

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 3

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 О.В. Пуганцева

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, Головоштамт, а/с 86

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: jt@inst.cv.ua

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

Підписано до друку: 15.08.2014 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. Електропровідність функціональних, у тому числі термоелектричних, матеріалів, що описуються моделлю Фіваза, у квазікласичній області магнітних полів 5
- Тітов О.В., Гуревич Ю.Г. Термоелектричне нагрівання й охолодження в напівпровідникових структурах: нерівноважні носії заряду 15

Матеріалознавство

- Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Маковишин В.І., Межиловська Л.Й., Бачук В.В. Термоелектричні властивості парофазних конденсатів на основі легованого телуриду олова $SnTe:Bi$ 24
- Ніколаєва А.О., Конопко Л.А., Бодюл П.П., Цуркан А.К. Особливості дифузійної термоЕРС при домішковому електронному топологічному переході в сильнолегованих нитках вісмуту 28
- Годжаєв Е.М., Гусейнов Дж.І. Фізико-хімічний аналіз і термоелектричні властивості сплавів системи $(SnSe)_{1-x}(ErSe)_x$ 42
- Рогачова О.І., Водоріз О.С., Нащекіна О.М., Дресслхаус М.С. Особливості концентраційних залежностей теплопровідності в напівпровідникових твердих розчинів $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ 49

Конструювання

- Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. Про деякі особливості динамічних режимів роботи термогенератора, що використовує тепло людини 60
- Черкез Р.Г. Проникні генератори термоелементи з матеріалів на основі $Co - Sb$ роботи термогенератора, що використовує тепло людини 75
- Лобунець Ю.М. Термоелектрика і океан енергії 82
- Анатичук Л.І., Кузь Р.В. Вплив повітряного охолодження на ефективність термоелектричного генератора автомобіля з бензиновим двигуном 87

Термоелектричні вироби

- Анатичук Л.І., Жен-Донн Хванг, Гаврилюк М.В., Лисько В.В., Прибила А.В. Дистанційний пристрій для вимірювання теплового потоку й температури поверхні цементних печей 92

УДК 537

Горський П.В.



Горський П.В.

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

**ЕЛЕКТРОПРОВІДНІСТЬ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ, У ТОМУ
ЧИСЛІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ, МАТЕРІАЛІВ, ЩО
ОПИСУЮТЬСЯ МОДЕЛЛЮ ФІВАЗА, У КВАЗІКЛАСИЧНІЙ
ОБЛАСТІ МАГНІТНИХ ПОЛІВ**

Розробка, оптимізація й використання тих або інших функціональних, у тому числі термоелектричних, матеріалів для створення конкретних приладів, елементів і систем припускає їх досить точний опис, у тому числі на основі певних модельних уявлень про їхній зонний спектр і механізми розсіювання носіїв заряду в них. У ряді випадків характер зонного спектра цих матеріалів прямо визначає область їх застосування. Діючим інструментом експериментальної перевірки, а найчастіше й формування, згаданих модельних уявлень є, наприклад, дослідження осциляцій Шубнікова де Гааза при різних орієнтаціях магнітного поля. Однак для традиційної квазікласичної теорії, що враховує лише осциляції часу релаксації, у рамках якої, як правило, проводиться обробка й інтерпретація експериментальних результатів, несуттєві конкретний характер непараболічності зонного спектра носіїв заряду та кінцева довжина поверхні Фермі уздовж напрямку магнітного поля. Це може приводити до неточностей у визначенні, наприклад, концентрації носіїв заряду, а також до суперечливості даних про зонний спектр матеріалу, отриманих різними методами. Тому в роботі запропонована вдосконалена теорія осциляцій Шубнікова де Гааза у функціональних, у тому числі термоелектричних, шаруватих матеріалах, що описуються моделлю Фіваза. Розрахунки проведені в рамках застосовності закону Ома для випадку, коли електричне і квантуюче магнітне поля паралельні один одному й перпендикулярні шарам. При цьому враховано три фактори: осцилююча залежність часу релаксації від магнітного поля в області застосовності квазікласичного наближення, непараболічність зонного спектра носіїв заряду, що описується моделлю Фіваза, і кінцева довжина поверхні Фермі уздовж напрямку магнітного поля.

Ключові слова: ефект Шубнікова де Гааза, модель Фіваза, час релаксації, густина станів, квазікласичне наближення.

Development, optimization and use of these or other functional, including thermoelectric, materials for creation of specific devices, elements and systems supposes their adequately precise description on the basis of certain model assumptions of their band spectrum and the mechanisms of charge carrier scattering in them. In some cases the character of band spectrum of these materials directly determines their range of application. An efficient tool of experimental verification, and not infrequently of formation of the above model assumptions, is for instance, investigation of the Shubnikov-de Haas oscillations with different orientations of a magnetic field. However, for a conventional quasi-classical theory taking into account only relaxation time oscillations, in the framework of which, as a rule, processing and interpretation of the experimental results takes place, the specific character of nonparabolicity of charge carrier band spectrum and finite extension of the Fermi surface along the direction of a magnetic field are

inessential. This can result in the uncertainty of determination of, for instance, charge carrier concentration, as well as in the controversy of data on the band spectrum of material obtained by different methods. Therefore, the paper introduces an improved theory of the Shubnikov-de Haas oscillations in functional, including thermoelectric, layered materials described by the Fivaz model. The calculations are performed in the framework of Ohm's law applicability for the case when the electric and quantizing magnetic fields are parallel to each other and perpendicular to the layers. In so doing, three factors are taken into account, namely the oscillating dependence of relaxation time on a magnetic field in the range of application of quasi-classical approximation, the nonparabolicity of charge carriers band spectrum described by the Fivaz model and finite extension of the Fermi surface along the direction of a magnetic field.

Key words: Shubnikov-de Haas effect, Fivaz model, relaxation time, density of states, quasi-classical approximation.

Вступ

Ефект Шубнікова де Гааза є діючим інструментом вивчення зонного спектра та механізмів розсіювання носіїв заряду у функціональних матеріалах, у тому числі термоелектричних. Дослідженням термоелектричних матеріалів у сильних магнітних полях, у тому числі з використанням даного ефекту, присвячений ряд робіт [1-3]. Дослідження ефекту Шубнікова де Гааза при різних орієнтаціях магнітного поля дозволяє в рамках теорії Ліфшиця-Косевича [4] відновити форму поверхні Фермі, а також визначити концентрацію та часи релаксації носіїв заряду. Однак, досить часто в реальних кристалах спостерігаються відхилення від теорії Ліфшиця-Косевича, внаслідок чого, наприклад, концентрації носіїв заряду, визначені з ефекту Шубнікова де Гааза й з ефекту Холла, можуть значно різнитися між собою. Причинами такої розбіжності, зокрема, можуть бути непараболічність зонного спектра носіїв заряду й кінцева довжина поверхні Фермі уздовж напрямку магнітного поля, які не враховуються традиційною теорією Ліфшиця-Косевича. Внаслідок цього, наприклад, при нульовій концентрації носіїв заряду, ця теорія, принаймні, формально, дає фізично некоректний результат: поверхні Фермі немає, а осциляції є. Теорія електропровідності кристалів, що описуються моделлю Фіваза [5], вільна від цих обмежень, побудована в роботі [6], у якій показано, що ефекти непараболічності можуть бути добре вираженими й у випадку замкнених поверхонь Фермі. Однак у цій роботі зроблене істотне модельне припущення про те, що час релаксації поздовжнього квазіімпульсу залежить тільки від цього квазіімпульсу й не осцилює при зміні магнітного поля. У той же час із результатів робіт [7, 8] випливає, що у випадку, коли у вузькій міні-зоні, що описує рух електронів перпендикулярно шарам, укладається досить багато рівнів Ландау, то вирішальний внесок в осциляції електропровідності вносить саме залежність часу релаксації від магнітного поля. Цей час залежить уже не від поздовжнього квазіімпульсу окремо, а від енергії електрона в цілому. У силу вищесказаного метою даної статті є побудова послідовної теорії осциляцій Шубнікова де Гааза з врахуванням усіх трьох факторів, а саме: осциляцій часу релаксації, непараболічності зонного спектра в рамках моделі Фіваза й кінцевої довжини поверхні Фермі уздовж напрямку магнітного поля.

Виведення і аналіз формули для поздовжньої електропровідності

При виведенні формули для поздовжньої електропровідності будемо додержуватися методики, описаної в роботі [8], однак модифікуємо цю методику з урахуванням замкнутості

поверхні Фермі і її кінцевої довжини уздовж напрямку магнітного поля. Енергетичний спектр носіїв заряду в термоелектричному матеріалі, що описується моделлю Фіваза, у квантуючому магнітному полі, перпендикулярному шарам, визначається так:

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

У цій формулі n, k_z – відповідно номер рівня Ландау та складова квазіімпульсу в напрямку, перпендикулярному шарам, $\mu^* = \mu_B m_0 / m^*$, μ_B, m_0, m^* – відповідно магнетон Бора, маса вільного електрона й ефективна маса електрона в площині шару, Δ, a – відповідно півширина міні-зони в напрямку, перпендикулярному шарам і відстань між трансляційно еквівалентними шарам, B – індукція магнітного поля.

Час релаксації поздовжнього квазіімпульсу будемо вважати, як при традиційному підході, обернено пропорційним густині електронних станів у магнітному полі. Користуючись формулою Пуассона й враховуючи розширення рівнів Ландау внаслідок зіткнень, що залежить від магнітного поля B та енергії електрона ε час релаксації у випадку енергетичного спектра (1) можна записати так:

$$\tau(\varepsilon, B) = \frac{\pi\tau_0}{\kappa_\varepsilon} \left\{ 1 - 2 \exp(-\pi k T_{D0} \chi_\varepsilon / \mu^* B) \left[\cos\left(\pi \frac{\varepsilon - \Delta}{\mu^* B}\right) \left[C_0 J_0(\pi \Delta / \mu^* B) + \right. \right. \right. \\ \left. \left. \left. + 2 \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r C_{2r} J_{2r}(\pi \Delta / \mu^* B) \right] - 2 \sin\left(\pi \frac{\varepsilon - \Delta}{\mu^* B}\right) \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r C_{2r+1} J_{2r+1}(\pi \Delta / \mu^* B) \right] \right\}^{-1}. \quad (2)$$

У цій формулі τ_0, T_{D0} – відповідно час релаксації й температура Дінгла для відкритої поверхні Фермі під час відсутності магнітного поля, $\kappa_\varepsilon = \arccos(1 - \varepsilon/\Delta)$ для замкнених ізоенергетичних поверхонь, і $\kappa_\varepsilon = \pi$ для відкритих ізоенергетичних поверхонь, $C_0 = \kappa_\varepsilon, C_m = \sin m \kappa_\varepsilon / m$, $J_n(x)$ – функції Бесселя першого роду дійсного аргументу. Тому для відкритих поверхонь (2) переходить у формулу роботи [8]. Крім того формула (2), на відміну від формули роботи [8], явно враховує й ту обставину, що при відсутності поверхні Фермі осциляції Шубнікова де Гааза відсутні.

Для обчислення електропровідності термоелектричного матеріалу нам знадобиться ще сума модулів поздовжніх швидкостей електронів по зайнятим підзонам Ландау. Згідно [8] з врахуванням (1) вона зводиться до обчислення інтегралу виду:

$$I = \int_0^{\infty} \cos \left[\pi \left(\frac{\varepsilon}{\mu^* B} - x \right) \right] \sqrt{2 \left(\frac{\varepsilon - \mu^* Bx}{\Delta} \right) - \left(\frac{\varepsilon - \mu^* Bx}{\Delta} \right)^2} dx. \quad (3)$$

Однак верхня межа інтегрування в даному інтегралі некоректна. За аналогією з формулою (2) верхня межа інтегрування повинна бути рівна $\varepsilon/\mu^* B$. Таке твердження вірне тому, що згідно з формулою підсумовування Пуассона змінна інтегрування x походить від суттєво позитивної величини $2n+1$ у формулі (1). Зазначене обмеження також явно враховує відсутність осциляцій Шубнікова де Гааза при відсутності поверхні Фермі [6]. Тому відповідно до методики [8] з врахуванням (2), а також коректної верхньої межі в (3), формула для повної

електропровідності термоелектричного матеріалу при низьких температурах при нехтуванні польовою й температурною залежністю хімічного потенціалу приймає наступний вид:

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3. \quad (4)$$

При цьому:

$$\sigma_0 = \frac{8\pi^3 e^2 m^* a \tau_0 \Delta^2}{h^4} \left(1 - \frac{\sin 2\kappa_\zeta}{2\kappa_\zeta} \right), \quad (5)$$

$$\sigma_1 = 2\sigma_0 R_T R_D \left\{ \cos \left(\pi \frac{\zeta - \Delta}{\mu^* B} \right) \left[\bar{C}_0 J_0 \left(\frac{\pi \Delta}{\mu^* B} \right) + 2 \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r \bar{C}_{2r} J_{2r} \left(\frac{\pi \Delta}{\mu^* B} \right) \right] - \right. \\ \left. - 2 \sin \left(\pi \frac{\zeta - \Delta}{\mu^* B} \right) \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r \bar{C}_{2r+1} J_{2r+1} \left(\frac{\pi \Delta}{\mu^* B} \right) \right\}, \quad (6)$$

$$\sigma_2 = -\frac{8\pi^3 e^2 m^* a \tau_0 \Delta^2}{h^4} R_T R_D \left\{ \cos \left(\pi \frac{\zeta - \Delta}{\mu^* B} \right) \left[(\tilde{C}_0 - \tilde{C}_2) J_0 \left(\frac{\pi \Delta}{\mu^* B} \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r (2\tilde{C}_{2r} - \tilde{C}_{2r+2} - \tilde{C}_{2r-2}) J_{2r} \left(\frac{\pi \Delta}{\mu^* B} \right) \right] + \right. \\ \left. + \sin \left(\pi \frac{\zeta - \Delta}{\mu^* B} \right) \sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r (2\tilde{C}_{2r+1} - \tilde{C}_{2r+3} - \tilde{C}_{|2r-1|}) J_{2r+1} \left(\frac{\pi \Delta}{\mu^* B} \right) \right\}, \quad (7)$$

$$\sigma_3 = -\frac{8\pi^3 e^2 m^* a \tau_0 \Delta^2}{h^4} R_D^2 \left\{ \left[\bar{C}_0 J_0 \left(\frac{\pi \Delta}{\mu^* B} \right) + 2 \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r \bar{C}_{2r} J_{2r} \left(\frac{\pi \Delta}{\mu^* B} \right) \right] \times \right. \\ \left. \times \left[(\tilde{C}_0 - \tilde{C}_2) J_0 \left(\frac{\pi \Delta}{\mu^* B} \right) + \sum_{r=1}^{\infty} (-1)^r (2\tilde{C}_{2r} - \tilde{C}_{2r+2} - \tilde{C}_{2r-2}) J_{2r} \left(\frac{\pi \Delta}{\mu^* B} \right) \right] + \right. \\ \left. + 2 \left[\sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r \bar{C}_{2r+1} J_{2r+1} \left(\frac{\pi \Delta}{\mu^* B} \right) \right] \left[\sum_{r=0}^{\infty} (-1)^r (2\tilde{C}_{2r+1} - \tilde{C}_{2r+3} - \tilde{C}_{|2r-1|}) J_{2r+1} \left(\frac{\pi \Delta}{\mu^* B} \right) \right] \right\}, \quad (8)$$

У формулах (5) – (8) ζ – хімічний потенціал газу носіїв заряду в матеріалі, $C_0 = \kappa_\zeta = \arccos(1 - \zeta/\Delta)$ для замкнених поверхонь Фермі, і $C_0 = \kappa_\zeta = \pi$ для відкритих поверхонь Фермі, $\bar{C}_m = \sin m\bar{C}_0/m$, $\tilde{C}_m = \bar{C}_m/\bar{C}_0$. Понижувальні множники R_T та R_D мають такий вигляд:

$$R_T = \frac{\pi^2 kT/\mu^* B}{sh(\pi^2 kT/\mu^* B)}, \quad (9)$$

$$R_D = \exp(-\pi kT_{D0} \kappa_\zeta / \mu^* B). \quad (10)$$

Перший з них відомим чином враховує температурне «розмиття» осциляцій, а другий пов'язаний з розширенням рівнів Ландау внаслідок розсіювання електронів на іонах домішки. Саме це розсіювання є домінуючим в області існування осциляцій Шубнікова де Гааза. Непараболічність зони провідності термоелектричного матеріалу у формулах (6) – (8) проявляється в наявності функцій Бесселя, а кінцева довжина поверхні Фермі уздовж напрямку

поля впливає на осциляції Шубнікова де Гааза через модулюючі коефіцієнти \bar{C}_m та \tilde{C}_m , які перетворюються відповідно в нуль і одиницю при $\zeta = 0$, тобто при зникненні поверхні Фермі. Таким чином, якщо поверхня Фермі зникає, то осциляції Шубнікова де Гааза зникають «у принципі», а не «по ймовірності» і не «у середньому». У цьому полягає одне з основних відмінностей пропонованого підходу від традиційного.

Складові поздовжньої електропровідності, що входять у формулу (4), можуть бути проінтерпретовані в такий спосіб. Складова σ_0 є електропровідністю термоелектричного матеріалу при низьких температурах під час відсутності магнітного поля. Складова σ_1 визначає обумовлений осциляціями часу релаксації основний внесок в осциляції Шубнікова де Гааза в області застосовності квазікласичного наближення. Складова σ_2 проявляє себе навіть під час відсутності осциляцій часу релаксації. Вона обумовлена власне квантуванням фазового простору в магнітному полі й може стати домінуючою при зростанні індукції магнітного поля. В області ж застосовності квазікласичного наближення складова σ_2 приводить лише до зсуву фази й деякого перенормування амплітуди основних осциляцій, обумовлених складовою σ_1 . Складова σ_3 описує так звані «повільні» осциляції [8], частота яких не залежить від перерізів поверхні Фермі площинами, перпендикулярними магнітному полю. Внаслідок цього «повільні» осциляції не піддані температурному «розмиттю», а загасають тільки в силу процесів розсіювання. Але ці осциляції зникають нарівні зі звичайними «швидкими» осциляціями при зникненні поверхні Фермі.

Аналіз показує, що в наближенні ефективної маси залишаються тільки складові $\sigma_0, \sigma_1, \sigma_2$ й вони, відповідно, рівні:

$$\sigma_0 = \frac{32\pi^3 e^2 m^* a \tau_0 \Delta \zeta}{3h^4}, \quad (11)$$

$$\sigma_1 = 2\sigma_0 R_T R_D \sqrt{\frac{\mu^* B}{\Delta}} \left[\cos\left(\frac{\pi \zeta}{\mu^* B}\right) C\left(\sqrt{\frac{\zeta}{\mu^* B}}\right) + \sin\left(\frac{\pi \zeta}{\mu^* B}\right) S\left(\sqrt{\frac{\zeta}{\mu^* B}}\right) \right], \quad (12)$$

$$\sigma_2 = -\frac{32\pi^2 e^2 m^* a \tau_0 \Delta^2}{h^4} R_T R_D \left(\frac{\mu^* B}{\Delta}\right)^{3/2} \left[\sin\left(\frac{\pi \zeta}{\mu^* B}\right) C\left(\sqrt{\frac{\zeta}{\mu^* B}}\right) - \cos\left(\frac{\pi \zeta}{\mu^* B}\right) S\left(\sqrt{\frac{\zeta}{\mu^* B}}\right) \right]. \quad (13)$$

У формулах (12) і (13) $C(x)$ і $S(x)$ – косинус- і синус-інтеграли Френеля відповідно. Оскільки $C(0) = S(0) = 0$, то в цьому випадку також врахований факт зникнення осциляцій при зникненні поверхні Фермі. Переходу до традиційного квазікласичного наближення в цих формулах відповідає умова $\zeta/\mu^* B \gg 1$. Тоді $C(x) = S(x) \approx 0.5$ й ми одержуємо:

$$\sigma_1 = \sigma_0 R_T R_D \sqrt{\frac{2\mu^* B}{\Delta}} \cos\left(\frac{\pi \zeta}{\mu^* B} - \frac{\pi}{4}\right). \quad (14)$$

Формула (14) відповідає традиційній теорії Ліфшиця-Косевича для поверхні Фермі з єдиним екстремальним, а саме, максимальним, перерізом площиною $k_z = 0$, перпендикулярною магнітному полю. Саме ця формула, або її модифікації для випадків більш складних поверхонь Фермі з багатьма екстремальними перерізами площинами, перпендикулярними магнітному

полю, як правило, використовується при обробці експериментальних даних по ефекту Шубнікова де Гааза у функціональних, у тому числі термоелектричних, матеріалах, у випадку, коли електричне й магнітне поля паралельні один одному. Цілком аналогічно формула для складової σ_2 здобуває вид:

$$\sigma_2 = -\frac{16\sqrt{2}\pi^2 e^2 m^* a \tau_0 \Delta^2}{h^4} R_T R_D \left(\frac{\mu^* B}{\Delta}\right)^{3/2} \sin\left(\frac{\pi\zeta}{\mu^* B} - \frac{\pi}{4}\right). \quad (15)$$

З формул (14) і (15) видно, що у випадку кристалів, що описуються моделлю Фіваза, умова застосовності традиційного підходу, при якому нехтується складовими σ_2 й σ_3 , має вигляд $\mu^* B/\Delta \ll 1$. У цьому випадку, наприклад, складова σ_2 приблизно в $\Delta/\mu^* B$ раз менша σ_1 . Але в сильно анізотропних кристалах відношення $\mu^* B/\Delta$ не занадто мале або навіть велике в порівнянні з одиницею, у силу чого складова σ_2 не тільки не є нехтовно малою, але може стати домінуючою. У цьому випадку вірна теорія, розвинена в роботі [6].

Використовуючи стандартні тригонометричні формули, сумарну осцилюючу частину електропровідності для замкненої поверхні Фермі в умовах застосовності квазікласичного наближення можна записати у вигляді:

$$\sigma_{os} = \sigma_0 R_T R_D \sqrt{1+a^2} \sqrt{\frac{2\mu^* B}{\Delta}} \cos\left(\frac{\pi\zeta}{\mu^* B} - \frac{\pi}{4} + \varphi\right). \quad (16)$$

Параметри a й φ описують, відповідно, перенормування амплітуди осциляцій і їх зсув по фазі. Ці параметри визначаються в такий спосіб:

$$a = 3\mu^* B/2\pi\zeta, \varphi = \arctg a. \quad (17)$$

Отже, в умовах застосовності квазікласичного наближення, коли $\mu^* B/\Delta \ll 1$, перенормування амплітуди й фазовий зсув осциляцій Шубнікова де Гааза в порівнянні із традиційною теорією Ліфшиця-Косевича малі за умови, що для конкретної замкненої поверхні Фермі відношення ζ/Δ не занадто мале в порівнянні з одиницею.

З формули (16) формально випливає, що непараболічність, описувана моделлю Фіваза, ніяк не проявляє себе в осциляціях Шубнікова де Гааза, якщо поверхні Фермі замкнені. Однак у дійсності це невірно. Справа в тому, що при одній і тій же концентрації носіїв заряду й замкненій поверхні Фермі енергія Фермі носіїв заряду в термоелектричному матеріалі, що описується моделлю Фіваза, трохи менша, ніж у наближенні ефективної маси. Така відмінність обумовлена тим, що при одній і тій же енергії $\varepsilon < 2\Delta$, тобто за умови замкнутості ізоенергетичних поверхонь, густина станів у моделі Фіваза більша, ніж у наближенні ефективної маси. Тому навіть у квазікласичному наближенні, як це випливає з формул (16) і (17), згадана непараболічність повинна проявляти себе у зменшенні частоти осциляцій, їхньому запізнюванні по фазі й деякій зміні їх відносного внеску. Непараболічність проявляється ще більш рельєфно, якщо замість квазікласичної формули (16) користуватися точними формулами (5) – (8) у рамках моделі Фіваза й (11) – (13) у наближенні ефективної маси. Це видно з рис. 1, який показує, що непараболічність, що описується моделлю Фіваза, приводить до запізнювання осциляцій по фазі й досить відчутному зменшенню їх амплітуди. Це зменшення, так само як і

запізнювання по фазі, пояснюється тим, що густина станів у моделі Фіваза більша, і, отже, частота осциляцій і час релаксації менші, ніж у наближенні ефективної маси.

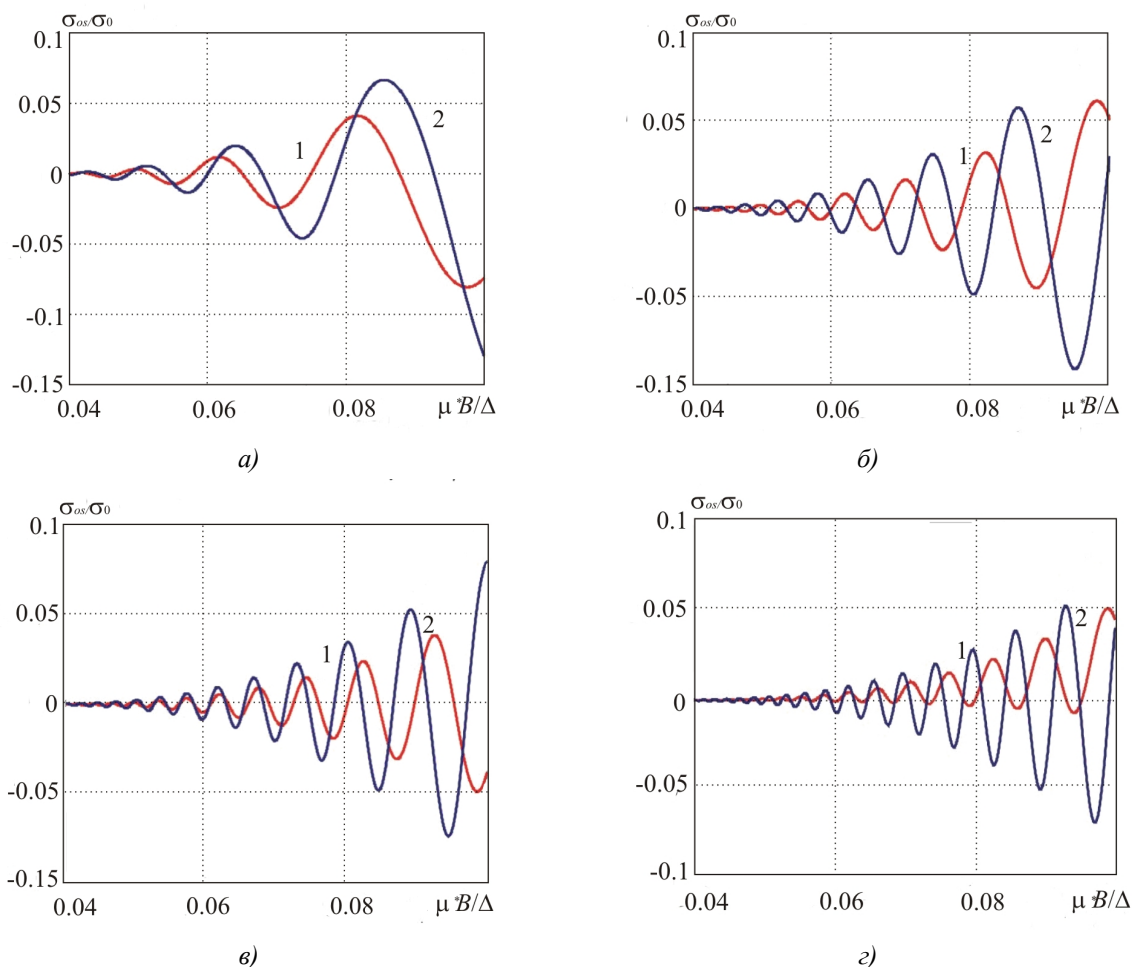


Рис. 1. Польова залежність осцилюючої частини електропровідності термоелектричного матеріалу із замкнутою поверхнею Фермі відповідно до точних формул при значенні ζ/Δ рівному:

а)-0.5; б)-1; в)-1.5; з)-2. На кожному рисунку залежності 1 (червоні) побудовані в рамках моделі Фіваза, залежності 2 (сині) – у наближенні ефективної маси.

Для порівняння на рис. 2 наведена польова залежність осцилюючої частини поздовжньої електропровідності термоелектричного матеріалу в рамках теорії Ліфшиця-Косевича.

Для побудови графіків узяті такі зонні параметри кристала: $\Delta = 0.01 \text{ eV}$, $m^* = 0.01 m_0$. Ці параметри відповідають досить сильній анізотропії кристала, оскільки, якщо прийняти $a = 3 \text{ nm}$, то виходить, що відповідне відношення ефективних мас у напрямках перпендикулярно й паралельно шарам становить 85, хоча це далеко не межа для шаруватих функціональних матеріалів, у тому числі термоелектричних. Крім того прийнято, що $T = 3 \text{ K}$ і $T_D = 1.5 \text{ K}$. При таких параметрах магнітні поля, зазначені на графіках, відповідають діапазону від 0.04 до 0.1 Тл. Також бралось до уваги, що за умови сталості концентрації носіїв заряду й абсолютному нулі температури хімічний потенціал ζ електронного газу в моделі Фіваза пов'язаний з хімічним потенціалом ζ_{em} у наближенні ефективної маси наступним співвідношенням:

$$(\zeta/\Delta - 1)\arccos(1 - \zeta/\Delta) + \sqrt{2\zeta/\Delta - (\zeta/\Delta)^2} = (2\zeta_{em}/\Delta)^{3/2}/3. \quad (18)$$

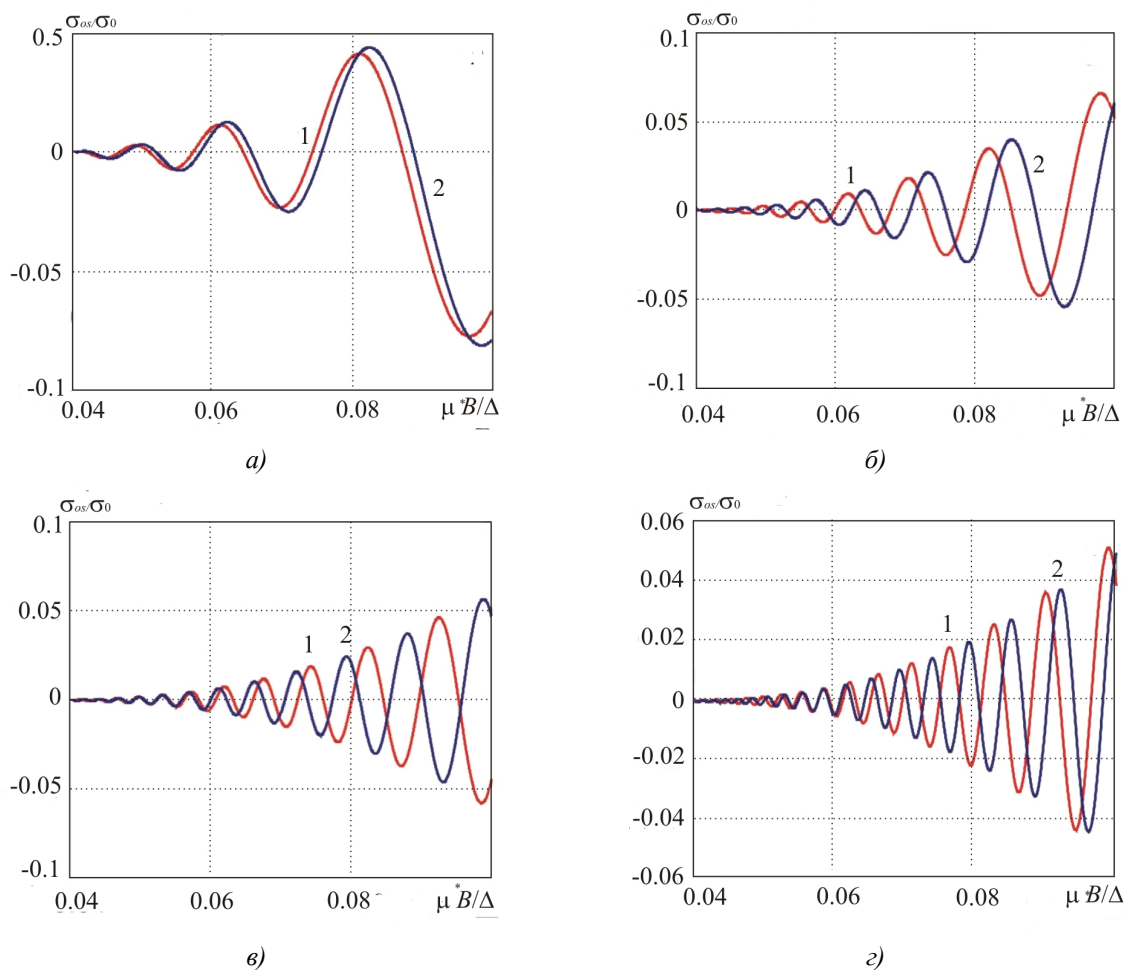


Рис. 2. Польова залежність осцилюючої частини електропровідності термоелектричного матеріалу із замкнутою поверхнею Фермі в рамках теорії Ліфшиця-Косевича при значенні ζ/Δ рівному:

а)-0.5; б)-1; в)-1.5; г)-2. На кожному рисунку залежності 1 (червоні) побудовані в рамках моделі Фіваза, залежності 2 (сині) – у наближенні ефективної маси.

З порівняння рисунків 1 і 2 видно, що при кожному значенні відношення ζ/Δ залежності 1 і 2 побудовані по точних формулах, відрізняються між собою значно сильніше, ніж ті ж залежності, побудовані в рамках теорії Ліфшиця-Косевича. Це має місце тому, що в рамках теорії Ліфшиця-Косевича враховується тільки непрямий вплив непараболічності, що описується моделлю Фіваза, на поздовжню електропровідність термоелектричного матеріалу. Цей вплив виявляється через величину енергії Фермі, тобто через частоту осциляцій Шубнікова де Гааза, і через фактор Дінгла, оскільки він залежить від густини станів на рівні Фермі, і за інших рівних умов він тим сильніше знижує амплітуду осциляцій, чим більша ця густина. Точні ж формули враховують не тільки непрямий, але й прямий вплив непараболічності на осциляції провідності через функції Бесселя. Моделні параметри не «прив'язувались» до якого-небудь конкретного матеріалу, але вони можуть бути близькими, наприклад, до параметрів наногетероструктур, що створюються на кремнії [9]. Крім того в точних формулах явно врахована кінцева довжина поверхні Фермі уздовж напрямку магнітного

поля. При обумовлених параметрах задачі відносний внесок осцилюючої частини електропровідності досягає 5-7%. Це суттєво більше, ніж у типових металах, де цей внесок рідко перевершує 0.1%. Остання обставина істотно спрощує процес дослідження зонної структури таких функціональних, у тому числі термоелектричних матеріалів.

Крім того, з рисунка 1 видно, що в міру зростання відношення ζ/Δ , тобто концентрації носіїв заряду, відмінність між залежностями, побудованими з врахуванням і без врахування непараболічності, що описується моделлю Фіваза, зростає. Найбільш сильна відмінність зазначених залежностей прослідковується при $\zeta/\Delta = 2$, тобто для «перехідної» поверхні Фермі. Це має місце тому, що зазначена поверхня не має дотичних площин, перпендикулярних напрямку магнітного поля, у той час як при будь-якому позитивному значенні $\zeta/\Delta < 2$ є дві такі площини, паралельні площині $k_z = 0$ й симетрично розташовані щодо неї.

На закінчення необхідно відзначити ряд додаткових обставин, що визначають справедливість і область застосовності результатів, отриманих у даній роботі. По-перше, результати даної роботи справедливі тоді, коли осцилююча частина електропровідності є малою величиною в порівнянні з постійною частиною. По-друге, у роботі [8], де осцилююча частина електропровідності розглядалася для випадку сильно відкритих поверхонь Фермі, відзначено, що в цьому випадку крім фазового зсуву, обумовленого співвідношеннями (17), існує додатковий зсув фаз осциляцій електропровідності порядку kT_D/Δ . Із проведеного автором роботи [8] порівняння його розрахунків з експериментом випливає, що цей зсув досить великий. Але тоді виходить, що проведений автором [8] розгляд в області, де внесок осцилюючої частини електропровідності малий, невірний, оскільки у випадку $kT_D/\Delta \geq 1$ довжина вільного пробігу електрона мала або, у всякому разі, недостатньо велика в порівнянні з відстанню між трансляційно еквівалентними шарами, і, отже, необхідно застосовувати інші підходи, наприклад, описані в роботах [7, 10]. Однак обговорення даного питання виходить за рамки цієї статті.

Висновки

1. В умовах осцилюючої залежності часу релаксації від магнітного поля непараболічність зонного спектра функціональних, у тому числі термоелектричних, матеріалів, що описується моделлю Фіваза, проявляє себе в запізнюванні осциляцій поздовжньої електропровідності по фазі й зменшенні їх амплітуди. Ці особливості проявляються при замкнених поверхнях Фермі.
2. Непараболічність зонного спектра проявляється тим рельєфніше, чим більша концентрація носіїв заряду. Особливості прояву непараболічності головним чином обумовлені корінними відмінностями між густинами електронних станів у моделі Фіваза й у наближенні ефективної маси.
3. Отримані в статті результати можна використовувати для діагностики зонної структури матеріалів, описуваних моделлю Фіваза, при замкнених поверхнях Фермі.

Автор висловлює подяку акад. Анатичуку Л.І. за схвалення теми досліджень, а також за корисне й конструктивне обговорення отриманих результатів, що сприяло поліпшенню якості статті.

Література

1. Влияние магнитного поля, упругого растяжения и размеров на термоэлектрические свойства нанонитей висмута / А.А. Николаева, Л.А. Конопко, Д.В. Гицу [и. др] // Термоэлектричество. – 2008. -№2. – С.21-37.
2. Николаева А.А Термоэлектрические свойства монокристаллических нитей *Bi-Sn* с различной кристаллографической ориентацией при упругих деформациях / А.А. Николаева, Л.А. Конопко, А.К. Цуркан, Т.Е. Хубер // Термоэлектричество. – 2009. -№3. – С.44-62.
3. Bodiul P., Gitsu D., Ivanov G., Nikolaeva A., Para G. Peculiarities of impurity states in bismuth and doping anomaly of some transport phenomena. // Thermoelectricity. – 1999. –No1. – P.13-21.
4. Шенберг Д. Магнитные осцилляции в металлах. / Д. Шенберг // – М.: Мир, 1986, 680с.
5. Fivaz R.F. Theory of layer structures. // J.Phys.Chem.Sol. – 1967. –Vol.28. – No5. – P.839-845.
6. Gorskyi P.V. Can layered structure effects be observed if Fermi surface is closed?//Ukr.Phys.J. – 2010. – Vol.55. -No12. – P.1296-1304.
7. Laikhtman B., Menashe D. Resistance magneto-oscillations of superlattices.// Phys.Rev.B. – 1995. – Vol.52. – No12. – P.8974-8979.
8. Grigoriev P.D. Theory of the Shubnikov-de Haas effect in quasi-two-dimensional metals. // Phys.Rev.B. – 2003. – Vol.67. – P.144401-1-144401-8.
9. Баграев Н.Т. Осцилляции Шубникова-де Гааза и де Гааза-ван Альфена в кремниевых наноструктурах. / Н.Т. Баграев, Е.С. Брилинская, Д.С. Гец [и. др] ФТП. – 2011. – Т.45. – Вып.11. – С.1503-1508.
10. Gvozdikov V. M. Incoherence, metal-to-insulator transition and magnetic quantum oscillations of interlayer resistance in an organic conductor. // Phys.Rev.B. – 2007. – Vol.76. – P.23125-1-23125-12.

Надійшла до редакції 10.06.2014

Тітов Ю.В., Гуревич Ю.Г.



Тітов Ю.В.

Фізичний факультет, Дослідний центр
 Національно технічного інституту
 CINVESTAV-IPN, п/я 14740,
 Федеральний округ, Мексика



Гуревич Ю.Г.

**ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНЕ НАГРІВАННЯ Й
 ОХОЛОДЖЕННЯ В
 НАПІВПРОВІДНИКОВИХ СТРУКТУРАХ: НЕРІВНОВАЖНІ НОСІЇ ЗАРЯДУ
 (Огляд)**

Стаття присвячена аналізу явищ термоелектричного охолодження в напівпровідниках, що містять потенціальні бар'єри на границі р-n-переходу. Представлена побудова адекватної послідовної теоретичної моделі, що описує цей ефект. Розглянута роль швидкості рекомбінації як нового джерела тепла в лінійному наближенні по електричному струму, що приводить до переформулювання рівнянь теплового балансу. Представлена рекомбінація нерівноважних носіїв завжди залежить від температурної неоднорідності, пов'язаної з термоелектричним охолодженням. Тому концентрації нерівноважних носіїв не зникають навіть при дуже короткому часі життя. Показана також важливість перерозподілу нерівноважних носіїв заряду, яка не бралася до уваги в більшості публікацій на цю тему. Показана неадекватність традиційної теорії термоелектричного охолодження, що не враховує вплив нерівноважних носіїв заряду. Крім того, при зниженні швидкості рекомбінації відбувається перехід від охолодження до нагрівання.

Ключові слова: ефект Джоуля, ефект Пельтьє, ефект Томсона, ефект Зеебека.

The paper is devoted to the analysis of thermoelectric cooling phenomena in semiconductors containing potential barriers p-n-junction. The formulation of an adequate self-consistent theoretical model describing the effect is presented. The role of the recombination rate as a new source of heat in linear approximation of the electric current was discussed, leading to a reformulation of the heat balance equations. The presented recombination of the nonequilibrium carriers depend always on the temperature heterogeneity connected with thermoelectric cooling. Therefore the nonequilibrium carrier concentrations do not disappear even at very small life times. The importance of redistribution of nonequilibrium charge carriers, which has been ignored in most publications on this subject, is also shown. The conventional theory of thermoelectric cooling, not taking into account the influence of the nonequilibrium charge carriers, is shown to be inadequate. Besides, when the recombination rate decreases, cooling changes to heating.

Key words: Joule effect, Peltier effect, Thomson effect, Seebeck effect.

Вступ

Традиційно дослідники розглядали термоелектричне охолодження (нагрівання) з погляду наявності стоків джерел тепла в неоднорідній системі, через яку протікає електричний струм [1]. Однак у роботах [2–4] було показано, що термодинамічний процес охолодження (нагрівання) можна пояснити за допомогою принципу Ле Шательє-Брауна [5]. Резюмуючи зміст робіт [2] і [4],

зміна дрейфового потоку тепла $q_{dr} = \Pi j$ (де Π – коефіцієнт Пельтьє, а j – густина електричного струму) в однорідній системі викликає термодифузійний тепловий потік $q_{diff} = -\kappa \nabla T$ (де κ – теплопровідність, а T – температура), що компенсує цю зміну. Завдяки цьому термодифузійному тепловому потоку виникає температурна неоднорідність, яка охолоджує (нагріває) систему залежно від напрямку електричного струму й властивостей матеріалу. Коли температура в системі нижче рівноважної, одержуємо ефект термоелектричного охолодження, а коли температура вище рівноважної, одержуємо ефект термоелектричного нагрівання.

P - n структура застосовується для виготовлення термоелектричного холодильника [1, 6–9], тому що термоелектричні дрейфові потоки спрямовані (при відповідному напрямку струму з n -області до p -області) від границі розділу до краю в обох шарах p - n структури, що підсилює явище охолодження [2]. Традиційно в дослідженнях ефекту Пельтьє не розглядаються нерівноважні носії заряду [1–4, 6–9], так що тільки основні носії заряду і їх електричний струм беруться до уваги у виразах для потоків тепла в n - і p -областях, незважаючи на те, що струм неосновних носіїв заряду поблизу p - n -області того ж порядку величини, що й струм основних носіїв заряду [10]. Таким чином, теплове генерування й поява неосновних носіїв заряду повинні відбуватися поблизу границі розділу, забезпечуючи потік електричного струму [10]. У результаті виникають нерівноважні носії заряду. У роботі [11] розглянуті деякі аспекти цієї проблеми. З іншого боку, детально вивчений вплив нерівноважних носіїв заряду на генерування термоелектрорушійної сили (ЕРС) (ефект Зеебека) [12, 13]. У даній роботі представлений альтернативний підхід до фізики термоелектричного охолодження в p - n переходах [14-16].

Вплив нерівноважних носіїв заряду на термоелектричне охолодження (нагрівання)

У лінійному наближенні по електричному струму рівняння теплового балансу має вигляд [2], [17]:

$$\nabla \cdot q = \varepsilon_g R, \quad (1)$$

де $q = q_{dr} + q_{diff}$ – тепловий потік, R – швидкість рекомбінації, ε_g – ширина забороненої зони. У розділі III ми покажемо, що в лінійному наближенні для сильної й слабкої рекомбінації права сторона рівняння (1) стає рівною нулю.

Вираз для q_{dr} у біполярних напівпровідниках має вигляд:

$$q_{dr} = \Pi_n j_n + \Pi_p j_p. \quad (2)$$

Тут q_{dr} – дрейфові теплові потоки в напівпровідниках n - і p -типу, $j_{n,p}$ і $\Pi_{n,p}$ – електронні й діркові електричні струми й коефіцієнти Пельтьє.

Коефіцієнти Пельтьє в невідроджених напівпровідниках визначаються наступними виразами [7]:

$$\Pi_{n,p} = \mp \frac{1}{e} \left(\left[r_{n,p} + \frac{5}{2} \right] T - \mu_{n,p} \right), \quad (3)$$

де $\mu_{n,p}$ – квазірівні Фермі для електронів і дірок в n - і p -областях, e – дірковий заряд, а $r_{n,p}$ – експоненти часу релаксації імпульсу [18]. Слід мати на увазі, що абсолютне значення коефіцієнта Пельтьє неосновних носіїв може набагато перевищувати таке ж значення основних носіїв.

Оскільки квазірівні Фермі залежать від концентрації основних і неосновних носіїв заряду, то коефіцієнти Пельтьє будуть залежати від координати x (у шарі просторового заряду поблизу p - n переходу ($-r_D^n < x < r_D^p$, де $r_D^{n,p}$ – радіус Дебая в n - і p -області)) навіть у лінійним наближенні

рівняння (2) по струму, завдяки координатній залежності рівноважних концентрацій поблизу p - n переходу.

Вираз для дифузійних теплових потоків $q_{diff}^{n,p}$ виглядає таким чином:

$$q_{diff} = -(\kappa_n + \kappa_p + \kappa_{ph}) \nabla T, \quad (4)$$

де κ_n , κ_p і κ_{ph} – теплопровідність електронів, дірок і фононів в n - і p -областях.

Оскільки $\kappa_{n,p} \ll \kappa_{ph}$ у невідроджених напівпровідниках, то рівняння (4) зводиться до:

$$q_{diff}^{n,p} = -\kappa_{ph}^{n,p} \nabla T. \quad (5)$$

Беручи до уваги викладені вище міркування, рівняння теплового балансу (1) можна переписати так:

$$-\kappa_{ph} \Delta T + \Pi_n \nabla \cdot j_n + \Pi_p \nabla \cdot j_p + j_n \nabla \Pi_n + j_p \nabla \Pi_p = \varepsilon_g R. \quad (6)$$

Оскільки густини струму можна розрахувати як [19]:

$$\begin{aligned} j_n &= -\sigma_n (\nabla \phi - \nabla \mu_n / e + \alpha_n \nabla T), \\ j_p &= -\sigma_p (\nabla \phi + \nabla \mu_p / e + \alpha_p \nabla T), \end{aligned} \quad (7)$$

необхідно розрахувати μ_n , μ_p і ϕ . Тут $\sigma_{n,p}$ – електропровідності, $\alpha_{n,p}$ – коефіцієнти Зеєбека ($\Pi_{n,p} = \alpha_{n,p} T$), а ϕ – електричний потенціал.

Макроскопічний опис переносу нерівноважних носіїв заряду виконується за допомогою рівнянь неперервності для густини струму електронів і дірок і рівняння Пуассона [20]:

$$\nabla \cdot j_n = eR, \quad (8a)$$

$$\nabla \cdot j_p = -eR, \quad (8b)$$

$$\Delta \phi = 4\pi \frac{\rho}{\varepsilon}, \quad (9)$$

де ρ – просторові заряди, ε – діелектрична проникність, а R – швидкості рекомбінації в n - і p -областях.

Швидкість рекомбінації при наявності температурного градієнта була отримана в [20], [21]:

$$R = \tau^{-1} \left[(n(x) - n_0) + A(p(x) - p_0) + \beta(T(x) - T_0) \right], \quad (10)$$

де n і p – концентрації електронів і дірок, n_0 і p_0 – рівноважні концентрації електронів і дірок, а T_0 – рівноважна температура. Вирази для τ , A і β можна знайти в [20], [21]. Необхідно підкреслити, що τ , A і β залежать тільки від властивостей напівпровідника. Важливо відзначити, що τ змінюється обернено пропорційно коефіцієнтам захоплення, тоді як A і β є кінечними при будь-якій величині коефіцієнтів захоплення. Підкреслимо, що хімічні потенціали електронів і дірок ($\mu_{n,p}$) і їх концентрації (n і p) зв'язані простими алгебраїчними виразами [13]. Відзначимо, що $\mu_n + \mu_p = -\varepsilon_g$ у стані рівноваги. Отже, система чотирьох рівнянь (7)–(9) описує поведінку чотирьох невідомих функцій δn , δp , $\delta \phi$ і δT (або $\delta \mu_n$, $\delta \mu_p$, $\delta \phi$ і δT), де $\delta n = n - n_0$, $\delta p = p - p_0$, $\delta \phi = \phi - \phi_0$, $\delta T = T - T_0$, $\delta \mu_{n,p} = \mu_{n,p} - \mu_{n,p}^0$ (T_0 , $\mu_{n,p}^0$ і ϕ_0 – температура, хімічні потенціали й електричний потенціал p - n структури в стані рівноваги, відповідно). Нерівноважні температури з'являються в нашій лінійній задачі за рахунок ефекту Пельтье [2-3]. У лінійному наближенні $\delta n = (n_0/T_0)\delta \mu_n$, $\delta p = (p_0/T_0)\delta \mu_p$ [13].

Густину заряду в рівнянні (9) можна записати як $\rho = \rho_0 + \delta \rho$, де ρ_0 і $\delta \rho$ – рівноважна й

нерівноважна густини заряду, які складаються з електронів, дірок і носіїв (як електронів, так і дірок), захоплених на домішкових рівнях, тому [14, 23]

$$\delta\rho = e(B\delta p - C\delta n + D\delta T). \quad (11)$$

Для розв'язку системи рівнянь (8–9) в p - n переходах традиційно використовується таке наближення як допущення квазінейтральності поза областю просторового заряду [24]. Застосування квазінейтрального наближення застосовне, якщо довжина квазінейтральної області й дифузійна довжина неосновних носіїв перевищують довжину Дебая. У цьому випадку [13, 23] замість рівняння Пуассона одержуємо (див. рівняння (11)):

$$\delta\rho = 0. \quad (12)$$

Рівняння (7) можна переписати як:

$$R = R_n = R_p = 1 / \tau[E\delta n + F\delta T]. \quad (13)$$

Граничні умови

Система рівнянь (1) і (8-9), що визначає термоелектричне охолодження, повинна бути доповнена відповідними граничними умовами, які описують електричні струми, тепловий потік і електричний потенціал через границю розділу. Дуже важливо вибрати граничні умови, використовувані при розв'язку рівнянь переносу заряду. Слід зазначити, що традиційно використовувані вирази мають силу тільки для напівпровідникових пристроїв, що працюють в умовах розімкнутого кола (див., наприклад, посилення 10). Оскільки в нормальному робочому режимі струм протікає на клемах, широке застосування граничних умов для режиму розімкнутого кола є некоректним. Для режиму замкнутого кола необхідно виводити інший набір граничних умов. Цією проблемою почали займатися тільки в останні кілька років [19, 22].

Допустимо, що в напрямку y - і z - p - n перехід адиабатично ізольований. Тоді граничні умови в напрямку, що залишився (тобто границя розділу p - n переходу ортогональна осі x і, за умови, що границя розділу розташована в $x = 0$, область n перебуває між $x = -l_n$ і $x = 0$, область p – між $x = 0$ і $x = l_p$) наведені нижче.

Якщо припустити, що ідеальний контакт метал-напівпровідник поміщений в $x = -l_n$ можна записати наступні граничні умови для надлишкових густин температури й густини носіїв (надалі верхній індекс n або p при величині ставиться, відповідно, до області n або p):

$$\delta T^n(-l_n) = 0, \quad (14)$$

$$\delta n(-l_n) = 0, \quad (15)$$

$$\delta\phi(-l_n) = 0. \quad (16)$$

Ці граничні умови виправдані у зв'язку з високим значенням теплопровідності металів і інтенсивною рекомбінацією на границі розділу метал-напівпровідник. Аналогічні граничні умови можуть бути записані на границі розділу метал-напівпровідник при $x = l_p$:

$$\delta T^p(l_p) = 0, \quad (17)$$

$$\delta p(l_p) = 0, \quad (18)$$

$$\delta\phi(l_p) = -V. \quad (19)$$

де V – прикладена напруга. Ці граничні умови допускають, що напівпровідник перебуває в рівновазі в $x = -l_n$ і $x = l_p$, інакше електричний потенціал (тобто рівняння (16) і (19)) не може бути строго визначеним [25].

На границі розділу p - n переходу можна ввести три додаткові граничні умови [19], [22]:

$$\delta\phi^n(0) - \frac{\delta\mu_n^n(0)}{e} - \frac{1}{e} \frac{\partial\mu_{n_0}^n}{\partial T} \delta T^n(0) = \delta\phi^p(0) - \frac{\delta\mu_n^p(0)}{e} - \frac{1}{e} \frac{\partial\mu_{n_0}^p}{\partial T} \delta T^p(0), \quad (20)$$

$$\delta\phi^n(0) + \frac{\delta\mu_p^n(0)}{e} - \frac{1}{e} \frac{\partial\mu_{n_0}^n}{\partial T} \delta T^n(0) = \delta\phi^p(0) + \frac{\delta\mu_p^p(0)}{e} - \frac{1}{e} \frac{\partial\mu_{n_0}^p}{\partial T} \delta T^p(0),$$

$$Q^n(0) = Q^p(0), \quad (21)$$

$$j_n^n(0) = j_n^p(0), \quad (22)$$

$$\delta T^n(0) = \delta T^p(0), \quad (23)$$

Ці граничні умови отримані при припущенні, відповідно, незперервності електрохімічного потенціалу на границі розділу, високої тепло й електропровідності на переході й відсутності поверхневої рекомбінації. По суті, оскільки границя розділу p - n переходу перебуває усередині збідненої області, таке допущення нереальне й необхідно використовувати граничні умови з кінчними провідностями [19], у даній роботі для спрощення ми використовуємо рівняння (20) – (23). Нарешті, слід зазначити, що в областях, де виконується умова квазінейтральності, $\delta\rho = 0$, а рівняння Пуассона стає алгебраїчним, приймаючи вигляд $\delta n = -A'\delta\rho - B'\delta T$, де A' і B' – константи.

Спрощення моделі термоелектричного охолодження для двох граничних випадків

У даному розділі ми проаналізуємо термоелектричне охолодження в області p - n переходу для двох граничних випадків: сильної й слабкої рекомбінації.

А. Слабка рекомбінація

Будемо вважати об'ємну рекомбінацію слабкою. У цьому випадку виконуються умови $l_D \gg l_{n,p} \gg r_D$, а отже, слабка рекомбінація вірна для тонкоплівкових p - n структур. Формально $R = 0$ при $\tau \rightarrow \infty$. При цій умові права сторона рівняння (1) стає тривіально рівною нулю, а рівняння (1) поряд з рівняннями (4) і (5) перетвориться в:

$$\Delta T = 0, \quad (24)$$

а рівняння (8) в:

$$\nabla \cdot j_{n,p} = 0. \quad (25)$$

З рівняння (25) випливає, що $j_{n,p}$ не залежать від координат і $j_n^n + j_p^p = j_n^n + j_p^p = j_0$, де j_0 – увесь струм, що протікає через p - n структуру. Із граничних умов для струмів ([19]) випливає, що $j_n^n + j_n^p = j_0^n$, $j_p^n + j_p^p = j_0^p$ ($j_0^n + j_0^p = j_0$).

Неважко зрозуміти, що концентрації нерівноважних носіїв (δn і δp) у цьому випадку максимальні.

Може здатися, що розрахунок термоелектричного охолодження не вимагає застосування рівнянь (25) під час відсутності рекомбінації, оскільки в рівнянні (24) немає інших невідомих функцій. Тому, схоже, що термоелектричне охолодження не залежить від концентрації нерівноважних носіїв. Однак, граничні умови для рівняння (24) повинні бути сформульовані для теплових потоків (рівняння (2) і (5)). Дрейфові теплові потоки залежать від струму основних і неосновних носіїв (рівняння (2)). Останній суттєво залежить від розподілу концентрації

нерівноважних носіїв через умови $(\nabla\mu_{n,p})/e$. Тому немає причин свідомо припускати, що $j_n^n \gg j_p^n$ й $j_p^p \gg j_n^p$.

Задача зводиться до розрахунків струмів в електричній схемі, що складається із двох схем, з'єднаних паралельно. Одна з них складається із двох напівпровідників n -типу, з'єднаних послідовно, з концентраціями n^n і n^p , тоді як інша складається із двох напівпровідників p -типу, з'єднаних послідовно, з концентраціями p^n і p^p . В обраному напрямку струму (від n - до p -області) при слабкій рекомбінації відбувається нагрівання замість охолодження [2, 11].

Щодо сказаного вище відзначимо, що класична теорія вольтамперної характеристики через p - n перехід [26] задовольняє наступному рівнянню:

$$j_0 = j_s \left(\exp\left(\frac{eV}{T}\right) - 1 \right), \quad (26)$$

де струм насичення (j_s) змінюється прямо пропорційно коефіцієнтам захоплення. З рівняння (26) випливає, що струм j_0 через p - n перехід дорівнює нулю, коли рекомбінація відсутня при будь-якій напрузі.

Це значить, що модель (рівняння (26)) невірна при слабкій рекомбінації. У той же час, рівняння (25) (разом з рівнянням (24)) дають правильний вираз для струму j_0 (принаймні, при слабкій напрузі). Головний результат полягає в тому, що можна одержати температурне відхилення від рівноваги на переході:

$$\begin{aligned} \delta T^n(0) = & j_0 l_n \left[(\Pi_n^p + \Pi_p^n)^2 \left((\Pi_n^p)^2 \frac{l_p}{\sigma_p^p} + (\Pi_p^n)^2 \frac{l_n}{\sigma_n^n} \right) \right] + \\ & + j_0 l_n H \left[(\Pi_n^p)^2 \left(\frac{l_p}{\sigma_n^p} + \frac{l_n}{\sigma_p^n} \right) \left(\frac{l_n}{\sigma_p^n} + \frac{l_p}{\sigma_n^p} \right) \right] + \\ & + j_0 l_n H \left[(\Pi_p^n)^2 \left(\frac{l_p}{\sigma_n^p} + \frac{l_n}{\sigma_p^n} \right) \left(\frac{l_p}{\sigma_n^p} + \frac{l_n}{\sigma_p^n} \right) \right] + \\ & + j_0 l_n H \left[(\Pi_n^p + \Pi_p^n)^2 \left(\frac{l_p}{\sigma_n^p} + \frac{l_n}{\sigma_p^n} \right) \frac{l_n l_p}{\sigma_n^p \sigma_p^n} \right]. \end{aligned} \quad (27)$$

Вираз для H виглядає так:

$$H = \frac{T_0}{l_n l_p} (\kappa_{ph}^n l_p + \kappa_{ph}^p l_n). \quad (28)$$

Із цього виразу випливає, що позитивний струм буде генерувати тепло замість охолодження на переході, що сильно відрізняється від звичайних результатів.

В. Сильна рекомбінація

Припустимо, що рекомбінація дуже сильна. Фізичний зміст полягає в тому, що $l_{n,p} \gg l_D \rightarrow 0 \gg r_D \rightarrow 0$. З математичної точки зору ми маємо $\tau \rightarrow 0$ у рівнянні (10).

Оскільки швидкість рекомбінації (R) не може бути нескінченною при $\tau \rightarrow 0$, то з рівняння (10) випливає, що:

$$\delta n = -A\delta p - \beta\delta T. \quad (29)$$

У той же час, величина R є кінечною, але не визначеною. Склавши рівняння (8 а) і (8 б), одержимо:

$$\nabla \cdot (j_n^n + j_p^n) = 0, \quad \nabla \cdot (j_n^p + j_p^p) = 0. \quad (30)$$

Важливо підкреслити, що концентрації нерівноважних носіїв заряду (δn і δp) не дорівнюють нулю в розглянутому наближенні. Отже, немає підстав стверджувати, що $j_n^n \gg j_p^n$ й $j_p^p \gg j_n^p$.

Тому об'ємне рівняння (1) знову перетвориться в:

$$\Delta T = 0. \quad (31)$$

І знову, як і у випадку слабкої рекомбінації, права сторона рівняння (1) також стає рівною нулю, але за зовсім іншими фізичними причинами. Але, як і у випадку слабкої рекомбінації, тепловий потік залежить від концентрації нерівноважних носіїв. Останні визначаються рівняннями (29), (30) і (31) при відповідних граничних умовах.

У попередньому випадку відзначалося, що рівняння (26) не є коректним, якщо рекомбінація досить слабка. Також неважко зрозуміти, що рівняння (26) не є коректним у випадку сильної рекомбінації. З виразу для j_s випливає, що $j_s \rightarrow \infty$, коли $\tau \rightarrow 0$ при будь-якій прикладеній напрузі V . Останнє твердження не є коректним з фізичної точки зору. Описаний вище метод дозволяє розрахувати вольтамперну характеристику p - n переходу у випадку сильної рекомбінації в лінійному режимі щодо прикладеної напруги V .

Температурне відхилення на переході отримане аналітично:

$$\delta T^n(0) \propto j_0 l_n \left[\sigma_n^n \sigma_p^p (\Pi_n^n - \Pi_p^p) + \sigma_p^n \sigma_p^p \Pi_p^n - \sigma_n^n \sigma_n^p \Pi_n^p \right]. \quad (32)$$

Цей вираз явно відрізняється від звичайно використовуваного:

$$\delta T^n(0) \propto j_0 \sigma_n^n \sigma_p^p (\Pi_n^n - \Pi_p^p) l_n. \quad (33)$$

Це відмінності не тільки по величині, але й за знаком. На відміну від рівняння (33), яке для позитивних значень j_0 тільки передбачає ріст температури з j_0 , рівняння (32) передбачає, що p - n перехід в тих же умовах зміщення (позитивні значення j_0) може нагріватися або охолоджуватися залежно від значень коефіцієнтів Пельтьє й електропровідності p - n переходу. Більше того, рівняння (32) чітко показує першорядну важливість нерівноважних носіїв по обидва боки переходу (ігноровану в рівнянні (33)), оскільки вони управляють знаком $\delta T^n(0)$.

Нарешті, підкреслимо, що тільки при одночаснім задоволенні наступних двох критеріїв:

$$\frac{\Pi_n^n}{\Pi_n^p} \gg \frac{\sigma_n^p}{\sigma_p^p}, \quad \frac{\Pi_p^p}{\Pi_p^n} \gg \frac{\sigma_p^n}{\sigma_n^n} \quad (34)$$

рівняння (32) зводиться до рівняння (33).

Коли традиційна теорія термоелектричного охолодження справедлива?

Рівняння, використовувані для опису термоелектричного охолодження в традиційній теорії, це [1–4, 6–9] рівняння (31) і

$$q_n = -\kappa_{ph}^n \nabla T + \Pi_n^n j_n^n, \quad (35)$$

$$q_p = -\kappa_{ph}^p \nabla T + \Pi_p^p j_p^p. \quad (36)$$

і припускається, що $j_n^n = j_p^p = j_0$ й не залежать від координат. Крім того, припускається, що Π_n^n й Π_p^p постійні по просторових змінних.

Однак, питання «коли призначена модель справедлива?» не розглядається в жодній з робіт, наведених вище (і не згадується в жодній роботі, присвяченій проблемі термоелектричного охолодження). Тільки в роботі [11] це питання розглядається з фізичної (але не математичної) точки зору. Тому виникає питання: «чи можуть рівняння (31), (35) і (36) бути справедливими?» і якщо так, то при яких умовах?

Як було показано в попередньому розділі, рівняння теплового балансу має вигляд рівняння (31) у двох граничних випадках (сильної й слабкої рекомбінації), при допущенні умов квазінейтральності. Рівняння (35), (36) незастосовні до випадків слабкої й проміжної рекомбінації. Тому ми концентруємо нашу увагу тільки на випадку сильної рекомбінації. Відзначимо, що рівняння (2) і (5) можуть бути зведені до рівнянь (35)-(36) при виконанні наступних умов:

$$j_n^n \gg j_p^n, j_p^p \gg j_n^p. \quad (37)$$

Ці умови задовольняються тільки при $\delta n, \delta p \rightarrow 0$. Однак, як видно з рівнянь (12) і (29), $\delta n, \delta p \rightarrow 0$ тільки при $\beta \rightarrow 0$. З фізичної точки зору це означає, що концентрації зарядових носіїв не залежать від локальної температури $T(x)$. Однак, така ситуація не виникне ніколи. Тому термоелектричне охолодження, описуване рівняннями (31), (35) і (36) у традиційній теорії, є невірним.

Нарешті, підкреслимо, що одне з головних допущень у даній роботі полягає в тому, що бічні поверхні $p-n$ структури термічно ізольовані (адіабатична ізоляція, адіабатичний ефект Пельтьє [2]). У цій ситуації досліджувана $p-n$ структура не має енергетичної взаємодії з навколишнім середовищем, таким чином, ефект Пельтьє проявляється «з усією очевидністю».

Однак на практиці має місце інша дуже цікава ситуація: ідеальна теплова взаємодія $p-n$ структури з навколишнім середовищем (ізотермічний ефект Пельтьє [1, 9]). Ясно, що в цих умовах всередині структури $\nabla T = 0$. У цьому випадку проблема термоелектричного охолодження зводиться до розрахунків кількості тепла, абсорбованого з навколишнього середовища або виділеного в нього $p-n$ структурою для задоволення умови, накладеній $\nabla T = 0$. На наш погляд така постановка проблеми є надто штучною.

Легко визначивши тепловий потік із традиційної теорії, за допомогою рівнянь (35)–(36) і накладення $\nabla T = 0$, ми безпосередньо одержимо

$$q = (\Pi_n^n - \Pi_p^p) j_0. \quad (38)$$

У моделі, представлений в даній статті, розрахунки q_{ext} вимагають розв'язку системи рівнянь (8), (12) і (31) при $\nabla T = 0$ і відповідних граничних умовах. Для ізотермічного ефекту Пельтьє умова $\tau \rightarrow 0$ (сильна рекомбінація) забезпечує зникнення концентрацій нерівноважних носіїв заряду $\delta n = \delta p = 0$ і перехід до традиційної теорії.

Висновки

Показано, що теорія термоелектричного охолодження (адіабатичний ефект Пельтьє) не може бути створена без врахування існування нерівноважних концентрацій електронів і дірок. Представлена рекомбінація нерівноважних носіїв завжди залежить від температурної неоднорідності, пов'язаної з термоелектричним охолодженням. Отже, нерівноважні концентрації носіїв не зникають навіть при дуже короткому часі життя. Проаналізовані спрощення, пов'язані з наближенням квазінейтральності для слабкої й сильної рекомбінації. У даній роботі показано, що ефект Пельтьє сильно залежить від швидкості рекомбінації. Зокрема, показано, що знак ефекту Пельтьє змінюється з величиною швидкості рекомбінації.

Подяка. Автори висловлюють подяку Національній раді по науці й техніці Мексики за часткову фінансову підтримку.

Література

1. Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano, edited by D.M. Rowe (Taylor & Francis, London/CRC, Boca Raton, FL, 2006).
2. Yu.G. Gurevich and G.N. Logvinov, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, R57 (2005).
3. G.N. Logvinov, J.E. Velásquez, I.M. Lashkevych, and Yu.G. Gurevich, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 092118 (2006).
4. Yu.G. Gurevich and G. N. Logvinov, *Rev. Mex. Fis.* **53**, 337 (2007).
5. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Dover, New York, 1984).
6. A.F. Ioffe, *Semiconductor Thermoelements and Thermoelectric Cooling* (Infosearch, London, 1957).
7. J. Tauc, *Photo and Thermoelectric Effects in Semiconductors* (Pergamon, Oxford, 1962).
8. L.I. Anatyshuk, *Physics of Thermoelectricity* (Institute of Thermoelectricity, Kyiv, Chernivtsi, 1998).
9. G.S. Nolas, J. Sharp, and H.J. Goldsmid, *Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Development* (Springer, Berlin, New York, 2001).
10. K. Seeger, *Semiconductor Physics* (Springer, Berlin, 1985).
11. Yu.G. Gurevich, G.N. Logvinov, O.Yu. Titov, and J. Giraldo, *Surf. Rev. Lett.* **9**, 1703 (2002).
12. Yu.G. Gurevich, O.Yu. Titov, G.N. Logvinov, and O.I. Lyubimov, *Phys. Rev. B* **51**, 6999 (1995).
13. Yu.G. Gurevich, G.N. Logvinov, G. Espejo, I.N. Volovichev, O.Yu. Titov, and A. Meriuts, *Phys. Status Solidi B* **231**, 278 (2002).
14. Igor Lashkevych, Carlos Cortes, and Yuri G. Gurevich, *Journal of Applied Physics* **105**, 053706 (2009).
15. Yu.G. Gurevich, J.E. Velázquez-Pérez, *Journal of Applied Physics* **114**, 1033704 (2013).
16. Yu.G. Gurevich, J.E. Velazquez-Perez, *Peltier Effect in Semiconductor*, *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering* (John Wiley and Sons, p. 1 – 21, 2014), DOI:10.1002/047134608X.W8206
17. L. Villegas-Lelovsky, G. Gonzalez de la Cruz, and Yu.G. Gurevich, *Thin Solid Films*, **433**, 371 (2003).
18. V.F. Gantmakher, I.B. Levinson, *Carrier Scattering in Metals and Semiconductors*, Vol. 19 of *Modern Problems in Condensed Matter Science* (Amsterdam, Netherlands: North-Holland, 1987).
19. I.N. Volovichev, J.E. Velazquez-Perez, Yu.G. Gurevich, *Solid-State Electronics* **52**, 1703 (2008).
20. I.N. Volovichev, G.N. Logvinov, O.Yu. Titov, and Y.G. Gurevich, *J. Appl. Phys.* **95**, 4494 (2004).
21. Yu.G. Gurevich and I.N. Volovichev, *Phys. Rev. B* **60**, 7715 (1999).
22. O.Yu. Titov, J. Giraldo, Yu.G. Gurevich, *Applied Physics Letters* **80**, 3108 (2002).
23. Yu.G. Gurevich, J.E. Velazquez-Perez, G. Espejo-Lopez, I.N. Volovichev, O.Yu. Titov, *Journal of Applied Physics* **101**, 023705 (2007).
24. J.N. Chazalviel, *Coulomb Screening by Mobile Charges* (Boston: Birkhauser, 1999).
25. Yu.G. Gurevich, V.B. Yurchenko, *Sov. Phys. Semicond.* **25**, 1268 (1991).
26. C.T. Sah, R.N. Noyce, W. Shockley, *Proc. IRE* **45**, 1228 (1957).

Надійшла до редакції 16.07.2014

УДК 621.315.592

Фреїк Д.М., Дзундза Б.С., Маковишин В.І., Межиловська Л.Й., Бачук В.В.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна.

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПАРОФАЗНИХ КОНДЕНСАТІВ НА ОСНОВІ ЛЕГОВАНОГО ТЕЛУРИДУ ОЛОВА $SnTe:Bi$

Досліджено термоелектричні властивості парофазних конденсатів на основі легovanого телуриду $SnTe:Bi$ різного складу, отриманих у відкритому вакуумі на ситалові та слюдяні підкладки. Показано, що тонкі плівки на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт із вмістом ~ 0.3 мол.% Bi характеризуються максимальними значеннями термоелектричної потужності ~ 42 мкВт/К²см.

Ключові слова: тонкі плівки, телурид олова, легування, термоелектричні властивості.

Thermoelectric properties of vapour-phase condensates based on doped tin telluride $SnTe:Bi$ of different composition obtained in open vacuum on glass ceramic and mica substrates are investigated. It is shown that thin films on fresh (0001) cleavages of muscovite mica with the content of ~ 0.3 mol.% Bi are characterized by maximum values of thermoelectric power ~ 42 $\mu W/K^2 cm$.

Key words: thin films, tin telluride, doping, thermoelectric properties.

Вступ

Телурид олова широко застосовується в напівпровідниковій техніці. Також він є перспективним термоелектричним матеріалом для середньотемпературної області (500-750) [1, 2, 3]. Отримання тонкоплівкового матеріалу у значній мірі розширює межі його практичного застосування. Ще до тепер залишається до кінця нерозв'язаною задача про стабільність у часі електричних параметрів. Крім того, при витримці плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями р-типу провідності [3].

У даній роботі досліджено товщинні залежності термоелектричних параметрів плівок на основі чистого і легovanого бісмутом $SnTe$, отриманих із парової фази на ситалових та слюдяних підкладках.

Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари синтезованого матеріалу $SnTe$ у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт та ситалу. Температура випарника складала $T_v=870$ К, а температура підкладок $T_n=470$ К. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (5-480) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІІ-4.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів

використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1.5 Тл.

Результати досліджень і залежності питомої електропровідності σ і холлівської концентрації носіїв струму n_H та коефіцієнта Зеєбека S від товщини представлені на рис. 1 – 2.

Результати дослідження та їх аналіз

Введення Bi зумовлює донорну дію у телуриді олова, яка виявляється у спаданні концентрації дірок в об'ємі плівок. Результати дослідження термоелектричних параметрів парофазних конденсатів на основі легованого телуриду олова для різного складу наведено в таблиці. Із збільшенням вмісту легуючої домішки термоелектрична потужність спочатку зростає, а потім різко зменшується, що пов'язано з виходом за межі області розчинності Bi в SnTe. Максимальна термоелектрична потужність досягається при вмісті домішки близько 0.3 мол.%, але для конденсатів отриманих на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт вона значно вища, ніж для зразків на ситалі.

Таблиця

Термоелектричні параметри парофазних конденсатів на основі легованого телуриду олова різного складу

мол.% Bi	$\sigma, \text{Ом}^{-1} \text{см}^{-1}$	$\mu, \text{см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	$n, \text{см}^{-3}$	$S, \text{мкВ/К}$	$S^2\sigma, \text{мкВт/К}^2\text{см}$
Плівки товщиною 0.1 мкм на свіжих сколах (0001) слюди					
0	2790	32	$5.44 \cdot 10^{20}$	55	8.4
0.3	3900	146	$1.67 \cdot 10^{20}$	90	31.2
1.5	3904	278	$8.78 \cdot 10^{19}$	65	16.3
2	852	56	$9.56 \cdot 10^{19}$	131	14.6
Плівки товщиною 0.5 мкм на свіжих сколах (0001) слюди					
0	1414	61	$1.44 \cdot 10^{20}$	31	1.3
0.3	2780	221	$7.87 \cdot 10^{19}$	54	8.1
1.5	5501	318	$1.08 \cdot 10^{20}$	56	17.5
2	674	68	$6.18 \cdot 10^{19}$	123	10.2
Плівки товщиною 2 мкм на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт					
0	1156	74	$9.71 \cdot 10^{19}$	20	0.5
0.3	2570	242	$6.63 \cdot 10^{19}$	44	4.9
1.5	5800	323	$1.12 \cdot 10^{20}$	55	17.7
2	641	71	$5.62 \cdot 10^{19}$	121	9.3
Плівки товщиною 0.05 мкм на ситалових підкладках					
0	4815	19	$1.55 \cdot 10^{21}$	64	19.8
0.3	5776	102	$3.54 \cdot 10^{20}$	62	22.3
1.5	1390	82	$1.05 \cdot 10^{20}$	80	8.8
Плівки товщиною 0.3 мкм на ситалових підкладках					
0	1844	47	$2.44 \cdot 10^{20}$	34	2.1
0.3	4129	257	$1.01 \cdot 10^{20}$	30	3.7
1.5	4398	170	$1.62 \cdot 10^{20}$	15	0.9
Плівки товщиною 1 мкм на ситалових підкладках					
0	1428	60	$1.48 \cdot 10^{20}$	19	0.5
0.3	3899	289	$8.43 \cdot 10^{19}$	23	2.1
1.5	4819	174	$1.73 \cdot 10^{20}$	12	0.7

Товщинні залежності термоелектричних параметрів парофазних конденсатів SnTe із вмістом 0.3 мол.% бісмуту наведено на рис. 1-2. Видно, що зі зменшенням товщини конденсатів d , незалежно від складу, провідність суттєво зростає, а для товщин більше

$d \approx 0.5$ мкм практично не змінюється. Це пов'язане з зростанням концентрації носіїв струму в області малих товщин плівок, завдяки акцепторній дії адсорбованого поверхнею кисню. Причому концентрація носіїв струму для чистого телуриду є більшою, ніж для легованого завдяки донорній дії бісмуту. При зменшенні товщини плівок отриманих на підкладках слюди також зростає коефіцієнт Зеебека, що призводить до значного збільшення термоелектричної потужності (рис. 1, г).

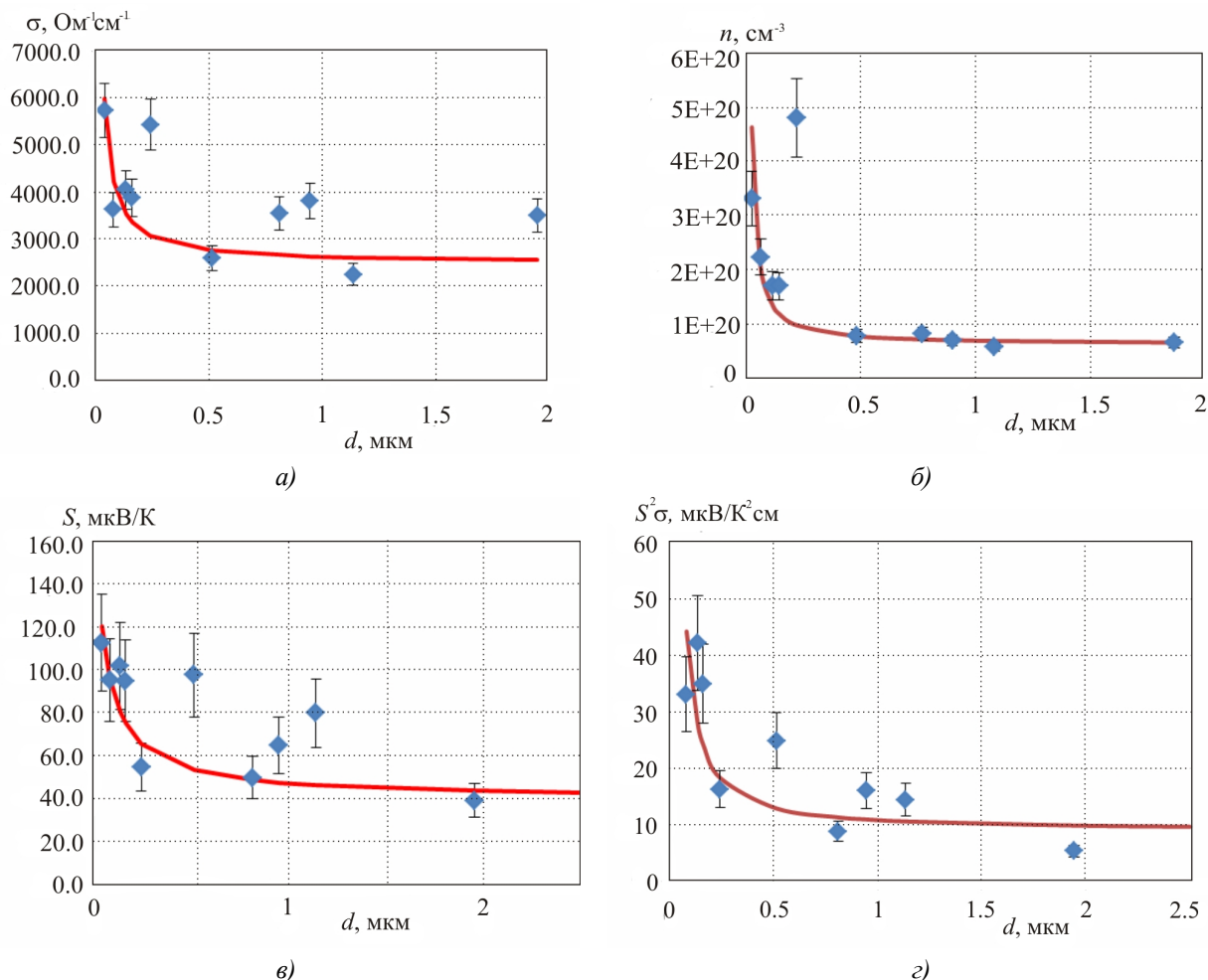


Рис. 1. Залежності питомої електропровідності σ (а), холлівської концентрації n (б), коефіцієнта Зеебека S (в) та термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (г) від товщини d плівок SnTe:Bi на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт. Вміст Bi складає 0,3 мол. %.

Плівки отримані на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт характеризуються значно вищою термоелектричною потужністю завдяки вдвічі більшому коефіцієнту Зеебека, ніж зразки отримані на ситалі (рис. 1-2, г), завдяки кращій структурній впорядкованості та за рахунок орієнтаційного впливу підкладки. Для конденсатів отриманих на ситалових підкладках товщинна залежність коефіцієнта Зеебека та термоелектричної потужності мають чіткий максимум в області товщин ~ 0.6 мкм (рис 2, в,г). що пов'язано з проявом розмірних ефектів при малих товщинах конденсату.

В цілому, високі значення провідності у поєднанні із значною величиною коефіцієнта Зеебека плівок SnTe:Bi дозволяють отримувати термоелектричний матеріал p -типу провідності, який є перспективним для побудови пліткових мікромодулів термоелектричного перетворення енергії.

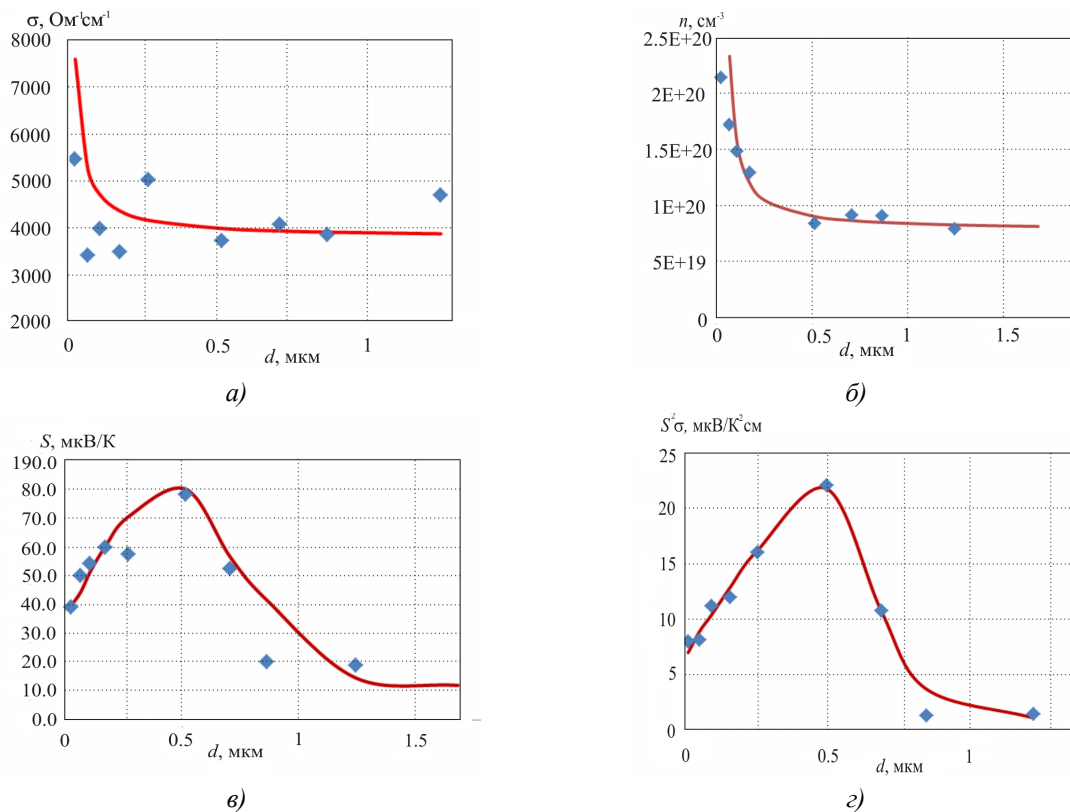


Рис. 2. Залежності питомої електропровідності σ (а), холлівської концентрації n (б), коефіцієнта Зеєбека S (в) та термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (г) від товщини d плівок SnTe:Bi на силіконових підкладках. Вміст Bi складає 0.3 мол. %.

Висновки

1. Досліджено термоелектричні властивості парофазних тонких плівок телуриду олова, легованого вісмутом та отриманих парофазними методами на підкладках силікону та слюди.
2. Показано, що тонкі плівки SnTe p -типу провідності мають покращені термоелектричні параметри у порівнянні із масивними зразками.
3. Легування вісмутом телуриду олова, незважаючи на деяке зниження питомої провідності, дозволяє покращити термоелектричну потужність завдяки зростанню коефіцієнта Зеєбека.

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту, та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689), та НАН України (державний реєстраційний номера 0110U006281).

Література

1. Шперун В.М. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. / В.М. Шперун, Д.М. Фреїк, Р.І. Запужляк // – Івано-Франківськ, Плай, 2000. – 250 с.
2. Фреїк Д.М. Фізика и технология тонких пленок. / Д.М. Фреїк, М.А. Галушак, Л.Й. Межиловская // – Львов: Вища школа, 1988. – 182с.
3. Фреїк Д.М. Вплив технології виготовлення на термоелектричні властивості нестехіометричного і легованого плюмбум телуриду та твердих розчинів на його основі / Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, Н.І. Дикун, Ю.В. Лисюк // Термоелектрика. – 2011. – №2. – С. 43.
4. Кланічка Ю.В. / Ю.В. Кланічка, Б.С. Дзундза, Л.Й. Межиловська, Я.С. Яворський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т.12. – Р. 346.

Надійшла до редакції 30.05.14

Ніколаєва А.О.,^{1,2} Конопко Л.А.,^{1,2} Бодюл П.П.,¹ Цуркан А.К.¹

¹Інститут електронної інженерії і нанотехнологій ім. Д. Гіцу, АНМ,
вул. Академії, 3/3, Кишинів, MD-2028, Молдова;

²Міжнародна лабораторія сильних магнітних полів і низьких температур,
вул. Гаявицька, 95, Вроцлав, 53-421, Польща

ОСОБЛИВОСТІ ДИФУЗІЙНОЇ ТЕРМОЕРС ПРИ ДОМІШКОВОМУ ЕЛЕКТРОННОМУ ТОПОЛОГІЧНОМУ ПЕРЕХОДІ В СИЛЬНОЛЕГОВАНИХ НИТКАХ БІСМУТУ

У роботі проведена серія досліджень диференціальної термоЕРС і опору в інтервалі температур 4.2-300 К зразків у вигляді монокристалічних ниток Ві у скляній оболонці сильнолегованого акцепторною домішкою Sn. Виявлена аномалія у вигляді потрійної зміни знака в температурних залежностях термоЕРС (T). Ефект трактується з погляду домішкового електронного топологічного переходу (ЕТП) – виникнення Σ зони при сильному легуванні ниток вісмуту акцепторною домішкою Sn. Методом вимірювання осциляцій Шубнікова де Гааза в головних кристалографічних напрямках у паралельному ($H \parallel I$) і перпендикулярних ($H \perp I$) напрямках були розраховані основні параметри діркових поверхонь Фермі в точках T і L зони Бріллюена, що дозволило оцінити концентраційне й енергетичне положення Σ зони в Ві і підтвердити, що аномалії, спостережувані на традиційних залежностях дифузійної термоЕРС є характерними ознаками ЕТП. Ефект може бути використаний для виявлення ЕТП у випадках, коли дослідження поверхні Фермі осциляційними методами неможливе, наприклад, при сильному легуванні й в області високих температур.

Ключові слова: електронні топологічні переходи, осциляції Шубнікова де Гааза, дифузійна термоЕРС, нитки легованого бісмуту.

This paper presents a series of investigations of differential thermopower and resistance in the temperature range of 4.2 – 300 K of samples shaped as glass-coated single-crystal Bi wires heavily doped with Sn acceptor impurity. An anomaly in the form of a triple sign change in the temperature dependences of thermopower $\alpha(T)$ is detected. The effect is treated in terms of impurity electron topological transition (ETT), i.e. origination of Σ -band by doping bismuth wires with Sn acceptor impurity. The method of measuring Shubnikov-de-Haas oscillations in the main crystallographic directions in parallel ($H \parallel I$) and perpendicular ($H \perp I$) directions was used to calculate the basic parameters of hole Fermi surfaces at points T and L of the Brillouin zone, which made it possible to estimate the concentration and energy position of Σ -band in Bi and confirm that anomalies observed on traditional dependences of diffusion thermopower are specific features of ETT. The effect can be used for the discovery of ETT in the cases when research on the Fermi surface by oscillation methods is impossible, for instance, with heavy doping and in high-temperature region.

Key words: electronic topological transitions, Shubnikov-de-Haas oscillations, diffusion thermopower, doped bismuth wires.

Вступ

Кінетичні й термодинамічні характеристики твердих тіл багато в чому визначаються формою поверхні Фермі (ПФ), тому що носії струму розташовані у фермієвському шарі, перебувають ближче всього до незайнятих станів і внаслідок цього найбільш ефективні.

При накладанні різних екстремальних зовнішніх впливів — введення ізовалентної і легуючої домішок, всебічного стискування й одноосьових деформацій і т.д. — поверхня Фермі може змінюватися не тільки кількісно, зменшуючись або збільшуючись в об'ємі, але і якісно. Тоді топологія цієї поверхні стає зовсім іншою. Якісні зміни топології поверхні Фермі можуть відбуватися як при зміні складу, наприклад при легуванні, так і при постійному складу, наприклад під тиском.

Густина енергетичних станів $\nu(\epsilon) = dN(E)/dE$ електронів провідності пов'язана з формою ізоенергетичних поверхонь у просторі імпульсів $E(p) = E$. Як було показано Ліфшицем [1], кореневою особливістю у густині енергетичних станів електронів провідності $\nu(\epsilon) = dN(E)/dE$, що має місце при певних критичних значеннях енергії $E = E_k$, при яких відбувається зміна топології ПФ, приводить до появи при низьких температурах аномалій в ряді термодинамічних і кінетичних характеристик металів.

У більшості металів значення критичної енергії E_k , у якій відбувається зміна топології ПФ, розташоване досить далеко від хімічного потенціалу електронів μ і про наявність особливих точок E_k можна судити по рентгенівських спектрах. Однак, якщо існує який-небудь неперервно змінний параметр, при зміні якого різниця $(\mu - E_k)$ проходить через нуль, тобто міняється топологія граничної поверхні Фермі, то особливості спектральної густини $\nu(E)$ й динаміки електронів поблизу «критичної» поверхні $E(p) = E_k$ приводять до своєрідних аномалій термодинамічних і кінетичних характеристик електронного газу в металі. Таким безперервним параметром може бути рівень легування донорними або акцепторними домішками.

У роботі [2] методом псевдопотенціалу були проведені розрахунки для ЕТП типу "утворення порожнини" і "утворення перемички" у системі сплавів $Li_{1-x}Mg_x$. Була звернена увага на те, що в критичній точці E_k , поряд з кореневою особливістю в густині станів $\nu(E)$, є аналогічна особливість у довжині вільного пробігу електронів l . Згідно з роботою [3] особливість має місце в часі релаксації τ , тому при розгляді аномалій у кінетичних характеристиках слід говорити не про особливості в довжині вільного пробігу електронів, а про особливості в часі релаксації.

Різні кінетичні коефіцієнти, зокрема електропровідність σ_e й теплопровідність χ , дорівнюють інтегралам від векторної довжини вільного пробігу $\vec{l}(\vec{p})$ по ПФ із різними ваговими функціями, і, отже, усі вони містять особливість виду $(\pm Z)^{1/2} \Theta(\pm Z)$, де $\Theta(Z) = 0$ при $Z > 0$ й $\Theta(Z) = 1$ при $Z < 0$.

Враховуючи вираз для електронної частини термоЕРС α_e [4]:

$$\alpha_e = \frac{\pi^2 T}{3e} \cdot \left. \frac{\partial \ln \sigma_e(E)}{\partial E} \right|_{E=E_F} \quad (1)$$

автори роботи [2, 5] вперше вказали на той факт, що аномалія в α_e повинна бути виражена найбільш різко:

$$\alpha_e \sim (\pm Z)^{-1/2} \cdot \Theta(\pm Z). \quad (2)$$

При $Z < 0$ термоЕРС у точці ЕТП сильно зростає, і цей ріст обмежений лише розмиттям переходу. Bi має дуже малі характерні енергії. Володіючи малими характерними енергіями, Bi є представником речовин, енергетичний спектр яких надзвичайно чутливий до різних зовнішніх впливів: магнітного поля, всебічного стискування, одноосьових деформацій, введення легуючих і ізовалентних домішок. За допомогою зовнішніх впливів у Bi можна реалізувати всілякі, унікальні випадки взаємного розташування L і T зон по відношенню однієї до іншої й до граничної енергії заповнення.

У масивних зразках Bi і $Bi_{1-x}Sb_x$ з домішками, у роботі [6] було показано, що відповідно до теорії, кінетичні характеристики- опір і термоЕРС проявляють аномальну поведінку при ЕТП, причому аномалія термоЕРС, що має вигляд асиметричного піка, особливо яскраво виражена. Всебічне дослідження аномалій термоЕРС і опору при ЕТП усіх можливих типів, надійно рееструвалося за допомогою квантових осциляцій ШДГ.

Становило інтерес досліджувати особливості дифузійної термоЕРС при ЕТП у нитках сильнолегованого акцепторними домішками ниток Bi з метою виявлення важкої Σ зони.

Зразки, експеримент

Тонкі монокристалічні нитки отримувались литтям з рідкої фази по методу Улитовського [7, 8].

При литті тонких ниток бісмуту і його сплавів вихідним матеріалом служив монокристалічний злиток відповідної сполуки, отриманий методом зонної перекристалізації.

Для одержання легованих Sn ниток Bi , були синтезовані сплави $Bi-0.3$ ат. %, 0.07 і 0.05 ат. % Sn . Нитки з концентраціями 0.1 ат. %, 0.15 ат. % і 0.2 ат. % Sn отримувались розведенням сплавів, що містили 0.3 ат. % Sn . Для цієї мети в скляну трубку із запаєним дном розміщувався сплав $Bi-0.3$ ат. % Sn у декілька грамів, у який додавався чистий бісмут вагою в розрахунковій кількості, необхідній для одержання потрібної концентрації донорної домішки.

Кристалізація жили мікродроту з бісмуту і його сплавів протікає при сильному переохолодженні розплаву на фронті кристалізації. Так, наприклад, для бісмуту гранична глибина переохолодження настає при швидкості лиття 10 м/с і досягає $40-50^\circ\text{C}$. Сильне переохолодження й високі швидкості кристалізації сприяють росту монокристалічної жили.

Діаметр ниток $d > 1\text{мкм}$ вимірювався оптичним мікроскопом Biolam зі збільшенням 1350 , а також визначався розрахунковим шляхом по величині опору при кімнатній температурі й відповідному питомому опору отриманому для більш товстих зразків згідно з

виразом: $d = \sqrt{\frac{4l}{\pi R_{300} \sigma_{300}}}$, де l – довжина зразка, σ_{300} – провідність товстої ($d > 1\text{мкм}$) нитки

сполуки, що відповідає даній кристалографічній орієнтації при 300 К, R – опір зразка при 300 К. Похибка у визначенні діаметра розрахунковим методом становила $\approx 5 - 10\%$.

Контрольні вимірювання діаметрів були зроблені на скануючому (SEM) електронному мікроскопі Vega Tescan 5130 MM.

Тестові вимірювання кристалографічної орієнтації ниток у скляній оболонці були проведені з використанням методу рентгенівської дифракції. Рентгенівська дифракція проводилася в дифрактометрі Xcalibur фірми Oxforddiffraction. Дифракційна картина показала,

що в області засвічення нитки в скляній оболонці (діаметр рентгенівського пучка 0.5 мм) нанопровід є монокристалічним. Прилад дозволив визначити орієнтацію кристалографічних площин кристала щодо його зовнішнього огранювання, що дало можливість визначити параметри ґратки й довести, що напрямок (001) збігається з віссю ниток (рис. 1, вставка).

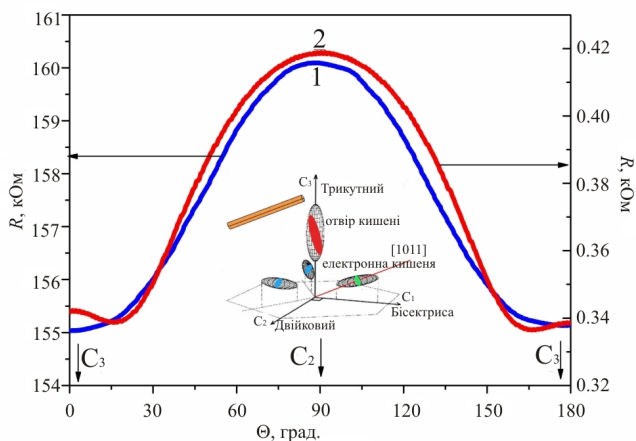


Рис. 1. Діаграма обертання поперечного магнітоопору ниток *Bi*, легованого *Sn*: *Bi*-0,05 ат. % *Sn*, $d=0.6$ мкм, 2. *Bi*-0.1 ат. % *Sn*, $d=1,5$ мкм, $B = 0.5$ Тл, $T = 4.2$ К. Вставка: схематичне зображення ПФ бісмуту щодо осі нитки.

Дослідження кутових діаграм обертання поперечного магнітоопору (КДПМО) (Рис. 1) підтвердили кристалографічну орієнтацію досліджуваних ниток, а також дозволили зразки у вигляді ниток орієнтувати в магнітному полі таким чином, щоб вектор \vec{B} збігався з основними кристалографічними осями зразка. Потім досліджувалися осциляції Шубнікова де Гааза у відповідному напрямку. При $\theta = 0$ (рис. 1) магнітне поле B спрямоване уздовж осі C_3 , а при $\theta = 90^\circ$, $B \parallel$ бінарній осі C_2 .

Виміри проводилися в інтервалі температур 1.5-300 К. Дослідження магнітоопору $R(B)$ і похідної $\delta R/\delta H(B)$ у магнітних полях до 14 Тл при температурах 1.5-4.2 К були проведені в Міжнародній лабораторії сильних магнітних полів і низьких температур, м. Вроцлав, Польща.

Результати й обговорення

У даній роботі досліджувався поздовжній і поперечний магнітоопір і ефект ШдГ у серії зразків у вигляді ниток *Bi*, легованих донорною домішкою олова ≥ 0.3 ат. % *Sn*.

На рис. 2 наведені польові залежності поздовжнього магнітоопору (ПМ) ($B \parallel I$) при 4.2 К ниток *Bi* з різним ступенем легування *Sn*.

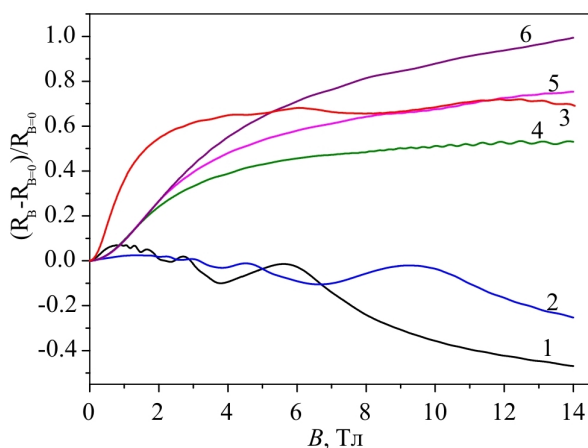


Рис. 2. Польові залежності наведеного ПМ $\Delta R/R(B)$ ($B \parallel I$) при $T = 2.1$ К ниток *Bi-Sn* різної сполуки:
1. *Bi*-0.05 ат. % *Sn*, $d = 0.6$ мкм; 2. *Bi*-0.07 ат. % *Sn*, $d = 0.6$ мкм; 3. *Bi*-0.1 ат. % *Sn*, $d = 1.5$ мкм;
4. *Bi* - 0.15 ат. % *Sn*, $d = 0.4$ мкм; 5. *Bi* - 0.2 ат. % *Sn*, $d = 0.2$ мкм; 6. *Bi* - 0.3 ат. % *Sn*, $d = 1.7$ мкм.

Монотонні криві поздовжнього магнітоопору $\Delta R/R(B)$ проявляють істотну залежність від ступеня легування. У нитках $Bi - 0.05$ ат. % Sn і $Bi - 0.07$ ат. % Sn спостерігається ефект негативного магнітоопору, коли діаметр ниток менший 1 мкм (криві 1, 2 рис. 2). Наявність негативного магнітоопору в сукупності з утворенням максимуму на $R(B)$ у слабких магнітних полях обумовлена, у першу чергу, проявом гальваномагнітного розмірного ефекту (ГМРЕ), виявленого раніше в тонких нитках чистого Bi і сплавах $Bi-Sn$ з концентрацією Sn до 0.025 ат.% [8, 9].

При подальшому легуванні $N > 0.07$ ат. % Sn ефект негативного магнітоопору зникає й не проявляється навіть при діаметрах 200 нм (крива 5 рис. 1).

У сильнолегованих нитках $Bi_{1-x}Sn_x$ в області слабких магнітних полів спостерігається квадратичний ріст опору, після чого слідує область насичення в сильних магнітних полях до 14 Тл з виходом на слабкий лінійний ріст тільки у ниток з максимальним ступенем легування $Sn - 0.3$ ат. % (крива 6 рис. 2).

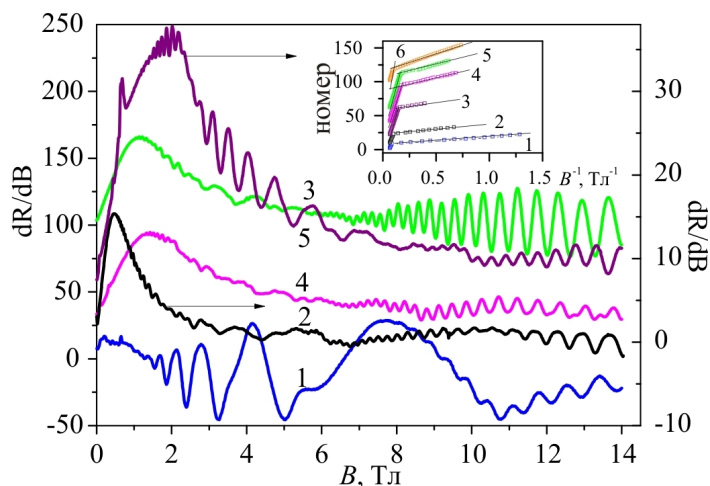


Рис. 3. Польові залежності похідної ПМ $dR/dB(B)$ ($B \parallel I$) при $T = 2.1$ К ниток $Bi-Sn$ різного складу:
 1. $Bi - 0.07$ ат. % Sn , $d = 0.6$ мкм; 2. $Bi - 0.1$ ат. % Sn , $d = 1.5$ мкм; 3. $Bi - 0.15$ ат. % Sn , $d = 0.4$ мкм;
 4. $Bi - 0.2$ ат. % Sn , $d = 0.2$ мкм; 5. $Bi - 0.3$ ат. % Sn , $d = 1.7$ мкм.

Вставка: залежності умовного квантового номера n максимумів і мінімумів ШдГ осциляцій ПМ від зворотного магнітного поля $n(B^{-1})$.

У всіх досліджених ниток у поздовжньому магнітному полі реєструвалися Шубніковські осциляції від носіїв заряду в точках L і T наведеної зони Бріллюена в інтервалі магнітних полів до 14 Тл та інтервалі температур $2.1 < T < 4.2$ К. У ниток $Bi - 0.05$ ат. % Sn і $Bi - 0.07$ ат. % Sn як на $R(B)$, так і на $dR/dB(B)$ (рис. 3) амплітуда осциляцій ШдГ від легких дірок в L у слабких магнітних полях досить велика навіть на $R(B)$, незважаючи на зменшення часу релаксації при легуванні.

Вставка на рис.3 ілюструє залежності періодів ШдГ осциляцій $\Delta_1(B^{-1})$ від T й $\Delta_2(B^{-1})$ від $L_{2,3}$ дірок, розраховані з лінійних залежностей квантового номера n осциляцій ШдГ від зворотного поля $n(B^{-1})$ при різних концентраціях Sn (в ат. %).

Період ШдГ осциляцій від T дірок змінюється практично на порядок від значення $\Delta(B^{-1}) = 0.58 \cdot 10^{-5} \text{ E}^{-1}$ для чистого Bi до значення $0.055 \cdot 10^{-5} \text{ E}^{-1}$ для сполуки $Bi - 0.05$ ат. % Sn . Подальше зростання домішки Sn до 0.3 ат. % приводить до плавного зменшення періоду ШдГ осциляцій до значення $0.032 \cdot 10^{-5} \text{ E}^{-1}$ для нитки $Bi - 0.3$ ат. % Sn .

Аналогічні дослідження польових залежностей поперечного магнітоопору й ШдГ осциляцій ниток усіх досліджуваних сполук були проведені в перпендикулярних магнітних полях коли $B \parallel C_2$ ($B \perp I$) і $B \parallel C_3$ ($B \perp I$) (рис. 4).

У поперечнім магнітнім полі при $B \parallel C_2$ у слабких магнітних полях спостерігається квадратичний ріст опору, що переходить до насичення в сильних магнітних полях на $R(B)$ у слабологованих нитках Bi і до лінійного зростання опору в сильнолегованих нитках Bi (криві 4, 5, 6 рис.4). Максимальне зростання опору на 140 – 150% у магнітних полях до 14 Тл має місце в нитках сплавів $Bi - 0.15$ ат. % $Sn - Bi - 0.2$ ат. % Sn (криві 4, 5), яке вповільнюється при подальшому легуванні до 0.3 ат. % Sn (крива 6).

У сильних магнітних полях спостерігаються осциляції від максимального перетину T дірок. Зі збільшенням концентрації Sn область існування ШдГ осциляцій різко зміщується в область сильних магнітних полів, ілюструючи факт зростання концентрації T дірок. І для складів > 0.1 ат. % Sn магнітні поля до 14 Тл є недостатніми для виявлення ШдГ осциляцій від максимального перетину T дірок, область їх існування зміщується в магнітні поля > 14 Тл.

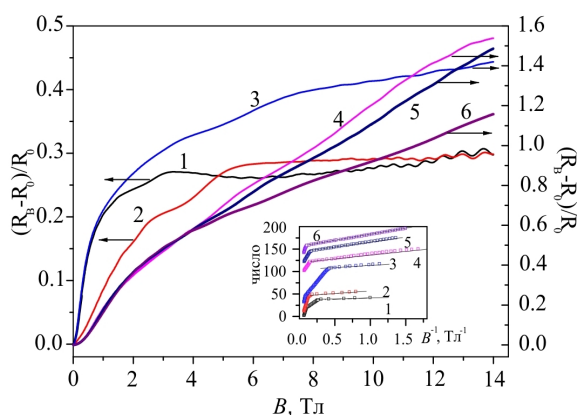


Рис. 4. Польові залежності наведеного поперечного магнітоопору $\Delta R/R(B)$ ($B \parallel C_2$) при $T = 2.1$ К ниток $Bi-Sn$ різної сполуки: 1. $Bi-0.05$ ат. % Sn , $d = 0,6$ мкм; 2. $Bi-0.07$ ат. % Sn , $d = 0.6$ мкм; 3. $Bi-0.1$ ат. % Sn , $d = 1.5$ мкм; 4. $Bi-0.15$ ат. % Sn , $d = 0.4$ мкм; 5. $Bi-0.2$ ат. % Sn , $d = 0.2$ мкм; 6. $Bi-0.3$ ат. % Sn , $d = 1.7$ мкм. Вставка: залежності умовного квантового номера n максимумів і мінімумів ШдГ осциляцій від зворотного магнітного поля $n(B^{-1})$.

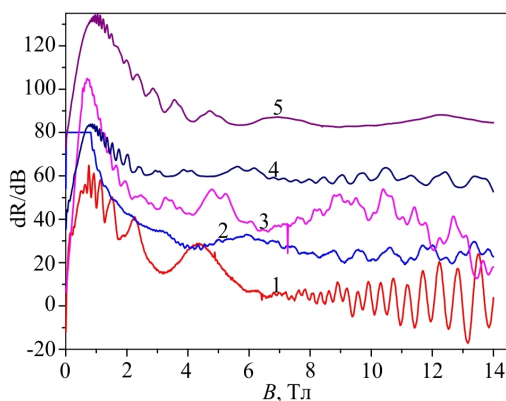


Рис. 5. Польові залежності похідної поперечного магнітоопору $dR/dB(B)$ ($B \parallel C_2$) при $T = 2.1$ К ниток $Bi-Sn$ різної сполуки: 1. $Bi-0.07$ ат. % Sn , $d = 0.6$ мкм; 2. $Bi-0.1$ ат. % Sn , $d = 1.5$ мкм; 3. $Bi-0.15$ ат. % Sn , $d = 0.4$ мкм; 4. $Bi-0.2$ ат. % Sn , $d = 0.2$ мкм; 5. $Bi-0.3$ ат. % Sn , $d = 1.7$ мкм.

У даному напрямку добре видно ШдГ осциляції від максимального перерізу L_1 дірок і середніх перерізів $L_{2,3}$ діркових еліпсоїдів симетрично розташованих відносно магнітного поля $B \parallel C_2$.

Як і для випадку $B \parallel I$ найбільша зміна періодів ШдГ осциляцій як від L – дірок, так і від T – дірок спостерігалася в області концентрацій від чистого Bi до 0.05 ат. % Sn . Зміна періоду ШдГ осциляцій від максимального перерізу L – дірок відбувається більш плавно.

При $B \parallel C_3$ ($B \perp I$) спостерігалися ШдГ осциляції від екстремального перетину поверхні Фермі T дірок, близького до мінімального й від перерізу L дірок, близького до максимального (рис.6, 7).

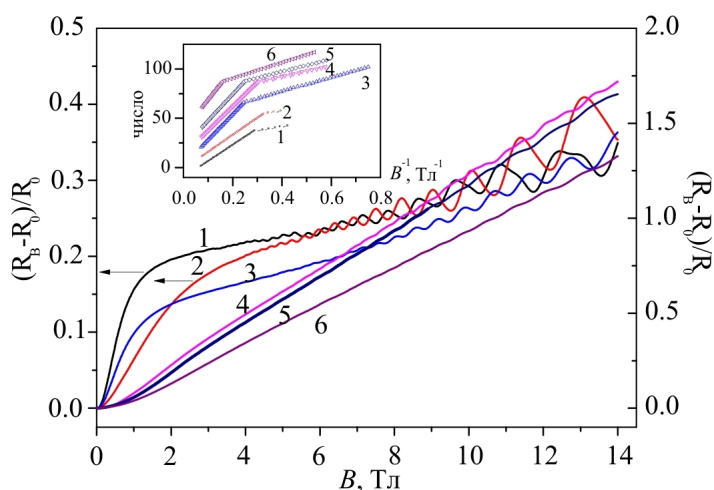


Рис. 6. Польові залежності наведеного поперечного магнітоопору $\Delta R/R(B)$ ($B \parallel C_3$) при $T = 2.1$ К ниток $Bi-Sn$ різної сполуки: 1. $Bi-0.05$ ат. % Sn , $d = 0,6$ мкм; 2. $Bi-0.07$ ат. % Sn , $d = 0.6$ мкм; 3. $Bi-0.1$ ат. % Sn , $d = 1.5$ мкм; 4. $Bi-0.15$ ат. % Sn , $d = 0.4$ мкм; 5. $Bi-0.2$ ат. % Sn , $d = 0.2$ мкм; 6. $Bi-0.3$ ат. % Sn , $d = 1.7$ мкм. Вставка: залежності умовного квантового номера n максимумів і мінімумів ШдГ осциляцій від оберненого магнітного поля $n(B^{-1})$.

Характерною рисою польових залежностей поперечного магнітоопору при $B \parallel C_3$ при 4.2 К є різкий квадратичний ріст опору в слабких магнітних полях і перехід до лінійної залежності в сильних полях. У міру зростання концентрації Sn область лінійного росту опору $R(B)$ зміщується в область більш слабких магнітних полів (криві 3, 4, 5 рис. 6). Як для випадку $B \parallel C_2$ максимальний ріст $R(B)$ спостерігався в нитках Bi з концентрацією 0.15 – 0.2 ат. % Sn .

Збільшення концентрації Sn до 0.3 ат. % приводить до зменшення періодів ШдГ осциляцій приблизно в 4-5 раз.

Сукупність досліджень ШдГ осциляцій у нитках легованих Sn у головних кристалографічних напрямках при температурах 4.2 – 2.1 К дозволили розрахувати основні параметри діркової поверхні в T і електронної в L при легуванні донорною домішкою Sn ниток Bi .

Для досліджуваних у роботі ниток сплавів $Bi_{1-x}Sn_x$, циклотронні маси екстремальних максимальних і близьких до мінімальних перерізів поверхні Фермі в T , розраховувалися з температурної залежності амплітуди осциляцій $R(B)$ при $B \parallel C_2$ і $B \parallel C_3$ у магнітних полях далеких від поля квантової межі, де гармонійна складова осциляцій обмежена першою гармонією.

У випадку коли кінцева температура T_2 у два рази перевершує початкову T_1 : $T_2 = 2T_1$, для циклотронної маси m_c у квазікласичній області магнітних полів використовувався вираз:

$$m_c = \frac{e\hbar B}{2\pi^2 kT_1 c} \cdot \text{Arcch} \frac{A(T_1, B)}{A(T_2, B)}. \quad (3)$$

При $T_D = \text{const}$, $\varepsilon_F = \text{const}$: $A(T_1, B)$ – амплітуда осциляцій у полі B при $T = T_1$ [10].

Результати розрахунків $(m_c^T)_{\max}$ ($B \parallel C_2$) і $(m_c^T)_{\min}$ ($B \parallel C_3$), а так само маси m_c перерізу близьких до максимального в точці T , наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Основні параметри діркової поверхні Фермі в T й діркової поверхні Фермі в L у досліджених ниток $Bi-Sn$ зі стандартною орієнтацією (1011) уздовж осі нитки в паралельнім магнітнім полі ($B \parallel I$).

Склад	d , мкм	$R_{300}/R_{4.2}$	η_{Sn}	дірки в T					дірки в L			
				$\Delta_1(B^{-1})$, 10^{-5} E^{-1}	f_1^T , Т	m_c^T/m_0	ε_F^T , меВ	P^T , 10^{17} E^{-1} cm^{-3}	$\Delta_2(B^{-1})$, 10^{-5} E^{-1}	$f_2^{L_{2,3}}$, Т	m_c^L/m_0	P^L , 10^{17} E^{-1} cm^{-3}
$Bi-0.05 \text{ at.} \% Sn$	0.6	4.7	0.85	0.055	181.8	0.195	100	116	1.8	5.5	0.033	7.47
$Bi-0.07 \text{ at.} \% Sn$	0.6	4.14	0.7	0.052	194.1	0.224	103.6	120	1.15	8.7	0.034	14.9
$Bi-0.1 \text{ at.} \% Sn$	1.5	8.8	0.6	0.042	240	0.299	117	160	0.85	11.6	0.054	23.1
$Bi-0.2 \text{ at.} \% Sn$	0.2	6.4	0.4	0.041	243	0.311	122	178	0.42	23.8		67.4
$Bi-0.3 \text{ at.} \% Sn$	1.7	7	0.33	0.036	277	0.336	134	210	0.35	28.5	0.0687	88.3

$\Delta_1(B^{-1})$ – період осциляцій ШдГ від близького до максимального перерізу S_{\max}^T діркової поверхні Фермі в T ($B \parallel I$);

f_1^T – частота осциляцій ШдГ від близького до максимального перерізу S_{\max}^T діркової поверхні Фермі в T ($B \parallel I$);

$\Delta_2(B^{-1})$ – період осциляцій ШдГ від двох еквівалентних середніх перерізів $S_{2,3}^L$ діркових поверхонь Фермі в L ;

$f_2^{L_{2,3}}$ – частота осциляцій ШдГ від двох еквівалентних середніх перерізів $S_{2,3}^L$ діркових поверхонь Фермі в L ;

m_c^T – близька до максимальної циклотронна маса дірок у T ;

m_c^L – циклотронна маса носіїв заряду в L , відповідна до середніх перерізів $S_{2,3}^L$ поверхні Фермі;

ε_F^T – енергія Фермі дірок у T , розрахована у двухзонному наближенні при $\varepsilon_g^T = 200 \text{ меВ}$;

P^T – концентрація носіїв дірок у T ;

P^L – концентрація носіїв дірок в L .

η_{Sn} – коефіцієнт ефективності олова.

Аналогічні розрахунки були проведені й для дірок у точці L зони Бріллюена. У деяких випадках, зокрема в нитках сплавів $Bi - 0.2 \text{ ат.} \% Sn$ і $Bi - 0.3 \text{ ат.} \% Sn$ при $B \parallel C_3$ через аномальну температурну залежність амплітуди ШдГ осциляцій від температури нам не вдалося розрахувати циклотронні маси дірок, що відповідають мініимальному перерізу поверхні Фермі дірок у T .

Температура Дингла T_D як для дірок у T , так і для дірок в L визначалася з відношення амплітуд ШдГ осциляцій двох послідовних значень B_n і B_{n+1} , при яких мають місце мінімуми й максимуми магнітоопору згідно з виразом [4].

Розраховані значення T_D становили 5 – 7 К та не проявляють чіткої залежності від складу області концентрацій > 0.05 ат. % Sn.

Було встановлено, що циклотронні маси дірок у T й дірок в L зростають зі збільшенням легування донорною домішкою Sn. Ця обставина вказує на непараболічність спектра не тільки дірок в L , але й дірок у T . Аналогічний ефект спостерігався в масивних зразках Bi при легуванні оловом до концентрацій, що відповідають положенню рівня Фермі T дірок $\epsilon_F^T = 90$ меВ [10].

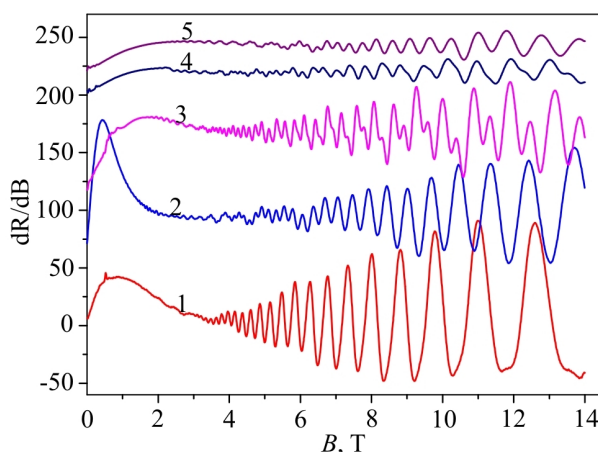


Рис. 7. Польові залежності похідної поперечного магнітоопору $dR/dB(B)$ ($B \parallel C_3$) при $T = 2.1$ К ниток $Bi-Sn$ різної сполуки: 1. $Bi-0.07$ ат. % Sn, $d = 0.6$ мкм; 2. $Bi-0.1$ ат. % Sn, $d = 1.5$ мкм; 3. $Bi-0.15$ ат. % Sn, $d = 0.4$ мкм; 4. $Bi-0.2$ ат. % Sn, $d = 0.2$ мкм; 5. $Bi-0.3$ ат. % Sn, $d = 1.7$ мкм.

Енергія Фермі ϵ_F^T дірок у T розраховувалася по двухзонній моделі (еліпсоїдальна непараболічна модель) за допомогою виразу [11]:

$$\epsilon_F^T = \epsilon_{нар} - \frac{1}{2}\epsilon_g^T + \left[\epsilon_{нар}^2 + \left(\frac{1}{2}\epsilon_g^T \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (4)$$

$\epsilon_{нар} = \frac{eh \cdot \Delta_T^{-1}}{2\pi c \cdot m_c^T}$, де $\epsilon_{нар}$ – енергія в наближенні параболічної зони, ϵ_F^T – енергія Фермі дірок у T , відрахована від стелі зони в T вниз, m_c^T – мала циклотронна маса T -дірок; ϵ_g^T – щілина в точці T зони Брілюена, яка згідно [11, 12] рівна 200 меВ; Δ_T^{-1} – величина оберненого періоду осциляцій ШдГ від найменшого перетину діркового еліпсоїда в точці T зони Брілюена.

З розрахованих значень ϵ_F^T випливає, що при легуванні ниток Bi оловом до 0.3 ат.%, положення рівня Фермі дірок ϵ_F^T досягає значення ≈ 134 меВ, тобто практично зросло на порядок у порівнянні із чистим бісмутом ($\epsilon_F^T = 12$ меВ).

Концентрація T дірок розраховувалася за експериментальними даними періодів квантових осциляцій ШдГ з використанням співвідношення [13]:

$$p^T = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2e}{\hbar c} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{\Delta_1 \Delta_2 \Delta_3} \right)^{1/2}, \quad (5)$$

де $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ – періоди осциляцій ШдГ у трьох головних напрямках еліпсоїда.

У зв'язку з тим, що при дослідженні ШдГ осциляцій при $B \parallel C_3$ реєструвалися осциляції від перерізів близьких до мінімального (тому що вісь нитки становить кут $\sim 20^\circ$ з бісекторною віссю $C_{1/2}$) тобто величина мінімального зворотного періоду T – дірок у нитках визначалася зі співвідношення $(\Delta_T)_{\min}^{-1} = \frac{(\Delta_T^{-1})^d}{2.5}$, де $(\Delta_T^{-1})^d$ – частота Шубніковських осциляцій дірок у точці T ниток з орієнтацією (1011) уздовж осі в поздовжньому магнітному полі. При цьому враховувалося, що анізотропія діркової поверхні Фермі в T становить $\frac{S_{\max}}{S_{\min}} = 3.2$ і як було показано авторами [11] на масивних зразках Bi не міняється при легуванні Sn до концентрації 10^{19} см^{-3} .

Концентрація носіїв L дірок розраховувалася з виразу:

$$\frac{p_{Bi}^L}{p_{alloy}^L} = \frac{(\Delta_1^{-1} \cdot \Delta_2^{-1} \cdot \Delta_3^{-1})_{Bi}^{1/2}}{(\Delta_1^{-1} \cdot \Delta_2^{-1} \cdot \Delta_3^{-1})_{Bi-Sn}^{1/2}} = \left(\frac{\Delta_i^{-1}(Bi)}{\Delta_i^{-1}(Bi-Sn)} \right)^{3/2}. \quad (6)$$

Використовуючи в якості реперної точки концентрацію електронів у вісмуті при $4.2 \text{ K } p = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [13]. При цьому не враховувалася недзеркальність діркового й електронного спектрів у точці L . Така неточність незначно позначається на величині коефіцієнта ефективності олова η_{Sn} , тому що η_{Sn} визначається в основному концентрацією домішкових дірок у T – еліпсоїді.

Відомо, що сумарна концентрація дірок у багатозонних сплавах визначається по концентрації легуючої домішки олова C_{Sn} (ат. %):

$$\Sigma p_i = N_A \cdot \rho_{BiSn} \cdot C_{Sn} \cdot \frac{\eta}{A_{BiSn}} \cdot 100, \quad (7)$$

де N_A – число Авогадро, ρ і A – густина і атомна вага сплаву $BiSn$.

Порівняння концентрації дірок, знайденої зі ШдГ осциляцій і обчислених по концентрації легуючої домішки C_{Sn} для ниток відповідної сполуки дозволило визначити коефіцієнт ефективності η досліджуваних ниток, легуваних оловом. Коефіцієнт η дорівнює відношенню надлишкової концентрації носіїв заряду, створеної домішковими атомами, до загальної концентрації введених атомів домішки. Виявилося, що коефіцієнт ефективності олова в нитках $Bi_{1-x}Sn_x$, отриманих по методу Улітовського в скляній оболонці, зменшується зі збільшенням концентрації Sn від значення 0.85 для ниток $Bi-0.05$ ат. % Sn до 0.3 для ниток $Bi - 0.3$ ат.% Sn і значно перевершує значення η_{Sn} отримані на масивних зразках $Bi_{1-x}Sn_x$ відповідного складу [14-18]. Останнє, імовірно пов'язане з особливостями витягування монокристалічних ниток у скляній оболонці по методу Улітовського. Завдяки високим швидкостям кристалізації нитки з розплаву, який витримується при високій температурі й інтенсивно перемішується електромагнітним полем індуктора високої частоти, домішка Sn рівномірно розподіляється й виключається можливість формування кластерів в об'ємі витягнутої з

розплаву нитки. Тому однорідні монокристалічні нитки $Bi_{1-x}Sn_x$ вдалося одержати до концентрації 0.3 ат. % Sn. Як було показано в роботі [19] наявність домішкових станів у легованих зразках Bi приводить до зменшення коефіцієнта ефективності з підвищенням температури, а при 4.2 К $\eta \approx 1$ і не залежить від концентрації, хоча в експериментах у масивних зразках $\eta \ll 1$.

Температурні залежності приведенного опору $R_T/R_{300}(T)$ ниток легованого оловом бісмуту в інтервалі температур 4.2 – 300 К проілюстровано на рис. 8. Зі збільшенням концентрації Sn більше 0.07 ат. %, криві $R(T)$ пологі й ідентичні аж до концентрації $2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. При концентраціях Sn 0.07 ат. % розмірний ефект у залежностях $R_T/R_{300}(T)$ проявляється в зсуві максимуму на $R(T)$ в область більш високих температур.

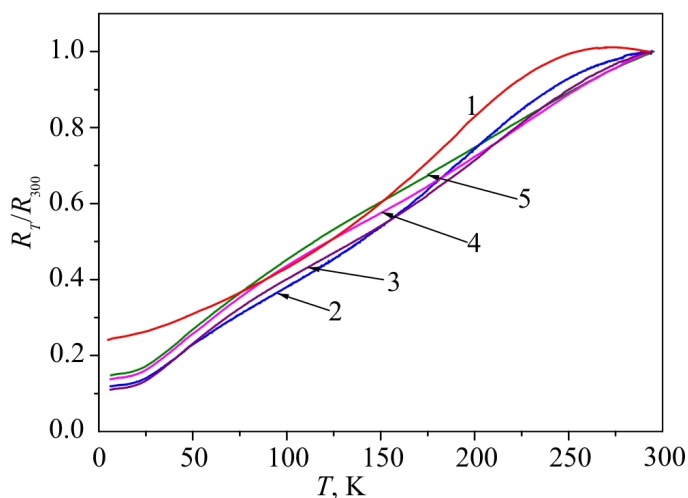


Рис. 8. Температурні залежності відносного опору $R_T/R_{300}(T)$ ниток Bi-Sn: 1. Bi-0.07 ат.% Sn $d = 0.3 \text{ мкм}$, 2. Bi-0.1 ат. % Sn $d = 0.9 \text{ мкм}$, 3. Bi-0.15 ат. % Sn $d = 1.1 \text{ мкм}$, 4. Bi-0.2 ат. % Sn $d = 0.6 \text{ мкм}$, 5. Bi-0.3 ат. % Sn $d = 0.9 \text{ мкм}$.

Температурні залежності термоЕРС $\alpha(T)$ ниток бісмуту, легованого Sn, представлено на рис. 9.

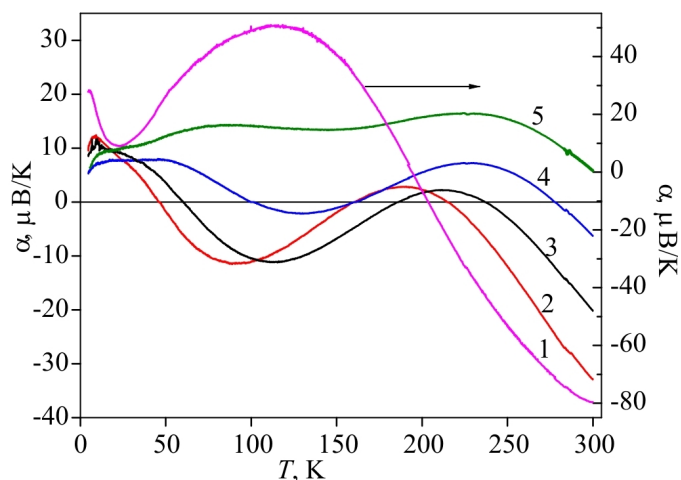


Рис. 9. Температурні залежності термоЕРС $\alpha(T)$ ниток BiSn різних сполук: 1. Bi-0.07 ат. % Sn $d = 1.5 \text{ мкм}$, 2. Bi-0.1 ат. % Sn $d = 0.9 \text{ мкм}$, 3. Bi-0.15 ат. % Sn $d = 1.1 \text{ мкм}$, 4. Bi-0.2 ат. % Sn $d = 0.6 \text{ мкм}$, 5. Bi-0.3 ат. % Sn $d = 0.9 \text{ мкм}$.

Вперше виявлена істотна немонотонна залежність $\alpha(T)$ з потрійною зміною знака термоерс у сильнолегованих сплавах (0.1; 0.15; 0.2 ат.% Sn). У сплавах з концентрацією $2.1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (Bi - 0.3 ат. % Sn) термоЕРС має позитивне значення у всьому температурному інтервалі, хоча крива $\alpha(T)$ носить немонотонний характер, зберігаючи особливості кривих 2, 3, 4, що містять зміну знака α (рис. 10).

Температурна залежність $\alpha(T)$ для ниток з концентрацією 0.07 ат.% Sn має позитивний максимум в області температур 180-200 К, після чого термоЕРС зменшується, залишаючись у позитивній області при зниженні температури до 4.2 К (рис. 10).

Аналогічні температурні залежності спостерігалися на масивних зразках $Bi_{1-x}Sn_x$ при концентраціях до 0.26 ат. % Sn [16]. Однак при цьому на масивних зразках не спостерігалася подвійна зміна знаку термоЕРС, хоча загальна тенденція зміни знаку термоЕРС із (-) на (+) при збільшенні концентрації Sn мала місце.

Найцікавішим є ефект потрійної зміни знаку термоЕРС, який спостерігався в нитках $Bi_{1-x}Sn_x$ в інтервалі концентрацій $1.6 \div 1.78 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ з екстремумом негативної полярності на $\alpha(T)$ в області температур 80 – 100 К. При цьому необхідно підкреслити, що в явищах переносу беруть участь тільки дірки (легкі в L і важкі в T) і термоЕРС повинна бути позитивною. Якщо перша зміна знаку при зниженні температури від 300 К (в області високих температур) є закономірним фактом, що є результатом посилення діркового внеску в α при легуванні, то наступна аномальна зміна вимагає спеціального розгляду.

При наявності внеску в термоЕРС двох груп дірок: легких L і важких T або Σ , загальна термоЕРС визначається виразом:

$$\alpha = \frac{\alpha_L \cdot \sigma_L + \alpha_{T,\Sigma} \cdot \sigma_{T,\Sigma}}{\sigma_L + \sigma_{T,\Sigma}}, \quad (8)$$

де α_L , $\alpha_{T,\Sigma}$, σ_L , $\sigma_{T,\Sigma}$ – парціальні значення термоЕРС і питомої електропровідності легких і важких дірок. Провідністю важких T або Σ дірок у порівнянні із провідністю легких L – дірок у першому наближенні можна знехтувати, тому що рухливості $\mu_{T,\Sigma} \ll \mu_L$. Тому загальна термоЕРС для $Bi_{1-x}Sn_x$ сплавів визначається в основному парціальною термоерс α_L , значення якої при досліджених температурах обумовлене діючими механізмами розсіювання носіїв заряду. Якщо розсіювання дірок у сплавах p -типу тільки внутрішньозонне, то згідно з теорією, термоЕРС повинна мати позитивний знак.

Поведінка термоЕРС (зміна знаку з (+) на (-) і потім з (-) на (+) при зниженні температури) дозволяє стверджувати, що аномалія термоЕРС пов'язана з додатковим не внутрішньозонним механізмом розсіювання. Для легких L_S дірок у багатозонних сплавах таким додатковим механізмом розсіювання може бути пружне розсіювання носіїв з L зони в Σ зону, що відбувається при зсуві ε_F^T при легуванні Sn. Подальше збільшення концентрації домішкових дірок у нитках сплавів $Bi_{1-x}Sn_x$ приводить до зменшення аномалії (крива 4) і при більших рівнях легування термоЕРС має позитивне значення й аномалія зникає (крива 5), що є характерним для ЕТП.

У цьому випадку при електронному топологічному переході Ліфшиця $\alpha \sim Z^{-1/2}$, де $Z = (\varepsilon - \varepsilon_k)$ - параметр переходу згідно з теорією, аномалія термоЕРС повинна бути негативною, тому що при наявності додаткового каналу розсіювання для «гарячих» носіїв, якими є дірки в L і T зонах, термоЕРС повинна зменшитись й може навіть поміняти знак (негативна аномалія).

Таким чином електронний топологічний перехід відбувається при легуванні ниток *Bi* акцепторною домішкою *Sn* при концентрації $N_c = 1.6 \div 1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а оціночне енергетичне положення Σ зони відповідає значенню енергії Фермі T дірок $\varepsilon_F^T = 115 - 120 \text{ меВ}$.

Відзначимо, що аналогічний топологічний перехід зі зміною знаку термоЕРС на $\alpha(T)$ спостерігався в сплавах $Bi_{1-x}Sn_x$, легуваних домішкою *Sn* [20 - 22]. Автори трактували ефект так само з погляду електронного топологічного переходу при виникненні Σ зони [20 - 22].

Висновки

Проведено комплексні дослідження осциляцій ШДГ у основних кристалографічних напрямках, електричних і кристалографічних властивостей монокристалічних ниток бісмуту, у скляній оболонці, легуваних акцепторною домішкою *Sn* у інтервалі температур 1.5-300 К.

Залежності $\alpha(T)$ носять суттєво немонотонний характер з потрійною зміною знаку у області температур 4.2 -300 К. Ефект утворення екстремуму від'ємної полярності і подвійна зміна знака на $\alpha(T)$ за температур менше 200 К у нитках *Bi-Sn* трактується з точки зору домішкового електронного топологічного переходу Ліфшица при сильному легуванні ниток бісмуту оловом. Розрахунки основних параметрів діркових поверхонь Фермі в точках L і T зони Бріллюена з ШДГ осциляцій, дозволили оцінити концентраційне $N_p = 1.6 \div 1.8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ та енергетичне положення Σ зони $\varepsilon_F^T = 115-120 \text{ меВ}$.

Дана робота виконана при підтримці гранту Молдова – Білорусь 13.820.05.12/BF.

Література

- 1.Лифшиц И.М. Об аномалиях электронных характеристик металлов в области больших давлений. / И.М. Лифшиц // ЖЭТФ. – 1960. – Т. 38, № 5, С. 1569 - 1576.
- 2.Вакс В.Г. Об особенностях электросопротивления и термоЭДС металлов при фазовых переходах 2 $\frac{1}{2}$ рода. / В.Г. Вакс, А.В. Трефилов, С.В. Фомичев // ЖЭТФ, 1981, т. 80, №. 4, с. 1613 - 1621.
- 3.Абрикосов А.А. Об особенностях термоЭДС при топологическом переходе Лифшица. / А.А. Абрикосов, А.В. Панцулая // ФТТ, 1986, т. 28, н. 7, С. 2140 - 2144.
- 4.Лифшиц Е.М. Физическая кинетика. / Е.М. Лифшиц, Л.П. Питаевский // М.: Наука, 1979. 527 С.
- 5.Varlamov A.A., Pantsulaya A.V. Gigant thermoelectric power in metals in the vicinity of 2 1^*2 order phase transition. // SolisState Communications, – 1985. – V. 56, N9, P. 787 - 790.
- 6.Особенности термоЭДС и сопротивления при электронных топологических переходах в висмуте и его сплавах. / Н.Б. Брандт, В.С. Егоров, М.Ю. Лавренюк [и др.] // ЖЭТФ, 1985. – Т.89, в.6(12), с. 2257-2269.
- 7.Gitsu D., Konopko L., Nikolaeva A. and Huber T. Pressure dependent thermopower of individual Bi nanowires. Applied Physics Letters 2005, 86, P. 10210.
- 8.Ніколаєва А.А. Термоелектричні властивості монокристалічних ниток *Bi-Sn* з різною кристалографічною орієнтацією за пружних деформацій / А.А. Ніколаєва, Л.А. Конопко, А.К. Цуркан, Т.Е. Хубер // Термоелектрика 2009. – №3. – С.42-60.
- 9.Brandt N.B., Gitsu D.V., Nikolaeva A.A., Ponomarev Ya.G.. Investigation of size effects of thin cylindrical bismuth single crystals located in a magnetic field. // JETF. – 1977. – t. 72, V. 6, P.2332 - 2344.

10. Брандт Н.Б. Экспериментальные методы исследования энергетических спектров электронов и фононов в металлах. / Н.Б. Брандт, С.М. Чудинов // М.: Изд. Московского Университета. – 1983. – 408 С.
11. Брандт Н.Б. Исследование закона дисперсии носителей в висмуте, легированном примесями акцепторного типа. / Н.Б. Брандт, Р. Мюллер, Я.Г. Пономарев // ЖЭТФ. – 1976. – Т. 71, № 6(12), С. 2268 - 2277.
12. Редько Н.А. Письма в ЖЭТФ, / Н.А. Редько, Н.А. Родионов // Т. 42, В. 6, 1985, с.246.
13. Эдельман В.С. Свойства электронов в *Bi*. / В.С. Эдельман // УФН, 1977, 123, с. 257 - 281.
14. Heremans J., Hansen O.P. Temperature dependence of excess carrier density and thermopower in tin-doped bismuth. Pseudo- parabolicmodel. J. Phys. C: Solid State Phys., 1983, v. 16, p. 4623 - 4636.
15. BodiulP.P., FedorkoA.S., Gitsu D.V. Thermo- and magnetothermoemf in *Bi-Sn* alloys. Phys. Stat. Sol., 1970, V. 1a, N2, p. K77 - K80.
16. Boxus J., Heremans J., Michenaud J. –P. and Issi J. –P. The low-temperature thermoelectric properties of tin-doped bismuth. J. Phys. F: Met. Phys., 1979, 9(12), 2387 - 2398.
17. Uher C., Opsal J.L. Phys. Rev. Lett. 1978, 40, 1518.
18. Noothoven van Goor J.M. Donors and acceptors in bismuth. Phil. Res. Rep. Suppl., 1971, N4, p. 91.
19. Garabazhiu V.F. On the theory of the impurity structural transitions in weakly degenerated systems. Phys. Lett. A, 1985, 112(1, 2), p. 38 - 39.
20. Редько Н.А. Топологические фазовые переходы в сплавах $Bi_{1-x}Sb_x$ и положение тяжелой зоны дырок от состава. Письма в ЖЭТФ, / Н.А. Редько, Н.А. Родионов // 1985, 42(6), с. 246 - 249.
21. Зоны тяжелых дырок и знак термоЭДС в сплавах *Bi-Sb*. / Н.А. Редько, В.И. Белицкий, В.В. Косарев [и др.] // ФТТ, 1986, 28(12), с. 3746 - 3748.
22. Влияние межзонного механизма рассеяния на кинетические явления в $p-Bi_{1-x}Sb_x$. / О.С. Грязнов, Г.А. Иванов, Б.Я. Мойжес [и др.] // ФТТ, 1982, 24(8), с. 2335 - 2343.

Надійшла до редакції 18.06.2014

Годжаєв Е.М.¹, Гусейнов Дж.І.²



Годжаєв Е.М.

¹Азербайджанський технічний університет,
просп. Гусейна Джавіда, 25, Баку,
AZ 1073, Азербайджан;

²Азербайджанський державний педагогічний
університет Гаджебекова Узеїра, 34,
AZ 1000, Азербайджан



Гусейнов Дж.І.

ФІЗИКО-ХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВІВ СИСТЕМИ $(SnSe)_{1-x}(ErSe)_x$

У роботі побудована діаграма стану системи $SnSe - ErSe$ й виявлено, що в даній системі спостерігається розчинність на основі $SnSe$. Вивчено мікрорельєф поверхні монокристала $SnSe$ атомно-силовою мікроскопією, було проведено рентгенофазовий аналіз і досліджувалися температурні залежності електропровідності, коефіцієнтів Холла, термоЕРС і теплопровідності сплавів системи $(SnSe)_{1-x}(ErSe)_x$.

Ключові слова: система $(SnSe)_{1-x}(ErSe)_x$, атомно-силова мікроскопія, термоефективність, рентгенофазовий аналіз.

In this paper, a diagram of state of $SnSe - ErSe$ system has been constructed, and $SnSe$ based solubility in this system has been established. Atomic-force microscope has been used to study surface microrelief of $SnSe$ single crystal, X-ray phase analysis has been performed and the temperature dependences of the electric conductivity, the Hall coefficient, the Seebeck coefficient and the thermal conductivity of $(SnSe)_{1-x}(ErSe)_x$ system alloys have been investigated.

Key words: $(SnSe)_{1-x}(ErSe)_x$ system, atomic-force microscope, thermoelectric figure of merit, X-ray phase analysis.

Вступ

Халькогеніди типу SnX ($X = S, Se, Te$) займають особливе місце серед напівпровідникових сполук. Ці сполуки мають перемикаючі властивості, є датчиками високого тиску й цінними термоелектричними матеріалами [1-3].

Тверді розчини за участю селену і олова також мають високі коефіцієнти термоефективності й фоточутливості [3-5]. У літературі є дані з дослідження систем $Sn - Ln - X$ ($Ln = La - Lu; X = S, Se, Te$), де виявлено, що в цих системах поблизу SnX утворюються тверді розчини заміщення [6, 7]. Зокрема, фізико-хімічними й рентгенофазовими аналізами, в інтервалі концентрацій 0-10 моль. % $ErSe$ виявлено, що в даній системі розчинність $ErSe$ у $SnSe$ при 873 К становить 6.3 моль. %, а при 1173 К 5 мол. %. Однак, фазовий аналіз у більш широкому концентраційному інтервалі й дослідження властивостей сплавів не проводились. У зв'язку із цим метою даної роботи є фізико-хімічний аналіз, вивчення мікрорельєфу поверхні, дослідження термоелектричних властивостей сплавів системи $SnSe - ErSe$.

Експериментальна частина

При синтезі потрібних сплавів системи $SnSe - ErSe$, у якості вихідних компонентів використовували елементи особливої чистоти: олово марки «В4-000», селен «ОС417-4» і хімічно чистий елементарний ербій «ЕР-2».

Для побудови діаграми стану були виготовлені сплави, що містять компоненти в різних співвідношеннях (з інтервалом 5 мол.%), масою 2г.

У якості еталона для диференціального запису використовували прожарений оксид алюмінію. Швидкість нагрівання й охолодження зразків становила 0.5 К/с. Температури при побудові діаграми стану визначено з точністю 2-2.5 К.

Сплави системи $SnSe - ErSe$ синтезували з вихідних елементів в евакуйованих до 0.1333 Па кварцових ампулах. Синтез здійснювали у два етапи: спочатку – ампули з речовиною нагрівали зі швидкістю 4-5град/хв. до температури плавлення селену і витримували при цій температурі 3-4 години, після чого температуру підвищували до 950-1000°C залежно від сполуки й витримували 8-9 годин. Гомогенізуючий відпал отриманих зразків проводили при 580°C протягом 120 годин.

Синтезовані зразки для диференціального термічного аналізу (ДТА) й електрофізичних досліджень піддавали гомогенізуючому відпалу протягом 100 - 110 год залежно від сполуки: час відпалу збільшували зі збільшенням вмісту ербію.

ДТА зразків здійснювали на низькочастотному терморегістраторі НТР-73 з хромель-алюмелевою термопарою. Швидкість нагрівання складала 8 град/хв.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводили на дифрактометрі ДРОН-3 з CuK_{α} - випромінюванням і нікелевим фільтром.

Мікротвердість сплавів визначали металографічним методом на ПМТ-3 при навантаженнях, обраних у результаті вивчення вимірювань мікротвердості для кожної фази від навантаження. Густина сплавів визначали пікнометричним і рентгенографічним методом, наповнювачем слугував толуол.

Результати і їх обговорення

Отримані сплави компактні, з металевим блиском, зі збільшенням вмісту ербію колір сплавів стає темно-сірим і міняється до чорного. Сплави стійкі по відношенню до повітря й води. Концентровані мінеральні кислоти (HCl, HNO_3, H_2SO_4) й луги ($NaOH, KOH$) розкладають їх, тоді як органічні розчинники не діють на них.

Результати ДТА сплавів системи $SnSe - ErSe$ показали, що всі фіксовані ефекти на кривих нагрівання й охолодження зворотні.

У результаті вивчення мікроструктури виявлено, що поблизу $SnSe$ є обмежена область розчинності. Для підтвердження границі областей твердих розчинів на основі $SnSe$ додатково синтезували сплави, що містять 3,4,5 і 6 мол.% $ErSe$. Сплави відпалювали при 760°C протягом 160 год, далі загартовували.

Аналіз результатів мікроструктурний аналіз (МСА) показав, що розчинність $ErSe$ у $SnSe$ при кімнатній температурі становить 5 мол.%, а при температурі поблизу евтектики доходить до 10 мол.%. В інтервалі 5-40 мол. % $ErSe$ усі сплави двофазні. РФА сплавів (табл.1) показав, що на дифрактограмах в інтервалі концентрацій 0-5мол.% $ErSe$ дифракційні максимуми ідентичні.

Таблиця 1

Результати рентгенофазового аналізу сплавів $Sn_{1-x}Er_xSe$

hkl	$SnSe$ $a=4.46; b=4.19; c=11.57\text{Å}$				$Sn_{0.99}Er_{0.01}Se$ $a=4.468; b=4.206; c=11.59\text{Å}$				$Sn_{0.98}Er_{0.02}Se$ $a=4.471; b=4.221; c=11.60\text{Å}$				$Sn_{0.97}Er_{0.03}Se$ $a=4.477\text{Å}; b=4.229\text{Å}; c=11.61\text{Å}$				$Sn_{0.96}Er_{0.04}Se$ $a=4.481\text{Å}; b=4.236\text{Å}; c=11.62\text{Å}$			
	θ	$d_{\text{розра.}} \text{Å}$	$d_{\text{ввс.}} \text{Å}$	I/I_0	θ	$d_{\text{розра.}} \text{Å}$	$d_{\text{ввс.}} \text{Å}$	I/I_0	θ	$d_{\text{розра.}} \text{Å}$	$d_{\text{ввс.}} \text{Å}$	I/I_0	θ	$d_{\text{розра.}} \text{Å}$	$d_{\text{ввс.}} \text{Å}$	I/I_0	θ	$d_{\text{розра.}} \text{Å}$	$d_{\text{ввс.}} \text{Å}$	I/I_0
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
101	10°42'	4.1615	4.1605	10	10°41'	4.1691	4.1604	9	10°39'	4.1718	4.1724	8	10°38'	4.1775	4.1782	7	10°37'	4.1810	4.1822	5
102	12°36'	3.5321	3.5316	68	12°35'	3.5388	3.5391	59	12°34'	3.5411	3.5432	56	12°34'	3.5458	3.5466	53	12°33'	3.5487	3.5496	49
110	14°12'	3.0537	3.0534	3	14°35'	3.0625	3.0611	3	14°32'	3.0692	3.0704	3	14°31'	3.0743	3.0749	3	14°30'	3.0782	3.0794	3
111	15°8'	2.9526	2.9523	16	15°3'	2.9609	2.9700	11	15°3'	2.9671	2.9402	9	15°2'	2.9719	2.9727	7	15°1'	2.9757	2.9763	5
004	15°27'	2.8925	2.8924	100	15°26'	2.8985	2.8974	93	15°24'	2.9002	2.9016	90	15°24'	2.904	2.9016	87	15°23'	2.9060	2.9069	85
113	18°47'	2.3941	2.3939	11	18°43'	2.4002	2.4032	8	18°42'	2.4040	2.4048	6	18°40'	2.4077	2.4085	5	18°38'	2.4102	2.4114	4
201	20°37'	2.1897	2.1907	2	20°34'	2.1936	2.1944	2	20°33'	2.1951	2.1960	2	20°31'	2.1980	2.1988	2	20°29'	2.2000	2.2041	2
202	21°45'	2.0807	2.0814	5	21°41'	2.0845	2.0863	3	21°41'	2.0859	2.0866	3	21°39'	2.0887	2.0896	3	21°38'	2.0905	2.0912	2
105	21°58'	2.054	2.0611	2	21°59'	2.0581	2.0592	2	21°59'	2.0594	2.0591	2	21°56'	2.0620	2.0634	2	21°56'	2.0636	2.0642	2
006	23°34'	1.9283	1.9280	4	23°32'	1.9323	1.9335	3	23°29'	1.9335	1.9346	3	23°27'	1.9360	1.9371	3	23°26'	1.9373	1.9382	2
115	24°43'	1.8443	1.8435	14	24°39'	1.8486	1.8508	12	24°36'	1.8508	1.8514	10	24°33'	1.8535	1.8549	8	24°33'	1.8551	1.8559	6
204	25°58'	1.7760	1.7609	2	25°49'	1.7694	1.7705	2	25°48'	1.7705	1.7712	2	25°46'	1.7729	1.7738	2	25°44'	1.7743	1.7751	2
213	26°8'	1.7533	1.7516	5	26°2'	1.7572	1.7592	3	25°59'	1.7592	1.7599	3	25°56'	1.7617	1.7624	3	25°54'	1.7635	1.7649	3
205	28°37'	1.6057	1.6094	3	28°43'	1.6088	1.6098	2	28°36'	1.6098	1.6104	2	28°25'	1.6120	1.6194	2	28°25'	1.6132	1.6134	2
208	32°12'	1.4462	1.4462	39	32°7'	1.4492	1.4501	36	32°4'	1.4501	1.4518	34	32°3'	1.4520	1.4529	31	32°3'	1.4531	1.4542	27

Зі збільшенням вмісту ербію в складі $SnSe$ на дифрактограмах сплавів з'являються нові, не характерні $SnSe$ максимуми, що відносяться до $ErSe$.

У табл. 2. наведені деякі дані фізико-хімічного аналізу. Як видно з таблиці, у сплавах з області твердих розчинів зі збільшенням концентрації ербію в складі відбувається збільшення мікротвердості (480-620 МПа). Значення густини сплавів з області твердих розчинів монотонно зростає.

Таблиця 2

Результати диференційно-термічного й рентгенофазового аналізів, густини й мікротвердості сплавів системи $SnSe - ErSe$

№	Склад, мол.%		Об'єм елементарних ґраток, $V, \text{Å}^3$	Густина, 10^3кг/м^3		Мікротвердість фаз, МПа	Параметри елементарної ґратки, Å		
	SnSe	ErSe		$\rho_{\text{пик}}$	$\rho_{\text{рент}}$		a	b	c
1	100	0	216.21	6.18	6.28	480	4.460	4.190	11.570
2	99	1	217.88	6.20	6.38	520	4.468	4.206	11.594
3	98	2	218.93	6.20	6.40	540	4.471	4.221	11.601
4	97	3	219.93	6.21	6.42	570	4.477	4.229	11.616
5	96	4	220.64	6.23	6.42	620	4.481	4.236	11.624

На підставі результатів комплексних фізико-хімічних аналізів побудована мікродіаграма системи $SnSe - ErSe$ (рис.1.) Як впливає з рис. 1 ліквідус системи складається із двох частин. В інтервалі концентрацій 0-10 мол.% $ErSe$ з рідини первинно кристалізується α -фаза (тверді розчини на основі $SnSe$). Далі з рідини кристалізується фаза $ErSe$. Нижче лінії ліквідусу кристалізуються двофазні сплави ($\alpha + ErSe$).

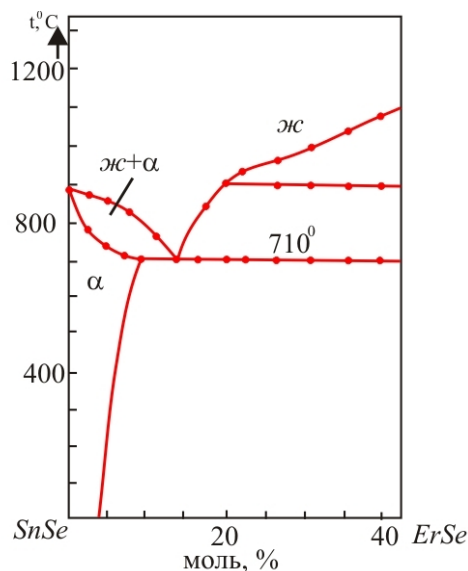


Рис. 1. Діаграма стану системи $SnSe - ErSe$.

Нами був досліджений рельєф поверхні монокристала $SnSe$ методом скануючих зондових мікроскопів в атомно-силовому режимі (АСМ) [8].

У результаті нами були отримані площинні зображення поверхні монокристала $SnSe$ розміром $5 \cdot 10^3 \times 5 \cdot 10^3$ нм (рис. 2, б). АСМ зображення виходило в результаті збільшення найбільш однорідної ділянки поверхні. З рис. 2 а, де наведені об'ємні зображення тих же ділянок, видно, що рельєф поверхні монокристала досить однорідний. Аналіз гістограми АСМ зображення (рис. 2, в)

показує, що однорідність поверхні міняється в межах до 25 нм. Очевидно, що хоча $SnSe$ відноситься до шаруватих напівпровідників із природнім сколом поверхні, у приграничному шарі все-таки спостерігаються деякі шорсткості, зв'язані, швидше за все, з тим фактом, що при руйнуванні сил зв'язку на поверхні кристала залишаються не окремі атоми, а їх групи – кластери.

Про це ж свідчить і отриманий методом АСМ спектр Фур'є (рис. 2,г). Зосередження спектра в центрі зображення показує, що поверхневі частки мають приблизно однакові розміри, тобто співрозмірні.

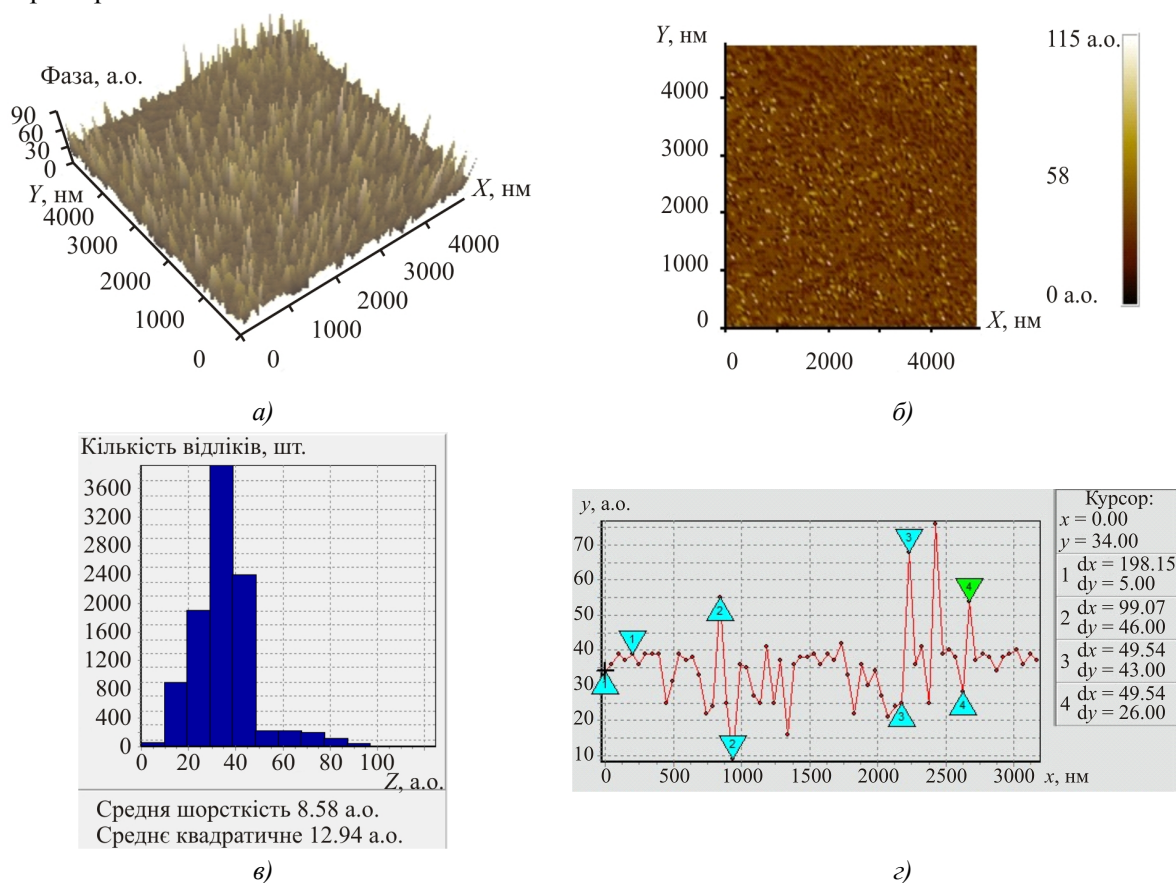


Рис. 2 (а) – двомірне, (б) – об'ємне АСМ зображення поверхні, (в) – гістограма поверхні, (г) – спектр Фур'є монокристалу $SnSe$ з розміром 5 мкм.

У роботі досліджувалися температурні залежності питомої електропровідності, коефіцієнтів Холла, термоЕРС у температурному інтервалі 77 - 900 К, а теплопровідність у температурному інтервалі 77 - 350 К сплавів $Sn_{1-x}Er_xSe$. Результати дослідження наведені на рис. 3. Як впливає з рис. 3а, зміна електропровідності вихідної сполуки $SnSe$ і твердих розчинів $Sn_{1-x}Er_xSe$ на його основі з температурою подібні, тобто при низьких температурах спостерігається відносно слабе збільшення електропровідності за рахунок електронів, що перейшли із домішкових рівнів у зону провідності. При кімнатній температурі число носіїв, що перейшли із домішкових рівнів у зону провідності стабілізується й відповідно електропровідність зменшується, у зв'язку зі зменшенням холлівської рухливості а з настанням власної провідності збільшується у зв'язку зі зростанням концентрації власних носіїв. Зміна коефіцієнта Холла з температурою добре узгоджується з температурною зміною питомої електропровідності кристалів $Sn_{1-x}Er_xSe$ (рис. 3, б), тобто при низьких температурах R залишається постійним, а з настанням власної провідності зменшується з ростом температури. Коефіцієнт термоЕРС кристалів при низьких температурах в області домішкової провідності збільшується, а з настанням власної провідності зменшується (рис. 3, в) що характерно для напівпровідникових сполук і твердих розчинів зі складною зонною структурою.

Ширина забороненої зони кристалів $Sn_{1-x}Er_xSe$ визначена з точністю 0.004 еВ. Значення ширини забороненої зони, розраховані з температурних залежностей електропровідності й коефіцієнта Холла добре узгоджуються один з одним. Це свідчить про те, що всі досліджені зразки характеризуються одним переважаючим домішковим рівнем.

Виявлено, що при заміщенні атомів олова атомами ербію в ґратці $SnSe$ ширина забороненої зони зменшується, тобто для $SnSe$ вона становила 0.86 еВ, а для сполук $Sn_{0.075}Er_{0.025}Se$ і $Sn_{0.095}Er_{0.005}Se$ 0.83 і 0.81 еВ відповідно.

Теплопровідність твердих $Sn_{1-x}Er_xSe$ вимірювали стаціонарним методом. Дослідження проводилися в температурному інтервалі 80 - 330 К. Результати дослідження приводяться на рис. 3, г. Як випливає з рис. 3, г теплопровідність $SnSe$ з варіацією катіонної сполуки в напрямку збільшення атомних ваг катіонів заміщення закономірно зменшується.

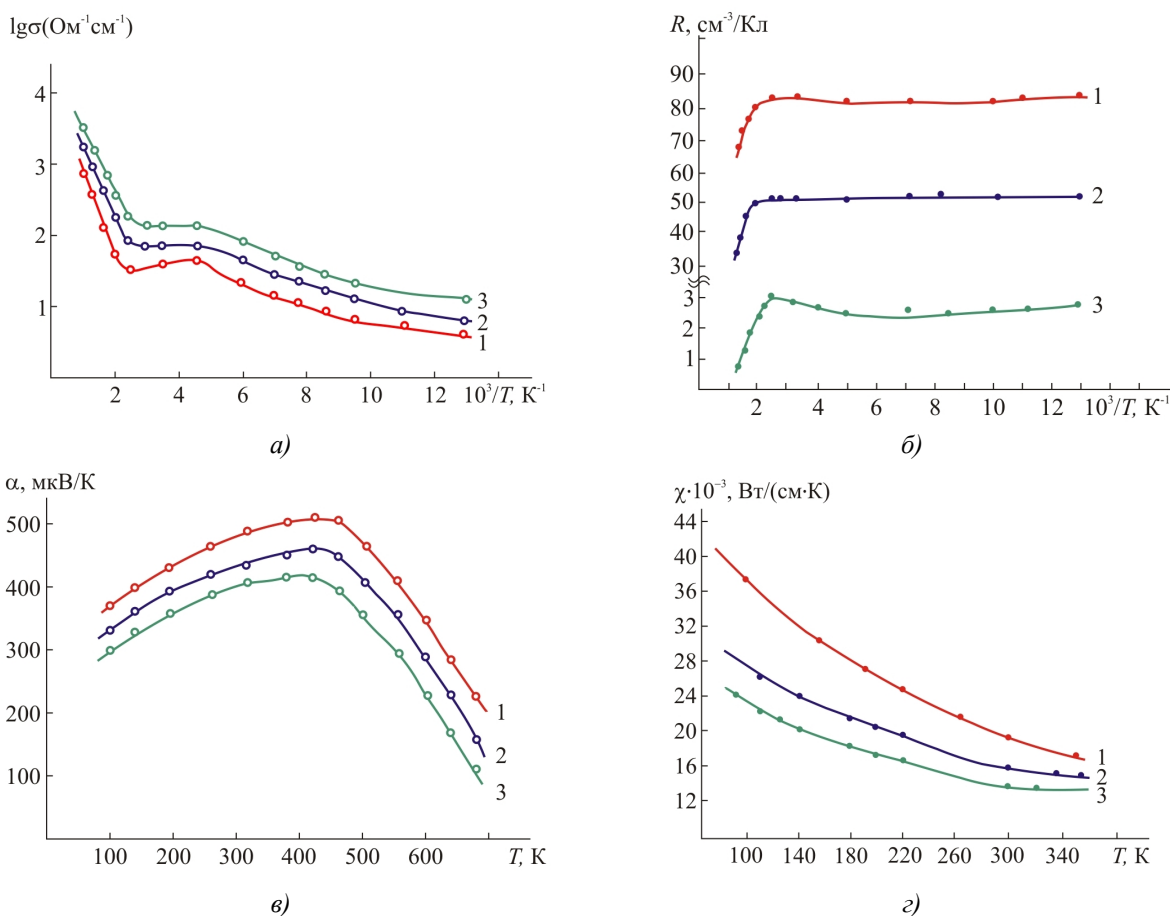


Рис. 3. Температурні залежності електропровідності (а), коефіцієнта Холла (б), коефіцієнта термоЕРС (в) й теплопровідності кристалів $Sn_{1-x}Er_xSe$, де 1- $x=0$; 2- $x=0.02$; 3- $x=0.04$.

Однак, з переходом від $SnSe$ з упорядкованим розташуванням атомів до твердих розчинів заміщення на його основі спостерігається відхилення від звичайної закономірності зміни теплопровідності залежно від атомної ваги. Ймовірно це викликано тим, що для кристалів $Sn_{1-x}Er_xSe$ превалює розсіювання фононів від локальних точкових дефектів і основним фактором, що впливає на тепловий опір, є локальні зміни густини й пружних властивостей середовища. Локальна зміна густини в основному залежить від різниці середніх атомних ваг, а локальні зміни пружних властивостей від різниці атомних радіусів розчинника й розчиненої речовини.

З нами отриманих експериментальних результатів випливає, що у твердих розчинах $Sn_{1-x}Er_xSe$ зі зростанням вмісту ербію в складі електропровідність збільшується, а теплопровідність убуває.

Тому можна було очікувати, що в цій системі в певних сполуках і в певному температурному інтервалі термоелектричність досягне величини, що представляє практичне значення. Результати розрахунків приводяться в табл. 3. Як впливає з таблиці для сполуки $Sn_{0.96}Er_{0.04}Se$ у температурному інтервалі 250-300 К коефіцієнт термоелектричності виявляється високим $(1.36-1.81) \cdot 10^{-3} K^{-1}$ й представляє практичний інтерес.

Таблиця 3

Термоелектричні параметри сплавів $Sn_{1-x}Er_xSe$

T, K	SnSe				$Sn_{0.98}Er_{0.02}Se$				$Sn_{0.96}Er_{0.04}Se$			
	$\sigma_1, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$	$\alpha_1, \text{ мкВ/К}$	$\chi_1, \text{ ВТ/(см} \cdot \text{К)}$	$Z_1 \cdot 10^3, \text{ K}^{-1}$	$\sigma_2, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$	$\alpha_2, \text{ мкВ/К}$	$\chi_2, \text{ ВТ/(см} \cdot \text{К)}$	$Z_2 \cdot 10^3, \text{ K}^{-1}$	$\sigma_3, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{ см}^{-1}$	$\alpha_3, \text{ мкВ/К}$	$\chi_3, \text{ ВТ/(см} \cdot \text{К)}$	$Z_3 \cdot 10^3, \text{ K}^{-1}$
100	56.23	370	37	0.21	11.2	330	27.5	0.44	17.8	300	23.2	0.69
125	10	390	34.6	0.44	22.4	350	25.4	0.11	35.5	320	21.2	0.17
167	20	403	29.4	0.11	44.7	375	22.4	0.28	79.4	335	19	0.47
250	44.67	460	22.2	0.43	79	420	17.6	0.79	141.3	380	15	1.36
300	31.6	480	19.6	0.37	63.1	435	15.8	0.76	158.5	400	14	1.81

Висновки

Методами фізико-хімічного аналізу побудована діаграма стану системи $SnSe - 40 \text{ мол. \% } ErSe$ і виявлено, що в даній системі утворюються тверді розчини на основі $SnSe$ в області $(0 \leq x \leq 0.04)$. Досліджені мікрорельєф поверхні й температурні залежності електропровідності, коефіцієнта Холла, термоЕРС, теплопровідності і обчислено термоелектричність сплавів $Sn_{1-x}Er_xSe$.

Література

1. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые соединения, их получение и свойства / Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкаина, А.В. Порецкая, Е.Д. Скудного // М.: Наука. 1967. С. 220.
2. Ерофеев Р.С. К вопросы взаимодействия монохалькогенидов двухвалентных элементов IV группы и РЗМ / Р.С. Ерофеев, О.В. Солататникова, В.С. Гайдукова, С.И. Репенько // Халькогениды. Вып. 3. Киев: Наука думка. 1974. С.87.
3. Абрикосов Н.Х. Полупроводниковые материалы на основе соединений $A^{IV}B^{VI}$ / Н.Х. Абрикосов, Л.Е. Шелимова // М.: Наука. 1975. С. 195.
4. Bouad N., Record M.-C., Tedenac J.-C., Marin-Ayral R.-M. / Mechanical alloying of a thermoelectric alloy: $Pb_{0.65}Sn_{0.35}Te$ / J. Solid State Chem.-2004.-177, № 1.-С. 221-226.
5. Климов А.Э. Фоточувствительность пленок $Pb_{1-x}Sn_xTe <In>$ в области собственного поглощения. / А.Э. Климов, В.Н. Шумский // ФТП, 2008, т.42, Вып.2, с.147-152
6. Гуршумов А.П. Диаграммы состояния металлических систем / А.П. Гуршумов, Б.Б. Кулиев, А.М. Ахмедов // Под. Ред. Петровой Л.А.М.: 1986. Вып. 29. С.429-430.
7. Взаимодействие моноселенида олова с моноселенидами / А.П. Гуршумов, Б.Б. Кулиев, А.М. Ахмедов [и. др.] // Р.З.Э. Изв. АН СССР, Ж. Неорганические материалы, 1984. том 20. № 7, с.1090-1093
8. Миронов В. Основы сканирующей зондовой микроскопии. / В. Миронов // Изд. Техносфера», Москва, 2004, с. 197-201

Надійшла до редакції 25.02.14

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002, Україна

²Массачусетський технологічний інститут, просп. Массачусетс
Кембрідж, МА 02139, США

ОСОБЛИВОСТІ КОНЦЕНТРАЦІЙНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ В НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНАХ $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$

Для напівпровідникових твердих розчинів $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ отримані температурні ($T = 250 - 670$ K) і концентраційні ($x = 0 - 0.07$) залежності загальної λ і ґраткової λ_r теплопровідностей. Встановлено, що в досліджуваному інтервалі сполук залежності $\lambda(x)$, $\lambda_r(x)$ і $\beta(x)$ (де β – степеневий коефіцієнт в залежності $\lambda_r \sim T^\beta$) мають немонотонний характер. При загальній тенденції до зменшення зі збільшенням x усі три характеристики λ , λ_r і β – виявляють максимуми при $x = 0.005$, 0.015 і $x = 0.03$. Осцилюючий характер цих залежностей зв'язується зі змінами в процесах теплопереносу й механізмах розсіювання фонових при переході від розведених до концентрованих і асоційованих твердих розчинів, з переходами, пов'язаними із процесами просторового впорядкування. На основі експериментальних даних і на основі теоретичних розрахунків з використанням теорії Клеменса зроблена оцінка ефективного перетину розсіювання фонових σ_s домішковими атомами. Середнє значення σ_s у межах області гомогенності $PbTe$ ($x = 0 - 0.05$), визначене експериментально, збігається з теоретично розрахованим значенням. Однак в області розведених твердих розчинів ($x < 0.005$), значення σ_s значно перевищує середнє значення σ_s . Показано, що тривале старіння зменшує λ на $\sim 15\%$.

Ключові слова: тверді розчини $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$, теплопровідність, ізотерми, концентраційні аномалії, перколяція, самоорганізація, критичні явища

For the semiconductor $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ solid solutions, the temperature ($T = 250 - 670$ K) and concentration ($x = 0 - 0.07$) dependences of the total λ and lattice λ_r thermal conductivities were obtained. It was established that the dependences $\lambda(x)$, $\lambda_r(x)$ and $\beta(x)$ (where β is the exponent in the $\lambda_r \sim T^\beta$ dependence) have a non-monotonic dependence on x in this range of x . While showing a general tendency to decrease with increasing x , the three variables λ , λ_r , and β exhibit maxima at $x = 0.005$, 0.015 and $x = 0.03$. The oscillatory character of these dependences is attributable to the changes in thermal transfer processes and the mechanisms of phonon scattering under transitions from the dilute to the concentrated and associated solid solutions, with the transitions due to spatial ordering processes. The effective cross-section σ_s for phonon scattering by impurity atoms was estimated on the basis of the experimental data and theoretical calculations in accordance with the Klemens theory. The mean σ_s value in the homogeneity region of $PbTe$ ($x = 0 - 0.05$) found experimentally coincides with the theoretically calculated σ_s value. However, in the region of the dilute solid solutions ($x < 0.005$), the σ_s value considerably exceeds the mean σ_s value. Also long-term aging reduces λ by $\sim 15\%$.

Key words: $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ solid solutions, thermal conductivity, isotherms, concentration anomalies, percolation, self-organization, critical phenomena

Вступ

Традиційний метод збільшення безрозмірної величини термоелектричної (ТЕ) добротності ZT ($ZT = S^2\sigma T/\lambda$, де S – коефіцієнт Зеєбека, σ – електропровідність, λ – теплопровідність і T – абсолютна температура) напівпровідникових сполук – створення твердих розчинів для зменшення граткової теплопровідності й наступне їхнє легування для одержання оптимальної концентрації носіїв заряду [1, 2]. Звичайно передбачається, що в області твердих розчинів фізичні властивості матеріалів змінюються монотонно й що при легуванні граткові властивості, у тому числі й граткова теплопровідність λ_r практично не змінюються. Однак у ряді твердих розчинів на основі напівпровідникових сполук IV-VI в області малих концентрацій домішки (менше ~ 1 ат.%) , нами були виявлені концентраційні аномалії механічних, гальваномагнітних і термоелектричних властивостей (див., наприклад, [3-7]), наявність яких зв'язувалася із критичними явищами, що супроводжують перехід до домішкового континууму [7, 8]. Крім того, у деяких концентрованих твердих розчинах [9] нами спостерігався осцилюючий характер залежностей сполука - властивість, який ми зв'язували із процесами впорядкування, що мають місце, коли взаємодія між домішковими атомами починає вносити помітний вклад у вільну енергію кристала. Виявлення таких концентраційних аномалій повинно враховуватися при розробці ТЕ матеріалів і їх наявність стимулює подальші детальні дослідження в цьому напрямку.

Сполуки IV-VI і тверді розчини на їхній основі належать до кращих середньотемпературних ТЕ матеріалів, які в цей час широко використовуються для одержання енергії [1, 2]. Тверді розчини на основі $PbTe$ у системі $Pb - Bi - Te$ привертають особливу увагу протягом довгого часу у зв'язку з тим, що, по-перше, Bi належить до основних донорних домішок в $PbTe$ для керування концентрацією електронів і одержання максимальних значень ZT , і, по-друге, є інформація про значне зменшення λ при введенні Bi в $PbTe$ [1, 2, 10].

Bi може вводитися в $PbTe$ різними способами: можна, наприклад, вводити елементарний Bi [11, 12], сполуки $BiTe$ [13, 14], Bi_2Te_3 [14-22] і т.д. У всіх випадках при введенні Bi у стехіометричний $p-PbTe$ має місце інверсія знаку провідності при концентрації Bi меншій 0.1 ат.%. У більшості робіт вивчалися тверді розчини на основі $PbTe$ уздовж квазібінарного розрізу $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ у потрійній системі $Pb - Bi - Te$ [14-22] (короткі огляди цих робіт дані в [21, 22]).

Недавно ми представили результати [21, 22] наших детальних досліджень при кімнатній температурі залежностей від складу ширини рентгенівських ліній, мікротвердості H , σ , S , коефіцієнта Холла RH і рухливості носіїв заряду μ у твердих розчинах $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ в концентраційному інтервалі $x = 0 - 0.06$, що відповідає інтервалу створення твердих розчинів на основі $PbTe$. Згідно [21, 22], концентраційні залежності властивостей виявляють немонотонний характер, що незвичайно для твердих розчинів і вказує на якісні зміни у дефектній підсистемі, що мають місце при збільшенні концентрації Bi_2Te_3 . Спостережувані особливості зв'язувалися з переходом від розведених до концентрованих, а потім до асоційованих твердих розчинів, а також з проходженням процесів упорядкування [21, 22].

Вплив малих концентрацій Bi_2Te_3 на теплопровідність $PbTe$ досліджувався в [16-18]. Автори [16, 17], що досліджували концентраційний інтервал $x = 0.002 - 0.0085$ у системі $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$, показали, що при кімнатній температурі, зі зростанням x монотонно збільшується електронна складова λ_e загальної теплопровідності, λ_r зменшується, а λ практично не змінюється. Майже аналогічні результати відносно як поведінки концентраційних залежностей λ , λ_e і λ_r , так і значень теплопровідності були отримані в [18], де був досліджений ще більш вузький концентраційний інтервал в околі $PbTe$ ($x = 0 - 0.13$). Подібно [17], ніяких

концентраційних аномалій автори не спостерігали й усі сплави, включаючи вихідну сполуку $PbTe$, виявляли n -тип провідності.

Мета даної роботи – вивчення теплопровідності твердих розчинів $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ у концентраційному інтервалі $x = 0 - 0.07$ з метою встановлення питання, буде або не буде спостерігатися немонотонний характер ізотерм λ подібно тому, як це спостерігалось для інших властивостей.

Одним з важливих факторів, що визначають ефективність роботи ТЕ пристроїв є строк їх служби. Тому становить інтерес вивчення впливу старіння матеріалу на його теплопровідність, що також досліджувалося в даній роботі.

Методика експерименту

Для вимірювання теплопровідності з полікристалічних сплавів $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$, синтезованих за методикою, описаною в [21, 22], були приготовлені шляхом гарячого пресування при температурі $T_p = 650$ К й тиску $P = 0.4$ ГПа зразки циліндричної форми висотою 5 мм і діаметром 15 мм. Після пресування всі зразки були відпалені при 720 К протягом 200 годин. Хімічний склад і гомогенність зразків контролювалися методами електронно-зондового мікроаналізу й енергодиспенсійної рентгенівської спектроскопії з використанням скануюючого електронного мікроскопа. Було показано, що хімічні склади зразків відповідали заданим з точністю не менш 5 % і ступінь однорідності зразків був задовільним. Крім того, ми досліджували пресовані зразки, приготовлені раніше аналогічним способом і піддані старінню при кімнатній температурі протягом 25 років.

Теплопровідність вимірювалася методом динамічного калориметра [23] у режимі монотонного нагрівання в температурному інтервалі 170 – 670 К. Для кожного зразка проводилося, принаймні, три виміри λ . Зсув кривих $\lambda(T)$ для різних вимірів на тому самому зразку (у результаті можливої неідентичності установки зразка у вимірювальній гнізді) не перевищувало ~ 3 %. Точність вимірювання λ становила ± 5 %. Електропровідність σ вимірювалася методом Ван-Дер Пау з точністю не нижче $\sim 5\%$. Граткова складова λ_r виділялася із загальної теплопровідності λ шляхом вирахування електронної складової λ_e , визначене з використанням закону Відемана-Франца $\lambda_e = L\sigma T$, де L – число Лоренца ($L = (\pi^{2/3} / (k/e)^2) \approx 2.47 \cdot 10^{-8}$ Вт·Ом·К⁻²).

Результати і їх обговорення

На рис. 1 (а) представлені температурні залежності загальної теплопровідності свіжоприготовлених зразків $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ різного складу. Усі криві мають аналогічний характер: зі зростанням температури до $\sim 450 - 500$ К λ зменшується, але при подальшій збільшенні температури λ починає зростати.

Відомо, що теплота в напівпровідниках може передаватися коливаннями кристалічної ґратки, електронним газом, електромагнітним випромінюванням, а також біполярною дифузією носіїв заряду; тому рівняння для розрахунків загальної теплопровідності λ повинно включати ґраткову λ_r , електронну λ_e , фотонну λ_{ph} і біполярну λ_b компоненти [24-26]:

$$\lambda = \lambda_r + \lambda_e + \lambda_{ph} + \lambda_b. \quad (1)$$

Враховуючи, що для $PbTe$ коефіцієнт оптичного поглинання α досить високий ($\alpha \sim 200 \text{ см}^{-1}$ [26]), тепловим потоком за рахунок електромагнітного випромінювання можна знехтувати.

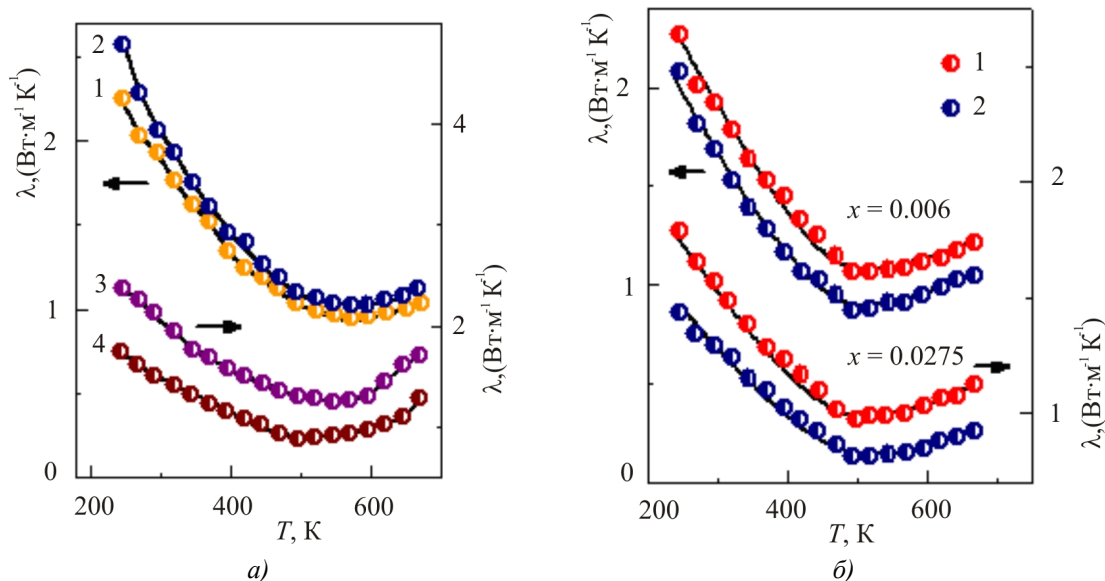


Рис. 1. Температурні залежності загальної теплопровідності λ твердих розчинів $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$.
 а – свіжоприготовлені зразки, 1 – $PbTe$ ($x = 0$); 2 – $x = 0.0035$; 3 – $x = 0.01$; 4 – $x = 0.025$;
 б – свіжоприготовлені зразки (1) і зразки після старіння (2).

Дійсно, оцінка λ_{ph} з використанням формули: $\lambda_{ph} = 16 n^2 \sigma_0 T^3 / 3 \alpha$, де n – показник заломлення, σ_0 – постійна Стефана-Больцмана, α – коефіцієнт поглинання й T – абсолютна температура, показує, що у всьому температурному інтервалі внесок λ_{ph} від фотонів в λ не перевищує $\sim 0.5\%$. Зростання λ , спостережуваний при температурах вище $\sim 450 \text{ K}$ може бути пояснений, подібно $PbTe$, появою біполярної дифузії носіїв заряду, викликаною появою власної провідності [26]. Нижче $\sim 450 \text{ K}$ біполярна складова практично не вносить внеску й можна вважати, що величина λ визначається головним чином λ_r і λ_e .

На рис. 1 (б) для порівняння представлені залежності $\lambda(T)$ для свіжоприготовлених зразків і зразків, що старіли протягом 25 років при кімнатній температурі ($x = 0.006$ і $x = 0.0275$). Можна бачити, що обидві криві мають аналогічний характер (ідуть практично паралельно), але після старіння значення λ зменшуються в середньому на $\sim 15\%$.

На основі залежностей $\lambda(T)$ для свіжоприготовлених зразків були побудовані ізотерми λ у температурному інтервалі $250 - 470 \text{ K}$ (рис. 2). Видно, що при загальній тенденції до зменшення λ зі збільшенням x , ці залежності мають складний осцилюючий характер. При $x > 0.05$ λ не залежить від концентрації x , що пояснюється досягненням границі області розчинності Bi_2Te_3 в $PbTe$ і переходом у двофазну область [21, 22].

На рис. 3 (а) наведені залежності ґраткової теплопровідності λ_r при кімнатній температурі від складу. Подібно до загальної теплопровідності, λ_r виявляє загальну тенденцію до зменшення зі зростанням концентрації Bi_2Te_3 (на рис. 3 (а) монотонний компонент у залежності $\lambda_r(x)$ показано пунктирною лінією), але в той же час на кривій $\lambda_r(x)$ спостерігаються три виразні максимуми поблизу складів $x = 0.005$, 0.015 і 0.03 . Таким чином, отримані в даній роботі експериментальні результати свідчать про те, що залежність $\lambda_r(x)$ виявляє складний характер, який може розглядатися як накладання монотонної й осцилюючої складових. Наявність трьох максимумів на цій залежності показує, що при певних сполуках твердого розчину фононне розсіювання зменшується й швидкість поширення елементарних збуджень збільшується.

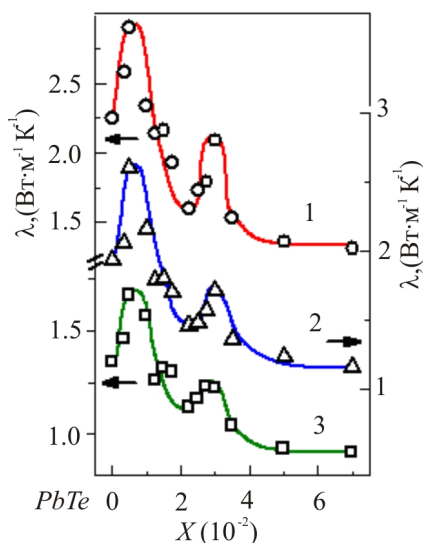


Рис. 2. Ізотерми загальної теплопровідності λ_T твердих розчинів $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ при різних температурах 1 – 250 К; 2 – 300 К; 3 – 450 К.

Відомо [24-26], що при температурах вище температури Дебая Θ (для $PbTe$ $\Theta = 130$ К [27]) довжина вільного пробігу фононів обмежується головним чином трьох-фононними взаємодіями й взаємодією фононів з дефектами кристалічної ґратки. У цьому випадку, відповідно до теорії теплопровідності Дебая-Пайерлса, при температурах поблизу й вище Θ ґраткова теплопровідність зменшується обернено пропорційно температурі: $\lambda_T \sim 1/T$.

Становить інтерес з'ясувати, чи буде така залежність спостерігатися для твердих розчинів $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$. Припускаючи степеневий характер температурної залежності λ_T ($\lambda_T \sim T^\beta$), ми оцінили степеневий коефіцієнт β для сплавів різного складу в температурному інтервалі 250 – 450 К, де внесок біполярної дифузії незначний і ним можна знехтувати. На рис. 3 (б) показана отримана залежність β . Можна

бачити, що $\beta = 1 \pm 0.02$ тільки для $PbTe$ (що перебуває в гарній відповідності з теорією Дебая-Пайерлса й експериментальними результатами, отриманими іншими авторами для $PbTe$ [26, 27]). Однак введення Bi_2Te_3 в $PbTe$ приводить до складної осцилюючої залежності $\beta(x)$ з максимумами поблизу $x = 0.005, 0.015$ і 0.03 . Найбільш виражені максимуми відповідають $x = 0.005$ і $x = 0.03$. Зміна степеневого коефіцієнта β у твердих розчинах $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ при зміні x і екстремальний характер залежності $\beta(x)$ вказують на зміну в процесах теплопереносу й розсіювання фононів при певних сполуках x .

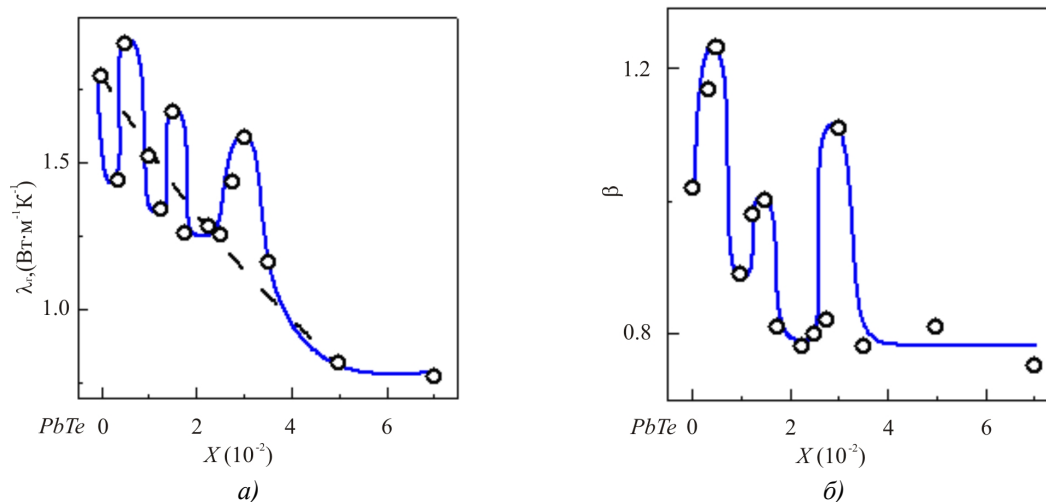


Рис. 3. Залежність ґраткової теплопровідності λ_T (а) і степеневого коефіцієнта β у температурній залежності λ_T (б) від складу x твердого розчину $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$.

Згідно із загальноприйнятими представленнями фізико-хімічного аналізу, залежності «властивість – склад» у твердих розчинах являють собою монотонні криві. У квазіхімічному наближенні передбачається, що енергія взаємодії між атомами не залежить від концентрації твердого розчину. У рамках цих представлень логічно припустити, що в межах твердого розчину λ_p

буде зменшуватися внаслідок збільшення розсіювання фононів домішковими атомами [24-26]. Тому спостережувана складна поведінка ізотерм λ , λ_T і β вимагає пояснення.

Відповідно представленням, що розвиваються нами, [7, 8], у будь-якому твердому розчині, незалежно від природи міжчастинкових взаємодій і в досягнення порогу перколяції x_c відповідає створенню домішкового континууму й повинне супроводжуватися критичними явищами – аномаліями на концентраційних залежностях фізичних властивостей. Ця концентрація, що відповідає порогові перколяції x_c , може розглядатися як границя, що розділяє розведені й концентровані тверді розчини.

Відповідно до цих представлень аномальний ріст λ_T у концентраційному інтервалі $x = 0.0035 - 0.005$ може бути приписаний критичним явищам, що супроводжують перехід перколяційного типу, що має місце в домішковій підсистемі кристала, коли концентрація домішки досягає порогові перколяції [28, 29]. При малих концентраціях домішки, коли відстань між домішковими атомами велика й деформаційні поля найближчих сусідніх домішкових атомів не перекриваються, домішкові атоми вносять аддитивний внесок у тепловий опір ($1/\lambda_T$), збільшуючи $1/\lambda_T$, тобто зменшуючи λ_T . Коли концентрація домішки зростає, важливим фактором стає перекриття пружних полів сусідніх атомів, що приводить до часткової компенсації пружних напружень, створюваних домішковими атомами, що й визначає осцилюючу поведінку теплопровідності в області малих значень x . При досягненні порогу перколяції утворюється «нескінченний кластер» - ланцюжок із взаємодіючих домішкових атомів, що пронизує весь кристал. При подальшій збільшенні x густина «нескінченного кластеру» збільшується в досить вузькому концентраційному інтервалі й після цього можна говорити про утворення домішкового континууму. Перколяційний перехід аналогічний фазовому переходу другого роду, який супроводжується критичними явищами [28, 29]. Збільшення λ_T зв'язується нами із процесами компенсації пружних напружень, які здобувають колективний характер, полегшуючи поширення фононів і зменшуючи їх розсіювання. Після того, як процес компенсації пружних напружень охоплює весь об'єм кристала, цей увесь об'єм стає заповненим домішковою рідиною. Подальше введення домішкових атомів приводить до нових викривлень ґратки й, отже, до зниження значень λ_T . Беручи до уваги різке збільшення λ_T поблизу $x = 0.0035$, не слід виключати можливість упорядкування домішкових атомів при досягненні порогу перколяції.

Після переходу від розведених до концентрованих твердих розчинів (поблизу $x = 0.0035$), коли всі домішкові атоми виявляються зв'язаними, стають можливими процеси самоорганізації. Спостережуване збільшення λ_T у концентраційних інтервалах $x = 0.0125 - 0.015$ і $x = 0.025 - 0.03$ підтверджує, що такі процеси самоорганізації мають місце, і з найбільшою ймовірністю вони викликаються можливим близьким упорядкуванням, тобто утворенням груп атомів (кластерів) у макроскопічно однорідному розчині в результаті взаємодії атомів не тільки з їхніми найближчими сусідами, але також із сусідами в наступних координаційних сферах. Крім близького впорядкування загального типу, яке є в будь-якому твердому розчині й пов'язане з відмінністю енергій взаємодії різних атомів, можливе близьке впорядкування, пов'язане із проявом хімічної взаємодії у твердому розчині. Введення домішкової добавки у формі стабільної хімічної сполуки (у нашому випадку сполуки Bi_2Te_3) із кристалічною структурою, відмінною від структури матриці (у нашому випадку – $PbTe$), стимулює утворення областей із близьким упорядкуванням (комплексів) і хімічних зв'язків, що відповідають складу цієї сполуки. В [30] на основі аналізу експериментальних даних по концентраційних залежностях різних фізичних властивостей і результатах теоретичних розрахунків з використанням феноменологічного методу кластерних компонентів було показано, що у твердому розчині, утвореному стабільними сполуками, хімічна взаємодія між атомами домішки й матриці приводить до утворення нейтральних хімічних комплексів і мікрогетерогенної структури твердого

розчину. Фізико-хімічні властивості розчину залежать від типу нейтральних комплексів, що утворюються у твердому розчині.

Осцилюючий характер залежностей λ , λ_r і β від складу, спостережуваний у даній роботі, може вказувати на зміну типу кластерів при зміні складу твердого розчину, тобто на зміну атомних конфігурацій, що відповідають мінімуму потенціальної енергії.

Якщо концентрація комплексів так висока, що утворюються перколяційні канали, що зв'язують комплекси й пронизуючі весь кристал, і якщо кристалічна структура комплексів відмінна від кристалічної структури матриці, то, використовуючи наближення перколяційної теорії, можна говорити про ще один поріг перколяції x_k .

Аномальне збільшення λ_r в околі складу $x = 0.03$, також як і раніше спостережувані нами особливості на ізотермах інших властивостей поблизу зазначеного складу [21, 22] (збільшення електропровідності й рухливості носіїв заряду, сталість ширини рентгенівських ліній B для свіжоприготовлених зразків і різке зменшення B після тривалого старіння і т.д.), дозволяють припустити, що спостережувані ефекти пов'язані з утворенням перколяційних каналів, що зв'язують не окремі домішкові атоми, а асоціати домішкових атомів (тобто молекули або кластери молекул) і досягненням порога перколяції x_k . З найбільшою ймовірністю сполука таких асоціатів відповідає сполуці фази, що виділяється при досягненні межі розчинності (Bi_2Te_3 або потрійної сполуки $PbBi_2Te_4$). Зменшення B при $x = 0.03$ майже до значення B у вихідній сполуці $PbTe$ після тривалого старіння вказує на високий ступінь локального впорядкування й дозволяє припустити, що після утворення «нескінченного кластеру» близьке впорядкування (утворення молекулярних комплексів) супроводжується далеким упорядкуванням молекулярних комплексів в межах твердого розчину [21, 22].

По концентраційній залежності λ_r у межах $x = 0 - 0.0035$, тобто в межах розведеного твердого розчину на основі $PbTe$, був розрахований ефективний переріз розсіювання фононів σ_s домішковими атомами Bi з використанням формули Іоффе [31]:

$$\frac{\lambda_{s_0}}{\lambda_s} = 1 + \Phi \cdot \frac{N}{N_0} \cdot \frac{l_0}{d}, \quad (2)$$

де λ_{s_0} і λ_r – граткова теплопровідність кристала без домішок і з домішками, відповідно, N_0 і N – загальне число всіх атомів і число домішкових атомів в одиниці об'єму, відповідно, d – відстань між домішковими атомами, l_0 - середня довжина вільного пробігу фононів, яка входить у рівняння для розрахунків граткової теплопровідності λ_{s_0} нелегованого кристала:

$$\lambda_{s_0} = (1/3) \cdot l_0 \cdot C_v \cdot V_g, \quad (3)$$

де C_v – теплоємність одиниці об'єму, V_g – середня групова швидкість фононів і Φ – безрозмірний коефіцієнт, що входить у рівняння $\sigma_s = \Phi d^2$. З рівняння (2) можна легко визначити Φ і σ_s .

Однак виникає трудність, пов'язана з тим, що в рівняння (3) входить групова швидкість фононів V_g , а не фазова швидкість звуку V_p . Остання може бути відносно легко визначена експериментально, але відмінність між двома швидкостями V_g і V_p може бути досить значна. Наприклад, розрахунок, проведений у роботі [33] для $PbTe$, показав, що $V_g = V_p/3$. Теоретичний розрахунок групової швидкості фононів V_g з аналізом частотної залежності для двох віток був виконаний і в деяких інших роботах, наприклад, в [34,35], де автори використовували моделювання,

засноване на розгляді за першими принципами динаміки ангармонічної ґратки. Групова швидкість усереднювалась для поперечної й поздовжньої акустичної віток, будучи функцією частоти. Були отримані дуже низькі значення групової швидкості для довгохвильових поперечних акустичних фононів уздовж напрямку [100]. От чому, якщо при розрахунках Φ використовувати середню швидкість звуку, буде вводитися помилка й щоб відкоригувати результат, слід помножити отримане в такий спосіб значення Φ на величину $\alpha = V_g/V_p$ [36].

Оскільки в наш час величина групової швидкості $PbTe$ не відома, при розрахунках Φ нами замість V_g використовувалося середнє значення фазової швидкості звуку, яке, у свою чергу, обчислювалося як $V_p = (V_l + 2 V_t)/3 = (3000 + 2 \cdot 2430)/3 = 2620$ м/с, де V_l і V_t – поздовжня й поперечна складові швидкості звуку $PbTe$, відповідно, [26].

Слід також зазначити, що чисельні значення σ_s і Φ , отримані таким чином, суттєво залежать від інтервалу концентрацій Bi , для яких ці значення визначаються, тому що залежність λ_r – склад нелінійна. З вищенаведеного обговорення випливає, що порівняння обчислених значень Φ з літературними даними можливе тільки в тому випадку, якщо береться той самий концентраційний інтервал і ті самі значення групової швидкості фононів використовуються при обчисленнях.

Підставляючи значення λ_{r0} , λ_r , N , N_0 , Cv [25] і V_g у рівняння (2), ми одержуємо, що для концентраційного інтервалу $x = 0 - 0.05$ $\Phi = 4.9$ і $\sigma_s = 4.9 d^2$ при 300 К (табл.1). Ці значення Φ і σ_s відповідають падінню λ_p у межах усїєї області гомогенності ($x = 0 - 0.05$). Якщо ми розглянемо інтервал $x = 0 - 0.0035$, тобто область первісного падіння λ_r , то одержимо значно більш високі значення: $\Phi = 13$ і $\sigma_s = 13 d^2$, що вказує на різке збільшення розсіювання фононів при введенні перших порцій домішкових атомів. Це може бути пояснене тим, що введення перших порцій домішкових атомів приводить до різкого зростання конфігураційної ентропії, збільшуючи ймовірність делокалізації домішкових атомів щодо основних структурних позицій, зокрема, ймовірність впровадження домішкових атомів у міжвузли кристалічної ґратки. Перші порції домішки вводяться в $PbTe$ не як нейтральна сполука Bi_2Te_3 , а як окремі атоми Bi і Te , які з великою ймовірністю займають міжвузли в кристалічній ґратці $PbTe$.

Згідно з теорією Клеменса [37, 38], розсіювання фононів точковими дефектами може розглядатися як комбінований ефект розсіювання, обумовлений відмінністю мас $\Delta M/M$, зміною силових констант (модуля пружності) на місці дефекту $\Delta G/G$ і пружними напругами, викликаними розтяганням або стискуванням ґратки навколо дефекту в результаті відмінності ефективних розмірів атома, що заміщається (іона), й дефекту, що заміщає, $\Delta R/R$. Згідно Клеменсу [37,38], повний переріз розсіювання:

$$\sigma_s = \frac{V_o^2 \cdot \omega^4}{4\pi \cdot V_g^4} \left\{ \left(\frac{\Delta M}{M} \right)^2 + 2 \left(\frac{\Delta G}{G} - \frac{b}{\sqrt{5}} \cdot \gamma \cdot \frac{\Delta R}{R} \right)^2 \right\}, \quad (4)$$

де ω – частота (ми вважаємо, що ω – це дебаєвська частота: $\omega = \omega_D = k\Theta_D/\hbar$), V_g – група швидкість фононів, M – молярна маса, G – модуль пружності, γ – постійна Грюнаїзена, R – іонний радіус і V_o – об'єм, що доводиться на один атом. Приймаючи $\Theta_D = 130$ К [27], $\gamma = 2$ [35], $b = 14.2$ [35], $V_g = (V_l + 2 V_t)/3 = 2620$ м/с [28], одержуємо $\sigma_s = 5.9 d^2$, тобто $\Phi = 5.9$ (табл. 1).

З таблиці 1 видно, що максимальне розсіювання фононів має місце в області найменших концентрацій домішки, тобто в області найбільш розведених твердих розчинів, коли кристал має найбільш широкий асортимент дефектів, що стимулюється різким зростанням конфігураційної ентропії.

Таблиця 1

Перетин розсіювання фононів σ_s і безрозмірний множник Φ для сплавів $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$

Концентраційний інтервал, x	$\sigma_s (10^{-20} \text{ м}^2)$		Φ	
	Експеримент	Теорія	Експеримент	Теорія
0 – 0.0035	135	61.4	13	5.9
0 – 0.05	51	61.4	4.9	5.9

З табл. 1 видно також, що результати теоретичних розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними, якщо розглядається концентраційний інтервал, що відповідає всій області гомогенності ($x = 0 - 0.05$) і не враховуються області x , для яких спостерігаються концентраційні аномалії (пунктирна лінія на рис. 3 (а)). Цей факт неважко пояснити, якщо врахувати, що формула (4) припускає просте катіонне або аніонне заміщення [37,38] і не бере до уваги існування дефектів іншого типу, крім дефектів заміщення, наприклад, міжвузлових атомів.

Висновки

1. На ізотермах ґраткової теплопровідності λ_r твердих розчинів $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ ($x = 0 - 0.07$) при загальній тенденції до зменшення λ_r зі зростанням x (монотонна складова залежності λ (x)) виявлено три максимуми поблизу $x = 0.005, 0.015$ і 0.03 . Існування першого максимуму при $x = 0.005$ зв'язується із критичними явищами, що супроводжують перехід перколяційного типу до домішкового континууму, коли збурення кристалічної ґратки стає делокалізованим. Перехід супроводжується частковою компенсацією напруг у кристалічній ґратці й збільшенням швидкості поширення фононів. Другий максимум при $x = 0.015$ зв'язується з утворенням проміжної структури із близьким упорядкуванням і третій максимум – з утворенням перколяційних каналів через нейтральні хімічні комплекси, які утворюються у твердому розчині на стадії, що передує виділенню включень другої фази, коли досягається межа розчинності. В останньому випадку досягнення порогу перколяції супроводжується процесами впорядкування, наявність яких підтверджується нашими більш ранніми дослідженнями [21], зокрема, різким зменшенням ширини рентгенівських ліній поблизу $x = 0.03$ майже до значення ширини ліній PbTe після тривалого старіння. У даній роботі показано також, що тривале старіння твердих розчинів $(PbTe)_{1-x}(Bi_2Te_3)_x$ приводить до незначного зниження λ . Вивчення температурних залежностей теплопровідності показало, що спостерігаються також три максимуми на залежності від складу степеневого коефіцієнта β у залежностях $\lambda(T)$, що відповідають тим же значенням складу твердого розчину. Зміни β зі складом x також показують, що відбуваються якісні зміни в процесах теплопереносу й механізмах розсіювання фононів при зміні складу твердого розчину.

2. Була зроблена оцінка ефективного перерізу розсіювання фононів σ_s домішковими атомами Bi на основі експериментальних даних з використанням формули Іоффе й на основі теоретичних розрахунків у рамках теорії Клеменса. Установлено, що середнє значення σ_s ($\sigma_s = 4.9 \text{ d}^2$) у всім інтервалі області гомогенності PbTe ($x = 0 - 0.05$), визначене експериментально з використанням монотонної складової залежності $\lambda_r(x)$, добре відповідає результатам теоретичного розрахунку. Значний ріст значення σ_s ($\sigma_s = 13 \text{ d}^2$), спостережуваний в області сильно розведених твердих розчинів ($x = 0 - 0.0035$) зв'язується з різким зростанням конфігураційної ентропії й збільшенням асортиментів можливих структурних дефектів.

3. Спостереження концентраційних аномалій є додатковим підтвердженням нашої ідеї про існування переходу перколяційного типу в будь-якому твердому розчині в області дуже малих

концентрацій домішки й немонотонного характеру ізотерм різних властивостей в області концентрованих твердих розчинів. З отриманих результатів випливає, що при інтерпретації й прогнозуванні властивостей (наприклад, теплопровідності) твердих розчинів і легованих напівпровідників необхідно брати до уваги існування концентраційних аномалій, пов'язаних із взаємодією домішкових атомів як між собою, так і з атомами матриці.

Автори дякують Шуанг Танга за корисні й плідні дискусії, а також Ін. Л.Д. Іванову і Ю. Гранаткіну за допомогу у вимірюванні теплопровідності. Робота підтримувалася Українським Фондом Фундаментальних Досліджень (грант № UU 42/006 2011), Фондом Цивільних Досліджень і Розвитку США (грант № UKP2-7074-КК-12), а також Національним Науковим Фондом США (грант № NSF/DMR-1107339).

Література

1. L.I. Anatyshuk, Thermoelements and thermoelectric devices: Reference book, Naukova Dumka Publishers, Kyiv, 1979.
2. CRC Handbook of Thermoelectrics, ed. D.M. Rowe, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 1995.
3. E.I. Rogacheva, Concentration-dependent microhardness in semiconductor solid solutions, *Izv. AN SSSR. Neorgan. Mater.*, 25, p. 643-646 (1989).
4. E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, V.P. Popov, and T.A. Lobkovskaya, Concentration dependences of properties in $Pb_{1-x}Mn_xTe$ solid solutions, *Phys. status solidi, A* 148, p. K65-K67 (1995).
5. E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin, Isotherms of thermal conductivity in $PbTe-MnTe$ solid solutions, *Fiz. Tverd. Tela*, 43, p. 1000-1003 (2001).
6. E.I. Rogacheva, I.M. Krivulkin: The Temperature and Concentration Dependences of the Charge Carrier Mobility in $PbTe-MnTe$ Solid Solutions, *Semiconductors*, 36, p. 966 – 972 (2002).
7. E.I. Rogacheva, Percolation effects and thermoelectric materials science, *J. Thermoelectricity*, 2, p. 61-72 (2007).
8. E.I. Rogacheva, Critical phenomena in heavily-doped semiconducting compounds, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32 S, p. 775-777 (1993).
9. E.I. Rogacheva, O.S. Vodoretz, Peculiarities of the concentration dependences of structural and thermoelectric properties in solid solutions $PbTe-PbSe$, *J. Thermoelectricity*, 2, p. 61-73 (2013).
10. L.E. Shelimova, O.G. Karpinskii, P.P. Konstantinov, E.S. Avilov, M.A. Kretova, I. Yu. Nikhezina, V.S. Zemskov, *Perspektivnye Materialy*, 5, p. 5-13 (2009).
11. E.I. Rogacheva, S.G. Lyubchenko, Thermoelectric and mechanical properties of lead telluride doped with bismuth, *J. Thermoelectricity*, 3, p. 24-31 (2005)
12. L.D. Borisova, Thermoelectric properties of impurity doped $PbTe$, *Phys. Stat. Sol.* 53 A, p. K19-K22 (1979).
13. T.V. Tavrina, E.I. Rogacheva, V.I. Pinegin, Structural, thermoelectric and galvanomagnetic properties of $PbTe-BiTe$ semiconductor solid solutions, *Mold. J. Phys. Sci.*, 4, p. 430-434 (2005).
14. Ефимова Б.А. Термoeлектрические свойства твердых растворов $PbTe-Bi_2Te_3$ и $PbSe-Bi_2Se_3$ / Б.А. Ефимова, Г.Ф. Захарюгина, Л.А. Колomoец // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 4, p.32-36 (1968).
15. E.I. Rogacheva, S.A. Laptev, V.S. Ploskaya, B.A. Efimova, $PbTe$ -based solid solutions in the $Pb-Bi-Te$ system, *Izv. Akad. Nauk, SSSR. Neorgan. Mater.*, 20, p. 1350-1353 (1984).

16. P.W. Zhu, Yo. Imai, Yu. Isoda, Yo. Shinohara, X-P. Jia, G-T. Zou, High thermoelectric properties of *PbTe* doped with Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 , *Chin. Phys. Lett.*, 22, p. 2103-2105 (2005).
17. P.W. Zhu, Yo. Imai, Yu. Isoda, Yo. Shinohara, Composition-dependent thermoelectric properties of *PbTe* doped with Bi_2Te_3 , *J. Alloys and Compounds*, 420, p.233-236 (2006)..
18. T. Su, P.W. Zhu, H. Ma, G. Ren, L. Chen, W. Guo, Y. Iami, X. Jia, .Electrical transport and high thermoelectric properties of *PbTe* doped with Bi_2Te_3 prepared by HPHT, *Solid State Commun*, 138, p. 580-584 (2006).
19. T. Ikeda, M. Toussaint, K. Bergum, S. Iwanaga, G.J. Snyder, Solubility and formation of ternary Widmanstätten precipitates in *PbTe* in the pseudo-binary *PbTe-Bi₂Te₃* system, *J. Mater. Sci*, 46, p. 3846-3854 (2011).
20. J.-H. Yim, K. Jung, H.-J. Kim, H.-H. Park, C. Park, J.-S. Kim, Ju-Hyuk Yim, Effect of composition on thermoelectric properties in *PbTe-Bi₂Te₃* composites, *J. Electr. Mater.*, 40, p. 1010-1014 (2010).
21. E.I. Rogacheva, O.S. Vodorez, V.I. Pinegin, O.N. Nashchekina, Evidence for self-organization processes in *PbTe-bi₂Te₃* semiconductor solid solutions, *J. Materials Research*, 26, p. 1627-1633 (2011).
22. E.I. Rogacheva, O.S. Vodorez, O.N. Nashchekina, Oscillations of transport properties in *PbTe - Bi₂Te₃* solid solutions, *J. Phys. Chem. Solids*, 74, p. 35-39 (2013).
23. E.S. Platunov, Thermophysical measurements in monotonic regime, *Energiya*, Moscow, 1972.
24. R. Berman, Thermal conduction in solids, Oxford. Clarendon Press (1976).
25. V.M. Mogilevskii, A.F. Chudnovskii. Thermal conductivity of semiconductors. M. Nauka. (1972). 536 p.
26. Yu.I. Ravich, B.A. Efimova, I.A. Smirnov, Semiconducting Lead Chalcogenides, New York: Plenum Press, 1970.
27. N.H. Abrikosov and L.E. Shelimova, Semiconducting materials based on A^4B^6 compounds. Nauka, Moscow, 1975.
28. B.I. Shklovskii, A.L. Efros, Electronic Properties of Doped Semiconductors, Springer-Verlag, New York, 1984.
29. D. Stauffer D. Introduction to Percolation Theory. London/Philadelphia. Taylor and Francis, 1985.
30. E.I. Rogacheva, The Specificity of Structure and Electrical Behavior of Multinary Solid Solutions Formed by Chemical Compounds, *Phys. Status Solidi C*, 6, p.1307-1311 (2009).
31. A.F. Ioffe, Heat transfer in semiconductors, *Canadian J. Phys.*, 34, p. 1342-1355 (1956).
32. A.V. Ioffe, A.F. Ioffe, Thermal conductivity of semiconductor solid solutions, *Solid State Physics*, 2, p. 781-792 (1960).
33. A.L. Efros, *Solid State Physics*, 3, p. 2065 (1961)
34. T. Shiga, J. Shiomi, J. Ma, O. Delaire, T. Radzynski, A. Lusakowski, K. Esfarjani, G. Chen, Microscopic mechanism of low thermal conductivity in lead telluride, *Phys. Rev. B*, 85 p. 155203 (2012).
35. T. Hori, G. Chen, and J. Shiomi, Thermal conductivity of bulk nanostructured lead telluride, *Appl. Phys. Lett.*, 104, p. 021915(1-5) (2014).
36. A.F. Ioffe, Semiconducting thermoelements, *Akad. Nauk SSSR, M.-L.*, 1960 (in Russian).
37. P.G. Klemens, The Scattering of Low-Frequency Lattice Waves by Static Imperfections, *Proc. Phys. Soc.*, A68, p. 1113-1128 (1955).
38. P.G. Klemens, Thermal Resistance due to Point Defects at High Temperatures, *Phys. Rev.* 119, p. 507-509 (1960).

Надійшла до редакції 24.07.2014

УДК 537.32

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



Анатичук Л.І.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
Чернівецький національний університет,
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58000, Україна



Кобилянський Р.Р.

**ПРО ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ
ДИНАМІЧНИХ РЕЖИМІВ РОБОТИ ТЕРМОГЕНЕРАТОРА,
ЩО ВИКОРИСТОВУЄ ТЕПЛО ЛЮДИНИ**

У роботі розглянуто доцільність використання динамічних режимів роботи термоелектричних мікрогенераторів для живлення малопотужної апаратури. Досліджено вплив геометрії комутаційних пластин та розмірів термогенераторів на їх енергетичні характеристики. Встановлено, що динамічні режими роботи термоелектричних джерел живлення, які функціонують короткочасно, являються більш доцільними, оскільки при певних умовах дають можливість отримати до 2 разів більшу електричну потужність, ніж у стаціонарних режимах.

Ключові слова: термоелектричний мікрогенератор, динамічний режим, тепловиділення людини, комп'ютерне моделювання.

The paper deals with the advisability of using dynamic operating modes of thermoelectric microgenerators for power supply to low-power equipment. The effect of connecting plate geometry and thermal generator dimensions on their energy characteristics is investigated. It is established that dynamic operating modes of short-life thermoelectric power sources are more expedient, since under certain conditions they afford an opportunity to produce twice as high electric power compared

Key words: thermoelectric microgenerator, dynamic mode, human heat release, computer simulation.

Вступ

Використання тепла людини для живлення різноманітних малопотужних електронних пристроїв за допомогою термоелектричних мікрогенераторів викликає зростаючий інтерес [1-6]. Відомі наручні годинники з термоелектричним джерелом живлення [7-13], безпроводні автономні пульсометри [3, 14], електронні медичні термометри [15-18], наручні оксиметри [19], безпроводні електроенцефалографи [20-22], термоелектричні мікрогенератори для монтажу в одяг [23-26] тощо. Серед них можуть бути такі, що функціонують короткочасно, наприклад, електронний медичний термометр з термоелектричним джерелом живлення, який вимірює температуру тіла людини впродовж кількох хвилин. Дійсно, в таких приладах не потрібно багато часу для отримання інформації про температуру людини. Причому, чим швидше така інформація буде отримана, тим ефективніша робота термометра. У цих умовах застосування стаціонарних режимів роботи

термоелектричних мікрогенераторів може виявитися невиправданим. Природно, що стаціонарний режим роботи термоелектричного генератора після його дотику до тіла людини наступає, зазвичай, за декілька хвилин, а для вимірювання температури тіла людини електронним медичним термометром достатньо кілька десятків секунд. Тому в таких випадках термоелектричний мікрогенератор слід використовувати в перехідних режимах його роботи, вивчення яких присвячена дана стаття.

1. Фізична модель біологічної тканини з термоелектричним мікрогенератором та радіатором

Згідно фізичної моделі (рис.1) ділянка біологічної тканини тіла людини представляє собою структуру із трьох шарів шкіри (епідерміс 1, дерміс 2, підшкірний шар 3) і внутрішньої тканини 4 та характеризується теплопровідністю κ_i , питомою теплоємністю C_i , густиною ρ_i , швидкістю перфузії крові ω_{bi} , густиною крові ρ_b , теплоємністю крові C_b і питомим тепловиділенням q_{meti} внаслідок процесів метаболізму (табл.1). Відповідні шари біологічної тканини 1-4 розглядаються як об'єкти джерела тепла q_i , де:

$$q_i = q_{meti} + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_{bi} \cdot (T_b - T), \quad i=1..4. \quad (1)$$

Геометричні розміри кожного такого шару складають a_i , b_i , l_i . Температури на границях відповідних шарів біологічної тканини складають T_1 , T_2 , T_3 , T_4 .

Термоелектричний мікрогенератор 5 представляє собою прямокутний брусок з геометричними розмірами a_5 , b_5 , l_5 , що характеризується коефіцієнтом теплопровідності κ . Відомо, що термоелектрорушійна сила термоелектричного генератора визначається наступним чином [1, 2]:

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

де α – коефіцієнт термоЕРС, N – кількість віток термоелектричного матеріалу, ΔT – перепад температури між верхньою та нижньою гранями мікрогенератора. Кількість віток термоелектричного матеріалу в мікрогенераторі, як правило, складає $N = 1500-3500$ шт. Моделювання термогенератора з такою кількістю елементів є громіздкою задачею навіть для сучасних персональних комп'ютерів. Разом з тим, з формули (2) видно, що основний вплив на значення ЕРС термогенератора здійснює перепад температур ΔT між його гранями. Тому для досягнення поставленої в даній роботі мети цілком достатньо замінити термоелектричний мікрогенератор з великою кількістю елементів монолітним однорідним зразком з еквівалентною теплопровідністю κ . Тоді на основі розрахованого ΔT можна легко визначити значення ЕРС мікрогенератора згідно формули (2).

На поверхні біологічної тканини (епідерміс 1) з температурою T_5 розміщено термоелектричний мікрогенератор 5 з геометричними розмірами a_5 , b_5 , l_5 та температурою на поверхні контакту T_6 . Термоелектричний мікрогенератор 5 перебуває в стані теплообміну з радіатором 6 із матеріалу з високою теплопровідністю, геометричні розміри якого a_6 , b_6 , l_6 та температура на поверхні контакту T_7 .

Вільна поверхня ділянки шкіри (епідерміс 1) перебуває в стані теплообміну з навколишнім середовищем з температурою T_8 , що враховано коефіцієнтом теплообміну α . Решта вільних поверхонь термоелектричного мікрогенератора 5 та радіатора 6 адіабатично ізолювані. Питомий тепловий потік з вільної поверхні шкіри складає q_6 , а питомий тепловий потік внутрішніх органів людини – q_5 . Теплообмін шкіри шляхом випромінювання та потовиділення не враховується.

Оскільки фізична модель представляє ділянку біологічної тканини із чотирьох шарів, причому

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

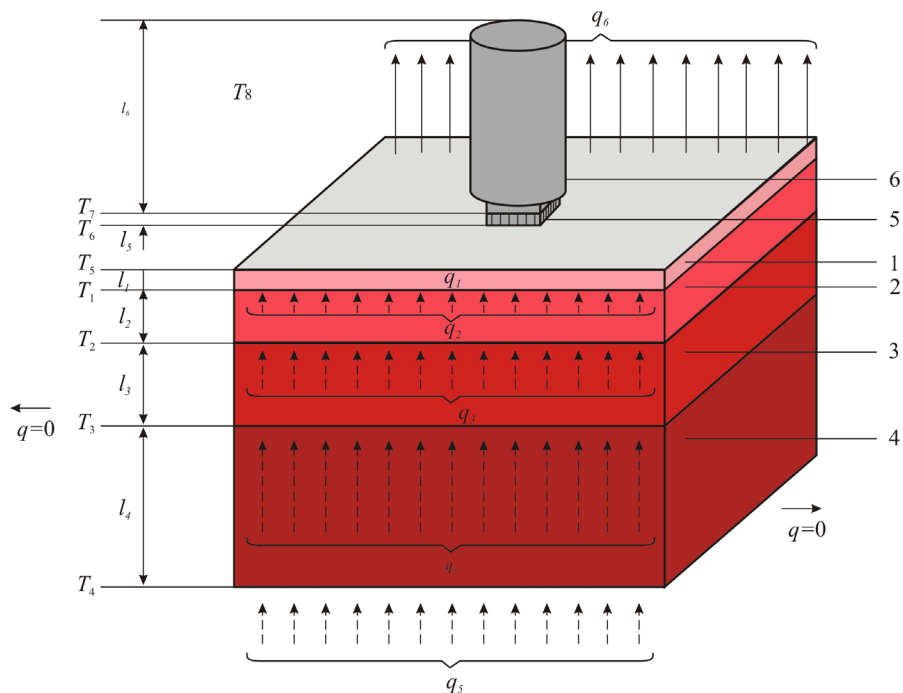


Рис. 1. Фізична модель біологічної тканини з термоелектричним мікрогенератором та радіатором:

1 – епідерміс, 2 – дерміс, 3 – підшкірний шар, 4 – внутрішня тканина,
5 – термоелектричний мікрогенератор, 6 – радіатор.

Таблиця 1

Теплофізичні властивості біологічної тканини тіла людини [27-31].

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

2. Математичний опис моделі

Оскільки метою дослідження є вивчення динаміки фізичних процесів у термоелектричному мікрогенераторі з моменту приведення його в тепловий контакт з поверхнею шкіри, то потрібно знати стаціонарний розподіл температури в біологічній тканині без наявності мікрогенератора на її поверхні. Такий розподіл температури слід вибрати за початкові умови в біологічній тканині в процесі теплової взаємодії термоелектричного мікрогенератора з біологічною тканиною. Це, в свою чергу, означає, що дослідження необхідно проводити у два етапи. На першому етапі необхідно знайти стаціонарний розподіл температури в біологічній тканині без наявності мікрогенератора на її поверхні. На другому етапі необхідно знайти динамічний розподіл температури в біологічній тканині та в розміщених на її поверхні термоелектричному мікрогенераторі та радіаторі, взявши за початкові умови для біологічної тканини знайдений на першому етапі розподіл температур.

Загальне рівняння теплообміну в біологічній тканині має наступний вигляд [27 - 31]:

$$\rho_i \cdot C_i \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa_i \cdot \nabla T) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_{bi} \cdot (T_b - T) + q_{met_i}, \quad (3)$$

де $i=1 \dots 4$ – відповідні шари біологічної тканини,
 ρ_i – густина відповідного шару біологічної тканини (кг/м³),
 C_i – питома теплоємність відповідного шару біологічної тканини (Дж/кг·К),
 ρ_b – густина крові (кг/м³),
 C_b – питома теплоємність крові (Дж/кг·К),
 ω_{bi} – швидкість перфузії крові відповідного шару біологічної тканини (м³·с⁻¹·м⁻³),
 T_b – температура крові людини (°С), причому $T_b = 37$ °С,
 q_{met_i} – кількість тепла від метаболізму відповідного шару біологічної тканини (Вт/м³),
 T – абсолютна температура (К),
 κ_i – коефіцієнт теплопровідності відповідного шару біологічної тканини (Вт/м·К),
 t – час (с).

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

На першому етапі досліджень $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$, тому рівняння (3) спрощується до вигляду:

$$\nabla(\kappa_i \cdot \nabla T) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_{bi} \cdot (T_b - T) + q_{met_i} = 0. \quad (4)$$

Стаціонарне рівняння теплообміну в біологічній тканині (4) розв'язується з граничними умовами (5), в результаті чого отримується розподіл $T(x, y, z)$.

$$\begin{cases} q|_{x=0} = 0, \\ q|_{x=a} = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} q|_{y=0} = 0, \\ q|_{y=a} = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} T|_{z=0} = 37 \text{ } ^\circ\text{C}, \\ q|_{z=b} = \alpha \cdot (T_0 - T), \end{cases} \quad (5)$$

де q – густина теплового потоку, T – абсолютна температура, T_0 – температура оточуючого середовища, α – коефіцієнт теплообміну.

На другому етапі в біологічній тканині розв'язується рівняння (3) із граничними умовами (5) та початковим розподілом температури $T(x, y, z)$. При цьому в термоелектричному мікрогенераторі та радіаторі розв'язуємо загальне рівняння теплообміну [1, 2, 32]:

$$\rho_i \cdot C_i \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa_i \cdot \nabla T), \quad (6)$$

де $i=5, 6$ – позначає матеріал термогенератора та радіатора, ρ_i – густина речовини, C_i – питома теплоємність речовини, κ_i – коефіцієнт теплопровідності. Граничними умовами для рівняння (6) є умова адіабатичної ізоляції поверхонь термоелектричного мікрогенератора та радіатора, початковий розподіл температури $T = T_{оточ.ср} = \text{const}$

3. Комп'ютерне моделювання

Для дослідження динамічних режимів роботи термоелектричних мікрогенераторів, що використовують тепло людини, було створено тривимірну комп'ютерну модель біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться термоелектричний мікрогенератор та радіатор. Для побудови комп'ютерної моделі використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [33], що дає можливість проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині з врахуванням кровообігу та метаболізму.

Розрахунок розподілів температур та густини теплових потоків в біологічній тканині, термоелектричному мікрогенераторі та радіаторі здійснювався методом скінченних елементів (рис.2), суть якого полягає в тому, що досліджуваний об'єкт розбивається на велику кількість скінченних елементів і в кожному з них шукається значення функції, яке задовольняє заданим диференціальним рівнянням другого порядку з відповідними граничними умовами. Точність розв'язання поставленої задачі залежить від рівня розбиття і забезпечується використанням великої кількості скінченних елементів [33].

За допомогою об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання отримано розподіли температури (рис. 3) та ліній густини теплового потоку в біологічній тканині тіла людини, термоелектричному мікрогенераторі та радіаторі.

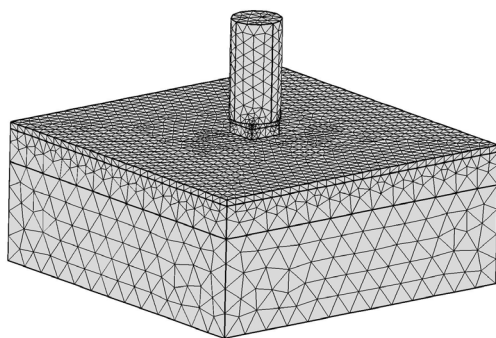


Рис. 2. Сітка методу скінченних елементів.

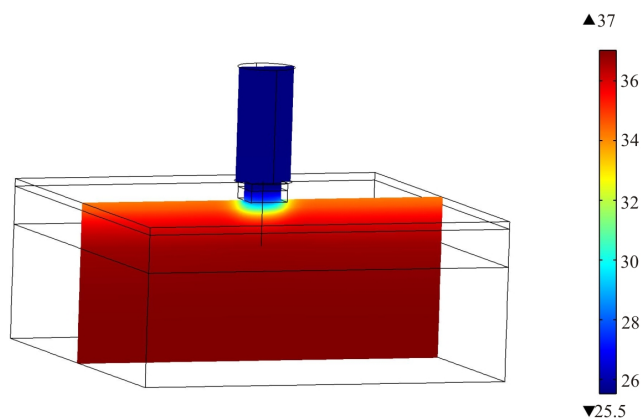


Рис. 3. Розподіл температури в перерізі біологічної тканини тіла людини, на поверхні якої розміщено термоелектричний мікрогенератор та радіатор.

4. Результати комп'ютерного моделювання

На рис. 4, 5 а, б, в, г, д, е представлено динаміку зміни ЕРС та електричної потужності термоелектричних мікрогенераторів (розмірами 10×10 мм, 15×15 мм, 20×20 мм), що використовують тепло людини, при температурах оточуючого середовища $T = (20 \div 36) \text{ }^\circ\text{C}$ з врахуванням та без врахування циркуляції крові в біологічній тканині.

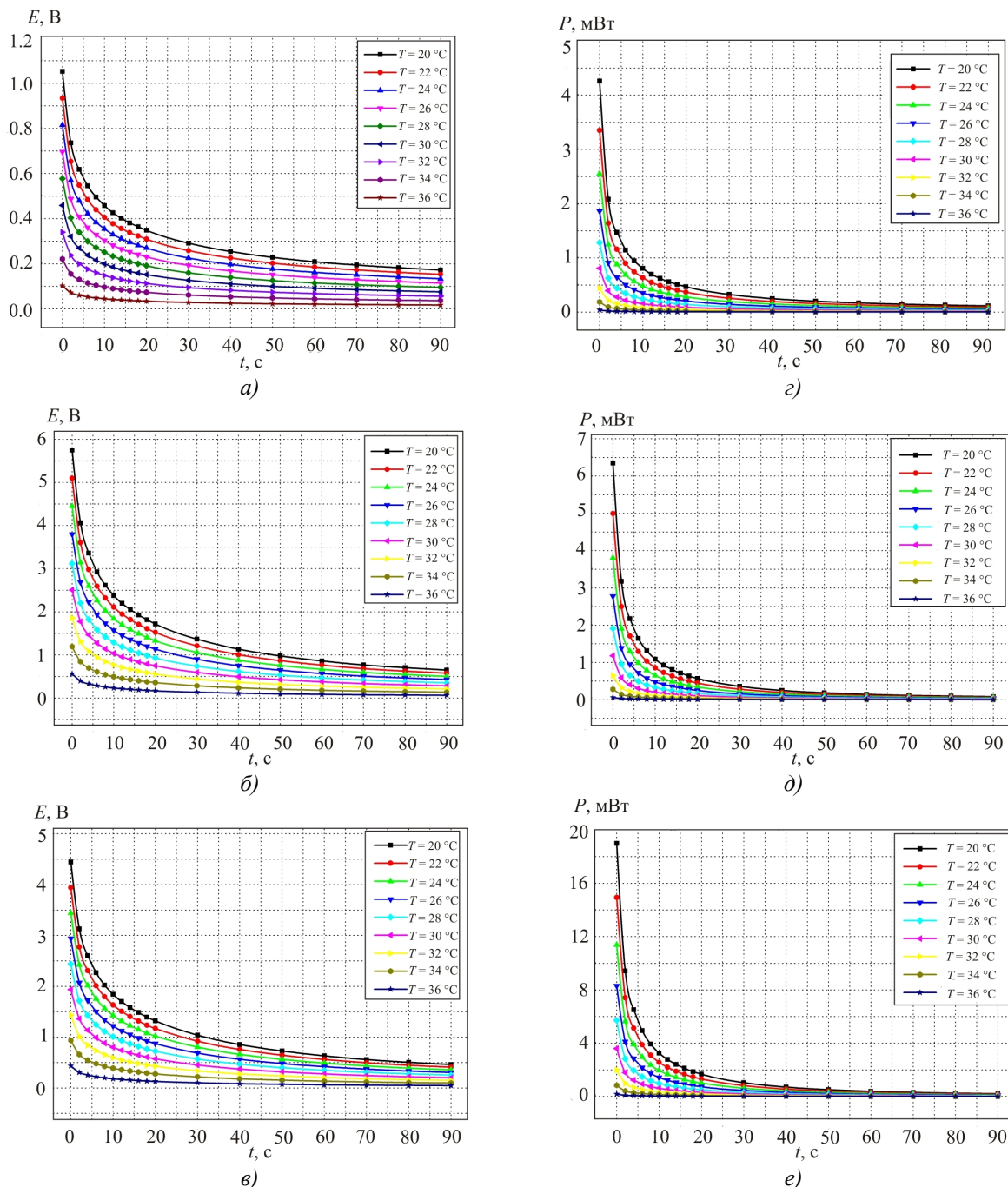


Рис. 4. Динаміка зміни ЕРС (а, б, в) і електричної потужності (г, д, е) термоелектричного мікрогенератора без врахування циркуляції крові в біологічній тканині:

- а), г) для мікрогенератора розмірами 10×10 мм,
- б), д) для мікрогенератора розмірами 15×15 мм,
- в), е) для мікрогенератора розмірами 20×20 мм.

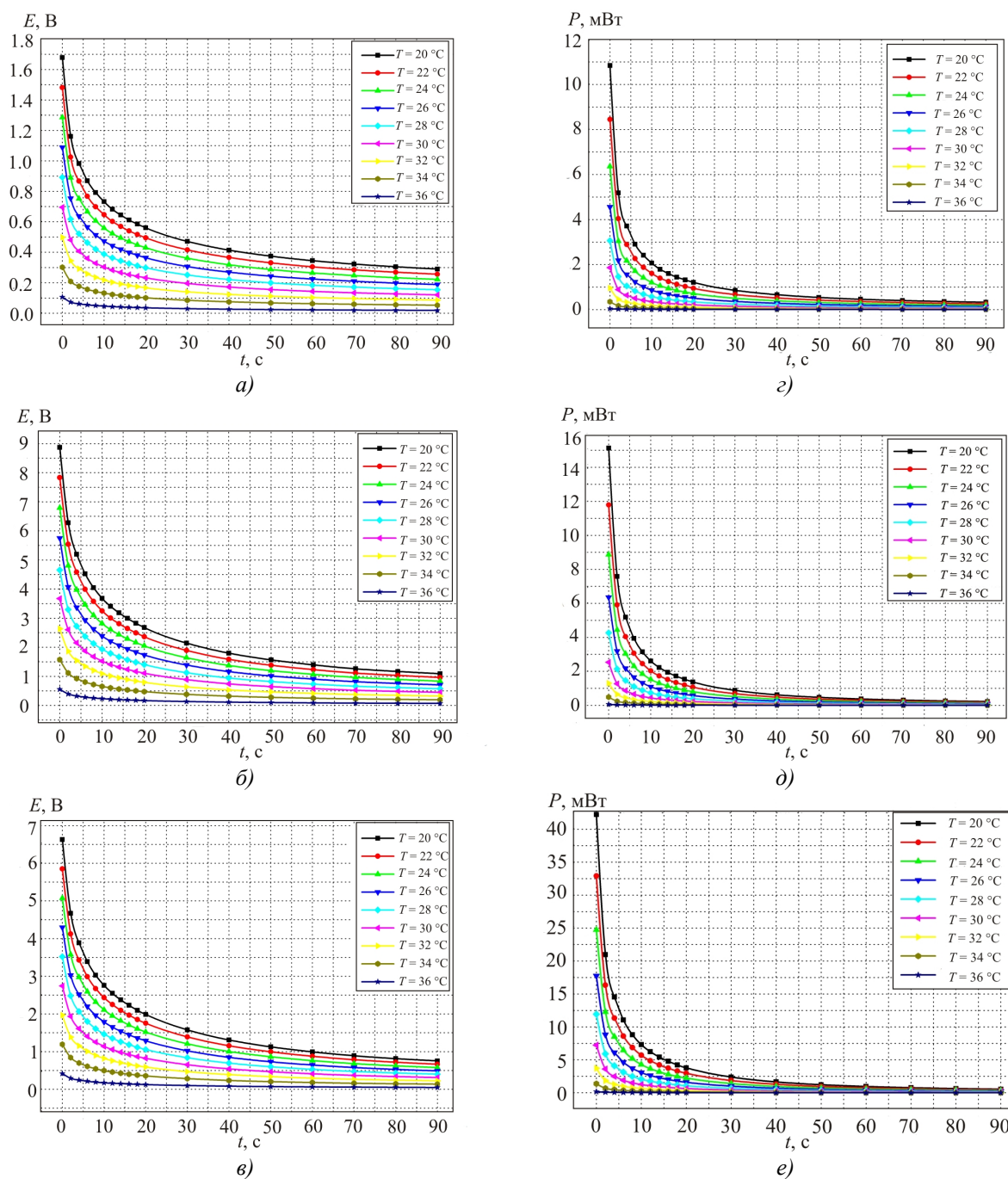


Рис. 5. Динаміка зміни ЕРС (а, б, в) і електричної потужності (з, д, е) термоелектричного мікрогенератора з врахуванням циркуляції крові в біологічній тканині:

а), з) для мікрогенератора розмірами 10×10 мм, б), д) для мікрогенератора розмірами 15×15 мм, в), е) для мікрогенератора розмірами 20×20 мм.

З аналізу рис.4, 5 видно, що циркуляція крові у біологічній тканині суттєво впливає на енергетичні характеристики термоелектричних мікрогенераторів. Так, наприклад, для випадку розмірів термогенератора 10×10 мм ЕРС відрізняється у 1.6 рази, а електрична потужність P – у 2.6 рази, для випадку 15×15 мм ЕРС – у 1.55 рази, а електрична потужність P – у 2.4 рази, а для випадку 20×20 мм ЕРС – у 1.5 рази, а електрична потужність P – у 2.2 рази. Таким чином, із збільшенням розмірів термоелектричного мікрогенератора знижується вплив на його енергетичні характеристики циркуляції крові в біологічній тканині.

5. Експериментальні дослідження

5.1. Методика експерименту

Для експериментальних досліджень динамічних режимів термоелектричних мікрогенераторів було виготовлено зразки таких мікрогенераторів розмірами 10×10 мм, 15×15 мм, 20×20 мм та відповідні їм пустотілі мідні радіатори з патрубками для прокачки через них термостатованої рідини. Характеристики термоелектричних мікрогенераторів приведені у табл. 2. Для термостатування рідини використано термоелектричний термостат, який дає можливість підтримувати задану температуру рідини з точністю ± 0.1 °С. Таким чином, термостатовані мідні радіатори імітують тепловий вплив оточуючого середовища на термоелектричний мікрогенератор.

В якості джерела тепла використано поверхню шкіри людини в області пахви (типова зона вимірювання температури тіла людини).

Таблиця 2.

Характеристики експериментальних зразків термоелектричних мікрогенераторів

Характеристики мікрогенераторів	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3
Розміри мікрогенератора, мм	10×10	15×15	20×20
Кількість віток, шт.	624	3440	2496
Електричний опір R , Ом	130	2600	520
Розміри віток, мм	0.35×0.35×3	0.2×0.2×3	0.35×0.35×3

За допомогою підключеного до персонального комп'ютера цифрового мультиметра М3500А проведено реєстрацію динаміки зміни ЕРС термоелектричних мікрогенераторів впродовж 90 секунд з моменту прикладання їх до поверхні шкіри. На основі вимірних значень ЕРС E обчислено повну потужність P термоелектричних мікрогенераторів згідно виразу:

$$P = \frac{E^2}{2 \cdot R}. \quad (7)$$

5.2. Результати експерименту

На рис. 6 представлено динаміку зміни ЕРС та електричної потужності експериментальних термоелектричних мікрогенераторів при температурах оточуючого середовища $T = (24 \div 34)$ С.

З аналізу рис.4-5 видно спільну для всіх розрахункових кривих ознаку, яка не характерна для динамічних режимів роботи експериментальних термоелектричних мікрогенераторів. Вона полягає в тому, що розрахункові значення енергетичних характеристик мікрогенератора є максимальними в початковий момент часу, коли відбувається контакт термоелектричного генератора з поверхнею шкіри.

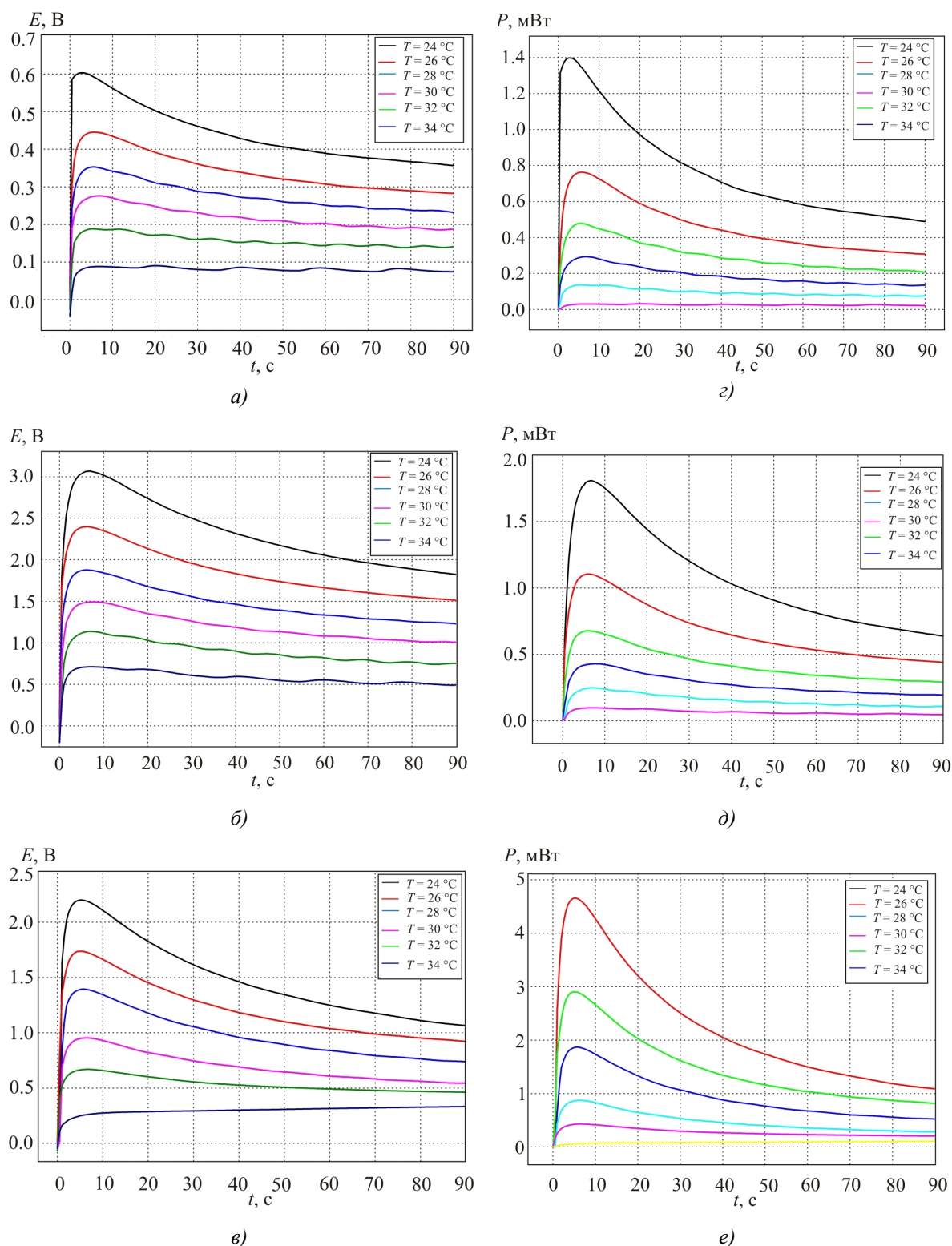


Рис. 6 Динаміка зміни ЕРС (а, б, в) і електричної потужності (г, д, е) експериментальних термоелектричних мікрогенераторів:
 а), г) мікрогенератор розмірами 10×10 мм, б) д) мікрогенератор розмірами 15×15 мм,
 в) е) мікрогенератор розмірами 20×20 мм.

Однак насправді зрозуміло, що характеристики мікрогенератора, який знаходиться в ізотермічних умовах рівні нулю, включаючи момент контакту з поверхнею шкіри, що

підтверджується експериментальними даними (рис. 6). Ця особливість очевидно зумовлена недосконалістю фізичної моделі, а саме відсутністю зі сторони контакту термоелектричного мікрогенератора з поверхнею шкіри комутаційного шару, який являє собою додаткову теплоємність, що приводить до зниження теплового потоку через мікрогенератор, а відповідно і характеристик мікрогенератора. Крім того, більш реальна фізична модель повинна ще враховувати перехідний термічний шар між комутаційними пластинами та шкірою, однак для початку ним знехтуємо, оскільки він не відомий.

Тому побудовану фізичну модель необхідно вдосконалити шляхом врахування додаткового елемента – комутаційного шару (прошарок припою ПОС-61 у вигляді пластин, які комутують вітки термогенератора) зі сторони контакту термоелектричного мікрогенератора з поверхнею шкіри.

6. Врахування комутаційних пластин та порівняння результатів

У зв'язку із розбіжностями експериментальних даних з результатами комп'ютерного моделювання фізична модель зі сторони контакту термоелектричного мікрогенератора з поверхнею шкіри була доповнена суцільним прошарком припою ПОС-61, що відповідає комутації віток. Після цього було проведено повторні розрахунки енергетичних характеристик термоелектричних мікрогенераторів, які підтвердили припущення про важливість такого шару. Частковий випадок такого порівняння наведено на рис. 7 для термоелектричного мікрогенератора розмірами 15×15 мм при температурі оточуючого середовища $T = 24$ °С.

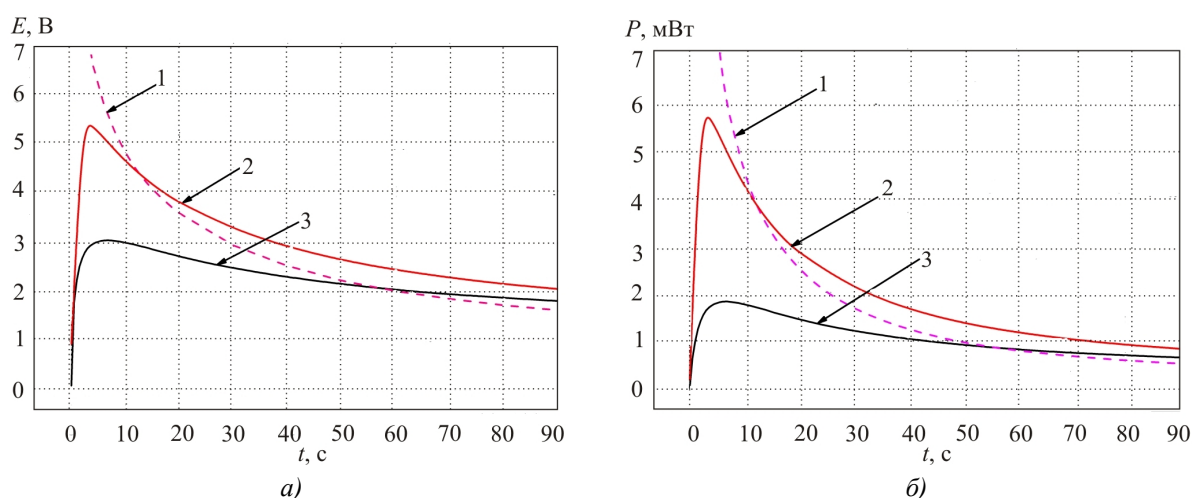


Рис. 7. Порівняння розрахункових та експериментальних результатів залежності ЕРС (а) і електричної потужності (б) від часу для термоелектричного мікрогенератора розмірами 15×15 мм з врахуванням комутаційних пластин:

1 – комп'ютерне моделювання без врахування комутаційного шару;

2 – комп'ютерне моделювання з врахуванням комутаційного шару;

3 – експеримент.

Отримане співпадіння між експериментом і комп'ютерними розрахунками з врахуваннями комутаційного шару, але без врахування у моделі перехідного термічного шару між поверхнею термогенератора і шкірою свідчить про те, що вплив останнього є незначним.

Як видно з рис. 7 на розрахунковій кривій спостерігається поява оптимуму, максимальне значення якого відрізняється від експериментальних даних для ЕРС на 45 %, для електричної

потужності – 68 %. Однак в цьому випадку розбіжність розрахункових та експериментальних даних залишається незадовільною, що мабуть зумовлено геометрією комутаційних пластин.

7. Врахування впливу геометрії комутаційних пластин та порівняння результатів

Як відомо, технологія комутування віток передбачає утворення на поверхні термоелектричних мікрогенераторів масиву односторонньо випуклих крапель припою з наступним їх шліфуванням. Зрештою типова комутаційна пластина набуває форми, яку досить точно можна описати рис. 8. На рисунку наведені розміри комутаційних пластин є усередненими значеннями з вимірювань експериментальних зразків термоелектричних мікрогенераторів 1-3.

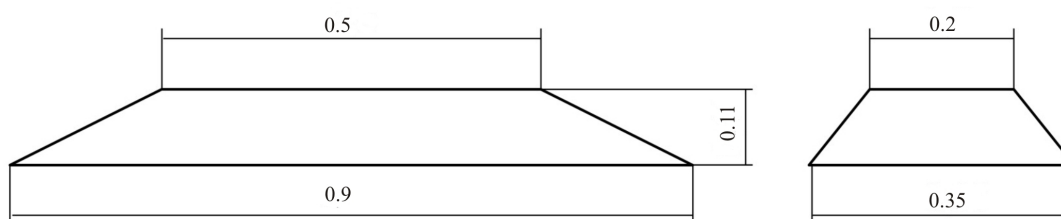


Рис. 8. Геометрія комутаційної пластини термоелектричного мікрогенератора.

Врахувавши геометрію комутаційних пластин у комп'ютерному моделюванні було отримано уточнені енергетичні характеристики термоелектричних мікрогенераторів, які частково наведені на рис. 9 для мікрогенератора розмірами 15×15 мм.

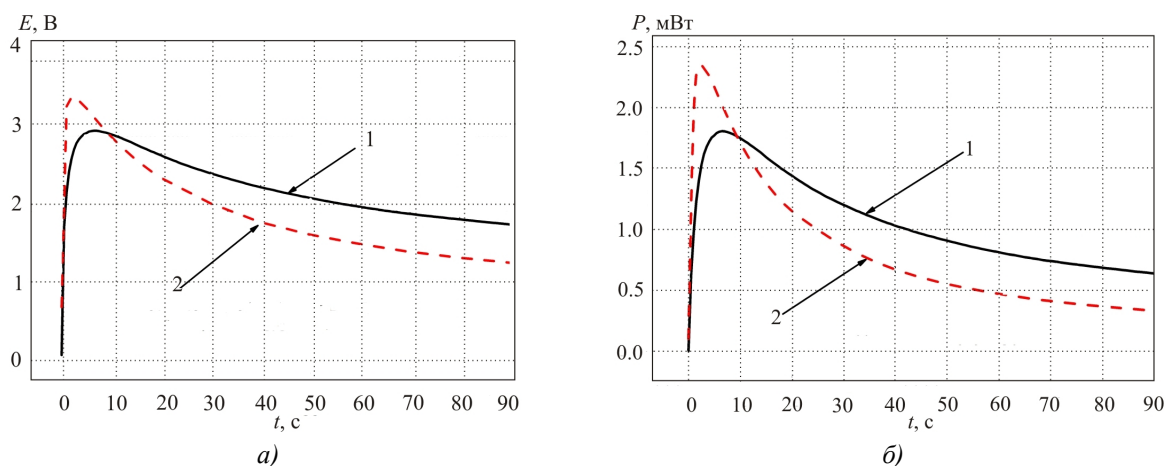


Рис. 9. Порівняння розрахункових та експериментальних результатів залежності ЕРС (а) і електричної потужності (б) від часу для термоелектричного мікрогенератора розмірами 15×15 мм з врахуванням геометрії комутаційних пластин:

1 – експеримент;

2 – комп'ютерне моделювання з врахуванням геометрії комутаційного шару.

Також було проведено дослідження впливу товщини комутаційних пластин (20 мкм, 50 мкм, 100 мкм, 200 мкм) на енергетичні характеристики термоелектричних мікрогенераторів. На рис.10 наведено, як приклад, вплив товщини комутаційних пластин на ЕРС та потужність термоелектричного мікрогенератора розмірами 10×10 мм при температурі оточуючого середовища $T = 24$ °С.

Як видно з графіків рис. 10 зміна товщини комутаційних пластин у 10 разів приводить до зміни ЕРС та електричної потужності на 5 % та 9 % відповідно. Таким чином, вплив товщини комутаційного шару на енергетичні характеристики термоелектричних мікрогенераторів є не суттєвим.

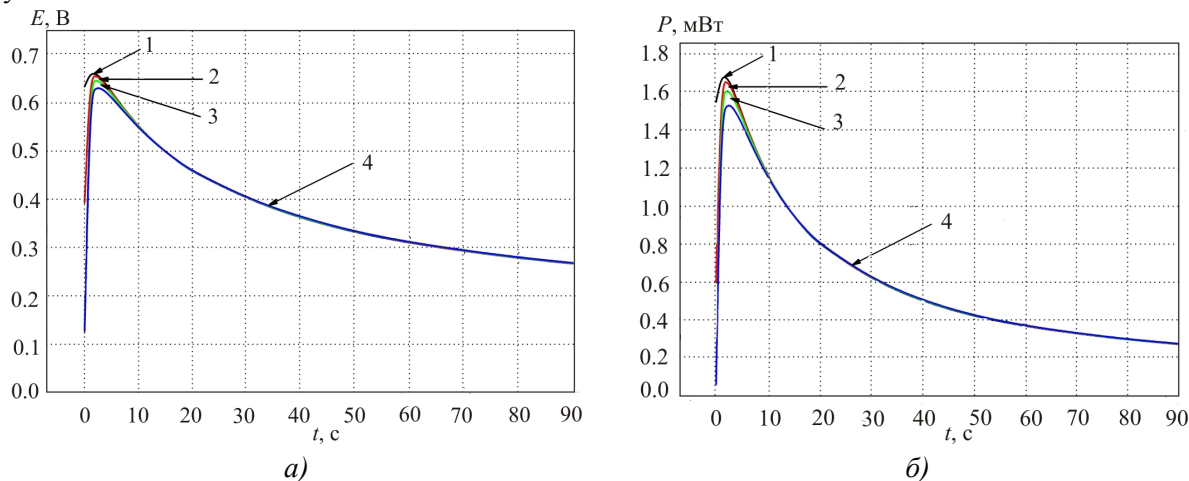


Рис. 10. Залежність ЕРС (а) і електричної потужності від часу (б) для термоелектричного мікрогенератора розмірами 10×10 мм при різних товщинах комутаційних пластин
 1 – l = 20 мкм; 2 – l = 50 мкм; 3 – l = 100 мкм; 4 – l = 200 мкм.

8. Типова залежність електричної енергії термоелектричного мікрогенератора в динамічному режимі від часу

З кривої динаміки накопичення електричної енергії термоелектричного мікрогенератора (рис. 11) видно, що на початку перехідного процесу швидкість накопичення електричної енергії у 2 рази вища, ніж через кілька десятків секунд. Тому для раціонального використання такого термоелектричного мікрогенератора бажано застосовувати спеціальні інтегровані електронні схеми зі стабілізацією електричної напруги та накопиченням енергії.

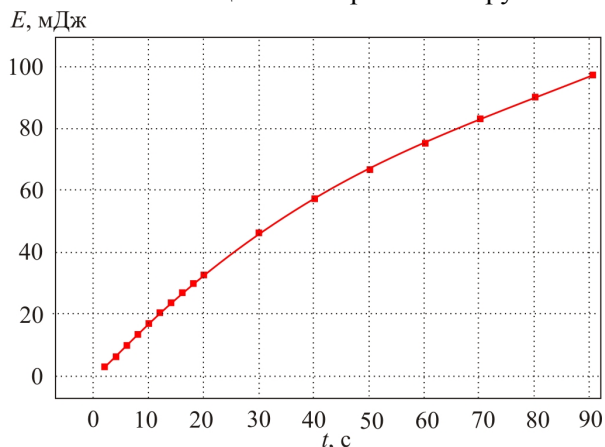


Рис. 11. Динаміка накопичення електричної енергії термоелектричного мікрогенератора розміром 10*10 мм.

9. Про вплив розмірів термоелектричного мікрогенератора на його електричну потужність

Слід зазначити, що на роботу термоелектричного мікрогенератора, що використовує тепло людини, суттєво впливають розміри такого генератора. Величина електричної потужності не є пропорційна площі такого термогенератора. Зі збільшенням площі

термогенератора його питома електрична потужність зменшується. Це зумовлено зниженням впливу циркуляції крові, яка доставляє тепло термогенератору. Тому, очевидно, доцільніше використовувати ряд термоелектричних мікрогенераторів на заданій площі тіла людини, ніж один суцільний, оскільки ефективність такого термогенератора нижча у другому випадку. Крім того, організація хорошого теплового контакту є ускладненою, однак вивчення цього фактору може бути предметом окремого дослідження.

Висновки

1. Результати досліджень підтверджують, що при використанні динамічних режимів на початкових етапах розігріву термоелектричного мікрогенератора ним генерується більше електричної енергії, ніж у стаціонарних режимах. Для розгляду конкретної моделі отримано, що при досягненні максимуму (в околі 5 секунд) величина електричної потужності більша у 2 рази, ніж у стаціонарному випадку, що підтверджує раціональність використання перехідного режиму в термогенераторах короткочасної дії.
2. У зв'язку з відносно низькою теплопровідністю шкіри та тим, що в експерименті використовувались термоелектричні мікрогенератори, у яких площа комутаційних пластин дещо менша від площі віток, величини ЕРС та електричної потужності істотно залежать від площі контактуючої поверхні. Тому при виготовленні таких мікрогенераторів необхідно дбати, щоб поверхня контакту між шкірою і термогенератором в межах кожної вітки була максимальною.
3. Отримане співпадіння між експериментом і комп'ютерними розрахунками з врахуванням комутаційного шару, але без врахування у моделі перехідного термічного шару між поверхнею термогенератора і шкірою свідчить про те, що вплив останнього є незначним.
4. У термоелектричних мікрогенераторах, які використовують початковий перехідний режим на відміну від стаціонарного основну роль у тепловідводі відіграє не теплообмін з оточуючим середовищем, а теплоємність тепловідводу. Останнє є позитивним, оскільки в таких умовах можна використовувати не радіатори, а середовища з максимально можливими теплоємністю і теплопровідністю.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: / Л.И. Анатичук // Справочник. – Киев: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Анатичук Л.И. Термоэлектричество. Т.2. Термоэлектрические преобразователи энергии. / Л.И. Анатичук // Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. – 376 с.
3. Струтинская Л.Т. Термоэлектрические микрогенераторы. Современное состояние и перспективы использования / Л.Т. Струтинская // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2008. – № 4. – С. 5-13.
4. V. Leonov and R. J. M. Vullers, Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective // Journal of Renewable and Sustainable Energy. – 1, 062701 (2009).
5. M. Lossec, B. Multon, H. Ben Ahmed, and C. Goupil, Thermoelectric generator placed on the human body: system modeling and energy conversion improvements // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 52, 11103 (2010).

6. Y. Yang, J. Liu, Evaluation of the power-generation capacity of wearable thermoelectric power generator // *Front. Energy Power Eng. China* 2010, 4(3): P. 346–357.
7. Pat. 4106279 USA. Wrist watch incorporating a thermoelectric generator // J. Martin and C. Piguet. – 1978.
8. Pat. 6222114 USA. Portable Wrist Device // Mitamura Gen. – 2001.
9. Paradiso J., Starner T. Human Generated Power for Mobile Electronics // *Low Power Electronics Design*, CRC Press, Fall 2004. – С. 1-30
10. Paradiso J. Energy Scavenging for Mobile Computing // Responsive Environments Group. MIT Media Lab. <http://www.media.mit.edu/resenv>.
11. Paradiso J., Starner T. Energy Scavenging for Mobile and Wireless Electronics // *IEEE CS*. – №5. – 2005. – P. 18-27.
12. Snyder G.J. Small Thermoelectric Generators // *The Electrochemical Society Interface*. – Fall 2008. – P. 54 56.
13. Matsuzawa K. and Saka M. Seiko human powered quartz watch In M. Rose, editor, *Prospector IX: Human-Powered Systems Technologies*, P 359–384, Auburn, AL, November 1997. Space Power Institute, Auburn Univ.
14. Заявка на корисну модель № u201315451 від 30.12.13. Пульсометр з термоелектричним джерелом живлення // Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. – 2013.
15. Пат. 87400 Україна, МПК H01L 35/00. Електронний медичний термометр з термоелектричним джерелом живлення / Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Романюк С.Б.; Інститут термоелектрики. – № u 2013 08794; заявл. 15.07.13; опубл. 10.02.14, Бюл. № 3.
16. Анатичук Л.І. Про точність визначення температури електронним медичним термометром з термоелектричним джерелом живлення / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобилянський // *Термоелектрика*. – № 5. – 2013. – С. 75-79.
17. Анатичук Л.І. Про вплив термоелектричного джерела живлення на точність вимірювання температури і теплового потоку / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобилянський, І.А. Константинович // *Термоелектрика*. – № 6. – 2013. – С. 53-61.
18. Анатичук Л.І. Термоелектричне джерело живлення для електронного медичного термометра / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобилянський, І.А. Константинович // *ТКЭА*. – № 2. – 2014.
19. Vladimir Leonov and Ruud J. M. Vullers. Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective // *Journal Of Renewable And Sustainable Energy*. – 1, 2009.
20. Julien Penders, Bert Gyselinckx, Vullers R Human: from technology to emerging health monitoring concepts// *Holst Centre / IMEC-NL*.
21. Vladimir Leonov, Tom Torfs, Ruud J.M. Vullers and Chris Van Hoof. Hybrid Thermoelectric–Photovoltaic Generators in Wireless Electroencephalography Diadem and Electrocardiography Shirt // *Journal of Electronic Materials*, 2010.– Vol.39, No.9.
22. Vladimir Leonov and Ruud J. M. Vullers. Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective // *Journal Of Renewable And Sustainable Energy*. – 1, 2009.
23. Vladimir Leonov, Tom Torfs, Chris Van Hoof and Ruud J. M. Vullers. Smart Wireless Sensors Integrated in Clothing: an Electrocardiography System in a Shirt Powered Using Human Body Heat// *Sensors & Transducers Journal*, 2009. – Vol. 107, No 8, P. 165-176.
24. Christl Lauterbach, Marc Strasser, Stefan Jung, and Werner Weber. 'Smart Clothes' Self-Powered by Body Heat. // *Infineon Technologies AG, Corporate Research, Emerging Technologies, Munich, Germany*. <http://www.infineon.com>.

25. Самарин. А. Электроника, встроенная в одежду / А. Самарин // Компоненты и технологии. – № 4, 2007, С. 221-228.
26. Самарин А. Электроника, встроенная в одежду – технологии и перспективы / А. Самарин // Компоненты и технологии. 2007 – № 5. – С. 146-152.
27. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries // Burns. 2002 – № 28. – P. 713-717.
28. Cetingul M.P., Herman C. Identification of skin lesions from the transient thermal response using infrared imaging technique // IEEE. – 2008. – p. 1219-1222.
29. Ciesielski M., Mochnacki B., Szopa R. Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose // Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science, 1(10) 2011, P. 11-20.
30. Florin Filipoiu, Andrei Ioan Bogdan, Iulia Maria Carstea. Computer-aided analysis of the heat transfer in skin tissue // Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite Differences - Finite Elements - Finite Volumes - Boundary Elements. – 2010. – P. 53-59.
31. Daniela Carstea, Ion Carstea, Iulia Maria Carstea. Interdisciplinarity in computer-aided analysis of thermal therapies // WSEAS Transactions on Systems and Control. 2011. – V.6. – №4. – P. 115-124.
32. Григорьев В.А. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: / В.А. Григорьев, В.М. Зорин // Справочник. – М.: Энергоиздат, 1982. – 512 с.
33. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.

Надійшла до редакції 24.06.2014



Черкез Р.Г.

Черкез Р.Г.

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

ПРОНИКНІ ГЕНЕРАТОРНІ ТЕРМОЕЛЕМЕНТИ З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ $Co - Sb$

Приведено результати комп'ютерних досліджень проникних термоелементів на основі $Co-Sb$. Визначено оптимальні параметри та концентрації легуючих домішок, при яких реалізується максимальна ефективність перетворення теплової енергії в електричну. Показано можливість підвищення ККД проникних термоелементів з матеріалів на основі $Co-Sb$ в порівнянні з традиційними в 1.1-1.3 рази.

Ключові слова: проникні термоелементи, комп'ютерне проектування, матеріали на основі $Co-Sb$.

Results of computer investigations of permeable thermoelements based on $Co-Sb$ are presented. Optimal parameters and concentrations of doping impurities whereby maximum efficiency of thermal into electric energy conversion is accomplished are determined. Possibility of 1.1-1.3-fold efficiency increase of permeable thermoelements of $Co-Sb$ based materials as compared to conventional ones is demonstrated.

Key words: permeable thermoelements, computer design, $Co-Sb$ based materials.

Вступ

Використання теплових відходів від промислового виробництва та двигунів внутрішнього згорання є перспективним напрямком вирішення задач збереження енергоресурсів [1]. Привабливі властивості термоелектричного способу прямого перетворення теплової енергії в електричну - відсутність рухомих частин і можливість функціонування в екстремальних умовах, забезпечують термоелектричним генераторам переваги в порівнянні з іншими. При цьому, традиційно використовують термоелектричні модулі з однорідних матеріалів, максимальне значення параметру термоелектричної добротності яких досягається у досить вузькому діапазоні температур [2]. Це обумовлює не достатню ефективність термоелектричних перетворювачів енергії, а, відповідно, і обмежує можливості їх практичного використання.

На протязі останнього десятиріччя все більшу увагу дослідників привертають перспективні термоелектричні матеріали на основі $Co-Sb$ [3]. Вони є екологічно безпечні та характеризуються досить високими значеннями коефіцієнтів термоЕРС й електропровідності з максимальними значеннями безрозмірного параметру термоелектричної добротності ZT на рівні 1 - 1.1 в діапазоні температур 700 – 750 К [4-5].

Поряд з цим, останнім часом суттєво підвищився інтерес до вивчення проникних термоелементів, в яких підведення та відведення тепла здійснюється не лише через поверхні спаїв, а й за рахунок використання розвиненої поверхні теплообміну в об'ємі матеріалу віток [6]. В таких, термоелементах, забезпечується їх проникність для прокачки крізь них потоків газів або рідин, що

дозволяє підвищити ефективність термоелектричного перетворення енергії. Використання проникних структур в термоелектричних модулях з *Bi-Te* дозволило покращити ефективність перетворення енергії на 30 % [7].

Однак, використання проникних термоелементів з перспективних матеріалів на основі *Co-Sb*, в літературі не зустрічалось. Тому, метою роботи є визначення характеристик проникних генераторних термоелементів з матеріалів на основі *Co-Sb*, виявлення оптимальних теплофізичних та конструкційних їх параметрів, за яких реалізується максимальна ефективність перетворення теплової енергії в електричну.

Фізична модель та її математичний опис

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

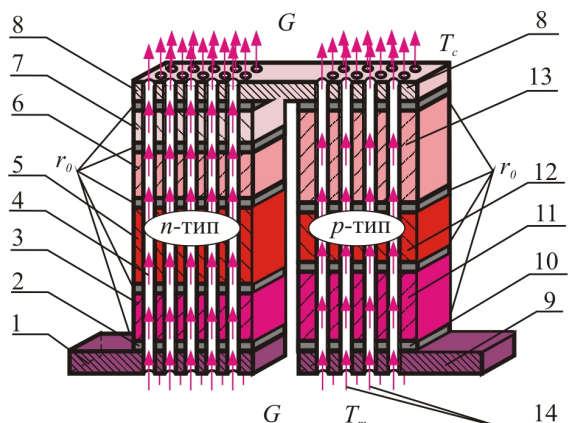


Рис. 1. Фізична модель проникного сегментного термоелемента.

- 1, 8, 9 – комутаційні пластини; 2, 10 – комутаційні шари;
3, 5, 6, 7 – сегменти (секції) вітки *n*-типу провідності; 4, 14 – теплоносій;
11, 12, 13 – сегменти (секції) вітки *p*-типу провідності.

Система диференціальних рівнянь, яка описує розподіл температур і теплових потоків у стаціонарному одновимірному випадку, в нескінченно малій частині dx кожного k -го сегменту віток *n*- і *p*-типів провідності, в безрозмірних координатах дається співвідношеннями [7]:

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

де Π_K^1 – периметр каналу; N_K – число каналів, S_K – площа перерізу всіх каналів, S – переріз

вітки разом з каналами, G – витрата теплоносія в каналах, c_p – питома теплоємність теплоносія, t – температура теплоносія в точці x , T – температура вітки в точці x , α_T – коефіцієнт тепловіддачі, α , κ , ρ – коефіцієнти термоЕРС, теплопровідності і питомий опір матеріалу вітки.

Питомі потоки тепла q і приведена густина електричного струму j визначаються через

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

де Q – потужність теплового потоку, що проходить через вітку термоелемента, I – електричний струм, S – площа поперечного перерізу віток термоелемента, l довжина віток термоелемента.

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

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

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

У випадку пошуку оптимальних значень легуючих домішок, що визначають концентрації носіїв струму в сегментах віток, необхідно задати залежності параметрів матеріалів α , κ , ρ від температури та концентрації носіїв струму (або домішок).

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

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

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

Максимум ККД зручно звести до досягнення мінімуму функціонала:

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

Для розв'язку такої задачі використано принцип максимуму Понтрягіна [8], на основі якого отримані співвідношення, що дають необхідні умови оптимальності. Така методика в застосуванні до термоелектричного перетворення енергії описана в багатьох роботах, наприклад [9, 10], і була використана для створення комп'ютерної програми та дослідження проникного термоелемента з термоелектричних матеріалів на основі Co-Sb [11].

Результати комп'ютерного дослідження енергетичних характеристик проникного сегментного генераторного термоелемента на основі Co-Sb

Експериментальні дані про залежності параметрів α , κ , σ матеріалів на основі Co-Sb від температури та легування [12,13] було апроксимовано у вигляді поліноміальних залежностей (рис.2) та використано у комп'ютерній програмі для досліджень. Розрахунок проникного сегментного термоелемента зроблено за умов, коли коефіцієнт теплообміну теплоносія - газу в каналах приймався рівним $\alpha_T = 0.01 \text{ Вт/см}^2 \cdot \text{К}$, що досягається в каналах з діаметром 0.02-0.2 см при ламінарному русі теплоносія і є типовим значенням коефіцієнта тепловіддачі в таких умовах [14, 15]. Площа поперечного перерізу вітки разом з каналами складала $S = 1 \text{ см}^2$, контактний опір в місцях з'єднання віток становив величину $r_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Розрахунок проводився при умові термостатування холодних спаїв за температури $T_c = 300 \text{ К}$ для різних значень температур теплоносія на вході в термоелемент $T_m = 900 \text{ К}$, 1100 К , 1500 К . При цьому, температура гарячих спаїв термоелемента програмно контролювалась, щоб вона не перевищувала значення 800 К – граничне значення температурних залежностей матеріалів на основі Co - Sb (рис. 2).

В результаті розрахунків були знайдені оптимальні значення j , G та параметра легування x , за яких реалізується максимальна ефективність перетворення теплової енергії в електричну. Визначено залежності коефіцієнта корисної дії та потужності від висоти вітки, діаметру каналів та їх числа.

Залежність максимального ККД η та питомої електричної потужності W проникного генераторного термоелемента за оптимальних значень j , G та параметра легування x віток від висоти вітки l_k для різних температур гарячого спаю наведено на рис. 3. Дані приведені для діаметру каналів $d_k = 0.1 \text{ см}$ та числа каналів $N_k = 25$ шт. на 1 см^2 .

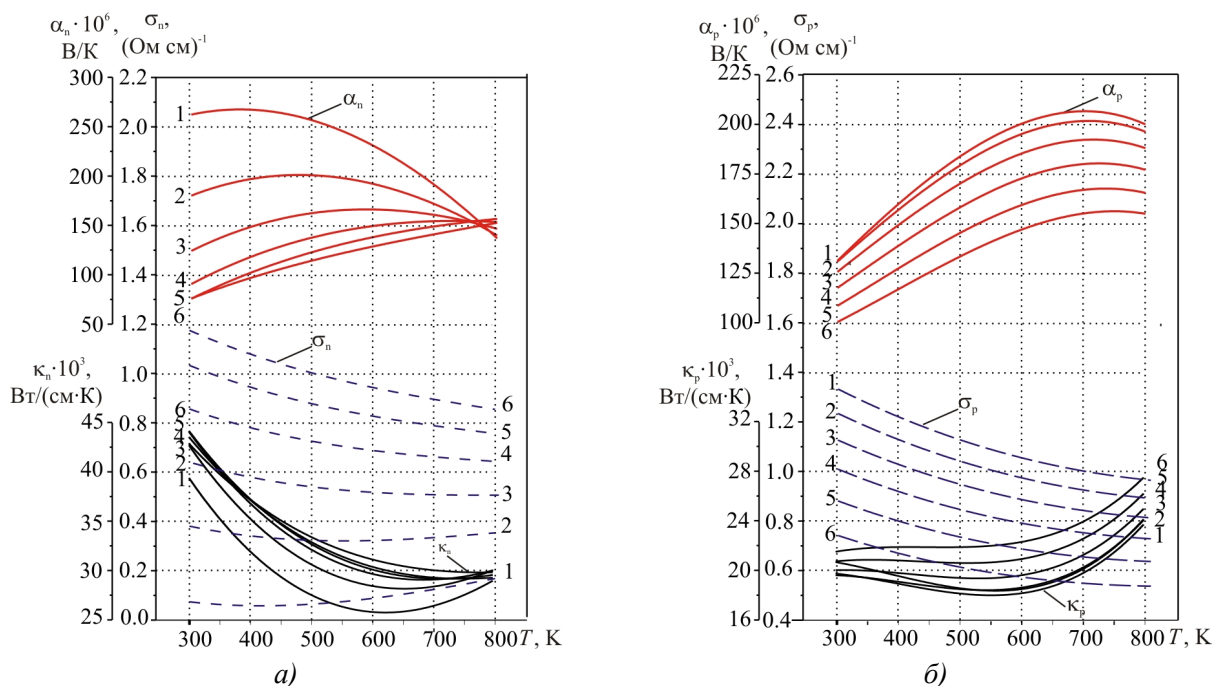


Рис. 2. Температурні та концентраційні залежності параметрів матеріалу на основі Co-Sb: а) матеріал n - типу провідності $\text{CoSb}_{2.875-x}\text{Ge}_{0.125}\text{Te}_x$ для різних значень x -компонентів домішки Te [12]; б) матеріал p - типу провідності $\text{Yb}_x\text{La}_y\text{Fe}_{2.7}\text{Co}_{1.3}\text{Sb}_{12}$ для різних x -компонентів домішки Yb ($x+y = 1$) [13]; (1 - $x = 0.050$, 2 - 0.150 , 3 - 0.250 , 4 - 0.350 , 5 - 0.450 , 6 - 0.550).

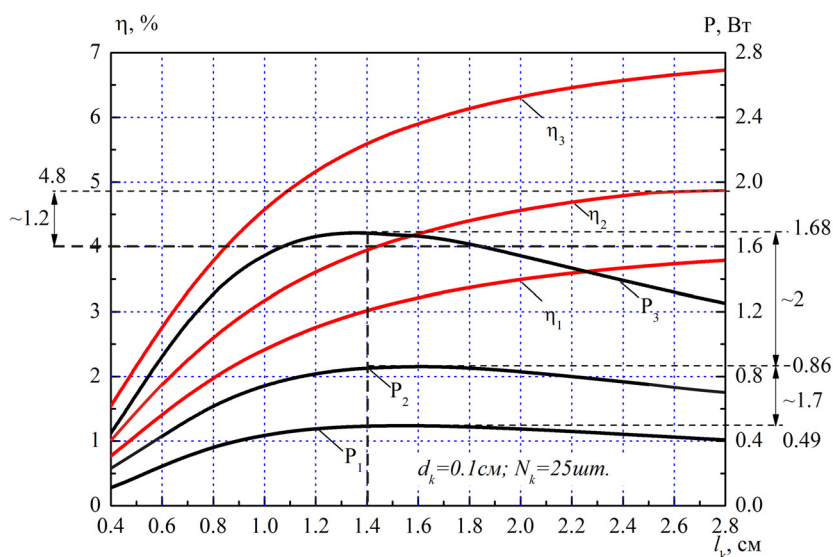


Рис. 3. Залежність ККД та електричної потужності проникного термоелемента на основі Co-Sb від довжини вітки l_k .

1 – температура теплоносія на вході в термоелемент
 $T_m = 900 \text{ K}$; 2 - $T_m = 1100 \text{ K}$; 3 - $T_m = 1500 \text{ K}$.

Видно, що зі збільшенням висоти вітки, ККД зростає та виходить на насичення досягаючи максимального значення ($\eta = 6.7 \%$) для температури теплоносія $T_m = 1500 \text{ K}$. Електрична потужність має максимум при висоті вітки $l_k = 1.4 \text{ см}$, що відповідає оптимальній висоті вітки, за якої реалізується генерація термоелементом максимальної електричної потужності. При цьому ККД для температури теплоносія 1100 K , приблизно в 1.2 рази більший, ніж ККД непроникного термоелемента η_0 , що працює в аналогічних умовах.

Результати досліджень впливу діаметру каналу d_k на ККД та електричну потужність проникного генераторного термоелемента в оптимальних умовах для різних температур теплоносія T_m при висоті вітки $l_k = 1 \text{ см}$ та числа каналів $N_k = 25 \text{ шт. на } 1 \text{ см}^2$ наведено на рис. 4.

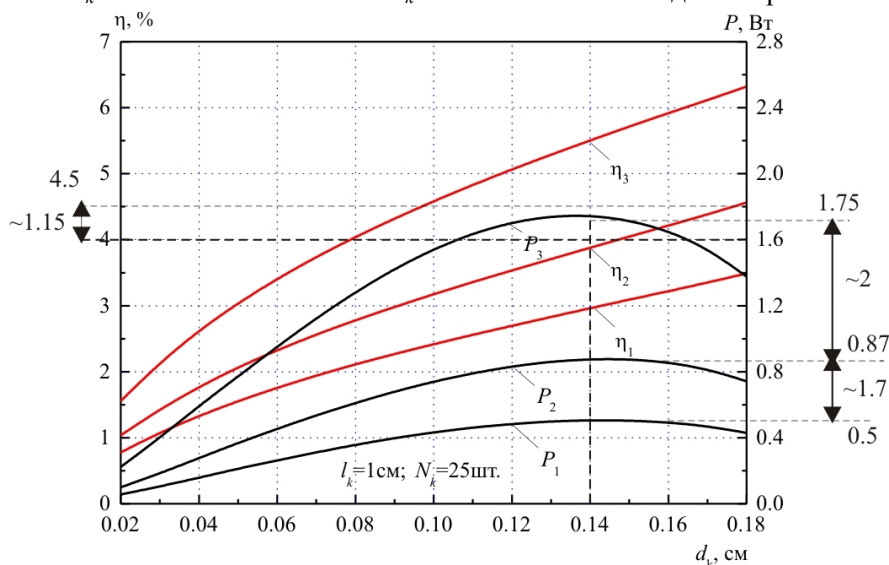


Рис. 4. Залежність енергетичних характеристик проникного односегментного термоелемента від діаметра каналів d_k : 1 – температура теплоносія

$T_m = 900 \text{ K}$; 2 - $T_m = 1100 \text{ K}$; 3 - $T_m = 1500 \text{ K}$.

Як видно з рис. 4, ККД проникного термоелемента зростає зі збільшенням діаметру каналів та має максимальні значення при температурі теплоносія $T_m = 1500$ К як і в попередньому випадку. З приведених залежностей видно також, що ККД проникного термоелемента може бути більший від класичного в 1.15 раз. Електрична потужність має екстремум зі збільшенням діаметру каналів для всіх розглянутих температур гарячих спаїв, однак має найбільше значення для температури теплоносія 1500 К $P = 1.75$ Вт. Це значення досягається при діаметрі каналів $d_k = 0.14$ см, що є оптимальним для отримання максимальної електричної потужності.

Залежність ККД та електричної потужності проникного термоелемента від числа каналів N_k за оптимальних умов по j , G , x для діаметру каналів $d_k = 0.2$ см, висоти вітки $l_k = 1$ см наведено на рис. 5. З даних випливає, що ККД зростає зі збільшенням числа каналів та досягає максимуму як і в двох попередніх випадках за температури теплоносія $T_m = 1500$ К і становить величину $\eta = 6.8$ %. Підвищення ККД може складати в 1.3 рази більше ніж у класичного термоелемента. Електрична потужність має максимум при $N_k \sim 16$ шт. на 1см^2 і становить $P = 1.57$ Вт.

Для різних умов роботи проникного генераторного термоелемента з матеріалів на основі Co-Sb необхідно визначати свої оптимальні конструкційні параметри (висота вітки, діаметр каналів та їх число), за яких буде отримана максимальна електрична потужність. ККД в оптимальних умовах роботи переважає класичний термоелемент в 1.1-1.3 рази.

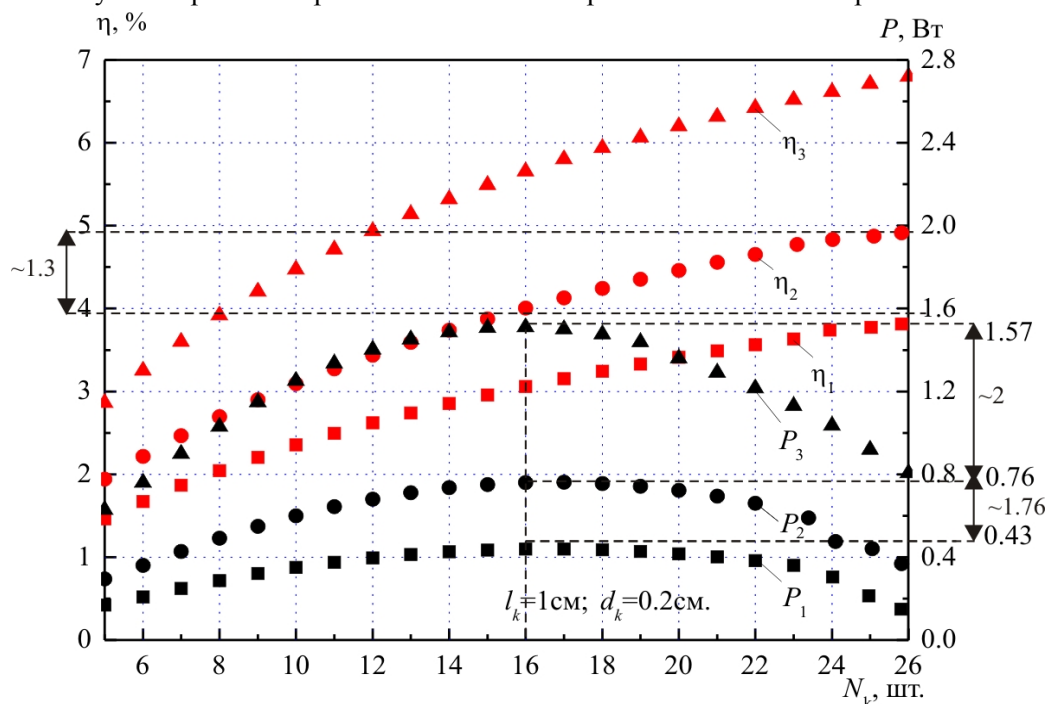


Рис. 5. Залежність енергетичних характеристик проникного сегментного термоелемента від числа каналів N_k .
Температура теплоносія T_m : 1 – 900 К; 2 – 1100 К; 3 – 1500 К.

Висновки

1. Представлено методику розрахунку та проектування проникного генераторного термоелемента з матеріалів на основі Co-Sb.
2. Визначено вплив конструкційних параметрів (висоти віток та кількості сегментів) в оптимальних умовах роботи за ККД на основні характеристики перетворення енергії. Знайдено

оптимальні конструкційні параметри: висоту вітки $l_k = 1.4$ см, діаметр каналів $d_k = 0.14$ см, число каналів $N_k \sim 16$ шт. на 1 см^2 , за яких отримується максимальна електрична потужність.

- Показано, що ККД проникних генераторних термоелементів з матеріалів на основі Co-Sb може бути приблизно у 1.1-1.3 рази більший, ніж у традиційних термоелементів, що працюють в аналогічних умовах.

Література

- Анатичук Л.І. Ефективність термоелектричних рекуператорів енергії вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання / Анатичук Л.І., Кузь Р.В., Розвер Ю.Ю // Термоелектрика. –2011. – №4. – С.78-83.
- Сабо Е.П. Технология халькогенидных термоэлементов. Физические основы. Гл.1. Структура и свойства материалов / Е.П. Сабо // Термоэлектричество. – 200. – №3. – С.30.
- C.Uher, Skutterudite-Based Thermoelectrics. Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano. Edited by D.M.Rowe (CRC Press, 2006), P.34-1–34-13.
- Jae-Yong Jung, Kwan-Ho Park and Il-Ho Kim. Thermoelectric and Transport Properties of In-filled and Ni-doped $CoSb_3$ Skutterudites. - Journal of the Korean Physical Society, Vol. 57, No. 4, October 2010, pp. 773-777.
- G. A. Lamberton, S. Bhattacharya, R. T. Littleton, M. A. Kaeser, R. H. Tedstrom, T. M. Tritt, J. Yang, and G. S. Nolas. High figure of merit in Eu-filled $CoSb_3$ -based skutterudites. // - Appl. Phys. Lett. 80, 598 (2002).
- Анатичук Л.І. Проникний термоелемент у режимі генерації електричної енергії / Анатичук Л.І., Черкез Р.Г. // Термоелектрика. – 2003. – №2. – С. 35-46.
- Анатичук Л.І. Проникний сегментний термоелемент у режимі генерації електричної енергії / Л.І. Анатичук, Р.Г. Черкез // Термоелектрика. – 2010. – №3. – С. 5-12.
- Zhou A.J., Zhu T.J., Zhao X.B., et al. Improved Thermoelectric Performance of Higher Manganese Silicides with Ge Additions // Journal of Electronic Materials. Vol.39, №9. 2010.P.2002.
- Анатичук Л.І., Вихор Л.Н. Термоэлектричество. Том IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. – Черновцы: Букрек, 2012. – 180 с.
- Черкез Р.Г. Проектування термоелектричних проникних структур на основі силіцидів Mg і Mn / Черкез Р.Г., Максимук М.В., Феняк П.П. // Термоелектрика. – 2013. – №6. – С. 62-70.
- Білінський-Слотило В.Р. Підвищення ефективності генераторних модулів на основі CoSb шляхом використання секційних і каскадних структур / Білінський-Слотило В.Р., Вихор Л.М., Михайловський В.Я., Мочернюк Р.М., Семізоров О.Ф. // Термоелектрика. – 2013. – №3. – С. 71-76.
- Su X., Li H., Guo Q., Tang X., Zhang Q., Uher C. Structure and thermoelectric properties of Te- and Ge-doped skutterudites $CoSb_{2.875-x}Ge_{0.125}Te_x$ // Journal of Electronic Materials. Vol.40, № 5. 2011. P.1286-1291.
- Zhou Ch., Morelli D., Zhou X., Wang G., Uher C. Thermoelectric properties of p-type Yb-filled skutterudite $Yb_xFe_yCo_{4-y}Sb_{12}$ // Intermetallics. Vol. 19, №10. 2011. P.1390-1393.
- Лобунец Ю. Н. Методы расчета и проектирования термоэлектрических преобразователей энергии / Ю. Н. Лобунец, Киев Наук. думка, 1989, 176 с.
- Котырло Г. К., Тепловые схемы термоэлектрических устройств / Г. К. Котырло, Г. М. Щеголев // -К.:Наукова думка. - 1973. -215 с.

Надійшла до редакції 27.06.2014

Лобунець Ю.М.

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

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА І ОКЕАН

Лобунець Ю.М.

Розглянуто перспективи застосування термоелектричних генераторів для перетворення теплової енергії океану. Показано, що термоелектричний метод перетворення енергії здатен забезпечити конкурентоздатні техніко-економічні показники в порівнянні з традиційними схемами ОТЕС.

Ключові слова: термоелектричний генератор, тепла енергія океану.

The prospects of using thermoelectric generators for ocean thermal energy conversion are discussed. It is shown that thermoelectric method of power conversion is capable of assuring competitive technical and economic performance as compared to traditional systems of ocean thermal station (OTEC).

Key words: thermoelectric generator, ocean thermal energy

Вступ

Світовий океан покриває більше 70 % земної поверхні. По суті він є величезним природним акумулятором сонячної енергії, завдяки поглинанню якої виникає градієнт температур між поверхневими та глибинними шарами води. У тропічних широтах ця різниця сягає 20 °С (рис.1). За існуючими оцінками з поверхні океану, обмеженої квадратом в один градус широти й довготи, можна одержати 100 млрд. кВт-годин теплової енергії на рік. Тобто це є практично безмежне джерело теплової енергії, яка може бути перетворена на електричну. Однак цей ресурс важко освоїти, оскільки існуючі технології використання теплової енергії океану ще не досягли комерційного рівня.

Починаючи з 70-х років минулого століття проводяться дослідження з використання теплової енергії океану, переважно в двох напрямках - для забезпечення енергією острівних споживачів, та для живлення автономних систем (навігаційних та океанологічних буїв і т.ін.).

Ряд реалізованих пілотних проєктів [1, 2] підтверджує принципову можливість досягнення прийнятних техніко-економічних показників океанської термоелектричної станції (ОТЕС), але ця технологія поки ще не знаходить промислового використання.

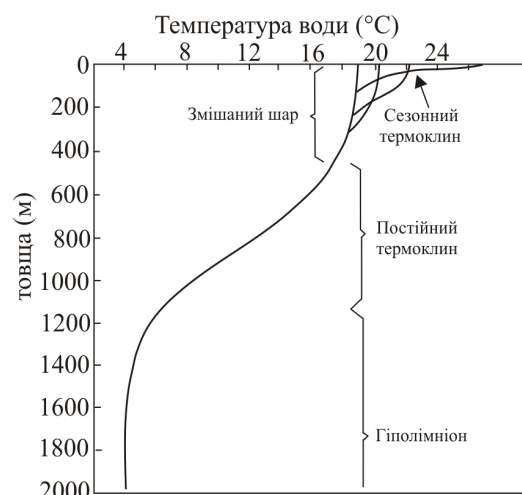


Рис. 1. Розподіл температур в товщі океану.

Дослідженням з цієї проблеми приділяється велика увага в країнах Азійсько – Тихоокеанського регіону. В Японії налічується 15 дослідницьких центрів, які обладнано системами подачі глибинної морської води з обсягом від 500 до 13000 тонн на добу [3]. Найбільший з них, проект «Kumejima» [4] передбачає створення моделі сталого розвитку для малих островів префектури Окінава (Японія), яка базується на використанні глибинної морської води для екологічно чистих енергетичних, сільськогосподарських та аквакультурних технологій. Основою проекту є система подачі холодної морської води, яка забезпечує постачання 13 тис. тонн/добу води з температурою 6...9°C. Цей ресурс використовується для систем кондиціонування приміщень, охолодження продукції та в аквакультурі. В червні 2013 року на острові було введено в дію демонстраційний проект ОТЕС потужністю 50 кВт (рис. 2), [5]. Проект розроблено Інститутом Океанської Енергії університету Сага та компанією Xenesys в співдружності з Лабораторією природної енергії на Гавайях (Natural Energy Laboratory of Hawaii, NELHA). В США провідною компанією в галузі досліджень з проблем енергії океану є Lockheed Martin Corp., яка розробляє проект ОТЕС потужністю 10 МВт [6]. Ще одним великим центром досліджень з проблем ОТЕС є Тайвань.



Рис. 2. Демонстраційний ОТЕС потужністю 50 кВт на острові Кумеїма [5].

Перспективи застосування ТЕГ для перетворення теплової енергії океану

Сучасні проекти ОТЕС орієнтовані на застосування паросилового циклу з низькокиплячим теплоносієм. Недоліком цієї технології є велика металоємність, та суттєва залежність економічних показників від масштабного фактору - мінімальний рівень потужності, який забезпечує прийнятні економічні показники, складає 50 МВт, (рис. 3). Згідно даних [1] вартість електроенергії ОТЕС потужністю 1 МВт складає 0.7 – 0.9 \$США/кВт-годину, а для ОТЕС потужністю 100 МВт – 0.12 \$США/кВт-годину (рис. 4). Останній показник вже може розглядатись як конкурентоздатний порівняно з вартістю електроенергії від традиційних джерел, але реалізація подібних проектів є проблематичною через необхідність значних інвестицій (на рівні 1 млрд. \$США) за умов недостатньо визначених ризиків. В той же час досвід впровадження сучасних систем перетворення відновлюваних джерел енергії (фотоелектричні перетворювачі, вітрогенератори) показує, що їх поширення, незважаючи на високу собівартість електроенергії, стало можливим завдяки використанню систем малої потужності (1 – 100 кВт), й застосуванню для них спеціальних тарифів

(feed-in tariff, FIT), які забезпечують прибутковість експлуатації подібних систем. Нажаль для класичної схеми ОТЕС з паросиловим циклом такий шлях не є можливим через масштабні обмеження.

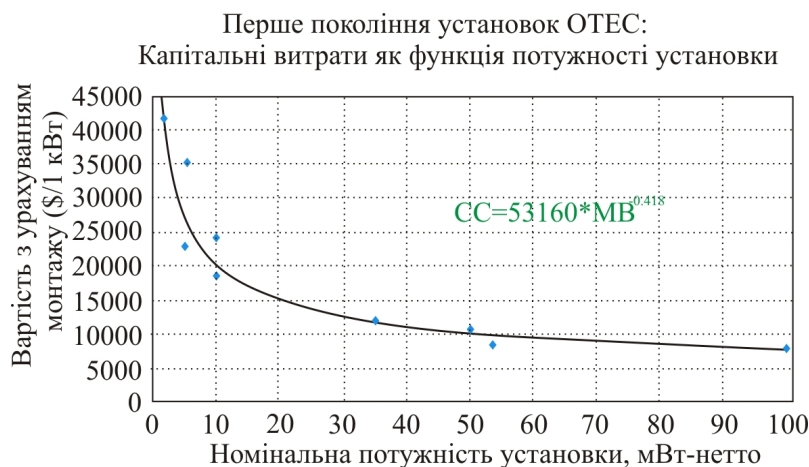


Рис. 3. Залежність питомих капіталовкладень \$США/кВт від потужності для ОТЕС [1].

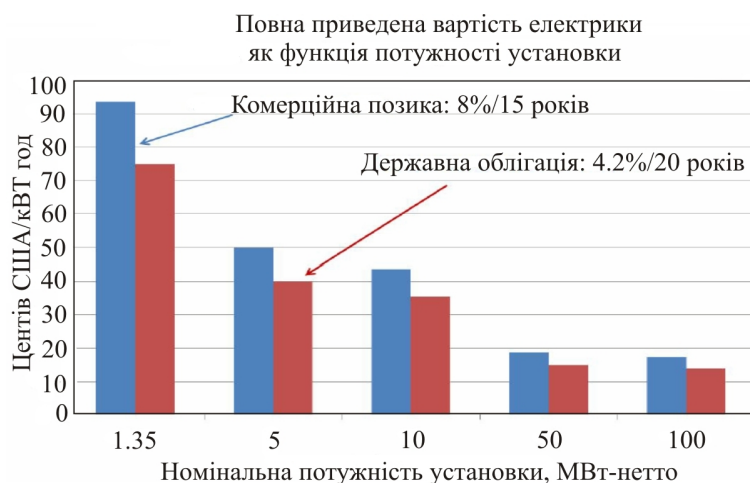


Рис. 4. Залежність вартості електроенергії, \$US/кВт-год, від потужності ОТЕС [1].

В цьому сенсі термоелектричний метод перетворення теплової енергії має певні переваги, при тому, що в робочому діапазоні температур ОТЕС коефіцієнт корисної дії ТЕГ практично не відрізняється від ККД паросилового циклу (обидва мають ККД на рівні 1%). Передусім ТЕГ майже нечутливі до масштабного фактору, тобто економічні показники океанського термоелектричного генератора (ОТЕГ) масштабу 1 кВт практично не відрізняються від ОТЕГ мегаватного масштабу, що дозволяє вивести ОТЕГ на комерційний рівень в кіловатному діапазоні потужностей. Додатковою перевагою ОТЕГ є більш проста конструкція, відсутність низькокиплячих теплоносіїв (як правило, токсичних), й, відповідно, значно вища надійність й автономність. Подібно до ОТЕС з паротурбінним генератором схема ОТЕГ включає трубопроводи холодної та гарячої води, теплообмінники, насоси, а також термоелектричний перетворювач та інвертор. Запропонована в [7] конструкція ТЕГ теплообмінного типу дозволяє поєднати в одному агрегаті теплообмінники гарячого й холодного теплоносія, що суттєво зменшує матеріалоємність та габарити ОТЕГ. Для порівняння, ОТЕГ потужністю 50 кВт матиме приблизно такі ж габарити, як блок конденсатора ОТЕС-50 (наведений у правому нижньому кутку на рис. 2). Оцінки вартості електроенергії ОТЕГ

потужністю 100 кВт [8] підтверджують можливість досягнення цілком конкурентоздатного рівня собівартості електроенергії (0,10 \$США/кВт-годину), порівняного з собівартістю енергії від традиційних джерел енергії, й недосяжного для традиційної схеми ОТЕС. Це відкриває можливості створення ОТЕГ потужністю 1...1000 кВт для комерційного впровадження з метою надійного забезпечення електроенергією чисельних автономних споживачів.

ОТЕГ + “Сонячний ставок” = ОСТЕГ

Ще одна схема використання потенціалу морської води за допомогою термоелектрики – це поєднання схеми ОТЕГ зі схемою “сонячного ставка”. Сонячний ставок - це водойма глибиною 2 - 3 м, заповнена сольовим розчином (рис. 5). Завдяки тому, що розчинність солей у воді підвищується з підвищенням температури, можливі такі ситуації, коли відбувається стратифікація розчину - в придонному шарі концентрація (і щільність) розчину підвищується, а в поверхневому шарі – знижується [9]. Завдяки цьому у водоймі виникають три яскраво виражені зони - верхня конвективна зона товщиною 0.1 ... 0.3 м, що складається з прісної води, градієнтний шар, в якому концентрація солі зростає із збільшенням глибини, і придонна конвективна зона з максимальною концентрацією.

Градієнтний шар, завдяки придушенню природної конвекції, має високий термічний опір (приблизно на три порядки вище термічного опору прісної води).

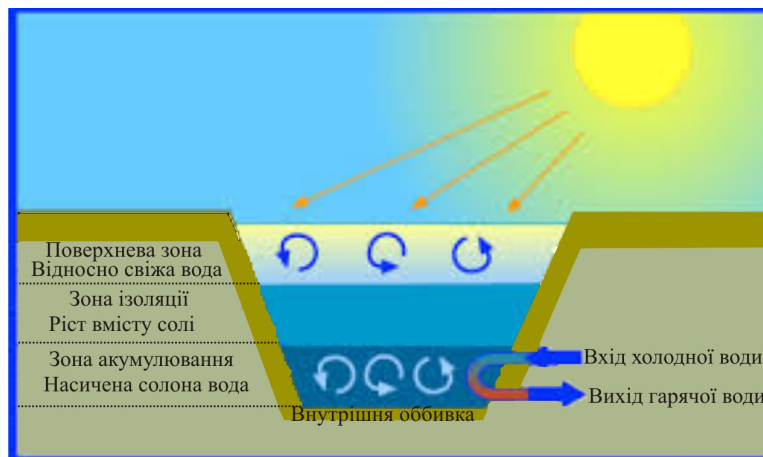


Рис. 5. Схема «сонячного ставка» [10].

У результаті цього придонний шар ізолювано від поверхні і він здатний акумулювати енергію сонячного випромінювання. Температура в придонному шарі може досягати більше 100°C.

Поєднання такого джерела теплової енергії з потужним стоком теплоти, яким є глибоководна морська вода, надає можливості створення досить ефективних електростанцій. Завдяки більшому перепаду температур термоелектричний генератор в такій схемі має значно кращі показники ніж ОТЕГ. Основні капітальні витрати припадають на будівництво ставка – його вартість складає приблизно 30 \$США/м² [11], що з врахуванням необхідного обсягу теплоакумулятора дає 8...10 тис. \$США на 1 кВт номінальної потужності океанського сонячного термоелектричного генератора (ОСТЕГ). В порівнянні з ОТЕГ вартість схеми, що розглядається, є приблизно на 30% нижчою. Відповідно, собівартість електроенергії при роботі в базовому (цілодобовому) режимі складає 0.1 \$США/кВт-год, а в разі використання ОСТЕГ в піковому режимі – 0.04 \$США/кВт-год [12]. Прийнятний інтервал потужностей для ОСТЕГ складає 10 – 100 кВт. Найбільш перспективні сфери застосування – у складі комплексів з використанням глибинної морської води, подібних центру «Кумеїта» на островах Окінава.

ОТЕГ для автономних систем

Сучасний океан наповнений тисячами морських буїв різноманітного призначення – навігаційними, дослідницькими, військовими і т. ін., які працюють під водою, в автономному режимі. Апаратура цих пристроїв потребує живлення, яке здійснюється зазвичай за допомогою хімічних джерел, час дії яких обмежений.

Свого часу для подібних застосувань нами було запропоновано термоелектричне джерело живлення, яке має практично необмежений ресурс [13]. Особливістю цього пристрою є те, що він має можливість самостійно мігрувати між горизонтами з теплою та холодною водою, заповнюючи відповідні ємності, які слугують теплоаккумуляторами. Теплота перетікає від теплового акумулятора до холодного скрізь термобатарею, яка генерує електричний струм. Міграція здійснюється за рахунок зміни плавучості апарату, що відбувається завдяки використанню температурної залежності розчинності газів, які присутні в морській воді. Пізніше принцип міграції підводного апарату між шарами води з різною температурою для зарядки теплоаккумуляторів було запропоновано в роботах Мартін Марієтта Корп., в тому числі й з використанням термоелектричного генератора [14, 15]. Але ці пропозиції розраховані на більш потужні застосування, оскільки покладаються на досить енергоємні механізми забезпечення міграції пристроїв.

Висновки

Використання термоелектричних генераторів в застосуваннях, пов'язаних з океанською тематикою, має великі перспективи, але їх практична реалізація в значній мірі залежить від залучення інвестицій в наукові дослідження.

Література

1. Luis A. Vega, Ph.D. Economics of Ocean Thermal Energy Conversion (OTEC): An Update //2010 Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 3–6 May 2010. – С. 1-16
2. Nihous G.C. and Syed M.A. A financing strategy for small OTEC Plants // Energy Convers. Mgmt. 1997 – Vol. 38, No. 3. P. 201-211
3. <http://otecokinawa.com/en/OTEC/WaterUse.html>
4. <http://www.okinawab2b.jp/misc6.html>
5. <http://morethingsjapanese.com/okinawa-otec-power-initialization-ceremony/>
6. <http://www.lockheedmartin.com/us/products/otec.html>
7. Лобунець Ю.М. Термоелектричний генератор // Патент України №83157, 27.08.2013.
8. Лобунець Ю.М. Оцінка характеристик ОТЕС з термоелектричним перетворювачем енергії / Ю.М. Лобунець // Термоелектрика. – 2013. – № 1. – С. 62 – 67.
9. Akbarzadeh A., Andrews J. Solar Ponds // <http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C08/E6-106-08.pdf>
10. http://www.energyeducation.tx.gov/renewables/section_3/topics/solar_ponds/index.html
11. <http://soilwater.com.au/solarponds/costs.htm#POWER>.
12. Лобунець Ю.М. Сонячний ставок з термоелектричним перетворювачем енергії / Ю.М. Лобунець // Термоелектрика. – 2013. – № 2. – С.95 – 99.
13. Патент РФ.- № 2031486 от 01.04.1991 Термоэлектрический генератор // Ю.Н. Лобунець, Н.А. Гринь, Г.В. Струц.
14. Patent US 2010/039271 A1, 10.06.2010.
15. Patent US 8065972 B2, 29.11.2011.

Надійшла до редакції 12.06.2014

Анатичук Л.І., Кузь Р.В.

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



Анатичук Л. І.



Кузь Р. В.

**ВПЛИВ ПОВІТРЯНОГО ОХОЛОДЖЕННЯ
НА ЕФЕКТИВНІСТЬ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ГЕНЕРАТОРА
АВТОМОБІЛЯ З БЕНЗИНОВИМ ДВИГУНОМ**

У роботі розглянуто фізичну модель термогенератора (ТЕГ) для бензинового двигуна з системою відводу тепла від ТЕГ, що містить повітряно-рідинний теплообмінник і електричний вентилятор. Наведено математичний і комп'ютерний описи моделі. Розглянуто комп'ютерне моделювання для бензинового двигуна потужністю 70 кВт. Знайдено оптимальні гарячі температури генератора й оптимальні потужності вентилятора, за яких досягається максимальна корисна потужність і відповідно максимальний реальний ККД ТЕГ з урахуванням витрат на живлення вентилятора для температур навколишнього середовища в інтервалі $-40...+50^{\circ}\text{C}$. Наведено порівняння таких ККД з раніше отриманими для дизельного двигуна. Показано, що реальний ККД ТЕГ з теплообмінником для бензинового двигуна в 1.3 – 1.5 рази вищий, ніж для дизельного двигуна такої ж потужності.

Ключові слова: рекуперация тепла, термоелектричний генератор, двигуни внутрішнього згоряння.

The paper is concerned with a physical model of a thermoelectric generator (TEG) for a petrol engine with a system of heat removal from TEG, comprising an air-to-liquid heat exchanger and an electric fan. A mathematical and computer description of the model is presented. Computer simulation of the model for a 70 kw petrol engine is considered. Optimal hot side temperatures of the generator and optimal powers of the fan are found whereby maximum net power is attained and, accordingly, maximum real efficiency of TEG with regard to expenditures on the fan supply for ambient temperatures in the range of $-40...+50^{\circ}\text{C}$. A comparison of such efficiencies to those previously obtained for a diesel engine is made. It is shown that a real efficiency of TEG with a heat exchanger for a petrol engine is 1.3 – 1.5 fold higher than for a diesel engine of the same power.

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

Вступ

Використання відходів тепла від двигунів внутрішнього згоряння – одна з найбільш обговорюваних тем у практичних застосуваннях термоелектрики. Кінцева мета такого застосування – економія палива за рахунок використання відходів тепла двигуна для генерації електричної енергії [1, 2].

Як відомо, наявність термоелектричного генератора в складі автомобіля суттєво впливає на його роботу. Негативними чинниками є, наприклад, додатковий опір руху газів у вихлопній системі автомобіля; додаткові витрати потужності двигуна на транспортування самого ТЕГ; витрати, викликані необхідністю відводити тепло від термоелектричного генератора. У роботах

[3-5] розглядаються деякі із цих впливів. Показано, що для легкових автомобілів ці витрати іноді можуть перевищувати корисну роботу ТЕГ.

Витрати на тепловідвід від ТЕГ для автомобіля з дизельним двигуном розглянуто в роботі [6]. Визначено величини цих витрат для двигуна потужністю 75 кВт. Встановлено, що витрати на відвід тепла від односекційного ТЕГ можуть досягати 15-25% від виробленої ТЕГ електричної енергії, або орієнтовно 6-12% від потужності ТЕГ у вигляді механічної енергії двигуна. Загалом показано, що для дизельного двигуна застосування ТЕГ з урахуванням витрат на відвід тепла дає додатково 1.5-4% до потужності двигуна у вигляді електричної енергії, що відповідно може дати близько 2-6% економії палива за відмови від динамомашини.

Цікаво визначити аналогічні закономірності для бензинових двигунів, оскільки, як відомо, температура вихлопного газу в них значно вища порівняно з дизельними, що може дати більш оптимістичні показники економії палива.

Мета цієї роботи – оцінити ефективність застосування термоелектричного генератора для автомобіля з бензиновим двигуном з урахуванням витрат енергії на відвід тепла від ТЕГ.

Фізична модель і комп'ютерне проектування ТЕГ для автомобіля

Роботу термоелектричного генератора в складі автомобіля можна показати схемою, зображеною на рис. 1.

Вихлопний газ з тепловою потужністю Q_{in} із двигуна 1 надходить у термоелектричний генератор 2 з тепловим опором R_t за температури T_{in} й залишає генератор за температури T_{out} . ТЕГ виробляє електричну енергію W_{TEG} за ККД η_{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} .

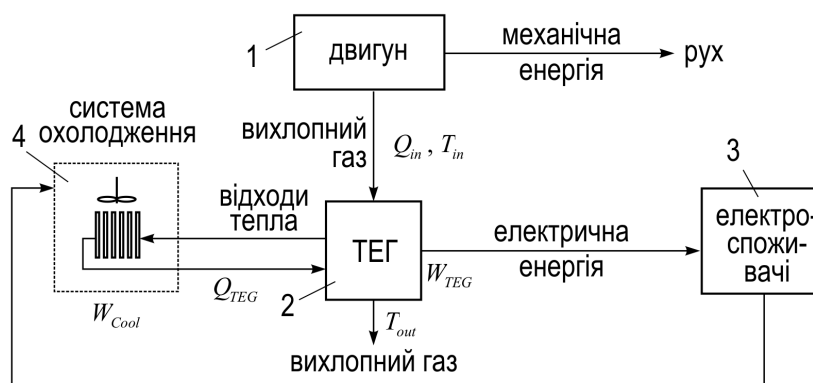


Рис. 1. Модель роботи ТЕГ у складі автомобіля з урахуванням витрат електричної енергії на відвід тепла від термогенератора.

Комп'ютерну модель і методи проектування для цієї моделі наведено в роботі [6]. Основні співвідношення для розрахунків такі:

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

$$\eta_{TEG}(R_t) = \frac{T_{out} - T_0}{T_{out}} \frac{M - 1}{M + T_0 / T_{out}}, \quad (2)$$

де

$$M = \sqrt{1 + Z \frac{(T_{out} + T_0)}{2}}. \quad (3)$$

Ефективний ККД ТЕГ вводиться виразом

$$\eta_{ef} = (W_{TEG} - W_{cool}) / Q_{in}. \quad (4)$$

Вони нічим суттєво не відрізняються від методів проектування для дизельного двигуна. Відмінністю є більш високі температури вихлопних газів ($\sim 800^\circ\text{C}$) і застосування інших термоелектричних матеріалів, що підходять для роботи за більш високих температур.

У такій моделі є дві величини, які підлягають оптимізації – температура гарячої сторони ТЕГ і електрична потужність, що витрачається на роботу системи охолодження.

Приклад розрахунків параметрів ТЕГ для бензинового двигуна

Для прикладу розрахуємо основні параметри ТЕГ для серійного бензинового двигуна УМЗ-3318 потужністю 70 кВт у безперервному режимі роботи. За таких умов температура вихлопних газів становить близько 790°C .

Для такого ТЕГ було обрано матеріали *n-PbTe* і *p-TAGS*, які є одними із кращих за добротністю в робочому діапазоні температур. Величину *ZT* модуля з такої пари наведено на рис. 2 [8]. Необхідні для розрахунків характеристики повітряно-рідинного теплообмінника взято з роботи [6].

Оптимізація гарячої температури ТЕГ. Спочатку було проведено оптимізацію по ККД гарячої температури ТЕГ, яка за постійної теплової потужності вихлопних газів залежить від теплового опору ТЕГ. На рис. 3 наведено результат такої оптимізації. Видно, що оптимальні температури змінюються незначно. Це дає можливість без істотних втрат ККД використовувати в термогенераторі один усереднений термічний опір термобатарей.

На рис. 4 наведено значення ККД і електричної потужності ТЕГ залежно від гарячої температури за різної холодної температури ТЕГ. Видно, що зі зниженням холодної температури максимум ККД і потужності зміщується у бік більш низьких температур, як на рис. 3, а значення ККД при цьому трохи зростає (рис. 5) через комбінований вплив термодинамічного ККД і температурної залежності *ZT* модулів.

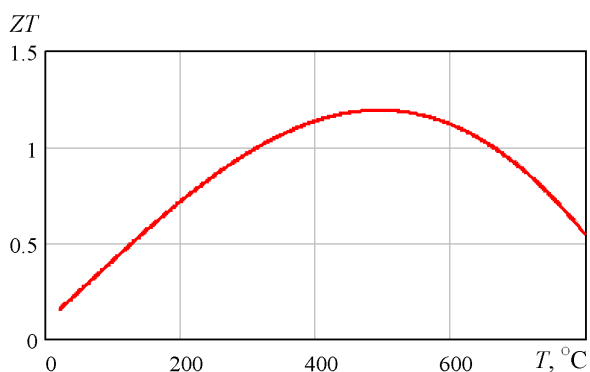


Рис. 2. Температурна залежність *ZT* модуля з матеріалів на основі *n-PbTe* і *p-TAGS*.

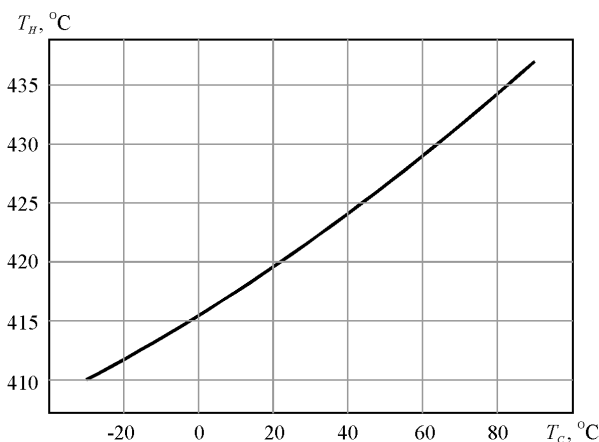


Рис. 3. Залежність оптимальної гарячої температури ТЕГ від його холодної температури.

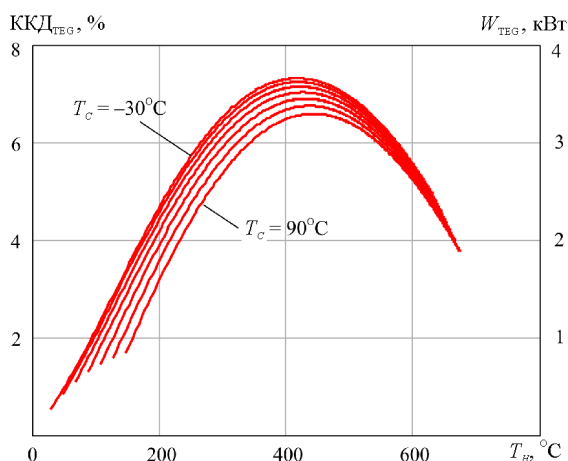


Рис. 4. Залежність ККД і електричної потужності ТЕГ від температури його гарячої сторони. T_c змінюється від -30°C до $+90^{\circ}\text{C}$.

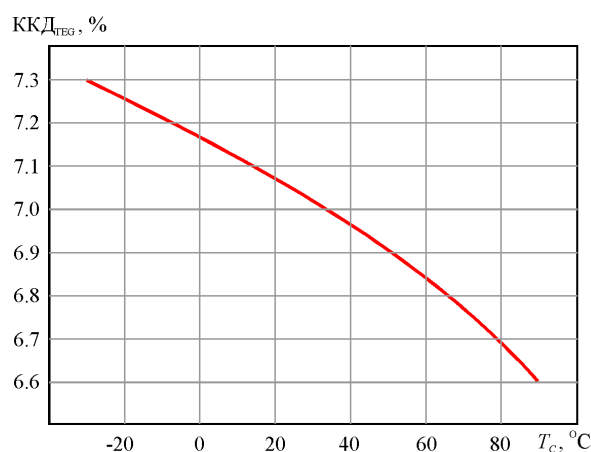


Рис. 5. Залежність ККД ТЕГ від його холодної температури.

Розрахунки екстремальних ККД і потужності ТЕГ з урахуванням того, що частина його електричної енергії витрачається на забезпечення роботи системи тепловідводу, здійснювалися за допомогою комп'ютерного моделювання згідно з рівняннями (1-4).

На рис. 6 наведено результат оптимізації системи «ТЕГ-система охолодження» для різних температур навколишнього середовища.

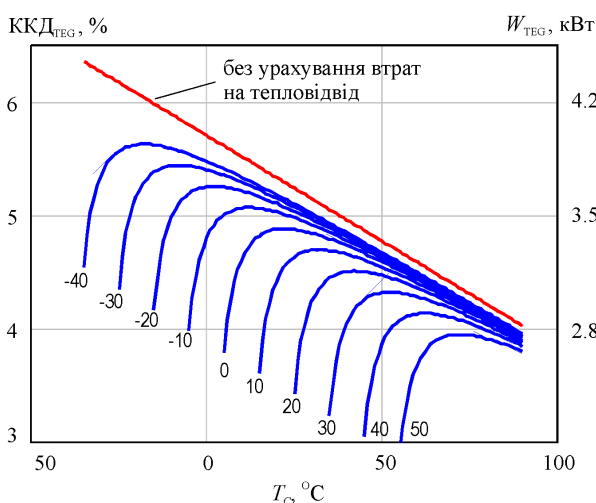


Рис. 6. Залежності ефективних ККД і електричної потужності ТЕГ від температури його холодної сторони. (Біля графіків зазначено температуру навколишнього середовища, $^{\circ}\text{C}$).

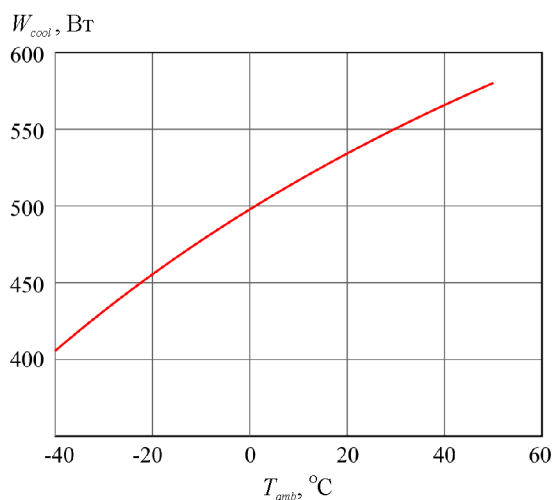


Рис. 7. Залежність оптимальної електричної потужності живлення системи охолодження від температури навколишнього середовища.

З графіків видно наявність яскраво виражених оптимальних режимів роботи системи охолодження ТЕГ. Величини оптимальних потужностей вентилятора системи охолодження наведено на рис. 7. Вони становлять $\sim 10\% \dots 20\%$ від потужності термогенератора.

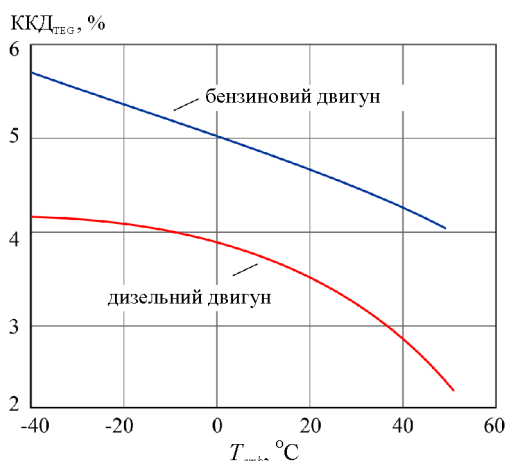


Рис. 8. Залежність ККД ТЕГ для різних типів двигунів від температури навколишнього середовища.

На рис. 8 наведено порівняння ККД ТЕГ з системою відводу тепла для дизельного [6] і бензинового двигунів. Як видно, застосування ТЕГ з бензиновим двигуном дає кращі показники: ККД менше залежить від температури навколишнього середовища; він може забезпечити в $\sim 1.3-1.5$ разів більший ККД і електричну потужність, та відповідно економію палива близько 4 – 6.5%.

Висновки

1. Комп'ютерним моделюванням встановлено суттєву залежність ефективності застосування ТЕГ у автомобілі з бензиновим двигуном від затрат електричної потужності генератора на відвід тепла від нього.

2. Також встановлено, що екстремальні значення ККД і потужності досягаються за оптимізації ТЕГ по гарячій температурі і по електричній потужності, що витрачається для живлення вентилятора в системі відводу тепла від термогенератора.

3. Комп'ютерне моделювання ТЕГ з системою відводу тепла для бензинового двигуна потужністю 70 кВт, температурах навколишнього середовища $-40...+50^{\circ}\text{C}$ і застосуванні в батареях ТЕГ матеріалів на основі $PbTe$ і $TAGS$ дало наступні результати: оптимальні гарячі температури генератора $410 - 435^{\circ}\text{C}$; ККД генератора з урахуванням витрат на тепловідвід 4 - 6.5%; електрична потужність 2.8 – 4.5 кВт; затрати на відвід тепла 400 – 550 Вт; покращення ККД і потужності генератора для бензинового двигуна порівняно з дизельним у 1.3 – 1.5 разів; очікувана економія палива 4 – 6.5%.

Література

1. Л.И. Анатичук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер. Эффективность термоэлектрических рекуператоров тепла выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания // Термоэлектричество. – 2011. – №4. – С. 80-85.
2. Л.И. Анатичук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер. Термоэлектрический генератор для бензинового двигателя // Термоэлектричество. – 2012, – №2, – С. 97-104.
3. Min G., Rowe D.M. Conversion Efficiency of Thermoelectric Combustion Systems // IEEE Transactions on Energy Conversion. – 2007. – Vol. 22. – P. 528-534.
4. 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.
5. 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.
6. Л.И. Анатичук, Р.В. Кузь. Влияние воздушного охлаждения на эффективность термоэлектрического генератора дизельного автомобиля // Термоэлектричество. – 2014. – №2. – С. 61-69.
7. PTC Mathcad – Engineering Calculations Software. www.ptc.com.
8. Anatychuk L.I., Kuz' R.V. Materials for vehicular thermoelectric generators // Proc. of ICT-2011, Michigan, USA.

Надійшла до редакції 15.06.2014

Анатичук Л.І.¹, Женн - Донг Хванг², Гаврилюк М.В.¹,
Лисько В.В.¹, Прибила А.В.¹

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

²Інститут дослідження промислових технологій, MCL/ITRI,
Корп.77, N 195, Чунь Сінг Роуд Чутунг, Сінчжу, Тайвань

ДИСТАНЦІЙНИЙ ПРИСТРІЙ ДЛЯ ВИМІРЮВАННЯ ТЕПЛОВОГО ПОТОКУ Й ТЕМПЕРАТУРИ ПОВЕРХНІ ЦЕМЕНТНИХ ПЕЧЕЙ

Приведені результати проектування термоелектричного дистанційного вимірювача теплового потоку і температури, призначеного для дослідження характеристик поверхні цементних печей. Описана конструкція виготовленого експериментального зразка такого дистанційного вимірювального пристрою, проведено його градування.

Ключові слова: цементна піч, вимірювальний пристрій, термоелектрика.

The paper deals with a development of physical and mathematical models of a remote thermoelectric device for measurement of heat flux and temperature with regard to specific features of heat exchange from the surface of cement kilns. The results of calculation of convective and radiant heat flux components with consideration of kiln rotation are presented. Such a remote measuring device has been designed and manufactured, as well as its experimental calibration has been made.

Key words: cement kiln, measuring device, thermoelectricity.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Характерною особливістю технологічного процесу виробництва цементу є високе споживання теплової й електричної енергії [1]. В роботах [2 - 4] розглянута можливість зниження енергетичних витрат в процесі виробництва цементу шляхом



Рис. 1. Зовнішній вигляд цементної печі [8].

використання термоелектричних рекуператорів відпрацьованого тепла цементних печей. Для створення таких рекуператорів важливою є інформація про величину теплової енергії, яку випромінює поверхня цементної печі, а також про її температуру.

Крім того, у процесі виготовлення цементу необхідно забезпечити на певний час потрібні температури в зонах проходження цементу. При цьому важливо контролювати температурні режими цих зон, а також вимірювати втрати тепла з поверхні печі (рис. 1) [1 - 5].

Відомі пристрої для контролю величини тепловиділень з поверхні цементних печей [1 – 5].

Однак вони не забезпечують вимірювання температури й теплових потоків з достатньою точністю [6, 7].

Метою даної роботи являється розробка пристрою для точного безконтактного вимірювання теплового потоку й температури поверхні цементних печей.

Фізична й математична моделі вимірювального обладнання

На рис. 2 показана фізична модель термоелектричного вимірювального пристрою для дистанційного визначення температури й теплового потоку від поверхні цементної печі 1 довжиною c і радіусом a . Тепловий потік Q_0 від поверхні печі з температурою T_0 і коефіцієнтом випромінювання ε_1 передається в оточуюче середовище з температурою T_a . На відстані b від печі знаходиться термоелектричний вимірювальний пристрій. Частина теплового потоку Q_1 від цементної печі попадає на графітовий приймальний майданчик 2 пристрою, коефіцієнт поглинання котрого ε_2 . Тепловий потік проходить через приймальну пластину, температура поверхні якої T_1 , і через термоелектричний модуль 3 (T_2 – температура гарячої поверхні термоелектричного модуля, T_3 – температура холодної поверхні термоелектричного модуля). Модуль перетворює теплову енергію в електричну W . Приймальна пластина і термоелектричний модуль розміщені в корпусі 4 з тепловою ізоляцією. Втрати тепла через теплоізоляцію складають Q_3 . Відвід тепла Q_2 від термоелектричного модуля здійснюється рідинним теплообмінником (T_4, T_5 – температури рідини на вході й на виході з теплообмінника, відповідно).

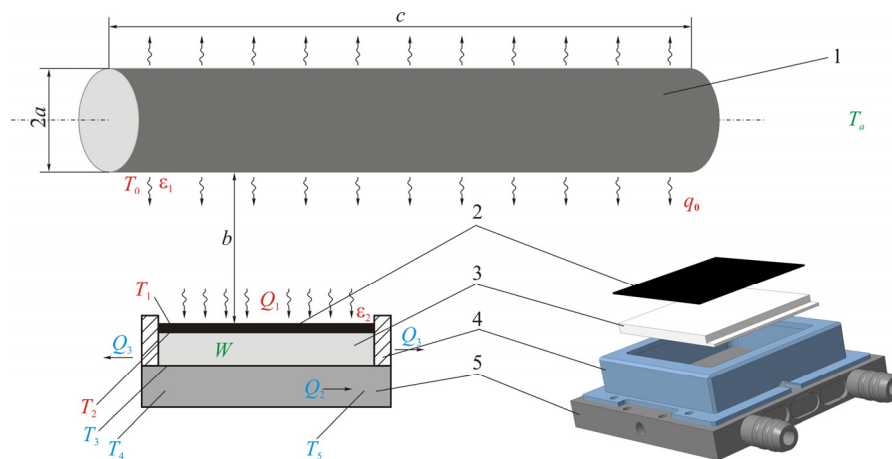


Рис. 2. Фізична модель термоелектричного вимірювального обладнання:

1 – цементна піч, 2 – графітове покриття приймального майданчика, 3 – термоелектричний модуль,
 4 – корпус, 5 – рідинний теплообмінник.

Потужність потоку тепла з бічної поверхні цементної печі можна записати у вигляді:

$$Q = Q_{rad} + Q_{conv}, \quad (1)$$

де Q_{rad} – радіаційна складова теплового потоку, Q_{conv} – конвективна складова теплового потоку.

Згідно із законом Стефана-Больцмана променистий теплообмін між двома довільними сірими поверхнями визначається формулою:

$$Q_{rad} = \sigma \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot (T_0^4 - T_1^4) \cdot S_1 \cdot \varphi_{1-2} = \sigma \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot (T_0^4 - T_1^4) \cdot S_2 \cdot \varphi_{2-1}, \quad (2)$$

де σ – постійна Стефана-Больцмана, S_1 – площа поверхні випромінювання, S_2 – площа приймальної поверхні, φ_{1-2} , φ_{2-1} – кутові коефіцієнти випромінювання.

Для визначення складової теплового потоку, який передається приймальній пластині вимірювального пристрою від поверхні цементної печі шляхом випромінювання, необхідно розрахувати кутові коефіцієнти випромінювання, використовуючи:

$$\varphi_{1-2} = \frac{1}{S_1} \cdot \iint_{S_1, S_2} \frac{\cos \alpha_1 \cdot \cos \alpha_2}{\pi \cdot r^2} dS_1 dS_2, \quad (3)$$

$$\varphi_{2-1} = \frac{1}{S_2} \cdot \iint_{S_1, S_2} \frac{\cos \alpha_1 \cdot \cos \alpha_2}{\pi \cdot r^2} dS_1 dS_2 = \frac{S_1}{S_2} \varphi_{1-2}, \quad (4)$$

де α_1, α_2 – кути між напрямком випромінювання й нормаллю до поверхонь S_1 і S_2 , відповідно, r – відстань між двома поверхнями.

Для випадку теплообміну, шляхом випромінювання між циліндричною поверхнею й плоскою поверхнею:

$$\varphi_{2-1} = \frac{2}{\pi \cdot B} \cdot \left\{ \operatorname{ctg} \frac{C}{\sqrt{B^2 - 1}} + C \cdot \left[\frac{X^2 - 2 \cdot B}{X \cdot Y} \cdot \operatorname{ctg} \frac{X}{Y} \sqrt{\frac{B-1}{B+1}} - \operatorname{ctg} \sqrt{\frac{B-1}{B+1}} \right] \right\}, \quad (5)$$

де $B = \frac{b}{a}$, $C = \frac{c}{a}$, $X = \sqrt{(1+B^2)^2 + C^2}$, $Y = \sqrt{(1-B^2)^2 + C^2}$, c – довжина цементної печі 1, a – її радіус, b – відстань від поверхні печі до приймального майданчика.

Таким чином, загальний тепловий потік від поверхні цементної печі до прямокутної приймальної поверхні термоелектричного вимірювального пристрою визначається виразом:

$$Q = \sigma \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot (T_0^4 - T_1^4) \cdot S_2 \cdot \frac{2}{\pi \cdot B} \cdot \left\{ \operatorname{ctg} \frac{C}{\sqrt{B^2 - 1}} + C \cdot \left[\frac{X^2 - 2 \cdot B}{X \cdot Y} \cdot \operatorname{ctg} \frac{X}{Y} \sqrt{\frac{B-1}{B+1}} - \operatorname{ctg} \sqrt{\frac{B-1}{B+1}} \right] \right\}. \quad (6)$$

Для розрахунку конвективної складової потоку тепла від поверхні цементної печі [4] необхідно визначити критерій Нуссельта, який при вільній конвекції є функцією критеріїв Прандтля, Грасгофа й залежить від параметрів форми тіла:

$$\frac{\alpha l}{\kappa} = f(Pr; Gr; \text{форма тіла}). \quad (7)$$

$$\frac{\nu}{a} = Pr, \quad \frac{g l^3}{\nu^2} \beta \Delta t = Gr. \quad (8)$$

де β – температурний коефіцієнт об'ємного розширення середовища, Δt – тепловий напір, ν – кінематична в'язкість, l – характеристичний розмір.

У газах термічний опір визначається опором вузьким пристінним шаром газу, в якому переважає молекулярне тертя. Таким чином, система рівнянь руху буде містити тільки чотири незалежні змінні замість п'яти (a , $g \beta \Delta t$, μ , l), μ – динамічна в'язкість. Це дає тільки один визначальний критерій:

$$Pr Gr = \frac{g l^3}{a \nu} \beta \Delta t. \quad (9)$$

Формули для розрахунку коефіцієнта тепловіддачі в цьому випадку мають вигляд:

а) при $10^{-3} < Pr Gr < 5 \cdot 10^2$,

$$\alpha = A_1 \left(\frac{\Delta t}{l^5} \right)^{1/3}; \quad (10)$$

б) при $5 \cdot 10^2 < Pr Gr < 2 \cdot 10^7$

$$\alpha = A_2 \left(\frac{\Delta t}{l} \right)^{1/4}; \quad (11)$$

в) $Pr Gr > 2 \cdot 10^7$

$$\alpha = A_3 \Delta t^{1/3}. \quad (12)$$

Для повітря за середньої температури $T_{av} = \frac{1}{2}(T_1 + T_0)$ значення коефіцієнтів A_{1-3} такі:
 $A_1 = 0.28, A_2 = 1.07, A_3 = 1.05$.

Таким чином, $Pr Gr = 1.3 \cdot 10^{12}$, і, відповідно, $\alpha = 6.8$ Вт/(м²·К).

Однак, у розглянутому вище варіанті теплообміну вільною конвекцією, не враховано обертання цементної печі, тобто наявність примусового конвективного теплообміну. Вплив примусової конвекції може виявитися істотним. В задачах Куєтта-Тейлора таке обертання враховується шляхом введення безрозмірних параметрів – число Рейнольдса Reh , що характеризує вимушену течію, або число Тейлора. Для розрахунків використовується модифіковане число Тейлора у вигляді

$$Ta_m = \frac{\Omega^2 d^2 \delta^3}{2\nu(d + \delta)} \left(\frac{1697}{\pi^4} C \right), \quad (13)$$

де Ω – кутова швидкість обертання, δ – товщина шару, d – діаметр нагрівача.

$$C = 0.0571 \left(1 - 0.652 \frac{2\delta}{d} \right) + 0.00056 \left(1 - 0.652 \frac{2\delta}{d} \right)^{-1}. \quad (14)$$

До виникнення вторинних течій ($Ta_m < 1700$), число Нуссельта Nu^* визначається рівністю

$$Nu^* = 2 \quad (15)$$

і не залежить від властивостей газу, розмірів і швидкості обертового циліндра.

При виникненні макровихрових вторинних потоків необхідно враховувати число Тейлора. У діапазоні $Ta_m \approx 1700 \dots 10^5$ для повітря коефіцієнт тепловіддачі визначається емпіричною формулою

$$Nu^* = 0.128 Ta_m^{0.367}. \quad (16)$$

У діапазоні $Ta_m \approx 10^4 \dots 2 \cdot 10^8$

$$Nu^* = 0.42 Ta_m^{0.25} Pr^{0.25}. \quad (17)$$

У діапазоні $Ta_m \approx 10^7 \dots 2 \cdot 10^9$

$$Nu^* = 0.28 Ta_m^{0.285}. \quad (18)$$

Таким чином, врахування обертання печі дає підвищення коефіцієнта конвективної тепловіддачі в 2.2 рази.

Крім того, для проведення точних вимірювань важливим є також врахування конвективної складової теплового потоку, який потрапляє на приймальну поверхню вимірювального пристрою Q'_{conv} . Її можна врахувати за формулами для теплопровідності твердої стінки шляхом введення еквівалентного коефіцієнта теплопровідності повітряного прошарку.

Еквівалентний коефіцієнт теплопровідності прошарку без врахування тепловіддачі випромінюванням від однієї стінки до іншої, визначається за формулою

$$\kappa_{eq} = \varepsilon_{conv} \kappa, \quad (19)$$

де κ – коефіцієнт теплопровідності середовища, що заповнює прошарок, при середній температурі останньої (0.0355 Вт/(м·К) для повітря при температурі 150 °С), $\varepsilon_{conv} = f(Pr Gr)$ – коефіцієнт, що враховує вплив конвекції.

Розрахункові формули для визначення коефіцієнта конвекції:

а) при $10^4 < Pr Gr \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^k \left(\frac{d}{\delta}\right)^n < 10^7$,

$$\varepsilon_{conv} = 0.062 \left[Pr Gr \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^k \left(\frac{d}{\delta}\right)^n \right]^{1/3}; \quad (20)$$

б) при $10^7 < Pr Gr \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^k \left(\frac{d}{\delta}\right)^n < 10^{10}$,

$$\varepsilon_{conv} = 0.22 \left[Pr Gr \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^k \left(\frac{d}{\delta}\right)^n \right]^{1/4}, \quad (21)$$

де δ – товщина шару, $\frac{L_1}{L_2}$ – відношення довжини шляху конвективного потоку від нижньої грані нагрівача до холодильника відстані між ними, d – діаметр нагрівача. Для похилого циліндричного шару $\frac{L_1}{L_2} = 1, k = 3, n = 0$. Для горизонтального циліндричного шару $\frac{L_1}{L_2} = \frac{\pi r + \delta}{d + \delta}, k = 3, n = 0$.

При значенні комплексу $Pr Gr \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^k \left(\frac{d}{\delta}\right)^n < 10^3$ вплив конвекції в щілині практично відсутній, тому при розрахунках теплообміну враховується тільки складова за рахунок теплопровідності.

При обчисленні критеріїв використовується значення середньої температури $T_{av} = \frac{1}{2}(T_1 + T_0)$. Для такого випадку величина $Pr Gr \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^k \left(\frac{d}{\delta}\right)^n = 7.6 \cdot 10^5$, а $\varepsilon_{conv} = 2.62$. Відповідно, $\kappa_{eq} = 0.093$ Вт/(м·К), а конвективний тепловий потік від бічної поверхні печі до приймальної поверхні вимірювального пристрою буде залежати від температури T_1 , що встановилася.

Опис конструкції й зовнішній вигляд вимірювального пристрою

Зовнішній вигляд термоелектричного вимірювального пристрою показано на рис. 3.

Вимірювальна система 1 з термоелектричним датчиком температури й теплового потоку розміщена на телескопічній щоглі 2, яка дозволяє регулювати висоту положення вимірювальної системи. Телескопічна щогла 2 прикріплена до корпусу блока керування й вимірювання 5 цанговим затискачем 3. Знімні опори 6 забезпечують стійке положення вимірювального обладнання.

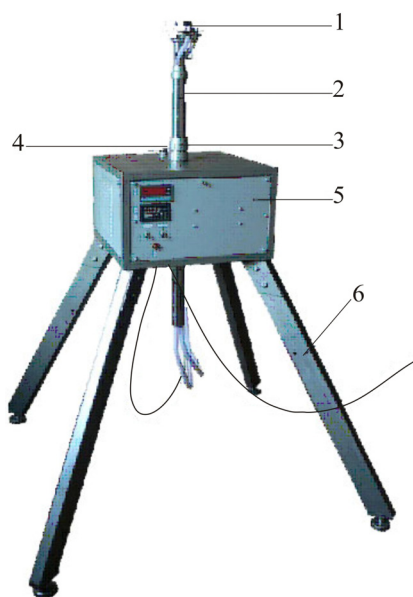


Рис. 3. Зовнішній вигляд вимірювача:
1 – вимірювальна система,
2 – телескопічна цюгла, 3 – цанговий
затискач цюгли, 4 – заливна горловина
розширювального бачка, 5 – блок
керування й вимірювання, 6 – опори.

Вимірювач теплового потоку складається з тепломіра, який розташований на теплообміннику для відведення тепла. На теплообміннику біля пасивної сторони тепломіра закріплений датчик температури. Теплообмінник з'єднаний з контуром відведення тепла рідинним теплоносієм. Контур містить термоелектричний охолоджувач рідини й циркуляційний насос. В якості охолоджуючої рідини може використовуватися дистильована вода. Температура рідини в контурі охолодження підтримується двоканальним терморегулятором, в якому один канал підтримує постійною температуру теплоносія в контурі тепломіра, а другий - використовується в якості вимірювача температури пасивної сторони тепломіра. Датчиками температури у вимірювачі служать мініатюрні термометри опору, з номінальною статичною характеристикою – 100 Pt. Сигнал тепломіра вимірюється цифровим вольтметром. Тепломір разом з датчиком температури й теплообмінником утворюють вимірювальну систему.

Зовнішній вигляд вимірювальної системи показано на рис 4. Контур водяного охолодження містить також розширювальний бачок із запасом води близько 4 л, що дозволяє зменшити температурні коливання в процесі роботи терморегулятора. В якості охолоджувачів у контурі використовуються 10 термоелектричних модулів, що працюють у режимі максимальної холодопродуктивності. Від модулів тепло відводиться за допомогою теплообмінників з примусовим обдувом двома повітряними вентиляторами. Живлення термоелектричних модулів здійснюється імпульсним струмом.



Рис. 4. Зовнішній вигляд вимірювальної системи.

Блок керування й вимірювання показано на рис. 5.

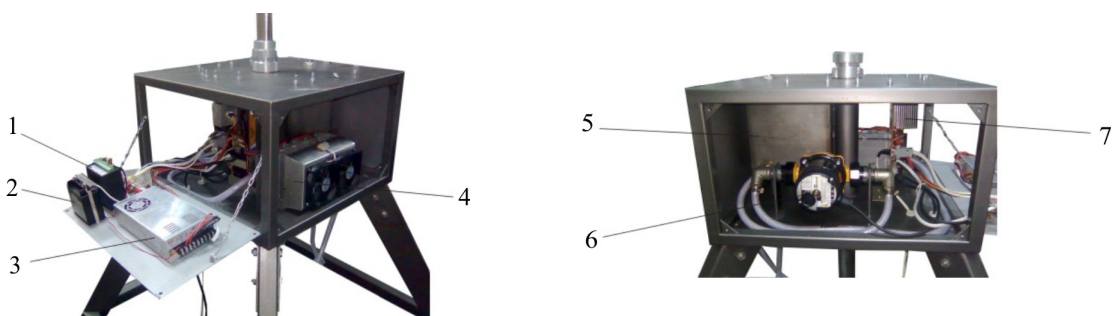


Рис 5. Розташування складових частин всередині блоку керування.

1- цифровий вольтметр, 2 – терморегулятор, 3 – блок живлення, 4 - термоелектричний охолоджувач води в контурі охолодження, 5 – розширювальний бачок, 6 – циркуляційний насос, 7 – силовий ключ системи терморегулювання.

Потужність випромінюваного тепла й температура досліджуваного об'єкта визначаються за результатами вимірювання термоЕРС термоелектричного модуля і температури його гарячої поверхні. Модуль попередньо градуують. Для цього експериментально визначають коефіцієнт чорноти приймального майданчика і, користуючись виразами (22), (24), розраховують тепловий потік, що випромінюється об'єктом, і температуру об'єкта.

Градування датчика температури й теплового потоку нагрітої поверхні

Для проведення градування вимірювача температури й теплового потоку використовується спеціальний стенд з нагрівачем, теплове випромінювання від якого аналогічне випромінюванню від поверхні нагрітої цементної печі. Отримані експериментальні вольт-ватна й вольт-градусна характеристики термоелектричного вимірювача показані на рис. 6 - 7.

Експериментальна вольт-ватна характеристика вимірювального пристрою описується поліномом вигляду:

$$Q = A_1 \cdot E + A_2 \cdot E^2, \quad (22)$$

де E – тепловий потік (Вт), Q – термоЕРС (В), $A_1 = 3.788$ (Вт/В), $A_2 = 0.03$ (Вт/В²) – числові коефіцієнти.

Температура приймального майданчика тепломіра (у градусах Кельвіна) визначається як

$$T_1 = 273.15 + t_{\text{heater}} + \Delta T, \quad (23)$$

де t_{heater} – показання каналу 1 терморегулятора, у градусах Цельсія, ΔT - перепад температури на термоелектричному перетворювачі.

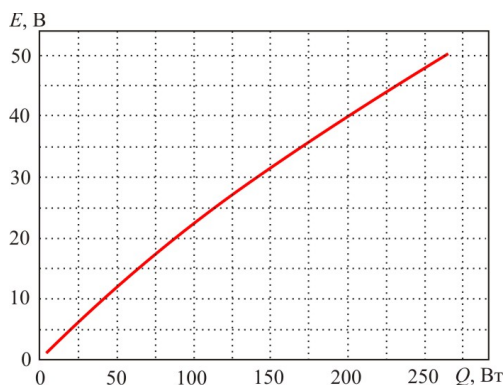


Рис. 6 Вольт-ватна характеристика вимірювача.

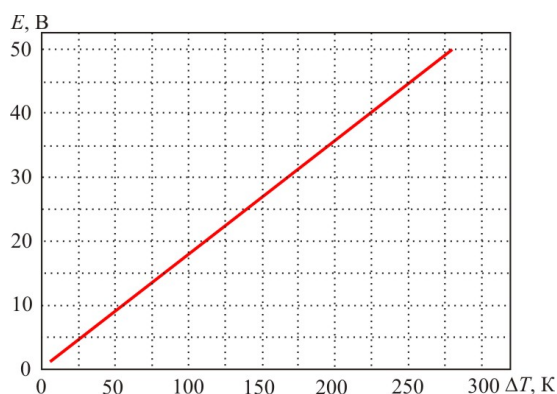


Рис. 7. Вольт-градусна характеристика модуля.

З використанням вольт-градусного калібрування термоелектричного перетворювача перепад температури в тепломірі визначається як:

$$\Delta T = 5.59446 \cdot E_{\text{heater}} \quad (24)$$

де E_{heater} – показання вольтметра (В), $A_3 = 5.59446$ (К/В).

Виходячи з (1) – (4), одержимо температуру об'єкта:

$$T_0 = \sqrt[4]{\frac{3.788 \cdot E_{\text{heater}} + 0.03 \cdot E_{\text{heater}}^2}{\sigma \cdot \varepsilon_1 \cdot \varepsilon_2 \cdot S} + (273.15 + t_{\text{heater}} + 5.5945 \cdot E_{\text{heater}})^4} \quad (25)$$

Якщо точне значення коефіцієнта ε_1 невідоме, то температуру об'єкта можна більш точно визначити, здійснивши градування. Для цього необхідно визначити значення температури об'єкта незалежним приладом і співставити зі значенням сигналу тепломіра. Так можна визначити узагальнені константи. В цьому випадку:

$$T_0 = \sqrt[4]{k \cdot E_{\text{heater}} \cdot (E_{\text{heater}} + 126.3) + (273.15 + t_{\text{heater}} + 5.5945)^4} \quad (26)$$

При $T_0 = T$ одержимо значення для k – узагальненого коефіцієнта теплообміну

$$k = \frac{T^4 - (273.15 + t_{\text{heater}} + 5.5945)^4}{E_{\text{heater}} \cdot (E_{\text{heater}} + 126.3)} = \text{const} \quad (27)$$

де T – фактичне значення абсолютної температури об'єкта, визначене незалежно.

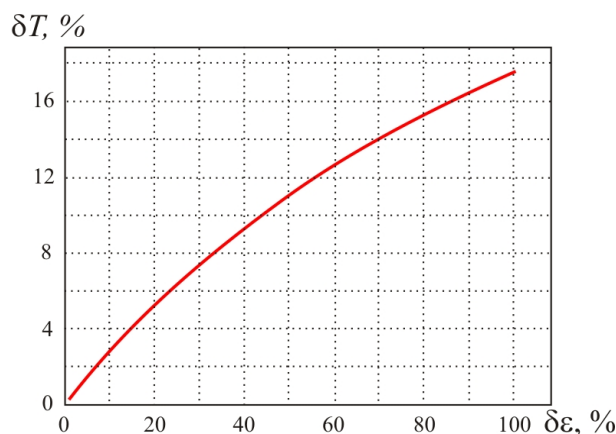


Рис. 8. Залежність похибки у вимірюванні температури δT об'єкта від похибки у визначенні його коефіцієнта чорноти $\delta \varepsilon$.

Крім того, у роботі проведені оцінки впливу похибки визначення коефіцієнта випромінювання вимірюваної поверхні на точність вимірювання її температури. Встановлено, що відносна похибка визначення температури незначно залежить від точності визначення коефіцієнта випромінювання поверхні (рис.8). Тому для вимірювання температури з похибкою до 10% досить знати значення коефіцієнта випромінювання поверхні з точністю до 44%.

Висновки

1. Розроблено фізичну й математичну моделі термоелектричного дистанційного вимірювача теплового потоку й температури з урахуванням специфіки теплообміну з поверхні цементних печей.
2. Розраховано вплив конвективної і променистої складових теплового потоку з врахуванням обертання поверхні цементної печі. Внесок конвективної складової потоку не перевищує 30 % від загального теплового потоку.
3. Розроблено й виготовлено конструкцію термоелектричного пристрою для дистанційного вимірювання теплового потоку й температури поверхні цементних печей.
4. Експериментально отримані вольт-ватне й вольт-градусне градування такого термоелектричного вимірювального пристрою.
5. Здійснено розрахунки залежності похибки у вимірюванні температури об'єкта від похибки у визначенні його коефіцієнта чорноти. Встановлено, що для забезпечення точності у визначенні температури 10% досить знати коефіцієнт чорноти випромінюючої поверхні з точністю 44%.

Література

1. M. Bolliger, E. Gallestey, G. Crosley, M. Kiener, Energy management in cement manufacturing, The corporate technical journal of the ABB Group 2, (2007).
2. Анатичук Л.И. Рациональные области исследований и применений термоэлектричества / Л.И. Анатичук // Термоэлектричество. – 2001. – № 1. – С. 3 – 14.
3. Анатичук Л.И. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества / Л.И. Анатичук // Термоэлектричество. – 2007. – № 2. – С. 7 – 20.
4. Анатичук Л.И. Термоэлектрические рекуператоры тепла для цементных печей / Л.И. Анатичук, Жен-Донг Хванг, В.В. Лысько, А.В. Прибила // Термоэлектричество. – 2013. – № 5. – С. 41 – 48.
5. Гусев Г.В. Система бесконтактных измерений температур вращающихся печей и оценки миграции бандажей. / Г.В. Гусев // – <http://www.tekno.ru>.
6. Анатичук Л.І. Про вплив теплообміну на ефективність термоелектричних приладів / Л.І. Анатичук, А.В. Прибила // Термоелектрика. – 2012. № 3. – С. 39-45.
7. Анатичук Л.І. Про вплив теплообміну на ККД термоелектричного генератора / Л.І. Анатичук, А.В. Прибила // Термоелектрика. – 2012. № 4. – С. 83-88.
8. http://ayan-tula.ru/page/public_art1.html.

Надійшла до редакції 24.06.2014

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 прищвидження 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:

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.

Дата Підписи

Нижче наводиться приклад оформлення статті.

Фото
автора
3 x 4 см

Касян А.І.¹, Горєлов В.М.²

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

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

Фото
автора
3 x 4 см

СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ НА ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ

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

Ключові слова: термоелектрика, тетратіотетрацена-йодиду, поляризація.

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

Keywords: thermoelectricity, tetrathiotetracene-iodide, polarizability.

Вступ

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

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

Квазіодномірні органічні кристали TTT_2I_3

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

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

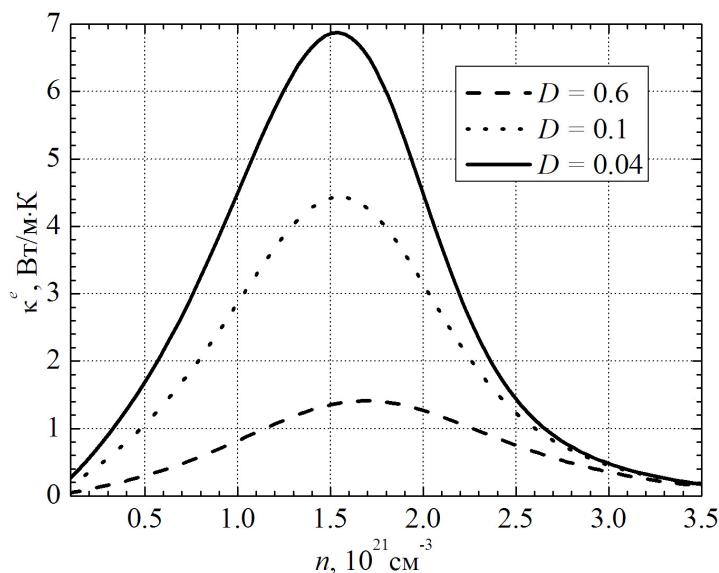


Рис. 1. Залежності електронної теплопровідності κ^e від n .

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

Термоелектричні властивості

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

Висновки

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

Література

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