quad (32)$$

В кінцях цього інтервалу струмів температура теплопоглинального спаю дорівнює температурі охолоджуваної рідини, а холодопродуктивність перетворюється в нуль (рис. 10а, б). Слід звернути увагу на те, що інтенсивність теплообміну на теплопоглинальному спаї  $Bi_o$  не впливає на значення допустимих струмів живлення, їх інтервал залежить тільки від температур теплоносіїв

$\mathcal{G}_o, \mathcal{G}_h$  і умов теплообміну на тепловиділяючому спаї  $Bi_h$ . Це пояснюється тим, що зміни  $Bi_o$  компенсуються відповідними змінами  $T_o$  відповідно до (30).

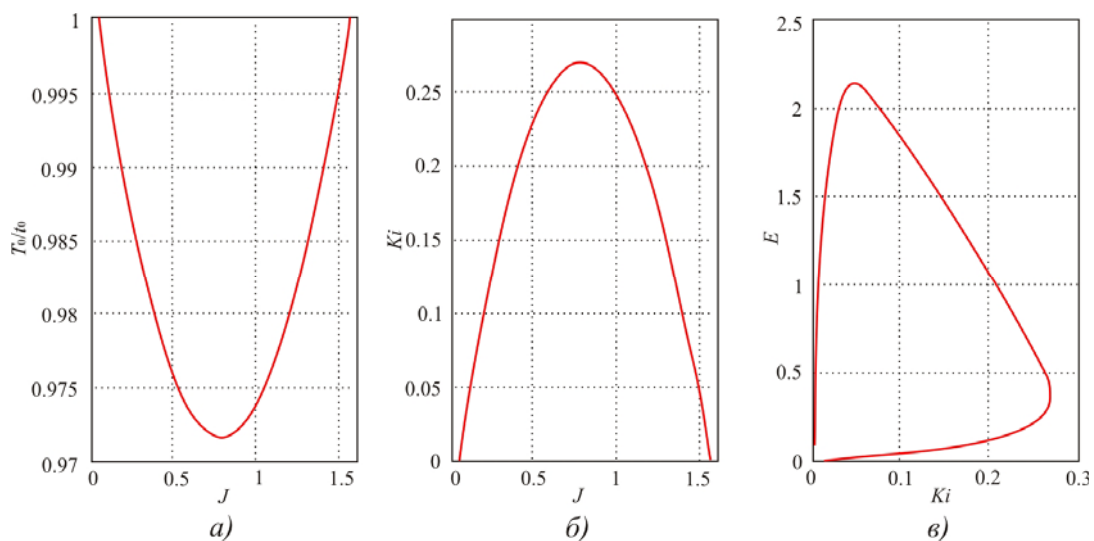


Рис. 11. Характеристики ТТН теплообмінного типу:

- а) – залежність відносної температури теплопоглинального спаю ( $T_o/t_o$ ) від  $J$ ;
- б) – залежність холодопродуктивності ТТН від  $J$ ;
- в) – співвідношення між холодопродуктивністю  $Ki$  і ефективністю ТТН  $E$ .

Аналогічно розглянутій вище схемі холодопродуктивність ТТН лімітується глибиною охолодження й умовами теплообміну на тепловиділяючому спаї  $Bi_h$ . Особливістю розглянутої схеми є те, що глибина охолодження задається температурою охолоджуваного теплоносія  $\mathcal{G}_o$ , а холодопродуктивність, відповідно до (30), залежить від перепаду температур між теплоносієм і теплопоглинальним спаєм. Це обмежує максимальну глибину охолодження ТТН, і встановлює наступне обмеження на допустиме співвідношення температур охолоджуваного теплоносія й теплопоглинального спаю:

$$\mathcal{G}_o - \Theta_o \geq \frac{Ki}{Bi_o}. \quad (33)$$

З останнього виразу випливає, що тепловий потік на теплопоглинальному спаї (корисна холодопродуктивність) змінюється відповідно зміні температури спаю (рис. 11а, б). Співвідношення між холодопродуктивністю й ефективністю наведено на рис.11в, з якого випливає, що оптимальні режими ТТН відповідають області слабо ефективних розв'язків при значеннях струму живлення  $J \leq J_{opt}$ .

### Режим генератора електроенергії

В режимі ТЕГ основним лімітуючим фактором є температура гріючого теплоносія  $\mathcal{G}_o$ . Її максимально допустиме значення з врахуванням (33, 26) визначається як:

$$\mathcal{G}_{o_{max}} \leq 1 + \frac{1 - \mathcal{G}_h}{Bi_o}. \quad (34)$$

При  $\mathcal{G}_o = \mathcal{G}_{o_{max}}$  температура теплопоглинального спаю в режимі холостого ходу рівна  $T_p$ , і характеристики ТЕГ досягають гранично можливих значень. При  $\mathcal{G}_o \leq \mathcal{G}_{o_{max}}$  ситуація подібна



випадку із джерелом тепла постійної потужності – визначальний вплив на характеристики ТЕГ виявляють умови теплообміну на тепловиділяючих спаях термоелементів. Однак у силу того, що тепловий потік і температура теплопоглинаючих спаїв термоелементів залежать від режиму навантаження, вигляд області допустимих розв'язків розглянутої схеми має більшу подібність з характеристиками ідеалізованого ТЕГ (рис. 12). Множина граничних можливостей ТЕГ теплообмінного типу представлена на рис. 6в.

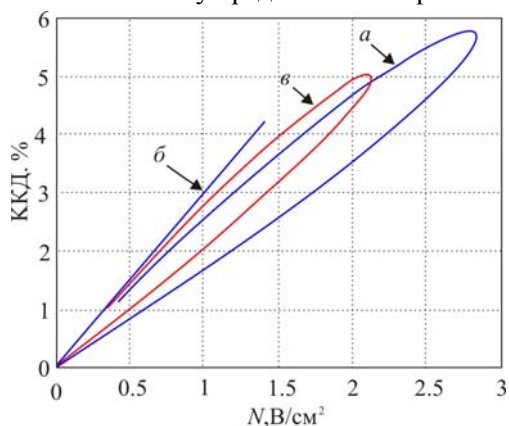


Рис. 12. Співвідношення між потужністю й ККД ТЕГ для різних схем ( $T_p = 500 \text{ K}$ ,  $0 \leq m \leq \infty$ ) (а) – граничні умови I/I роду; б) – II/III роду; в) – III/III роду).

## Висновки

Наведені вище результати демонструють доцільність використання системного підходу при аналізі характеристик ТЕП. Розв'язок задачі термоелектричного перетворення енергії в узагальненому вигляді дозволяє чітко детермінувати вплив основних агрегатів системи на характеристики термоелектричних пристроїв. Порівняльний аналіз множин граничних можливостей різних схем ТЕП дозволяє виявити їхні особливості й одержати кількісні оцінки кожної з них. Наочність розглянутих методів порівняння добре ілюструють рис.12 і рис.13, на яких наведені характеристики розглянутих схем ТЕП у просторі основних техніко-економічних критеріїв (потужність – ККД для ТЕГ і холодопродуктивність – ефективність для ТТН). Аналіз таких характеристик дає можливість об'єктивно оцінити втрати реальних пристроїв у порівнянні з ідеальною схемою й характерні риси кожної зі схем.

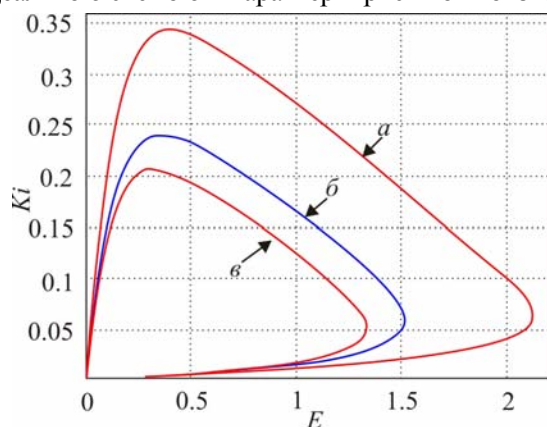


Рис. 13. Порівняння різних схем ТТН при однаковій глибині охолодження ( $T_o = 280 \text{ K}$ ) (а) – граничні умови I/I роду; б) – II/III роду; в) – III/III роду).

Отримані в узагальнених змінних оптимальні розв'язки є універсальними, оскільки можуть бути перенесені на будь-яку комбінацію первинних вихідних даних, і подають однозначну інформацію про можливі характеристики реальних ТЕП при відомих обмеженнях на визначальні параметри (властивості термоелектричних матеріалів, умови теплообміну, обмеження по температурному режиму й геометрії пристрою).

### Умовні позначення:

$e$  – коефіцієнт термоЕРС, В/К;  $\sigma$  – коефіцієнт електропровідності,  $(\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$ ;  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності, Вт/смК;  $z$  – термоелектрична добротність,  $\text{K}^{-1}$ ;  $h$  – висота термоелемента, см;  $q$  – питома густина теплового потоку, Вт/см<sup>2</sup>;  $\alpha$  – коефіцієнт тепловіддачі, Вт/см<sup>2</sup>К;  $j$  – густина струму, А/см<sup>2</sup>;  $t_h$  – температура витоку тепла, К;  $t_o$  – температура джерела тепла, К;  $\Theta = T/T_p$  – безрозмірна температура;  $Y = y/h$  – безрозмірна координата;  $T_p$  – визначальна температура, К (для ТЕГ – максимально допустима температура  $T_p = T_{\max}$ ; для ТТН – температура витоку тепла  $T_p = t_h$ );  $\mathcal{G}_h = t_h/T_p$ ;  $\mathcal{G}_o = t_o/T_p$ ;  $\Delta T$ ,  $\Delta\Theta$  – перепад температур;  $N$  – питома потужність, Вт/см<sup>2</sup> У розрахунках для ілюстрацій використовувався наступний набір вихідних даних:  $z = 3.1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ;  $h = 0.1 \text{ см}$ ;  $Bi_o = Bi_h = 10$ ;  $t_h = 300 \text{ К}$ ; для режиму ТЕГ  $T_p = 500 \text{ К}$ ; для режиму ТТН  $T_p = 300 \text{ К}$ .

### Література

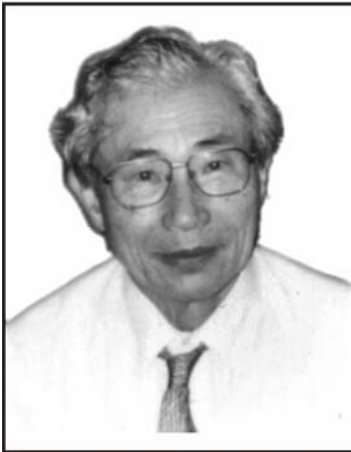
1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: / Л.И. Анатычук // Справ.-Киев: Наук. Думка, 1979.- 766 с.
2. Бурштейн А.И. Физические основы расчета полупроводниковых термоэлектрических устройств. / А.И. Бурштейн // - М.: Физматгиз, 1962.- 136 с.
3. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. / А.Ф. Иоффе // - М.-Л.: Изд. АН СССР, 1960.- 188 с.
4. Зорин И.В. Термоэлектрические холодильники и генераторы. / И.В. Зорин, Э.Я. Зорина // -Л.: Энергия, 1973.- 135 с.
5. Иорданишвили Е.К. Термоэлектрические источники питания. / Е.К. Иордашвили // - М.: Сов.радио. 1968.- 188 с.
6. Каганов М.А. Термоэлектрические тепловые насосы. / М.А. Каганов, М.Р. Привин // - Л.: Энергия, 1970.- 176 с.
7. Лобунець Ю.Н. Методы расчета и проектирования термоэлектрических преобразователей энергии. / Ю.Н. Лобунець // - К.:Наук. Думка, 1989.-176 с.
8. Термоэлектрические генераторы.-М.: Атомиздат, / А.С. Охотин [и др.]1976.- 320 с.
9. Анатичук Л.І. Про системи теплообміну та ефективність термоелектричного кондиціонера / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь, А.В. Прибила // Термоелектрика.-2013.- №1.- с. 76 – 82.
10. Моисеев Н.Н. Математические задачи системного анализа / Н.Н. Моисеев // М.: Наука, 1981. - 487 с.
11. Черноруцкий И.Г. Методы оптимизации в теории управления / И.Г. Черноруцкий // П.:Питер, 2004.-256 с.
12. Гухман А.А. Применение теории подобия к исследованию процессов тепло-массообмена. / А.А. Гухман // - М.:Высш.шк.,1974.-328 с.

Надійшла до редакції 29.04.2014

---

# НОВИНИ





## **КІН-ІЧІ-УЄМУРА**

**(06.02.1923 – 23.04.2014)**

24 квітня 2014 р. після нетривалої хвороби на 92-му році життя помер академік Міжнародної термоелектричної академії, доктор технічних наук Кін-Ічі Уємура.

Доктор Кін-Ічі Уємура народився в префектурі Сага в Японії. Освіту бакалавра технічних наук одержав у Токійському університеті на факультеті машинобудування (1946 р.) Наукові інтереси Кін-Ічі Уємури охоплювали широке коло актуальних проблем сучасної термоелектрики.

З 1956 року професійна діяльність Уємури нерозривно пов'язана з термоелектрикою. Він багато років працював над дослідженням електрофізичних властивостей термоелектричних напівпровідникових матеріалів, процесів теплообміну, розробляв термоелектричні модулі і обладнання на їх основі в Лабораторії термоелектричних досліджень технічного відділу компанії Komatsu Co. Ltd. В Komatsu Кін-Ічі Уємура очолював науково-дослідні проекти з термоелектричного охолодження. Ці дослідження лягли в основу його докторської дисертації, яку він захистив у Токійському університеті в 1961 році. Успішне завершення проектів послужило основою створення в 1960 році в дочірній компанії Komatsu Electronics Inc., відділу термоелектрики, який очолив Кін-Ічі Уємура. З 1960 по 1988 р., він був відповідальним за всю термоелектричну діяльність компанії.

Високий міжнародний науковий авторитет, неабиякий організаторський талент Кін-Ічі Уємури, комерційний успіх його розробок привели до створення в 1990 р. Інституту термоелектричних технологій Японії (ІТТІ), директором якого він став.

Кін-Ічі Уємура успішно поєднував науково-виробничу, адміністративну й громадську діяльність. Був організатором 12-ї Міжнародної конференції з термоелектрики (ICT93) і Міжнародних коротких курсів з термоелектрики (SCT93) у Йокогамі, Японія. В 1994 р. Уємура був обраний академіком і віце-президентом Міжнародної термоелектричної академії (МТА). Він був членом редколегії журналу «Термоелектрика». В 2002 р. нагороджений Почесним Золотим призом МТА в номінації « За фундаментальний внесок у розвиток термоелектрики ».

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН України, редакція журналу «Термоелектрика» сумують у зв'язку зі смертю видатного вченого, інженера і учителя, скромної людини Кін-Ічі Уємури та виражають співчуття його рідним і близьким. Пам'ять про Кін-Ічі Уємуру назавжди збережеться в серцях його друзів, соратників і учнів.

УДК 536.75

Мамедов М.М.



Мамедов М.М.

Фізико - математичний інститут  
Академії наук Туркменістану  
вул. Туркменбаші шаели, 31, м. Ашхабат

### УНІВЕРСАЛЬНА НЕРІВНОВАЖНА ТЕРМОДИНАМІКА Й ЕФЕКТ ЗЕСБЕКА

*Згідно із книгою І. Пригожина та Д. Кондепуди «Сучасна термодинаміка», у статті дається опис ефекту Зеебека на основі лінійної термодинаміки Онзагера, в апріорному припущенні про те, що відмінний від нуля тільки узагальнений потік тепла. Більше того, у таких ситуаціях вважається, що термодинамічна система перебуває поблизу рівноважного стану (лінійний режим). Пропонується розгляд зазначеного ефекту в рамках універсальної нерівноважної термодинаміки, де показано, що цінність ефекту Зеебека полягає у підтвердженні справедливості співвідношень взаємності Онзагера завдяки тому, що відповідає необхідності допущень щодо близькості до рівноважного стану. Показано, що ефект є наочним прикладом, що підтверджує адекватність універсальної нерівноважної термодинаміки. Далі викладається термодинамічно-феноменологічний опис ефекту Зеебека на основі запропонованої універсальної нерівноважної термодинаміки. Результати свідчать про те, що ефект Зеебека не тільки без експериментів підтверджує справедливість співвідношень взаємності Онзагера, але й абсурдність термодинаміки Онзагера і принципу Пригожина про мінімум вироблення ентропії. Оскільки термодинаміка Онзагера, будучи термодинамікою оборотних процесів, називається термодинамікою необоротних процесів, а також, згідно принципу Пригожина мінімум вироблення ентропії, будучи рівним нулю, вважається більшим нуля.*

**Ключові слова:** універсальна нерівноважна термодинаміка, оборотність, необоротність, термодинаміка Онзагера, принцип Пригожина, ефект Зеебека, співвідношення взаємності Онзагера, виробництво ентропії, вічний двигун, стаціонарний процес, друге начало термодинаміки, наукова революція.

*In conformity with a book by I. Prigogin and D. Kondepudi "Modern Thermodynamics", this paper describes the Seebeck effect based on Onsager's linear thermodynamics, on the a priori assumption that only a generalized heat flow is different from zero. Moreover, in such situations it is considered that a thermodynamic system is in close to equilibrium state (linear mode). It is proposed to consider the above effect in the framework of universal nonequilibrium thermodynamics, where it is shown that the importance of the Seebeck effect lies in confirming the validity of Onsager's reciprocity relations, since the necessity of making any assumptions as to proximity to equilibrium state is eliminated. The effect is shown to be an illustrative example confirming the adequacy of universal nonequilibrium thermodynamics. Next, a thermodynamically-phenomenological description of the Seebeck effect based on the proposed universal nonequilibrium thermodynamics is provided. The results testify that the Seebeck effect, without experiments, proves not only the validity of Onsager's reciprocity relations, but also the absurdity of Onsager's thermodynamics and of the Prigogin principle of minimum entropy production. Onsager's thermodynamics is absurd because being thermodynamics of reversible processes is called thermodynamics of irreversible processes. And the Prigogin principle is absurd because minimum entropy production being equal to zero is considered to be more than zero.*

**Key words:** universal nonequilibrium thermodynamics, reversibility, irreversibility, Onsager's thermodynamics, Prigogin principle, Seebeck effect, Onsager's reciprocity relations, entropy production,

perpetual motion machine, steady-state process, the second law of thermodynamics, scientific revolution.

## Вступ

У книзі «Сучасна термодинаміка» І. Пригожина й Д. Кондепуді для ілюстрації застосування додатків співвідношень взаємності Онзагера розглядаються докладно термоелектричні ефекти й зокрема ефект Зеебека [1].

Як першу ілюстрацію вони розглядають термоелектричні ефекти, за яких наявний потік теплоти  $\overline{J}_q$  й електричний струм  $\overline{J}_e$  у провідниках (нижній індекс  $e$  – означає, що мова йде про потік електронів). У такому випадку вироблення ентропії в одиниці об'єму й пов'язані з ним лінійні феноменологічні закони записуються таким чином [1]:

$$\sigma = \overline{J}_q \cdot \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + \overline{J}_e \cdot \frac{\overline{E}}{T}, \quad (1)$$

$$\overline{J}_q = L_{qq} \nabla \left( \frac{1}{T} \right) + L_{qe} \frac{\overline{E}}{T}, \quad (2)$$

$$\overline{J}_e = L_{ee} \frac{\overline{E}}{T} + L_{eq} \nabla \frac{1}{T}, \quad (3)$$

де  $\overline{E}$  – електричне поле. Для одномірної системи, такої, як провідники, векторний характер  $\overline{J}_q$  і  $\overline{J}_e$  не відіграє ролі, і обидва потоки можуть розглядатися як скаляри. Щоб зв'язати коефіцієнти  $L_{qq}$  і  $L_{ee}$  з теплопровідністю  $K$  і опором  $R$ , можна записати рівняння (2) і (3) в одномірній системі як:

$$J_q = -\frac{1}{T^2} L_{qq} \frac{\partial T}{\partial x} + L_{qe} \frac{E}{T}, \quad (4)$$

$$J_e = L_{ee} \frac{E}{T} - \frac{1}{T^2} L_{eq} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (5)$$

Закон теплопровідності Фур'є справедливий, коли немає електричного поля, тобто  $E = 0$ . Порівняння виразу для теплопровідності

$$J_q = -\left( \frac{1}{T^2} \right) L_{qq} \frac{\partial T}{\partial x} \quad (6)$$

з законом Фур'є

$$J_q = -K \frac{\partial T}{\partial x} \quad (7)$$

приводить до співвідношення

$$K = \frac{L_{qq}}{T^2}. \quad (8)$$

Щоб знайти співвідношення між  $L_{ee}$  і опором  $R$ , відзначимо, що ЕРС виражається наступною формулою:

$$V = -\nabla \varphi = \int_0^l E dx \quad \text{або} \quad J_e l = \frac{L_{ee}}{T} V. \quad (9)$$

Порівняння цього рівняння із законом Ома

$$J_e = \frac{V}{R} \quad (10)$$

дає

$$L_{ee} = T \frac{l}{R} = \frac{T}{r} \quad (11)$$

де  $r$  – опір на одиницю довжини. Оскільки закон Ома може бути сформульований у загальному вигляді як

$$\vec{J}_e = \frac{\vec{E}}{\rho}, \quad (12)$$

де  $\rho$  – питомий опір, порівнюючи (5) за умови  $\frac{\partial T}{\partial x} = 0$  з (12), одержуємо

$$L_{ee} = \frac{T}{\rho}, \quad (13)$$

в одновірній системі  $\rho$  замінюється на  $r$ , тобто на опір одиниці довжини.

У вищенаведених формулах перехресні коефіцієнти  $L_{qe}$  і  $L_{eq}$  можуть бути зв'язані також з експериментально вимірюваними величинами.

Наприклад, в ефекті Зесбека різниця температур між двома контактами різних металевих провідників породжує ЕРС. Ця ЕРС вимірюється за нульового струму, тобто за  $J_e = 0$ . Для такої системи можуть бути використані рівняння (4) і (5). В (5) вважаючи, що  $J_e = 0$ , одержуємо

$$0 = L_{ee}ET - L_{eq} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (14)$$

Щоб вивести співвідношення між різницею температур  $\Delta T$  контактів і ЕРС, породженою цією різницею температур,  $\Delta\phi = -\int E dx$ , проінтегруємо це рівняння. При цьому допускаємо, що повна зміна  $\Delta T$  мала, і можна використовувати наближення

$$\int TE dx \approx T \int E dx = -T\Delta\phi. \quad (15)$$

Тоді

$$L_{eq} = -L_{ee}T \left( \frac{\Delta\phi}{\Delta T} \right)_{J_e=0}. \quad (16)$$

Експериментально вимірюваний параметр -  $(\Delta\phi / \Delta T)_{J_e=0}$ , називається термоелектричною потужністю. З використанням (16) коефіцієнт  $L_{eq}$  може бути пов'язаний з вимірюваними величинами: коефіцієнтом  $L_{ee}$ , температурою  $T$  й термоелектричною потужністю  $-\Delta\phi / \Delta T$ .

Необхідно відзначити, що формула (16) має зміст тоді, коли термоелектричні ефекти досліджуються в станах близьких до рівноваги, лінійний режим. Це означає, що коефіцієнти  $L_{qp}$ ,  $L_{ee}$  і т.д. можуть розглядатися як константи. Так як  $T(x)$  – функція координати  $x$ , то таке припущення, строго кажучи, невірне. По цьому формула (16) має зміст не тільки, при  $J_e = 0$ , але й при  $\partial T / \partial x \rightarrow 0$  [1,2].

Таким чином, викладене вище свідчить про те, що ефект Зесбека, крім усього іншого, важливе значення має в експериментальному підтвердженні справедливості співвідношення взаємності Онзагера [3], хоча б поблизу рівноважного стану.

### Опис ефекту Зесбека в рамках універсальної нерівноважної термодинаміки

Насправді, у рамках нашої універсальної нерівноважної термодинаміки, цінність ефекту Зесбека стає незрівнянно вище в підтвердженні справедливості співвідношення взаємності Онзагера через те, що відпадає необхідність зробити які-небудь допущення щодо близькості до рівноважного стану. Більше того, ефект Зесбека є одним з наочних прикладів, що підтверджують адекватність нашої універсальної нерівноважної термодинаміки [4].



Тепер, щоб наші похвальні твердження на адресу ефекту Зеебека не були голосливими, ефект Зеебека будемо інтерпретувати з погляду універсальної нерівноважної термодинаміки, інакше кажучи, будемо пропонувати принципово новий термодинамічно-феноменологічний опис ефекту Зеебека на основі законів універсальної нерівноважної термодинаміки [5].

Для компактності запису вводимо наступні позначення:

$$X_1 = -\frac{1}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad X_2 = \frac{E}{T} \quad (17)$$

Тоді рівняння (1)–(3) для одномірного випадку приймуть вигляд:

$$\sigma = J_q X_1 + J_e X_2 \quad (18)$$

$$J_q = L_{qq} X_1 + L_{qe} X_2 \quad (19)$$

$$J_e = L_{eq} X_1 + L_{ee} X_2 \quad (20)$$

При цьому:  $J_q$  і  $J_e$  – називаються узагальненими потоками, а  $X_1$  і  $X_2$  – називаються узагальненими силами.

Згідно із другим початком термодинаміки, з врахуванням (19) і (20), співвідношення (18) прийме вигляд:

$$\sigma = L_{qq} X_1^2 + (L_{qe} + L_{eq}) X_1 X_2 + L_{ee} X_2^2 \geq 0, \quad (21)$$

тобто, в нерівноважному стані термодинамічної системи локальні значення вироблення ентропії ( $\sigma$ ) негативні. У рамках термодинаміки Онзагера й у книзі – сучасна термодинаміка – І. Пригожина й Д. Кондепуді співвідношення (21) замінене наступним співвідношенням [1,3]:

$$\sigma = L_{qq} X_1^2 + (L_{qe} + L_{eq}) X_1 X_2 + L_{ee} X_2^2 > 0 \quad (22)$$

з накладенням до нього умови:

$$L_{qq} > 0, \quad L_{ee} > 0 \quad i \quad (L_{qe} + L_{eq})^2 < 4L_{qq}L_{ee} \quad (23)$$

і тим самим, апіорі, виключена можливість звертання до нуля раз і назавжди вироблення ентропії (22) у нерівноважних станах термодинамічних систем, а також, поставлена заборона на можливість реалізації вічного двигуна другого роду [4]. У всьому цьому корінь зла полягає в тому, що до нас нікому не вдалося математично й фізично адекватно інтерпретувати другий початок термодинаміки, тобто, знак рівності у формулі (21) відносили тільки до рівноважного стану термодинамічної системи, тим самим другий початок термодинаміки споконвічно було покладено на прокрустове ложе незворотної термодинаміки на основі співвідношень (22) і (23) [6].

Насправді, відповідно до універсальної нерівноважної термодинаміки, до співвідношення (21), щоб воно було слухне, необхідно й досить додавати наступні умови [4]:

$$L_{qq} > 0, \quad L_{ee} > 0 \quad i \quad (L_{qe} + L_{eq})^2 - 4L_{qq}L_{ee} = 0. \quad (24)$$

Таким чином, співвідношення (21) з умовами (24) являє собою адекватну математичну модель другого початку термодинаміки стосовно до опису нерівноважних незворотних і зворотних станів термодинамічних систем із двома узагальненими потоками й при цьому коефіцієнти рівнянь (19) і (20)  $L_{qq}$ ,  $L_{qe}$ ,  $L_{eq}$ ,  $L_{ee}$  можуть бути функціями від інтенсивних параметрів термодинамічної системи. Таке положення свідчить про те, що в рамках універсальної нерівноважної термодинаміки лінійна зворотна й лінійна незворотна термодинаміка, а також нелінійна зворотна й нелінійна незворотна термодинаміка являють собою часткові випадки універсальної нерівноважної термодинаміки [4]. Таким чином, виявляється, що зворотність так само, як і незворотність є невід'ємним атрибутом реальних нерівноважних процесів, інакше кажучи, усі стаціонарні нерівноважні процеси переносів у термодинамічних системах з двома й

більше узагальненими потоками є зворотними через те, що в таких ситуаціях локальні значення вироблення ентропії в термодинамічній системі дорівнюють нулю.

Оскільки в ефекті Зеєбека процеси переносу електрики й теплоти є стаціонарними, тому нерівноважний процес є зворотним через перетворення в нуль локальних значень вироблення ентропії ( $\sigma$ ), тобто

$$\sigma = J_q X_1 + J_e X_2 = 0 \quad (25)$$

або, з врахуванням (19) і (20),

$$\sigma = L_{qq} X_1^2 + (L_{qe} + L_{eq}) X_1 X_2 + L_{ee} X_2^2 = 0 \quad (26)$$

за умов

$$L_{qq} > 0, L_{ee} > 0 \quad i \quad (L_{qe} + L_{eq})^2 - 4L_{qq}L_{ee} = 0. \quad (27)$$

Або співвідношення (27) можна подати так:

$$L_{qe} + L_{eq} = \pm 2\sqrt{L_{qq}L_{ee}}. \quad (28)$$

Подальший аналіз показав, що в (28) необхідно знехтувати від'ємним знаком перед коренем, тоді маємо [7]

$$L_{qe} + L_{eq} = 2\sqrt{L_{qq}L_{ee}}. \quad (29)$$

З урахуванням (29) співвідношення (26) набуде вигляду

$$\sigma = (X_1\sqrt{L_{qq}} + X_2\sqrt{L_{ee}})^2 = 0. \quad (30)$$

З (30) випливає, що

$$X_1\sqrt{L_{qq}} + X_2\sqrt{L_{ee}} = 0. \quad (31)$$

З урахуванням (31) рівняння (19) і (20) матимуть вигляд

$$J_q = \frac{1}{2}[L_{qe} - L_{eq}]X_2, \quad (32)$$

$$J_e = -\frac{1}{2}[L_{qe} - L_{eq}]X_1. \quad (33)$$

При цьому, якщо виконується співвідношення взаємності Онзагера

$$L_{qe} = L_{eq} \quad (34)$$

тепловий потік  $J_q$  і потік електрики  $J_e$  перетворюються в нуль і навпаки. Більше того, згідно зі співвідношеннями (32) і (33), навіть з перетворенням в нуль тільки потоку електрики, тобто за умови  $J_e=0$ , виконується співвідношення взаємності Онзагера (34) і перетворюється в нуль тепловий потік  $J_q$ .

Таким чином, виконання традиційної умови (14) в ефекті Зеєбека [1] є беззастережним підтвердженням справедливості знаменитих співвідношень взаємності Онзагера. У свою чергу, справедливість співвідношень взаємності Онзагера (34), згідно зі співвідношеннями (32) і (33), а також завдяки другому початку термодинаміки (21), з усією очевидністю підтверджує абсурдність термодинаміки Онзагера, оскільки у термодинаміці Онзагера не тільки локальні значення вироблення ентропії дорівнюють нулю, але й завдяки співвідношенню взаємності Онзагера (34), згідно зі співвідношеннями (32) і (33) одночасно дорівнюють нулю й потоки  $J_q$  і  $J_e$ .

Отже, викладений фундаментальний теоретичний аналіз ефекту Зеєбека на основі його принципово нового термодинамічно-феноменологічного опису в рамках нашої універсальної нерівноважної термодинаміки свідчить про те, що ефект Зеєбека не тільки підтверджує справедливість, (без

експериментів) знаменитих співвідношень взаємності Онзагера, але й підтверджує з усією наочністю абсурдність термодинаміки Онзагера й принцип Пригожина про мінімум вироблення ентропії.

Термодинаміка Онзагера абсурдна тому, що вона завдяки співвідношенням взаємності Онзагера, будучи термодинамікою зворотних процесів, називається термодинамікою незворотних процесів. А також принцип Пригожина про мінімум вироблення ентропії є абсурдним, через те, що мінімум вироблення ентропії, будучи рівним нулю при стаціонарних процесах, вважається більшим нуля [8, 9].

## Підсумки

Зміст цього дослідження свідчить про те, що вчені термодинаміки із часу формулювання другого початку термодинаміки Вільямом Томсоном і Рудольфом Клаузіусом йшли неправильним шляхом у розвитку науки в області нерівноважної термодинаміки через невміння математично й фізично адекватно інтерпретувати другий початок термодинаміки. Про це свідчить також таке висловлення у Нобелівській лекції І. Пригожина «І через сто п'ятдесят років після його формулювання другий закон термодинаміки усе ще сприймається скоріше програмою, а не добре розробленою теорією у звичайному змісті, тому що нічого точного (крім знака) про вироблення ентропії не говориться. Навіть область справедливості цієї нерівності залишається невизначеною».

Резюмуючи викладене, можна сказати, що наша універсальна нерівноважна термодинаміка й ефект Зеебека, взаємно доповнюючи й збагачуючи одне одного, відкривають нову перспективу для розвитку нерівноважної термодинаміки на основі адекватної інтерпретації другого початку через більш як півтора століття з часу його формулювання. А що стосується класичної лінійної термодинаміки незворотних процесів або як інакше її називають лінійної незворотної термодинаміки Онзагера, вона була всього лише лінійною термодинамікою зворотних нерівноважних процесів, причому нерівноважних процесів з нульовими узагальненими потоками. Таким чином, виходить так, що завдяки знаменитим співвідношенням взаємності Онзагера людство ще не володіє навіть лінійною термодинамікою незворотних процесів, не говорячи вже про нелінійну незворотну термодинаміку. Образно кажучи, розвиток термодинамічної науки в області нерівноважної термодинаміки загальмувався в плінні більш як півтора століття через використання невірних інтерпретацій другого початку термодинаміки й співвідношень взаємності Онзагера. І, нарешті, завдяки нашим революційного характеру новим науковим досягненням з'явилася реальна можливість вперше коректно й однозначно визначити поняття зворотності на основі адекватної інтерпретації другого початку термодинаміки, а саме: нерівноважний процес у термодинамічній системі називається зворотним, якщо в системі локальні значення вироблення ентропії дорівнюють нулю, а якщо ні, то процес називається незворотним. До класу термодинамічних систем з нульовим виробленням ентропії належать усі термодинамічні системи, що перебувають у стаціонарному нерівноважному стані, тому всі стаціонарні нерівноважні процеси є зворотними процесами, а всі інші нерівноважні процеси є незворотними. На тлі цих визначень зворотних і незворотних процесів, будь-який двигун, працюючий у стаціонарному режимі, являє собою вічний двигун другого роду, через те що в такому режимі локальні значення вироблення ентропії у двигуні дорівнюють нулю. У зв'язку з цим існуюча заборона на вічний двигун другого роду раз і назавжди знімається з порядку денного, тобто відтепер ніякої мови не може бути про заборону вічного двигуна другого роду в рамках універсальної нерівноважної термодинаміки. [10]

Таким чином, наша універсальна нерівноважна термодинаміка є науковою революцією не тільки в нерівноважній термодинаміці, але й у виробленні століттями світогляді людства [4, 5].

У зв'язку з викладеним, віднині ніякої мови не може бути про використання класичної лінійної нерівноважної термодинаміки, заснованої на співвідношеннях взаємності Онзагера для розв'язку різного роду завдань теоретичного й практичного характеру з області термодинаміки незворотних процесів.

### Висновки

1. Традиційний кількісний опис ефекту Зеєбека в рамках термодинаміки Онзагера невірний при великих значеннях градієнтів потенціалів переносу.
2. Зазвичай, ефект Зеєбека важливе значення має в експериментальному підтвердженні справедливості співвідношень взаємності Онзагера, тільки поблизу рівноважного стану.
3. У рамках універсальної термодинаміки ефект Зеєбека підтверджує справедливість співвідношень взаємності Онзагера, не накладаючи ніяких обмежень на величини градієнтів потенціалів переносу.
4. У рамках універсальної термодинаміки всі стаціонарні нерівноважні процеси є оборотними, а всі інші нерівноважні процеси є необоротними.
5. Будь-який двигун працюючий у стаціонарному режимі являє собою вічний двигун другого роду, через те, що в такому режимі локальні значення вироблення ентропії у двигуні дорівнюють нулю, тим самим, у рамках універсальної термодинаміки заборона на вічний двигун другого роду не допустима.

### Література:

1. Пригожин И. Современная термодинамика. / И. Пригожин, Д. Кондепуди // М. Мир, 2002. -461с.
2. Miller D.G. Thermodynamics of irreversible processes. Chem. Rev., 60, 15-37 (1960).
3. Onzager L. Reciprocal relations in irreversible processes. I. Phys. Rev., 37, 405-426 (1931).
4. Мамедов М.М. Основы универсальной неравновесной термодинамики / М.М. Мамедов, Б.М. Мамедов // М. АПСН, 2012, – №1, – С.115-118.
5. Мамедов М.М. Законы универсальной неравновесной термодинамики / М.М. Мамедов, Б.М. Мамедов // М. АПСН, 2012. – №5. – С.133-137.
6. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. / Р. Хаазе // М.: Мир, 1967.– 544 с.
7. Мамедов М.М. Новая линейная неравновесная термодинамика – предполагаемое научное открытие революционного характера / М.М. Мамедов // М. Естественные и технические науки, 2006. – №4.-С.56-62.
8. Мамедов М.М. Доказательство абсурдности термодинамики Онзагера на основе экспериментальных данных / М.М. Мамедов, Б.М. Мамедов // М. Актуальные проблемы современной науки, 2012.– №3, - С.175-179.
9. Мамедов М.М. Неверность традиционного доказательства принципа Пригожина о минимуме производства энтропии. / М.М. Мамедов // Письма в ЖТФ. – 2003, Т. 29, Вып.8.– С.69-71.
10. Мамедов М.М. Универсальная неравновесная термодинамика и принципиально новая научная концепция о вечном двигателе второго рода (в порядке дискуссии). / М.М. Мамедов // Сборник докладов XII Межгосударственного семинара (ноябрь 2012 г.) «Термоэлектрики и их применения». Санкт – Петербург. 2013. – С. 220-225.

Надійшла до редакції 22.04.2013

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

**Для пришвидшення публікації статті просимо просимо дотримуватись наступних правил:**

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

зрушення кутів при масштабуванні;

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

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

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

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

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

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

#### **До статті додається:**

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

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

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

- заява автора такого змісту:

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

Дата Підписи

**Нижче наводиться приклад оформлення статті.**

Фото  
автора  
3 x 4 см

**Касян 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 тетраіотетрацену  $TTT$  і іонів йоду. Хімічна сполука  $TTT_2I_3$  має змішану валентність: дві молекули  $TTT$  віддають один електрон ланцюжку йоду, який утворюється з іонів  $I_3^-$ . Провідність ланцюжків йоду знехтувано мала, тому електропровідними є тільки ланцюжки  $TTT$ , а носіями є дірки. Електропровідність  $\sigma$  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]. ...

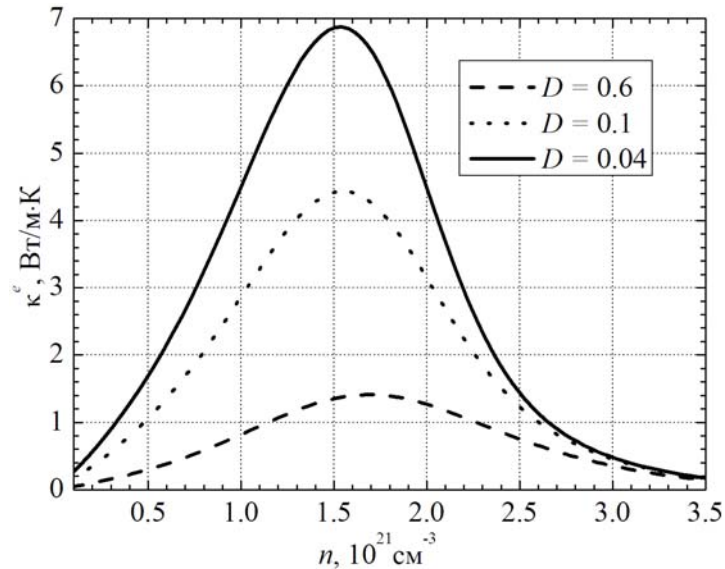


Рис. 1. Залежності електронної теплопровідності  $\kappa^e$  від  $n$ .

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

### 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.