

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 5

2015

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

Ю.М. Лобунець

В.В. Лисько

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: 25.11.2015 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, 2015

ЗМІСТ

Теорія

- Анатичук Л.І., Вихор Л.М., Горський П.В.* Оптимізація матеріалів на основі *Bi-Te* для термоелектричних перетворювачів енергії в умовах мініатюризації 5
- Кругляк Ю.А.* Термоелектричні явища в концепції «знизу – нагору» 17
- Горський П.В.* Оптимізація матеріалів на основі порошків *Bi-Te* для термоелектричних перетворювачів енергії 35

Конструювання

- Раренко І.М., *Шайко-Шайковський О.Г., Білов М.Є.* Прогнозування величин власних частот коливань при конструюванні багатокаскадних термоелектричних модулів 49
- Раренко І.М., *Шайко-Шайковський О.Г., Раренко А.І., Дремлюженко С.Г., Білов М.Є.* Прилади для дистанційного виміру температури різних об'єктів на основі анізотропних термоелементів *CdSb* 56

Термоелектричні вироби

- Кобилянський Р.Р., Москалик І.А.* Про розподіл температури в голові людини при заданих теплових потоках на її поверхні 64

Новини

- Касіян А.І. (До 80-річчя від дня народження) 73

Анатичук Л.І.^{1,2}, Вихор Л.М.¹, Горський П.В.¹

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

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

ОПТИМІЗАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ *Bi-Te* ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ В УМОВАХ МІНІАТЮРИЗАЦІЇ

Виходячи з температурних і концентраційних залежностей кінетичних коефіцієнтів термоелектричного матеріалу (ТЕМ), визначено концентраційні залежності термоелектричної добротності ТЕМ в умовах мініатюризації для режимів термоелектричного охолодження й генерування за різних товщин шарів. При цьому необхідні для врахування впливу розмірних ефектів мікроскопічні параметри ТЕМ визначалися безпосередньо на підставі апроксимаційних моделей їх кінетичних коефіцієнтів. Вплив розмірних ефектів на електропровідність ТЕМ враховувався в наближенні постійної відносно енергії довжини вільного пробігу носіїв заряду, а на граткову теплопровідність – з урахуванням частотної залежності часу релаксації фононів при їх розсіюванні один на одному за рахунок ангармонізму теплових коливань ґратки. В останньому випадку розглядалися як процеси перекидання, так і нормальні процеси, здатні модифікувати розсіювання електронів на границях шару. Показано, що зі зниженням товщини шару ТЕМ до 50 мкм вираш у добротност порівняно з монокристалом, становить 1–4%. Для менших товщин можна одержати більш істотний вираш. Зокрема, зі зниженням товщини шару ТЕМ до 0.1 мкм максимум термоелектричної добротності збільшується в 1.7–3.2 рази порівняно з монокристалом. При цьому зниження товщини шару ТЕМ до 50 мкм практично не впливає на оптимальну концентрацію легуючих однозарядних домішок, у той час як перехід до менших товщин знижує її. Наприклад, за товщини шару 0.1 мкм вона зменшується в 1.1–2.2 рази в порівнянні з монокристалом.

Ключові слова: електропровідність, термоЕРС, теплопровідність, фонони, носії заряду, час релаксації, нормальні процеси, процеси перекидання, довжина вільного пробігу, термоелектрична добротність.

Based on the temperature and concentration dependences of the kinetic coefficients of thermoelectric material (TEM), the concentration dependences of thermoelectric figure of merit of TEM were determined under the conditions of miniaturization for thermoelectric cooling and generation modes with different layer thicknesses. In so doing, the microscopic parameters of TEM necessary for taking into account the impact of size effects were directly determined on the basis of approximation models of their kinetic

coefficients. The impact of size effects on the electrical conductivity of TEM was taken into account in the approximation of constant with respect to energy mean free path of charge carriers, and their impact on the lattice thermal conductivity – with regard to frequency dependence of the relaxation time of phonons scattered on each other due to anharmonicity of lattice thermal vibrations. In the latter case, both Umklapp and normal processes were considered capable of modifying scattering of electrons at layer boundaries. It was shown that with reduction of TEM layer thickness to 50 μm a gain in the figure of merit as compared to single crystal is 1 – 4 %. For lower thicknesses a gain can be greater. In particular, with reduction of TEM layer thickness to 0.1 μm , maximum thermoelectric figure of merit is increased by a factor of 1.7 – 3.2 against single crystal. In so doing, reduction of TEM layer thickness to 50 μm scarcely affects the optimal concentration of doping single-charge impurities, whereas transition to lower thicknesses reduces it. For instance, with the layer thickness 0.1 μm it is reduced by a factor of 1.1 – 2.2 as compared to single crystal.

Key words: electric conductivity, thermoEMF, thermal conductivity, phonons, charge carriers, relaxation time, normal processes, Umklapp processes, mean free path, thermoelectric figure of merit.

Вступ

Мініатюризація термоелектричних перетворювачів енергії – актуальне завдання сучасної функціональної електроніки. Необхідність мініатюризації диктується в першу чергу міркуваннями зниження витрат термоелектричного матеріалу, що є найбільш дорогою частиною цих перетворювачів. Крім того, більш ранні дослідження, здійснені різними авторами на порошках, плівках і дротах термоелектричних матеріалів [1 – 5], дають певні підстави вважати, що мініатюризація не тільки не погіршить вихідні характеристики термоелектричних перетворювачів енергії, але й навіть поліпшить їх у порівнянні з характеристиками перетворювачів на основі масивних монокристалів.

Загальновідомо, що добротність TEM залежить від концентрації носіїв заряду, а, отже, легуючих домішок [6]. Більше того, для кожної температури має бути така оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої добротність є максимальною. Але з переходом від монокристалів до тонких шарів стають істотними ефекти, пов'язані з розсіюванням носіїв заряду та фононів на границях шару. При цьому змінюються кінетичні коефіцієнти TEM, а, отже, можуть змінюватися як величина максимуму добротності, так і оптимальна концентрація носіїв заряду, що відповідає йому. Тому метою пропонованої роботи є оптимізація TEM за концентрацією носіїв заряду в умовах впливу товщини шару TEM на його кінетичні коефіцієнти.

Спосіб оцінки залежності добротності тонких шарів TEM від їх товщини та концентрації носіїв заряду

Враховуючи, що розсіювання на границях шару не впливає на термоЕРС, а електронна теплопровідність і електропровідність у випадку незалежності довжини вільного пробігу електрона від енергії залежать від товщини шару через той самий множник [7, 8], неважко одержати наступний вираз для термоелектричної добротності Z тонкого шару відносно монокристалу Z_{mono} :

$$Z/Z_{mono} = \frac{1 + \kappa_{n,p(mono)}/\kappa_{l(mono)}}{Z_a^{-1} + \kappa_{n,p(mono)}/\kappa_{l(mono)}}. \quad (1)$$

У цій формулі

$$Z_a = \left\{ d_0 l_{n,p}^{-1} \ln [1 + l_{n,p} d_0^{-1}] \right\}^{-1} \left[\int_0^1 \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{k_{||}^* z}{1 + k_{||}^* Q_{||}(x) z} + \frac{2k_{||}^* z}{1 + k_{||}^* Q_{||}(x) z} \right) dz dx \right]^{-1} \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{||}(x)} + \frac{2}{Q_{||}(x)} \right) dx \right\}. \quad (2)$$

У формулах (1 – 2) введено такі позначення: $\kappa_{n,p(mono)}$ – електронна або діркова складові повної теплопровідності монокристала, $\kappa_{l(mono)}$ – його ґраткова складова, d_0 – товщина шару, $l_{n,p}$ – довжина вільного пробігу електронів (дірок) у монокристалі, $k_{||}^* = (d_0 \gamma^2 \theta / \rho) (k_B T_D / \hbar v_{||})^4 (k_B T_D / \rho v_{||}^2)$, $\theta = T/T_D$, T – абсолютна температура, T_D – температура Дебая матеріалу, γ , ρ та $v_{||}$ – параметр Грюнайзена, густина і швидкість звуку в ТЕМ відповідно, k_B – постійна Больцмана, інші позначення загальноприйняті. Індекс "||" означає, що відповідний параметр береться в напрямку, паралельному площині шарів ТЕМ. Частотні поліноми $Q_{||}(x)$ та $Q_{\perp}(x)$ відповідно мають вигляд

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

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

У формулах (3) і (4) враховано як нормальні процеси, так і процеси перекидання для поздовжньої (l), і поперечної (t) фононних мод. Доданок μx відповідає за процеси перекидання. Також враховано, що розсіювання фононів за рахунок нормальних процесів відбувається по-різному для поздовжніх і поперечних мод, що описується відповідно іншими доданками в (3) і (4).

Співвідношення (2) з врахуванням (3) і (4) виведене з використанням підходів, розвинених у роботах [7, 8] для випадків сферичних часток і контактів між ними, однак ці підходи модифіковані з урахуванням специфіки геометрії розсіювання носіїв заряду та фононів у тонкому шарі ТЕМ.

Отже, зі співвідношень (1 – 4) ми бачимо, що для розрахунків термоелектричної добротності й ефективності тонких шарів попередньо необхідно, використовуючи експериментальні дані, розбити повну теплопровідність монокристала на складову, обумовлену електронами (дірками) і ґраткову складову. Також, виходячи з експериментальних даних про залежності електропровідності, термоЕРС і теплопровідності монокристала від температури

й концентрації носіїв заряду, необхідно визначити температурні й концентраційні залежності довжини вільного пробігу електронів (дірок) $l_{n,p}$, і параметра μ , відповідального за розсіювання фононів, і, отже, за величини ґраткової теплопровідності ТЕМ.

Визначення мікроскопічних параметрів ТЕМ на основі апроксимації їх кінетичних коефіцієнтів

Для визначення зазначених мікроскопічних параметрів використовуються апроксимаційні моделі експериментальних залежностей кінетичних коефіцієнтів ТЕМ, побудовані, наприклад, методом найменших квадратів [9]. Визначення мікроскопічних параметрів ТЕМ на основі цих моделей здійснюється в такий спосіб.

Спочатку в припущенні незалежності довжини вільного пробігу носіїв заряду від енергії за залежною від концентрації й температури термоЕРС із рівняння

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right] \quad (5)$$

визначається приведений хімічний потенціал $\eta = \zeta/k_B T$. Після цього в припущенні домішкового характеру провідності з рівняння сталості числа частинок [10]

$$n_0 = \frac{4(2\pi m_{n,p}^* k_B T)^{3/2}}{\sqrt{\pi} h^3} F_{1/2}(\eta) \quad (6)$$

за відомою масою густини станів електронів (дірок) $m_{n,p}^*$, наприклад, за температури 300 К, визначається концентрація носіїв заряду n_0 . Далі за кожної фіксованої концентрації n_0 визначається температурна залежність ефективної маси густини станів $m_{n,p}^*$. Можливий також і інший спосіб, який реалізується за наявності даних про рухливості носіїв заряду. Спочатку за провідністю і рухливістю визначається концентрація носіїв заряду, а потім з рівняння (6) – ефективна маса густини станів.

Після цього за експериментальних температурної і концентраційної залежностей електропровідності визначається залежність довжини вільного пробігу електронів (дірок) $l_{n,p}$ від температури й концентрації носіїв заряду. Для цього використовується співвідношення для випадку незалежної від енергії довжини вільного пробігу електронів (дірок) [4]:

$$\sigma_{mono} = \frac{4n_0 e^2 l_{n,p} F_0(\eta)}{\sqrt{2m_{e,h}^* k_B T} F_{1/2}(\eta)} \quad (7)$$

У формулах (5 – 7) $F_r(\eta)$ – інтеграли Фермі відповідних індексів, що співвідношенням:

$$F_r(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^r dx}{\exp(x - \eta) + 1}. \quad (8)$$

Із приводу використання співвідношення (6) для визначення концентрації носіїв необхідно відзначити, що ефективна маса густини станів електронів (дірок) є функцією не тільки температури, але й концентрації носіїв заряду. Але у випадку матеріалів для охолоджувачів аргументом апроксимаційних моделей виступає не концентрація носіїв заряду, а електропровідність за 300 К. Для цього випадку зроблено спрощуючі припущення, про те, що за 300 К ефективна маса не залежить від концентрації носіїв заряду.

Знаючи η , можна, виходячи зі співвідношення Відемана-Франца, визначити складову теплопровідності кристала, обумовлену вільними носіями заряду:

$$\kappa_{n,p(mono)} = L\sigma T. \quad (9)$$

При цьому число Лоренца дорівнює:

$$L = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \frac{4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right]. \quad (10)$$

Знаючи теплопровідність, обумовлену вільними носіями, а також експериментальну теплопровідність ТЕМ, яка описується відповідною апроксимаційною моделлю, неважко визначити її ґраткову складову. Знаючи температурну й концентраційну залежність ґраткової складової теплопровідності ТЕМ, неважко за методикою, розвинутою у [8], із врахуванням співвідношень наведених в [11], визначити коефіцієнт поліномів (3), (4), що характеризують частотну залежність імовірності розсіювання фононів один на одному.

Результати оптимізації матеріалів для охолоджувачів

Розрахунки залежностей добротності мікрошарів від концентрації носіїв заряду виконувалися для матеріалів *n*-типу провідності $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3} + (0.09...0.03) \% CdCl_2$ і *p*-типу $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3 + 4 \% Te$, які використовуються для охолоджувальних модулів. Застосовувалися наведені в [6, 9] усереднені експериментальні залежності кінетичних коефіцієнтів α_{mono} , σ_{mono} , κ_{mono} , цих матеріалів від температури та значень електропровідності за 300 К, що пропорційна концентрації носіїв заряду. При розрахунках використовувалися параметри фононних спектрів і ефективні маси густини станів електронів і дірок, наведені в [12]. Розрахунки здійснювалися на підставі співвідношень (1) – (4) комп'ютерними методами в середовищі Mathcad-14.

Отримані концентраційні залежності добротності ZT тонких шарів для різних товщин і температур наведено на рис. 1 – 6.

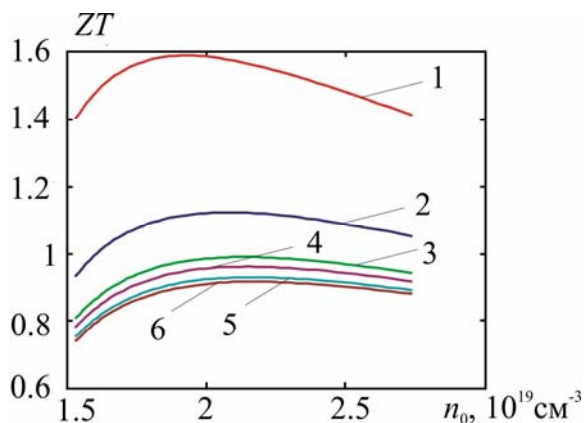


Рис. 1. Концентраційні залежності добротності ZT тонких шарів TEM n-типу провідності $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ за температури 300 K і товщин шарів, мкм: 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 50; 6 – масивний кристал.

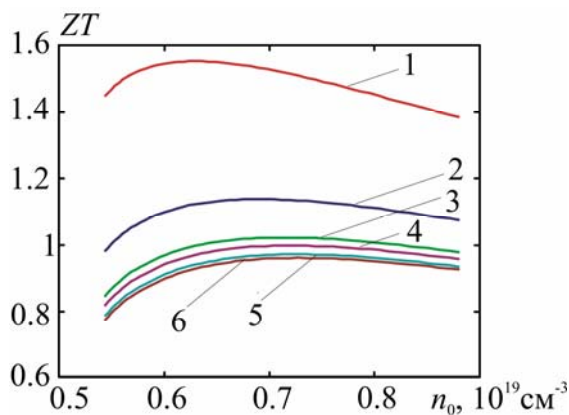


Рис. 2. Концентраційні залежності ZT тонких шарів TEM p-типу провідності $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ за температури 300 K і товщин шарів, мкм: 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 50; 6 – масивний кристал.

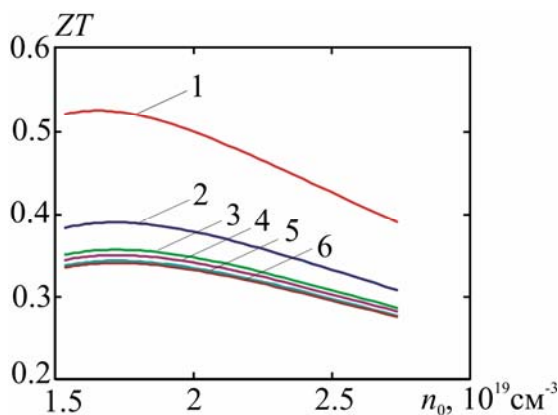


Рис. 3. Концентраційні залежності ZT тонких шарів TEM n-типу провідності $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ за температури 150 K і товщин шарів, мкм: 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 50; 6 – масивний кристал.

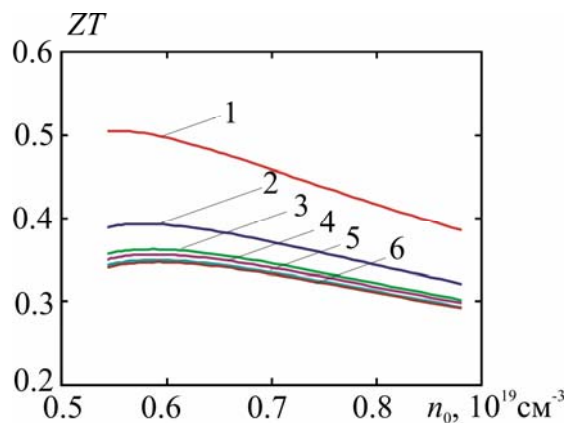


Рис. 4. Концентраційні залежності ZT тонких шарів TEM p-типу провідності $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ за температури 150 K і товщин шарів, мкм: 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 50; 6 – масивний кристал.

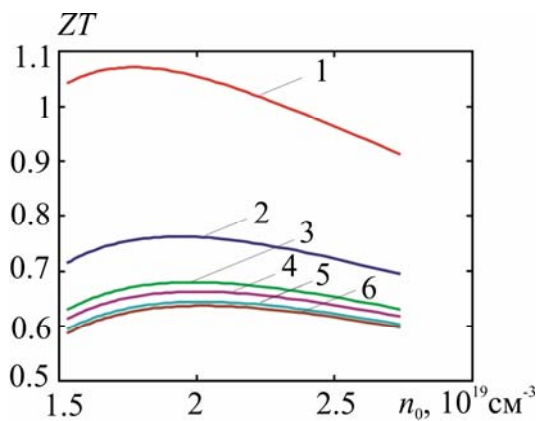


Рис. 5. Концентраційні залежності ZT тонких шарів TEM n-типу провідності $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ за температури 225 K і товщин шарів, мкм: 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 50; 6 – масивний кристал.

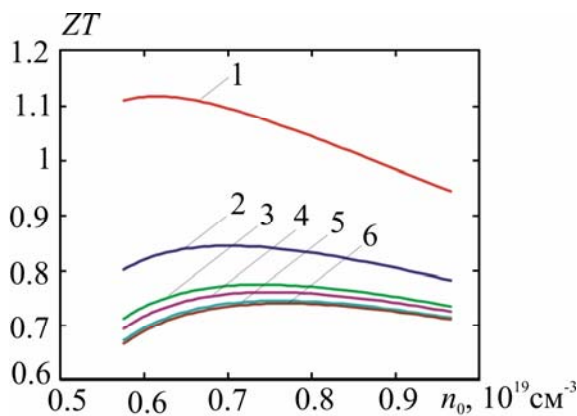


Рис.6. Концентраційні залежності ZT тонких шарів TEM p-типу провідності $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ за температури 225 K і товщин шарів, мкм: 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 50; 6 – масивний кристал.

З рисунків видно, що для розглянутих матеріалів за всіх температур з переходом від монокристала до тонких шарів ТЕМ отримується вигравш у добротності. Збільшення добротності пояснюється впливом розмірних ефектів, пов'язаних з порівняльністю довжин вільного пробігу носіїв заряду та фононів з товщинами шарів. У всіх випадках існує залежна від товщини оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої досягається максимум термоелектричної добротності. Однак, оскільки довжини вільного пробігу носіїв заряду й фононів вимірюються нанометрами, істотного вигравшу в термоелектричній добротності з переходом від монокристала до шарів товщиною 50 мкм не виходить. Істотний вигравш, а саме в 1.2–2 рази порівняно з монокристалом виходить у діапазоні товщин 0.1 – 1 мкм. Проте отримані результати означають, що перехід від монокристала до тонких шарів може бути здійснено без погіршення вихідних параметрів холодильників, і, отже, можна добитися істотної економії ТЕМ. Для одержання більш істотного вигравшу в добротності необхідний перехід до ще більш тонких, тобто, наприклад, субмікронних, шарів, або наночарів. Однак забезпечення й збереження вигравшу в добротності, за настільки тонких шарах ТЕМ, можливе лише з використанням спеціальної технології створення контактів ТЕМ-метал, що забезпечує, можливо, менші значення контактних опорів.

Результати оптимізації матеріалів для генераторів

Розрахунки залежностей добротності мікрошарів від концентрації носіїв заряду виконувалися для матеріалів *n*-типу провідності $(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ і *p*-типу $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, які використовуються для генераторних модулів. Застосовувалися наведені в [9] усереднені експериментальні залежності кінетичних коефіцієнтів α_{mono} , σ_{mono} , κ_{mono} , цих матеріалів від температури й значень електропровідності за 300 К. При розрахунках використовувалися параметри фононних спектрів і ефективні маси густини станів електронів і дірок, наведені в [10, 13].

Отримані концентраційні залежності добротності *ZT* тонких шарів цих матеріалів для різних товщин і температур наведено на рис. 7 – 12.

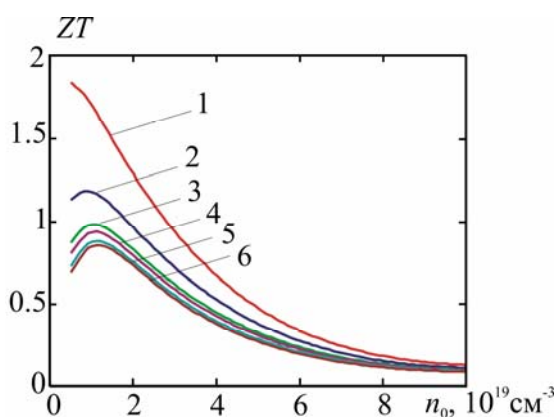


Рис. 7. Концентраційні залежності *ZT* тонких шарів ТЕМ *n*-типу провідності $(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ за температури 300 К і товщин шарів, мкм: 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 50; 6 – масивний кристал.

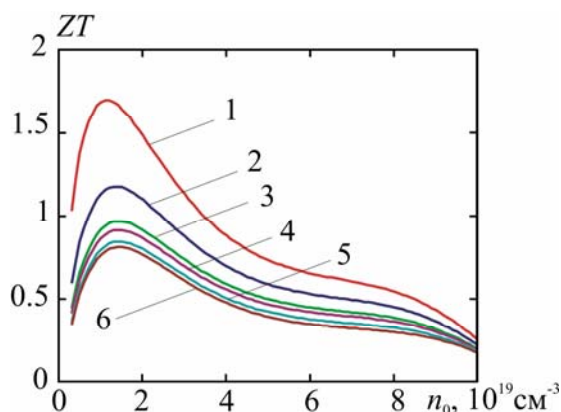


Рис. 8. Концентраційні залежності ZT тонких шарів ТЕМ р-типу провідності $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.03}$ за температури 300 К і товщин шарів, мкм: 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 50; 6 – масивний кристал.

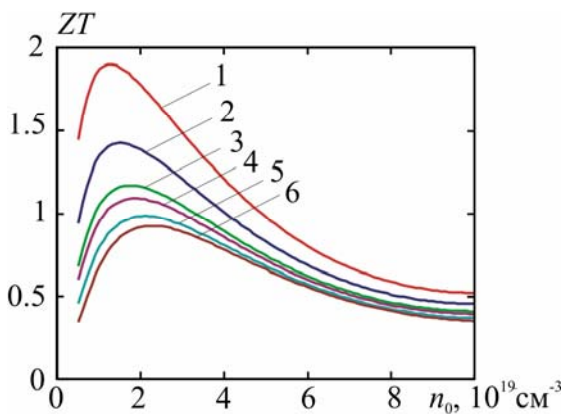


Рис. 9. Концентраційні залежності ZT тонких шарів ТЕМ n-типу провідності $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.9}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05}$ за температури 450 К і товщин шарів, мкм: 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 50; 6 – масивний кристал.

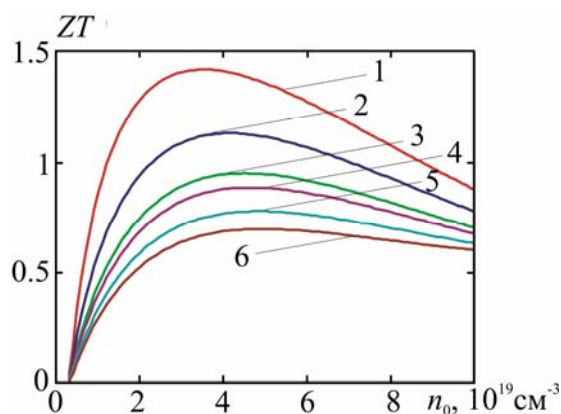


Рис. 10. Концентраційні залежності ZT тонких шарів ТЕМ р-типу провідності $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.03}$ за температури 450 К і товщин шарів, мкм: 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 50; 6 – масивний кристал.

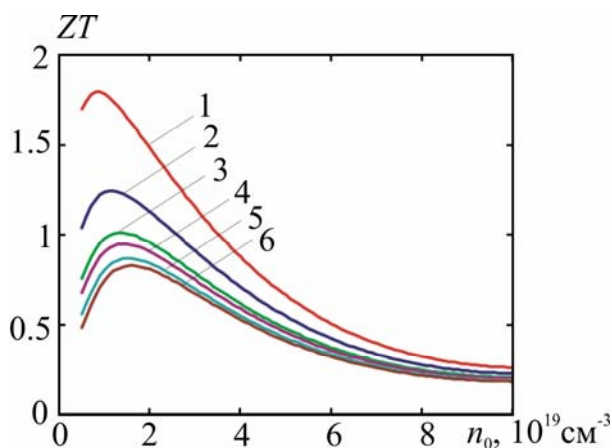


Рис. 11. Концентраційні залежності ZT тонких шарів ТЕМ n -типу провідності $(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ за температури 375 K і товщин шарів, мкм: 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 50; 6 – масивний кристал.

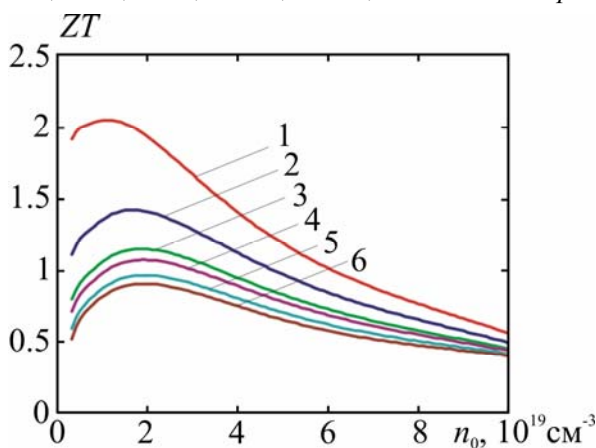


Рис.12. Концентраційні залежності ZT тонких шарів ТЕМ p -типу провідності $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$ за температури 225 K і товщин шарів, мкм: 1 – 0.1; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 50; 6 – масивний кристал.

Також, як і у випадку матеріалів для охолоджувачів, за кожної товщині шару ТЕМ мається оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої досягається максимум термоелектричної добротності, причому у випадку матеріалів для генераторів він виражений сильніше, ніж у випадку матеріалів для охолоджувачів. Істотний вигрaш у термоелектричній добротності, а саме в 1.6 – 3.2 раза порівняно з монокристалом виходить у діапазоні товщин 0.1 – 1 мкм. За товщин 1 – 50 мкм вигрaш зменшується, хоча становить приблизно 4 % у порівнянні з монокристалом.

У додатковій оптимізації добротності матеріалів за концентрацією легуючих домішок порівняно з монокристалом у діапазоні товщин 5 – 50 мкм немає необхідності. Деяка зміна концентрації потрібна лише за товщин 0.1 мкм. А саме, її потрібно зменшити в 1.14 – 2.2 раза, порівняно з монокристалом. Найбільш сильна зміна потрібна для генераторних матеріалів n -типу.

Висновки

1. Вплив розсіювання фононів і носіїв заряду на границях мікромініатюрних шарів ТЕМ на електропровідність і ґраткову теплопровідність є найбільш істотним фактором, що забезпечують збереження термоелектричної добротності з переходом від монокристала до шарів товщиною від 50 мкм. Збільшення добротності можна чекати за менших товщин шарів.
2. Використання тонких шарів ТЕМ замість монокристалів дає можливість досягти істотної економії ТЕМ без зниження вихідних параметрів і характеристик термоелектричних холодильників і генераторів.
3. Більш сильне зниження ґраткової теплопровідності в порівнянні з електропровідністю створює передумови для підвищення добротності ТЕМ з переходом від масивних монокристалів до мікромініатюрних шарів.
4. Найбільш сильний виґраш у добротності, а саме 1.7 раза у матеріалів для холодильників і 3.15 раза для генераторних матеріалів, досягається за товщини шару 0.1 мкм.
5. За товщин, що перевищують 50 мкм, і температурах 150 – 300 К, очікуване збільшення добротності розглянутих матеріалів відносно відповідних монокристалів не перевищує 4 %.

Література

1. Лидоренко Н.С., Андрияко В.А., Дудкин Л.Д., Нагаев Э.Л. О влиянии туннелирования на эффективность термоэлектрических устройств. // ДАН СССР. – 1969. – С.1295.
2. Терехов А.Д. Структура дисперсной среды и эффективные значения коэффициентов тепло- и электропроводности. В кн.: «Термоэлектрические материалы и пленки. Материалы Всесоюзного Совещания по деформационным и размерным эффектам в термоэлектрических материалах и пленках, технологии и применению пленок» / А.Д. Терехов, Э.М. Шер. – Ленинград, 1976 – С. 211.
3. Булат Л.П., Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Сорокин А.И. – Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ //ФТТ. – 2010. –Т.52. – С. 1712 – 1716.
4. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sun X., Zhang Z., Kronin S.B., Koga T. // ФТТ. – 1999. – Т.41,вып.5. – С. 755 – 758.
5. Анатичук Л.И., Горский П.В., Михальченко В.П. Влияние размерных эффектов на свойства термоэлектрических материалов. // Термоэлектричество. – 2014, №1. – С. 5 – 13.
6. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. – К.: Наукова думка. – 1976. – 726 с.
7. Горский П.В., Михальченко В.П. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формирующего элемента. // Термоэлектричество. – 2013, №1. – С.19 – 27.
8. Горский П.В., Михальченко В.П. Электропроводность контактирующих частиц термоэлектрического материала. // Термоэлектричество. – 2013, №2. – С. 12 – 18.

9. Анатичук Л.И., Вихор Л.Н. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. // – Институт термоэлектричества: Киев-Черновцы – 2012. – 180с.
10. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . – М: Наука, 1972. – 320 с.
11. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1 – 98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
12. Da Silva L.W., Kaviany M. Micro-thermoelectric cooler: interfacial effect on thermal and electrical transport. // Int.Journ. of heat and mass transfer. – 2004. –Vol.478. – P. 2417 – 2435.
13. CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M.Rowe, CRC Press, London, New York, 1995.

Надійшла до редакції 07.10.2015



Кругляк Ю.А.

Кругляк Ю.А.

Факультет інформаційних технологій,
Одеський державний екологічний університет,
вул. Львівська, 15, Одеса, 65016, Україна

**ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ЯВИЩА В КОНЦЕПЦІЇ
«ЗНИЗУ – НАГОРУ»**

Термоелектричні явища Зеебека й Пельтьє, показники якості термоелектричних пристроїв і матеріалів, балістичний і дифузійний транспорт фононів і їх роль у теплопровідності обговорюються на основі концепції «знизу – нагору» сучасної наноелектроніки.

Ключові слова: наноелектроніка, мікроелектроніка, моди провідності електронів, моди провідності фононів, ефект Зеебека, ефект Пельтьє, показник добротності ZT , оптимізація термоелектриків.

Thermoelectric phenomena of Seebeck and Peltier, quality indices of thermoelectric devices and materials and thermoelectric optimization, ballistic and diffusive transport of phonons and its role in the thermal conductivity are discussed in the frame of the «bottom – up» approach of modern nanoelectronics.

Key words: nanoelectronics, microelectronics, electron conductivity modes, phonon conductivity modes, Seebeck effect, Peltier effect, power factor, ZT product, thermoelectric optimization.

Вступ

Попередні публікації [1, 2] присвячені сучасній моделі Ландауера-Датті-Лундстрема (ЛДЛ) переносу електронів і тепла [3 – 7], ефективній як у нано, так і в макромасштабі для 1D, 2D і 3D резисторів у балістичному, квазі-балістичному й дифузійному режимі лінійного відгуку за різниці напруги й температури пристрою. Успіх транспортної моделі ЛДЛ пов'язаний насамперед із застосуванням концепції «знизу – нагору» для обговорення різних ТЕМ в електроніці на відміну від традиційної концепції «зверху – униз» [8 – 11].

Сьогодні ми прагнемо внести нові перспективи в університетську і інженерну освіту для розв'язку завдань сучасної нанотехнології. Шістдесят років тому з подібною проблемою зіштовхнулася електроніка у зв'язку з появою транзистора, яка була успішно вирішена: підготовлене покоління фізиків й інженерів, готових очолити сучасну електронну промисловість.

Сьогодні ми стоїмо перед необхідністю аналогічної революції в освіті й наукових дослідженнях. З моменту народження фізики твердого тіла для опису матеріалів застосовуються

середні параметри матеріалу, наприклад, рухливість або коефіцієнт оптичного поглинання, які потім використовуються як вихідні параметри для моделей макроскопічних пристроїв. Концепція «зверху – униз» широко застосовується навіть для сучасних наноструктурних матеріалів, але ми вважаємо, що вона вже не може адекватно вирішувати завдання й відповідати можливостям сьогодення. Необхідний комплексний підхід, який впроваджує нові способи мислення, що з'являються в результаті сучасних досліджень в області нанонауки, безпосередньо в моделі, використовуваних для нерівноважних проблем, такі як нанотранзистори, пристрої перетворення енергії й біосенсори. Така нова концепція «знизу – нагору» електронних пристроїв і матеріалів досить успішно демонструється Мережею обчислювальних нанотехнологій в університеті Пурдю, США [12]. У пропонованій роботі ми розглянемо термоелектричні явища на основі концепції «знизу – нагору» після прослуховування курсу лекцій «Основи наноелектроніки: базові концепції», прочитаних професором Supriyo Datta в 2012 [13].

Виміри провідності самі по собі не несуть ніякої інформації про природу провідності в провіднику. У замкненому колі електрони завжди рухаються від негативно зарядженого контакту через провідник до позитивно зарядженого контакту, яка б не була фізико-хімічна природа провідника. Це властиво для будь-яких провідників і тому виміри провідності нічого не говорять нам про сам провідник.

З іншого боку, термоелектричні явища, під якими розуміється генерація струму за рахунок різниці температур на контактах провідника, надають можливість судити про фізичну природу провідності. Найпростішим прикладом можуть служити n - і p -провідники. У n -провідниках електрони рухаються від гарячого контакту через провідник до холодного, а в p -провідниках напрямок руху електронів зворотний. Чому?

Часто пояснюють таким чином, що в p -провідниках носії струму (так звані «дірки») заряджені протилежно заряду електронів, які рухаються в n -провідниках. Однак подібне пояснення не можна визнати задовільним, оскільки в реальності рухаються тільки електрони з негативним зарядом. «Дірки» же є, у найкращому разі, концептуальним поняттям, а вимірювані на практиці ефекти не повинні залежати від суб'єктивних, хоча й дуже зручних, домовленостей.

Відмінності між n - і p -провідниками найкраще пояснює концепція «знизу – нагору» [13 – 17]. В n -провідниках густина станів $D(E)$ висхідна з ростом енергії E , а в p -провідниках – спадна з ростом E . В n -провідниках електрохімічний потенціал E_F перебуває поблизу дна енергетичної зони, а в p -провідниках – поблизу верхівки зони. В останньому випадку електрони рухаються поблизу верхівки енергетичної зони, і відслідковувати зручно незайняті стани вище E_F , а не зайняті стани нижче E_F . Ці незайняті стани називають дірками, і оскільки в цих станах немає електронів, ведуть вони себе як позитивно заряджені об'єкти.

Пояснення відмінності між n - і p -провідниками не вимагає ніяких нових принципів або допущень, крім тих, які ми вже обговорювали [1, 2], а саме: електричний струм породжується відмінністю між фермієвськими функціями на контактах провідника $f_1(E) - f_2(E)$.

Відоме ще одне важливе фізичне явище, назване ефектом Холла, яке змінює знак n - і p -провідників. Ефектом Холла часто пояснюють негативно заряджені електрони й позитивно заряджені «дірки». Однак ефект Холла має зовсім інше походження, пов'язане з негативною масою, обумовленою співвідношенням $E(p)$ в p -провідниках, яке спрямоване вниз [18]. Термоелектричним же явищам не потрібен провідник, щоб мати співвідношення $E(p)$. Навіть маленькі молекули виявляють помітні термоелектричні ефекти [19 – 21]. Молекулярні переходи досить перспективні для ефективного термоелектричного перетворення енергії з високим виходом потужності.

Для пояснення відмінностей між n - і p -провідниками в рамках концепції «знизу – нагору», нагадаємо вже добре відомий вираз для струму через пружний резистор (32) в [14]:

$$I = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) (f_1(E) - f_2(E)), \quad (1)$$

де $G(E)$ – провідність. Якщо раніше [14] відмінність між фермієвськими функціями породжувалася відмінністю між електрохімічними потенціалами при однаковій температурі контактів, то з таким же успіхом ця відмінність може породжуватися відмінністю в температурі контактів, оскільки фермієвські функції залежать як від E_F , так і від T , а саме:

$$f_1(E) = 1 / (e^{(E-E_{F1})/kT_1} + 1) \quad (2a)$$

і

$$f_2(E) = 1 / (e^{(E-E_{F2})/kT_2} + 1). \quad (2б)$$

Чому ж з відмінністю температур рух струму протилежний в n - і p -провідниках? Причина криється в поведінці різниці фермієвських функцій гарячого й холодного контактів (рис. 1).

У каналі n -типу провідність $G(E)$ – зростаюча функція енергії, так що в сумарному струмі домінують стани з $E > E_F$, електрони рухаються від лівого контакту до правого, від гарячого до холодного (рис. 2). У p -каналах ситуація протилежна. Провідність $G(E)$ – спадаюча функція енергії, так що в сумарному струмі домінують стани з $E < E_F$, електрони рухаються від правого контакту до лівого, від холодного до гарячого (рис. 2).

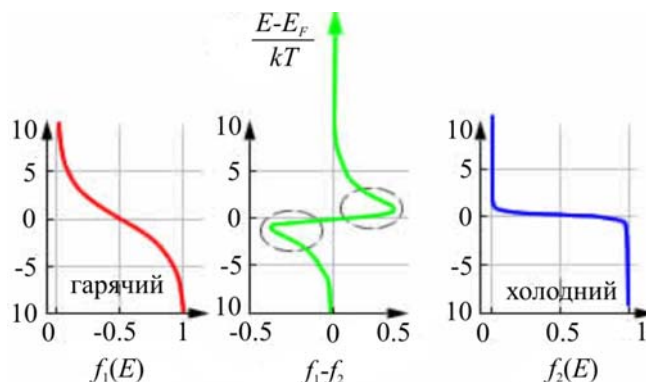


Рис. 1. Два контакти, гарячий і холодний, з тим самим значенням E_F : різниця фермієвських функцій позитивна для $E > E_F$ й негативна для $E < E_F$.

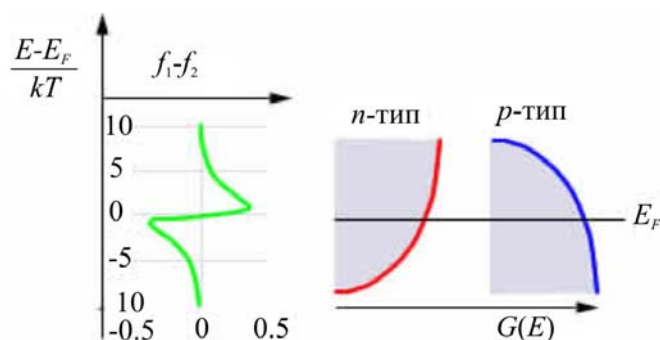


Рис. 2. Для n -провідників струм для $E > E_F$ домінує над струмом для $E < E_F$, а для p -провідників навпаки – струм для $E < E_F$ домінує над струмом для $E > E_F$.

Отже, електрони рухаються від гарячого до холодного в резисторі n -типу, але від холодного до гарячого в каналі p -типу. Саме це пояснення різної поведінки матеріалів n - і p -типу в концепції «знизу – нагору» застосовується в транспортній моделі ЛДЛ [22, 23].

Коефіцієнт Зеєбека

Для обчислення струму за рахунок відмінності в температурі контактів можна скористатися формулою (1) прямо, не вводячи ніяких спрощень. Однак у випадку невеликих відмінностей у температурі контактів, як це вже було продемонстровано для випадку невеликої різниці між електрохімічними потенціалами в [1, 7, 14, 15], що відповідає низькому порогу або режиму лінійного відгуку, можна скористатися розкладанням різниці фермієвських функцій в (1) у ряд Тейлора й обмежитися лінійним членом. Тоді можна записати

$$I = G(V_1 - V_2) + G_S(T_1 - T_2). \quad (3)$$

Звідси видно, що електрони рухаються від гарячого контакту через n -провідник до холодного контакту, а в p -провідниках – навпаки. Перепишемо (3) інакше

$$\Delta V = \frac{I}{G} + \left(-\frac{G_S}{G} \right) \Delta T, \quad (4)$$

де V_1 й V_2 визначені як E_{F_1}/q і E_{F_2}/q , а провідність G дається виразом [1]

$$G = \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) \left(\frac{\partial f_0}{\partial E_F} \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) G(E), \quad (5)$$

тоді як Зеєбеківська провідність

$$G_S = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE G(E) \left(\frac{\partial f_0}{\partial T} \right) = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - E_{F_0}}{qT} G(E). \quad (6)$$

Коефіцієнт Зеєбека S визначається як відношення цих двох провідностей:

$$S = -G_S/G. \quad (7)$$

Рівняння (6) математично виражає той факт, що стани з енергією більшою й меншою електрохімічного потенціалу дають внесок з різними знаками в термоелектричний коефіцієнт Зеєбека S . Із цього ж рівняння ясно, що, добираючи матеріал з найкращим коефіцієнтом Зеєбека, слід вибирати такий матеріал, у якому уся густина станів зосереджена по одну сторону від електрохімічного потенціалу E_{F_0} , оскільки навіть невелика частина станів по іншу сторону від E_{F_0} лише погіршить коефіцієнт Зеєбека.

Співвідношення (3) і (4) можна проілюструвати двома електричними колами (рис. 3): короткозамкненим зі струмом

$$I_{sc} = G_S(T_1 - T_2) \quad (8)$$

і незамкнутим, що звичайно використовується в термоелектричних вимірах і дає напругу

$$V_{oc} = -\frac{I_{sc}}{G} = -\frac{G_S}{G}(T_1 - T_2). \quad (9)$$

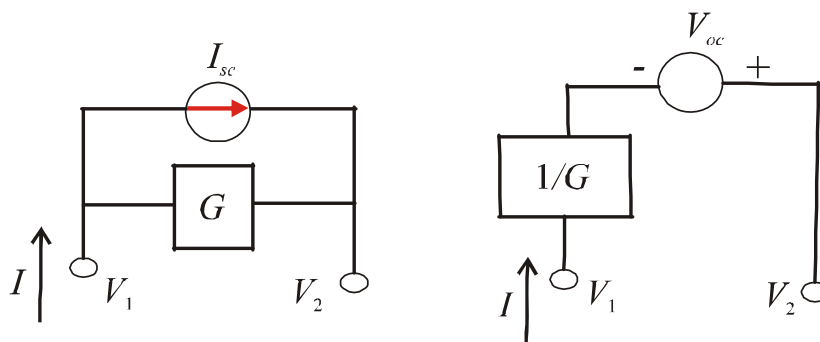


Рис. 3. Короткозамкнутий (sc) і незамкнутий (oc) кола, що ілюструють рівняння (3) і (4).
Для напрямку струму (потoku електронів) і знака напруги використовуються природні умови, які протилежні звичайно прийнятим.

Приміром, для n -провідників Зеєбеківська провідність позитивна, так що напруга V_{oc} негативна, якщо $T_1 > T_2$. Це означає, що контакт із більш високою температурою заряджений негативно (позитивно в загальноприйнятому змісті). За домовленістю, коефіцієнт Зеєбека

$$S \equiv \frac{V_{oc}}{T_1 - T_2} = -\frac{G_S}{G}. \quad (10)$$

Показники якості термоелектричних пристроїв і матеріалів

Термоелектричний ефект у прикладному відношенні цікавий тим, що надлишкове тепло може бути конвертоване в електричний струм [24]. Максимальна потужність P генерується тоді, коли навантажено опір $R_L = 1/G$, а саме:

$$P_{max} = V_{oc}^2 G / 4 = S^2 G (T_1 - T_2)^2 / 4, \quad (11)$$

де S^2G відомий як коефіцієнт потужності і є одним зі стандартних показників ефективності термоелектричних матеріалів.

Відношення максимальної генерованої потужності до потужності зовнішнього джерела називають енергетичною ефективністю пристрою

$$\eta \equiv \frac{P_{max}}{G_K(T_1 - T_2)} = \frac{S^2GT}{G_K} \frac{T_1 - T_2}{4T}, \quad (12)$$

де G_K – теплопровідність матеріалу, а T – середня температура $(T_1 + T_2)/2$. Стандартний показник якості термоелектричного матеріалу ZT пропорційний відношенню S^2G до G_K :

$$ZT \equiv \frac{S^2GT}{G_K} = \frac{S^2\sigma T}{k}, \quad (13)$$

де питома теплопровідність k пов'язана з теплопровідністю G_K матеріалу провідника

$$G_K = k \cdot A/L \quad (14)$$

так само, як провідність пов'язана з питомою провідністю через довжину провідника L і площею його поперечного перерізу A . Закон Фур'є для теплопровідності, аналог закону Ома для електропровідності у випадку застосування до нанорезисторів потребує такої ж корекції ($L \Rightarrow L + \lambda$), як і закон Ома [7, 14].

Електрична провідність визначається винятково переносом електронів. Теплопровідність включає також істотну фононну складову, яка є домінуючою. Вона буде розглянута трохи пізніше. Зараз розглянемо перенос тепла тільки електронами.

Перенос тепла

Дотепер під час обговорення термоелектричних явищ провідність матеріалу могла бути довільною $G(E)$. Модель пружного резистора [14, 15] приваблива тим, що моди провідності при різних енергіях проводять електрони в паралельному режимі, так що можна розглянути провідність при деякому однім значенні енергії, а потім просумувати по всьому спектру енергій. Розглянемо розташований як вище значення електрохімічного потенціалу E_{F_0} (моди n -типу), так і нижче його (моди p -типу) (рис. 4). Як уже згадувалося вище, внески цих двох різних типів мод у зеєбеківську провідність протилежні за знаком.

У пружному резисторі під час проходженні струму джоулеве тепло I^2R дисипує на контактах провідника із джерелом S і стоком D [14, 15]. У системах n - і p -типу на рис. 4 тепло на контактах не виділяється, оскільки струму в каналах немає (однакові електрохімічні потенціали на джерелі й стоці). невеликий проміжок енергії між значеннями енергії E і $E + dE$.

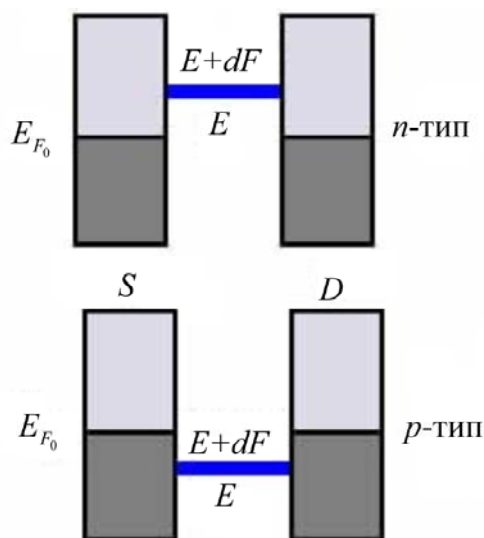


Рис. 4. Найпростіша одномодова провідність $G(E)$ з каналом провідності між енергіями E і $E + dE$ ($dE \ll kT$) вище (канал n -типу) і нижче (канал p -типу) значення електрохімічного потенціалу.

Розглянемо ситуацію на рис. 5 з різними електрохімічними потенціалами на джерелі й стоці, що відповідає, наприклад, контакту двох різних металів. Щораз, коли електрон переноситься із джерела на стік по каналу n -типу, джерело проохолоджується, а стік нагрівається, а по каналу p -типу навпаки – джерело нагрівається, а стік охолоджується (ефект Пельтьє), однак щораз сумарний ефект дорівнює $E_{F_1} - E_{F_2} = qV$ з виділенням джоулевого тепла.

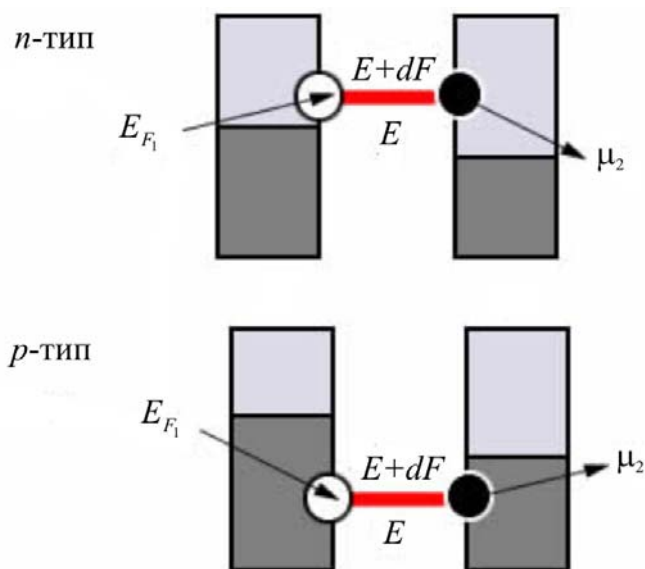


Рис. 5. Контакт двох металів з різними значеннями електрохімічних потенціалів (ефект Пельтьє).

Зарядовий струм I дається виразом (1). Пам'ятаючи, що у вікні $E_{F_1} - E_{F_2}$ електрон втрачає енергію $E - E_{F_1}$ на джерелі й набирає енергію $E - E_{F_2}$ на стоці, випишемо термоелектричні внески термострумів окремо для джерела й стоку:

$$I_{Q_1} = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{E - E_{F_1}}{q} G(E) (f_1(E) - f_2(E)) \quad (15)$$

і

$$I_{Q_2} = \frac{1}{q} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \frac{E_{F_2} - E}{q} G(E) (f_1(E) - f_2(E)). \quad (16)$$

Енергія, що добувається із зовнішнього джерела напруги

$$I_{ext} = \frac{E_{F_1} - E_{F_2}}{q} I = V \cdot I, \quad (17)$$

так що закон збереження енергії дотримується:

$$I_{Q_1} + I_{Q_2} + I_{ext} = 0. \quad (18)$$

Лінійний відгук

Лінеаризуем рівняння (15) і (16) точно так само, як було отримане рівняння (3) з рівняння (1) і одержимо

$$I_Q = G_P (V_1 - V_2) + G_Q (T_1 - T_2), \quad (19)$$

де

$$G_P = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - E_{F_0}}{q} G(E) \quad (20)$$

і

$$G_Q = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{(E - E_{F_0})^2}{q^2 T} G(E) \quad (21)$$

являють собою стандартні вирази для термоелектричних коефіцієнтів, які звичайно одержують шляхом застосування таких витончених підходів, як техніка транспортного рівняння Больцмана [5] або формалізму Кубо [6]. Поки йдеться про електронні внески в термоелектричні коефіцієнти.

Слід мати на увазі, що величина G_Q не є теплопровідність G_K матеріалу провідника, звичайно використовувана в стандартному показнику якості ZT (13). Одна із причин цього, як

уже згадувалося, полягає в тому, що в теплопровідності G_K є фононний внесок, який поки що не враховувався нами. Але є ще одна, зовсім інша причина.

Величина G_K визначається як теплопровідність резистора в умовах незамкнутого електричного кола ($I = 0$)

$$G_K = \left(\frac{\partial I_Q}{\partial (T_1 - T_2)} \right)_{I=0}, \quad (22)$$

тоді як величина G_Q є теплопровідність резистора в умовах короткозамкнутого кола ($V = 0$; $V_1 = V_2$)

$$G_Q = \left(\frac{\partial I_Q}{\partial (T_1 - T_2)} \right)_{V_1=V_2}. \quad (23)$$

Можна, однак, переписати рівняння (3) і (19) таким чином, щоб виділити коефіцієнти, звичайно вимірювані в умовах розімкнутого кола, а саме:

$$(V_1 - V_2) = \frac{1}{G} I - \frac{G_S}{G} (T_1 - T_2), \quad (24)$$

$$I_Q = \frac{G_P}{G} I + \left(G_Q - \frac{G_P G_S}{G} \right) (T_1 - T_2) \quad (25)$$

маючи, звичайно, на увазі, що V і I є напруга E_F/q й струм, що відрізняються за знаком від загальноприйнятих значень, де $-G_S/G$ є коефіцієнт Зеєбека (10), коефіцієнт Пельтьє

$$\Pi = -G_P/G \quad (26)$$

і теплопровідність

$$G_K = G_Q - G_P G_S/G. \quad (27)$$

Якщо звернутися до рівнянь (6) і (20), коефіцієнти Зеєбека й Пельтьє в рівняннях (24) і (25) виявляються зв'язаними співвідношенням Кельвіна

$$\Pi = TS, \quad (28)$$

яке є частковим випадком фундаментальних співвідношень Онзагера [27].

Дельта-термоелектрик

Корисно розглянути так званий дельта-термоелектрик, який вважається гіпотетичним матеріалом з вузьким каналом провідності при енергії ε шириною $\Delta\varepsilon \ll kT$, і розрахувати його термоелектричні коефіцієнти (рис. 6).

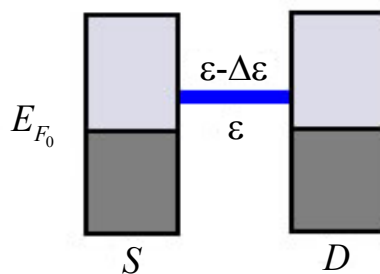


Рис. 6. Модель дельта-термоелектрика.

Випишемо зведення раніше вже отриманих термоелектричних коефіцієнтів:

$$G = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) G(E), \quad G_S = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - E_{F_0}}{qT} G(E),$$

$$G_P = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{E - E_{F_0}}{q} G(E), \quad G_Q = \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right) \frac{(E - E_{F_0})^2}{q^2 T} G(E).$$

Провідність $G(E)$ у підінтегральному виразі відмінна від нуля в дуже вузькій області енергії, а множники $(E - E_{F_0})$ практично постійні й можуть бути винесені з-під знака інтеграла, що дає

$$G = G(\varepsilon) \Delta\varepsilon \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)_{E=\varepsilon}, \quad (29)$$

$$G_S = \frac{\varepsilon - E_{F_0}}{qT} G, \quad (30)$$

$$G_P = \frac{\varepsilon - E_{F_0}}{q} G, \quad (31)$$

$$G_Q = \frac{(\varepsilon - E_{F_0})^2}{q^2 T} G. \quad (32)$$

З рівнянь (24) і (25) легко виходять термоелектричні коефіцієнти для дельта-термоелектрика:

$$S = -\frac{G_S}{G} = -\frac{\varepsilon - E_{F_0}}{qT}, \quad (33)$$

$$\Pi = -\frac{G_P}{G} = -\frac{\varepsilon - E_{F_0}}{q}. \quad (34)$$

$$G_K = G_0 - \frac{G_P G_S}{G} = 0. \quad (35)$$

Нульова теплопровідність G_K для дельта-термоелектрика заслуговує обговорення. Однак спочатку обговоримо фізичний зміст коефіцієнтів Зеєбека (33) і Пельтьє (34) для дельта-

термоелектрика. Коефіцієнт Зеебека (33) є напруга в незамкненому колі, що забезпечує нульовий струм. Дельта-термоелектрик проводить тільки за енергії $E = \varepsilon$. Щоб струму не було, фермієвські функції за цієї енергії повинні бути однакові: $f_1(\varepsilon) = f_2(\varepsilon)$, що у свою чергу дає

$$\frac{\varepsilon - E_{F_1}}{kT_1} = \frac{\varepsilon - E_{F_2}}{kT_2} = \frac{(\varepsilon - E_{F_1}) - (\varepsilon - E_{F_2})}{k(T_1 - T_2)} = -\frac{E_{F_1} - E_{F_2}}{k(T_1 - T_2)}. \quad (36)$$

Оскільки коефіцієнт Зеебека за нульового струму

$$S = \frac{(E_{F_1} - E_{F_2})/q}{T_1 - T_2}, \quad (I = 0) \quad (37)$$

остаточно одержуємо

$$S = -\frac{\varepsilon - E_{F_1}}{qT_1} = -\frac{\varepsilon - E_{F_2}}{qT_2} = -\frac{\varepsilon - E_{F_0}}{qT}, \quad (38)$$

що узгоджується з раніше отриманим виразом (33).

Вираз (34) для коефіцієнта Пельтье дельта-термоелектрика також легко зрозуміти, якщо пам'ятати, що кожний електрон у дельта-термоелектрику переносить тепло $\varepsilon - E_{F_0}$, так що відношення перенесеного тепла до заряду електрона ($-q$) має бути $(\varepsilon - E_{F_0})/(-q)$.

У підсумку мається нульова теплопровідність (35), що свідчить про те, що в дельта-термоелектрику в умовах незамкненого кола (немає транспорту електронів) перенос тепла не відбувається. Начебто б так. Однак все-таки, якщо немає електричного струму, чи може бути перенос тепла? Якби модель дельта-термоелектрика була достатньою для опису реального термоелектрика, то не мав би спостерігатися перенос тепла в будь-якому термоелектрику.

Щоб розібратися в цій ситуації, ускладнимо модель і розглянемо дворівневий термоелектрик з перепадом температур (рис. 7). У цьому випадку між двома контактами з $E_{F_1} < E_{F_2}$ виникає різниця потенціалів. Хоча сумарний струм нульовий, але індивідуальні струми відмінні від нуля на різних рівнях. Вони однакові за величиною, але протилежні за напрямком, так що сумарний струм дорівнює нулю.

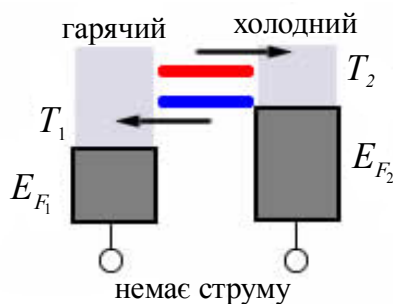


Рис. 7. Дворівневий термоелектричний матеріал з температурними перепадами в умовах розімкнутого кола.

Оскільки дельта-термоелектрик має нульову теплопровідність, його показник якості термоелектричного матеріалу ZT (13) повинен бути дуже великим із претензією на ідеальний термоелектрик. Як уже згадувалося вище, навіть за нульового переносу тепла електронами маємо перенос тепла фононами, що не дає можливості показнику якості термоелектрика ZT набувати занадто більших значень. Роль фононів ми докладно розглянемо пізніше.

Оптимізація коефіцієнта потужності

Обговоримо фактори, які могли б максимізувати коефіцієнт потужності S^2G у виразі (11) для максимальної потужності P_{max} . Якщо прагнути до максимально можливого коефіцієнта Зеєбека, то енергію ε в (33) потрібно вибирати як найдалі від хімічного потенціалу E_{F_0} . Це, однак, приводить до неприйнятно низького значення провідності G (29), оскільки множник $(-\partial f_0/\partial E)$ згасає дуже швидко при віддаленні енергії E від E_{F_0} [1, 7, 14].

З рівнянь (33) і (29) маємо

$$S^2G = G(\varepsilon) \Delta\varepsilon \left(\frac{\varepsilon - E_{F_0}}{qT} \right)^2 \left(-\frac{\partial f_0}{\partial E} \right)_{E=\varepsilon} = G(\varepsilon) \frac{\Delta\varepsilon}{kT} \left(\frac{k}{q} \right)^2 x^2 \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}, \quad (39)$$

де $x \equiv (\varepsilon - E_{F_0})/kT$, а залежність коефіцієнта потужності від x дається функцією $F(x) = x^2 e^x / (e^x + 1)^2$, графік якої подано на рис. 8.

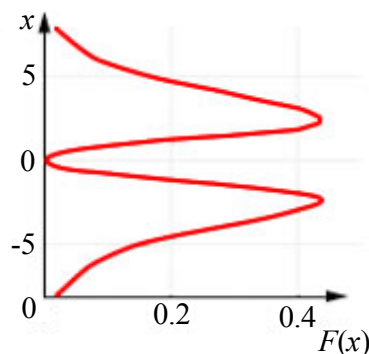


Рис. 8. Графік функції $F(x) = x^2 e^x / (e^x + 1)^2$.

Максимум функції $F(x)$ лежить при $x \sim \pm 2$, що вказує на те, що в ідеальному випадку енергія моди повинна лежати вище або нижче значення електрохімічного потенціалу E_{F_0} на величину, рівну приблизно $2kT$. Відповідні значення коефіцієнта Зеєбека й коефіцієнта потужності приблизно рівні

$$S \approx 2 \frac{k}{q}, \quad (40)$$

$$S^2 G \approx 0.5 \left(\frac{k}{q} \right)^2 G(\varepsilon) \frac{\Delta\varepsilon}{kT}. \quad (41)$$

Найкращі термоелектрики характеризуються коефіцієнтом Зеебека, не дуже відмінним від значення $2(k/q) = 170$ мкВ/ К, очікуваного з рівняння (40). Вони звичайно проектуються таким чином, щоб електрохімічний потенціал E_{F_0} перебував трохи нижче зони провідності, так що добуток $G(E)$ і $(-\partial f_0/\partial E)$ виглядає як дельта-функція, центрована при $E = \varepsilon$ і лежить ледве вище дна зони провідності, як показано на рис. 9.

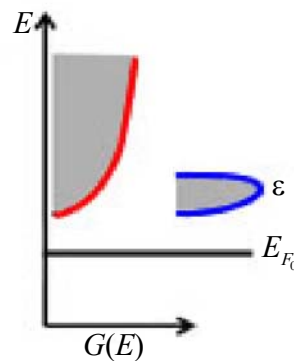


Рис. 9. До проектування найкращих термоелектриків.

Проблема, однак, у тому, що за такого проектування провідність недостатньо висока, якою вона могла би бути, якби електрохімічний потенціал E_{F_0} розташовувався вище, що характерно для металів. Однак метали – погані термоелектрики, тому що їх коефіцієнти Зеебека набагато менші k/q , оскільки їх електрохімічні потенціали ближчі до середини зони, так що вище E_{F_0} перебуває приблизно так само багато станів, як і нижче. Із цієї причини серед добрих термоелектриків домінують напівпровідники, які характеризуються найвищими значеннями коефіцієнтів потужності. Разом з тим коефіцієнт потужності визначає тільки чисельник показника добротності термоелектрика ZT (13). Як уже згадувалося, теплопровідність у знаменнику рівняння (13) суттєво залежить від транспорту тепла фононами, фізика якого досить відрізняється від електронного транспорту.

Транспорт тепла фононами

Фононна складова, як добре відомо, поряд з електронною складовою, відіграє винятково важливу роль у формуванні термоелектричних властивостей матеріалів [24]. Не входячи скільки-небудь докладно у фізику фононів [8 – 10, 28], покажемо лише, як легко модель пружного транспорту електронів [1, 14] може бути переписана стосовно до фононів.

На відміну від електронів, які підкоряються статистиці Фермі, рівноважний розподіл фононів описується функцією Бозе

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1}. \quad (42)$$

Отриманий в [1, 14] вираз для електричного струму

$$I = \frac{q}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \left(\frac{M\lambda}{L + \lambda} \right)_{el} (f_1(E) - f_2(E)), \quad (43)$$

де фермієвські функції (2) записані для різниці потенціалів на електродах $V = (E_{F_1} - E_{F_2})/q$ і для різних температур, M – число мод провідності, L – довжина резистора, λ – довжина середнього вільного пробігу, переписується у фоновий потік тепла

$$I_Q = \frac{1}{h} \int_0^{+\infty} d(\hbar\omega) \left(\frac{M\lambda}{L + \lambda} \right)_{ph} \hbar\omega (n_1(\omega) - n_2(\omega)) \quad (44)$$

просто шляхом заміни $q \rightarrow \hbar\omega$, фермієвських функцій (2) на бозевські функції

$$n_1(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT_1) - 1}, \quad n_2(\omega) = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/kT_2) - 1} \quad (45)$$

і нижньої межі інтегрування в (43) на нуль.

Стандартна лінеаризація [1, 14], виражена (44), дає

$$I_Q \approx G_K (T_1 - T_2), \quad (46)$$

де теплопровідність за рахунок фононів можна записати як

$$G_K = \frac{k^2 T}{h} \int_0^{\infty} dx \left(\frac{M\lambda}{L + \lambda} \right)_{ph} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad x \equiv \frac{\hbar\omega}{kT}. \quad (47)$$

Зазначимо, що як модель пружного резистора для електронів не враховує ефекти непружного розсіювання мод провідності, так і справжня фоновий модель не враховує ангармонічність взаємодії фононів, яка змушує фонони міняти свою частоту [29]. На відміну від досить добре вивчених пристроїв на балістичному транспорті електронів, і понині небагато відомо про пристрої на балістичному транспорті фононів [30 – 32].

Балістичний транспорт фононів

Балістична фоновий провідність записується звичайно у формі, що нагадує рівняння Стефана-Больцмана для фотонів.

З рівняння (47) для балістичної теплопровідності провідності ($L \ll \lambda$) маємо

$$[G_K]_{bl} = \frac{k^2 T}{h} \int_0^{\infty} dx M_{ph} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}. \quad (48)$$

Як для випадку електронів [14], число мод для фононів –

$$M_{ph} = \frac{3\pi A}{\lambda_{ph}^2}, \quad (49)$$

де враховано три дозволені напрямки поляризації фононів і

$$\lambda_{ph} = \frac{c_s}{\omega/2\pi}, \quad (50)$$

де c_s – швидкість фононів, так що

$$M_{ph} = \frac{3\omega^2 A}{4\pi c_s^2} = \frac{3k^2 T^2 A}{4\pi \hbar^2 c_s^2} x^2, \quad (51)$$

і остаточно з (48) одержуємо

$$[G_k]_{bl} = \frac{3k^4 T^3}{8\pi^2 \hbar^3 c_s^2} \int_0^\infty dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{\pi^2 k^4 T^3}{10\hbar^3 c_s^2}, \quad (52)$$

де інтеграл ліворуч дорівнює $4\pi^4/15$. Тепер з рівняння (46) для балістичного потоку тепла маємо

$$[I_Q]_{bl} = \frac{\pi^2 k^4 T^3}{10\hbar^3 c_s^2} \Delta T, \quad (53)$$

де $\Delta T = T_1 - T_2$, і, оскільки $T^3 \Delta T = \Delta (T^4/4)$, остаточно

$$[I_Q]_{bl} = \frac{\pi^2 k^4}{40\hbar^3 c_s^2} (T_1^4 - T_2^4). \quad (54)$$

Аналогічний результат для фотонів відомий як закон Стефана-Больцмана, що відрізняється від балістичного потоку фононів (54) коефіцієнтом $2/3$, оскільки у випадку фотонів число дозволених поляризацій дорівнює двом.

Тепер повернемося до дифузійного транспорту фононів.

Теплопровідність

Фононна теплопровідність визначається рівнянням (47) і пов'язана звичайним чином зі своїм питомим значенням

$$G_k = \frac{\kappa A}{L + \lambda}, \quad (55)$$

Так що остаточно питома фононна теплопровідність

$$\kappa = \frac{k^2 T}{h} \int_0^{+\infty} dx \left(\frac{M\lambda}{A} \right)_{ph} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} \quad (56)$$

подібна до питомої електронної провідності [14]

$$\sigma = \frac{q^2}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} dx \left(\frac{M\lambda}{A} \right)_{el} \frac{e^x}{(e^x + 1)^2}. \quad (57)$$

Функція розширення в електронних транспортних коефіцієнтах (формула (84) в [1])

$$F_T(x) \equiv \frac{e^x}{(e^x + 1)^2} \quad (58)$$

відрізняється від аналогічної функції у фононних транспортних коефіцієнтах

$$F_T^{ph}(x) \equiv \frac{3}{\pi^2} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (59)$$

однак існує між ними як показано на рис. 2 в [1]. Так що принаймні якісно електропровідність і теплопровідність можна описувати схожим способом.

Так, якщо питома електрична провідність для 3D-провідника дається виразом (рівняння (68) [14])

$$\sigma = \frac{q^2}{h} \left(\frac{M\lambda}{A} \right), \quad (60)$$

де коефіцієнт $q^2/h \approx 38$ мкСм є зворотним значенням фундаментальної константи Клітцинга (рівняння (106) [14]), то питома теплопровідність має вигляд

$$\kappa_{ph} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k^2 T}{h} \left(\frac{M\lambda}{A} \right)_{ph}, \quad (61)$$

де коефіцієнт $(\pi^2/3)(k^2 T/h) \approx 325$ пВт/К із множником $\pi^2/3$, зворотним тому значенню, яке необхідно для нормування функції розширення для фононів, а число мод на одиницю поперечного перерізу провідника M/A і величина пробігу λ оцінюються в зазорі частот $h\omega$, рівному приблизно декільком kT . Поляризаційний g -фактор $g = 3$ передбачається включеним у значення числа мод M .

Для термоелектрика з коефіцієнтом Зеєбека $S \sim 2(k/q)$ і домінуючій фононній складовій питомої теплопровідності (61) для показника добротності термоелектрика ZT можна написати

$$ZT \approx 4 \frac{k^2 T}{q^2} \frac{\sigma}{k + k_{ph}} \approx 4 \frac{k^2 T}{q^2} \frac{\sigma}{k_{ph}} \quad (62)$$

або інакше, використовуючи (60) і (61),

$$ZT \approx \frac{M\lambda / A}{(M\lambda / A)_{ph}}, \quad (63)$$

де опущений множник $12/\pi^2 \sim 1$. Цей корисний вираз свідчить про те, що, як тільки термоелектрик оптимізований за коефіцієнтом Зеебека S , то відповідне йому значення ZT приблизно показує відношення $M\lambda/A$ для електронів і фононів.

Висновки

У прагненні підвищити коефіцієнт Зеебека S ми тим самим знижуємо відношення M/A для електронів. З іншого боку, відношення M/A для фононів часто набагато більше, а саме $\sim 1 \text{ нм}^{-2}$, так що їх відношення в рівнянні (63) усього ~ 0.1 або навіть менше. Однак в електронів середня довжина пробігу більша, завдяки чому в найкращих термоелектриках $ZT \sim 1$. У наш час здається можливим, що найбільш багатообіцяючий шлях поліпшення ZT полягає в придушенні середньої довжини пробігу для фононів, не зачіпаючи при цьому поведінки електронів (так звані PGEC/Phonon Glass Electron Crystals) (матеріали класу «фононне скло-електронний кристал») [33, 34]).

Уже тривалий час не вдається вийти на межі $ZT \sim 1 - 3$. Експерти стверджують, що термоелектрики з $ZT \sim 4 - 10$ забезпечили б істотний прогрес у розв'язанні прикладних завдань. Перспективи, що відкрилися у зв'язку з дослідженнями графена, коротко розглянуті в [35]. Надії, як і раніше, покладають на наноструктуровані матеріали. Так це чи не так – покажуть тільки експериментальні дослідження.

Література

1. Yu.A. Kruglyak. Electric current, thermocurrent, and heat flux in nano- and microelectronics: transport model // J. Thermoelectricity, N 6, p. 7 – 25, (2014).
2. Yu.A. Kruglyak Electric current, thermocurrent, and heat flux in nano- and microelectronics: selected topics // J. Thermoelectricity, N 6, p. 26 – 41, (2014).
3. R. Landauer, IBM J. Res. Dev. **1**, 223 (1957).
4. S. Datta, Lessons from Nanoelectronics: A New Perspective on Transport (World Scientific, Singapore, 2012).
5. M. Lundstrom, J. Changwook, Near-Equilibrium Transport: Fundamentals and Applications (World Scientific, Singapore, 2013).
6. T.S. Fisher, Thermal Energy at the Nanoscale (World Scientific, Singapore, 2013).
7. Yuriy Kruglyak, J. Nanoscience, Vol. 2014, Art. ID 725420, 15 pp. (2014).
8. J.M. Ziman, Principles of the Theory of Solids (Cambridge University Press, Cambridge, 1964).
9. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (John Wiley and Sons, New York, 1971).
10. N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics (Saunders College, Philadelphia, 1976).
11. L.I. Anatyshuk, Thermoelectricity. V. 1. Physics of Thermoelectricity (Bookrek, Chernivtsi, 2009).
12. Network of Computational Nanotechnology: www.nanohub.org.
13. S. Datta, Fundamentals of Nanoelectronics – Basic Concepts: [wwwnanohub.org/courses/FoN1](http://www.nanohub.org/courses/FoN1).
14. Yu.O. Kruglyak, N.Yu. Kruglyak, M.V. Strikha, Sensor Electronics Microsys. Techn. **9**: N 4, 5 (2012).

15. Yu.A. Kruglyak, P.A. Kondratenko, Yu.M. Lopatkin, J. Nano- Electron. Phys. **5**: N 1, 01023 (2013).
16. Yu.A. Kruglyak, Physics in Higher Education, **19**: N 3, 99 (2013).
17. Yu.A. Kruglyak, N.E. Kruglyak, Visnyk Odessa State Environ. Univ. N 15, 213 (2013).
18. Yu.O. Kruglyak, M.V. Strikha, Sensor Electronics Microsys. Techn. **11**: N 1, 5 – 27 (2014).
19. K. Baheti, J.A. Malen, P. Doak et al, Nano Lett. **8**, 715 (2008).
20. J. Balachandran, P. Reddy, B.D. Duniertz et al, J. Phys. Chem. Lett. **4**, 3825 (2013).
21. Y. Kim, W. Jeong, K. Kim et al, Nature Nanotech. **9**, 881 (2014).
22. Yu.A. Kruglyak. Sciencerise, **1**, N 2(6), 69 (2015).
23. Yu.A. Kruglyak. Sciencerise, **1**, N 2(6), 78 (2015).
24. Л.И.Анатычук, Термоэлементы и термоэлектрические устройства – К.: Наук. думка, 1979.
25. F.W. Sears, G.L. Salinger, Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics (Addison-Wesley, Boston, 1975).
26. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan, **12**, 570 (1957).
27. L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931).
28. J.M. Ziman, Electrons and Phonons. The Theory of Transport Phenomena in Solids (Clarendon Press, Oxford, 1960).
29. P.E. Hopkins, J.C. Duda, P.M. Norris, J. Heat Transfer, **133**, 062401/1 – 11 (2011).
30. G. Chen, Phys. Rev. B, **57**, 14958 (1998).
31. H.-Y. Chiu, V.V. Deshpande, H.W. Postma et al, Phys. Rev. Lett. **95**, 226101 (2005).
32. N. Zuckerman, J.R. Lukes, Proc. ASME-JSME Thermal Eng. Summer Heat Transfer Conf. N 32674 (Vancouver, Canada, 2007).
33. G.S. Nolas, D.T. Morelli, T.M. Tritt, Ann. Rev. Mater. Sci. **29**, 89 (1999).
34. Min Gao, D.M. Rowe, J. Mater. Sci. Lett. **18**, 1305 (1999).
35. Yu.O. Kruglyak, N.Yu. Kruglyak, M.V. Strikha, Sensor Electronics Microsys. Techn. **10**: N 4, 6 (2013).

Надійшла до редакції 25.09.2015



Горський П.В.

Горський П.В.

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

**ОПТИМІЗАЦІЯ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ
ПОРОШКІВ *Bi-Te* ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ
ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ**

Виходячи з температурних і концентраційних залежностей кінетичних коефіцієнтів термоелектричного матеріалу (ТЕМ), визначено концентраційні залежності термоелектричної добротності ТЕМ на основі порошків в умовах мініатюризації для режимів термоелектричного охолодження й генерування за різних середніх радіусів часток порошку. При цьому необхідні для врахування впливу розмірних ефектів мікроскопічні параметри ТЕМ визначалися безпосередньо на підставі апроксимаційних моделей їх кінетичних коефіцієнтів. Вплив розмірних ефектів на електропровідність ТЕМ урахувався в наближенні постійної щодо енергії довжини вільного пробігу носіїв заряду, а на ґраткову теплопровідність – з урахуванням частотної залежності часу релаксації фононів при їхньому розсіюванні один на другому за рахунок ангармонізму теплових коливань ґратки. В останньому випадку розглядалися як процеси перекидання, так і нормальні процеси, здатні модифікувати розсіювання електронів на границях шару. Показано, що з використанням порошку ТЕМ із середнім радіусом часток 50 мкм виграти у добротності порівняно з монокристалом не перевищує 2–11%. Для менших радіусів часток можна одержати більш істотний виграти. Зокрема із застосуванням субмікронних порошків ТЕМ із середнім радіусом часток 0.1 мкм максимум термоелектричної добротності збільшується в 1.18–2.15 рази порівняно з монокристалом. При цьому застосування порошків ТЕМ із середнім радіусом часток 50 мкм і більш практично не впливає на оптимальну концентрацію легуючих однозарядних домішок, у той час як перехід до менших середніх радіусів часток порошку знижує її. Наприклад, за середнього радіуса часток 0.1 мкм вона зменшується в 1.04–1.57 рази в порівнянні з монокристалом.

Ключові слова: електропровідність, термоЕРС, теплопровідність, фонони, носії заряду, час релаксації, нормальні процеси, процеси перекидання, довжина вільного пробігу, термоелектрична добротність.

Proceeding from the temperature and concentration dependences of the kinetic coefficients of thermoelectric material (TEM), the concentration dependences of thermoelectric figure of merit of powder based TEM were determined under the conditions of miniaturization for thermoelectric cooling and generation modes with different mean radii of powder particles. In so doing, the microscopic parameters of TEM necessary for taking into account the impact of size effects were directly determined on the basis of approximation models of their kinetic coefficients. The impact of size effects on the

electrical conductivity of TEM was taken into account in the approximation of constant with respect to energy mean free path of charge carriers, and their impact on the lattice thermal conductivity – with regard to frequency dependence of the relaxation time of phonons scattered on each other due to anharmonicity of lattice thermal vibrations. In the latter case, both Umklapp and normal processes were considered capable of modifying scattering of electrons at layer boundaries. It was shown that with the use of TEM powder with the mean particle radius $50\mu\text{m}$ a gain in the figure of merit as compared to single crystal does not exceed 2 – 11 %. For smaller particle radii a gain can be greater. In particular, with the use of submicron TEM powders with the mean particle radius $0.1\mu\text{m}$ the maximum thermoelectric figure of merit is increased by a factor of 1.18 – 2.15 as compared to single crystal. In so doing, the use of TEM powders with the mean particle radius $50\mu\text{m}$ and more scarcely affects the optimal concentration of doping single-charge impurities, whereas transition to smaller mean radii of powder particles reduces it. For instance, with the mean particle radius $0.1\mu\text{m}$ it is reduced by a factor of 1.04 – 1.57 as compared to single crystal.

Key words: electrical conductivity, thermoEMF, thermal conductivity, phonons, charge carriers, relaxation time, normal processes, Umklapp processes, mean free path, thermoelectric figure of merit.

Вступ

Підвищення добротності термоелектричних матеріалів, і, отже, поліпшення вихідних параметрів і характеристик термоелектричних перетворювачів енергії з одночасним спрощенням і здешевленням процесу їх виготовлення є одним з актуальних завдань сучасної функціональної електроніки. Теоретичні й експериментальні дослідження термоелектричних матеріалів на основі порошків, здійснені різними авторами [1 – 5], дають певні підстави вважати, що використання порошків за належного вибору середнього радіуса складових їхніх часток дасть не тільки чисто технологічні переваги під час виготовлення термоелектричних модулів, але й поліпшить їхні якісні показники порівняно з показниками модулів на основі масивних монокристалів.

Також загальновідомо, що добротність TEM залежить від концентрації носіїв заряду, а, отже, домішок, що легують [6]. Більше того, для кожної температури мається така оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої добротність максимальна. Але з переходом від монокристалів до матеріалів на основі порошків стають істотними ефекти, пов'язані з розсіюванням носіїв заряду й фононів на границях часток порошку. При цьому змінюються кінетичні коефіцієнти TEM, і, отже, можуть мінятися як величина максимуму добротності, так і відповідна їй оптимальна концентрація носіїв заряду. Тому мета пропонованої роботи – оптимізація TEM на основі порошку по концентрації носіїв заряду в умовах впливу середнього радіуса часток, що становлять цей матеріал, на його кінетичні коефіцієнти.

Спосіб оцінки залежності добротності порошкових TEM від середнього радіуса часток і концентрації носіїв заряду

Враховуючи, що розсіювання на границях часток порошку не впливає на термоЕРС, а електронна теплопровідність і електропровідність у випадку незалежності довжини вільного пробігу

електрона від енергії залежать від середнього радіуса часток порошку через той самий множник [7, 8], неважко одержати наступний вираз для термоелектричної добротності Z тонкого шару щодо монокристала Z_{mono} :

$$Z/Z_{mono} = \frac{1 + \kappa_{n,p(mono)}/\kappa_{l(mono)}}{Z_a^{-1} + \kappa_{n,p(mono)}/\kappa_{l(mono)}}. \quad (1)$$

У цій формулі

$$Z_a = \left[\int_0^1 \int_{-1}^1 y^2 \frac{k_{n,p}^* \sqrt{y^2 - 2zy + 1}}{k_{n,p}^* \sqrt{y^2 - 2zy + 1} + 1} dz dy \right] \left[\int_0^1 \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) y^2}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \times \right. \\ \left. \times \left(\frac{k_{||}^* \sqrt{y^2 - 2zy + 1}}{1 + k_{||}^* Q_{||}(x) \sqrt{y^2 - 2zy + 1}} + \frac{2k_{||}^* \sqrt{y^2 - 2zy + 1}}{1 + k_{||}^* Q_{||}(x) \sqrt{y^2 - 2zy + 1}} \right) dz dy dx \right]^{-1} \times \\ \times \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left(\frac{1}{Q_{||}(x)} + \frac{2}{Q_{||}(x)} \right) dx \right\} \quad (2)$$

У формулах (1–2) введені такі позначення: $\kappa_{n,p(mono)}$ – електронна або діркова складові повної теплопровідності монокристала, $\kappa_{l(mono)}$ – його ґраткова складова, $k_{n,p} = r_0/l_{n,p}$ r_0 – середній радіус часток порошку, $l_{n,p}$ – довжина вільного пробігу електронів (дірок) у монокристалі, $k_{||}^* = (r_0 \gamma^2 \theta / \rho) (k_B T_D / \hbar v_{||})^4 (k_B T_D / \rho v_{||}^2)$, $\theta = T/T_D$, T – абсолютна температура, T_D – температура Дебая матеріалу, γ , ρ та $v_{||}$ – відповідно параметр Грюнаїзена, густина і швидкість звуку в ТЕМ, k_B – постійна Больцмана, інші позначення загальноприйняті. Індекс "||" означає, що відповідний параметр береться в напрямку, паралельному площині шарів ТЕМ. Частотні поліноми $Q_{||}(x)$ та $Q_{\perp}(x)$ відповідно мають вигляд:

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

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

У формулах (3) і (4) враховані як нормальні процеси, так і процеси перекидання для поздовжньої (l) і поперечної (t) фононних мод. Доданок μx відповідає за процеси перекидання. Також враховано, що розсіювання фононів за рахунок нормальних процесів відбувається по-різному для поздовжніх і поперечних мод, що описується відповідно іншими доданками в (3) і (4).

Співвідношення (2) при врахуванні (3) і (4) виведено з використанням підходів, розвинених у роботах [7, 8] для випадків сферичних часток і контактів між ними.

Отже, зі співвідношень (1 – 4) ми бачимо, що для розрахунків термоелектричної добротності й ефективності ТЕМ на основі порошків попередньо необхідно, використовуючи експериментальні дані, розбити повну теплопровідність монокристалу на складову, обумовлену електронами (дірками), і ґраткову складову. Також, виходячи з експериментальних даних про залежності електропровідності, термоЕРС і теплопровідності монокристалу від температури й концентрації носіїв заряду, необхідно визначити температурні й концентраційні залежності довжини вільного пробігу електронів (дірок) $l_{n,p}$ і параметра μ , відповідального за розсіювання фононів, і, отже, за величину ґраткової теплопровідності ТЕМ.

Визначення мікроскопічних параметрів ТЕМ на основі апроксимації їх кінетичних коефіцієнтів

Для визначення зазначених мікроскопічних параметрів використовуються апроксимаційні моделі експериментальних залежностей кінетичних коефіцієнтів ТЕМ, побудовані, наприклад, методом найменших квадратів [9]. Визначення мікроскопічних параметрів ТЕМ на основі цих моделей здійснюється в такий спосіб.

Спочатку в припущенні незалежності довжини вільного пробігу носіїв заряду від енергії по залежній від концентрації й температури термоЕРС із рівняння [10]

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\frac{2F_1(\eta)}{F_0(\eta)} - \eta \right] \quad (5)$$

визначається наведений хімічний потенціал $\eta = \zeta/k_B T$. Після цього в припущенні домішкового характеру провідності з рівняння сталості числа часток [10]

$$n_0 = \frac{4(2\pi m_{n,p}^* k_B T)^{3/2}}{\sqrt{\pi} h^3} F_{1/2}(\eta) \quad (6)$$

за відомої маси густини станів електронів (дірок) $m_{n,p}^*$, наприклад, за температури 300 К, визначається концентрація носіїв заряду n_0 . Далі при кожній фіксованій концентрації n_0 визначається температурна залежність ефективної маси густини станів $m_{n,p}^*$. Можливий також і інший спосіб, який реалізується за наявності даних з рухливості носіїв заряду. Спочатку за провідністю й рухливістю визначається концентрація носіїв заряду, а потім з рівняння (6) – ефективна маса густини станів.

Після цього за експериментальними температурної і концентраційної залежностями електропровідності визначається залежність довжини вільного пробігу електронів (дірок) $l_{n,p}$ від температури й концентрації носіїв заряду. Для цього використовується співвідношення для випадку незалежної від енергії довжини вільного пробігу електронів (дірок) [4]:

$$\sigma_{mono} = \frac{4n_0 e^2 l_{n,p} F_0(\eta)}{\sqrt{2m_{e,h}^* k_B T} F_{1/2}(\eta)} \quad (7)$$

У формулах (5)–(7) $F_r(\eta)$ – інтеграли Фермі відповідних індексів обумовлені співвідношенням:

$$F_r(\eta) = \int_0^{\infty} \frac{x^r dx}{\exp(x - \eta) + 1}. \quad (8)$$

Із приводу використання співвідношення (6) для визначення концентрації носіїв необхідно відзначити, що ефективна маса густини станів електронів (дірок) є функцією не тільки температури, але й концентрації носіїв заряду. Але у випадку матеріалів для охолоджувачів аргументом апроксимаційних моделей виступає не концентрація носіїв заряду, а електропровідність за 300 К. Для цього випадку зроблено спрощуючі припущення, про те, що за 300 К ефективна маса не залежить від концентрації носіїв заряду.

Знаючи η , можна, виходячи зі співвідношення Відемана-Франца, визначити складову теплопровідності кристала, обумовлену вільними носіями заряду:

$$\kappa_{n,p(mono)} = L\sigma T. \quad (9)$$

При цьому число Лоренца дорівнює:

$$L = \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 \left[\frac{3F_2(\eta)}{F_0(\eta)} - \frac{4F_1^2(\eta)}{F_0^2(\eta)} \right]. \quad (10)$$

Знаючи теплопровідність, обумовлену вільними носіями, а також експериментальну теплопровідність ТЕМ, яка описується відповідною апроксимаційною моделлю, неважко визначити її ґраткову складову. Знаючи температурну й концентраційну залежність ґраткової складової теплопровідності ТЕМ, неважко за методикою, розвинутою в [8] з урахуванням співвідношень, наведених у [11], визначити коефіцієнт поліномів (3), (4), що характеризують частотну залежність імовірності розсіювання фононів один на другому.

Результати оптимізації матеріалів для охолоджувачів

Розрахунки залежностей добротності матеріалів на основі порошків від концентрації носіїв заряду виконувались для матеріалів *n*-типу провідності $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3} + (0.09 \dots 0.03) \% CdCl_2$ і *p*-типу $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3 + 4 \% Te$, які використовуються для холодильних модулів. Застосовувалися наведені в [6,9] усереднені експериментальні залежності кінетичних коефіцієнтів α_{mono} , σ_{mono} , κ_{mono} цих матеріалів від температури й значень електропровідності за 300 К, яка пропорційна концентрації носіїв заряду. При розрахунках використовувалися параметри фононних спектрів і ефективні маси густини станів електронів і дірок, наведені в [12]. Розрахунки здійснювалися на підставі співвідношень (1 – 4) комп'ютерними методами в середовищі Mathcad-14.

Отримані концентраційні залежності добротності *ZT* матеріалів на основі порошків для різних температур і радіусів часток наведено на рис. 1 – 4.

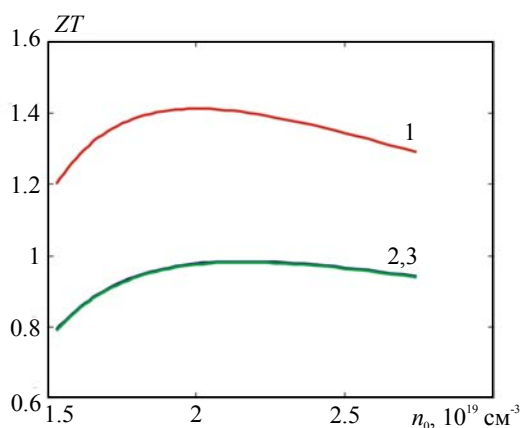


Рис. 1. Концентраційні залежності добротності ZT порошків ТЕМ n -типу провідності на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ за температури 300 К й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

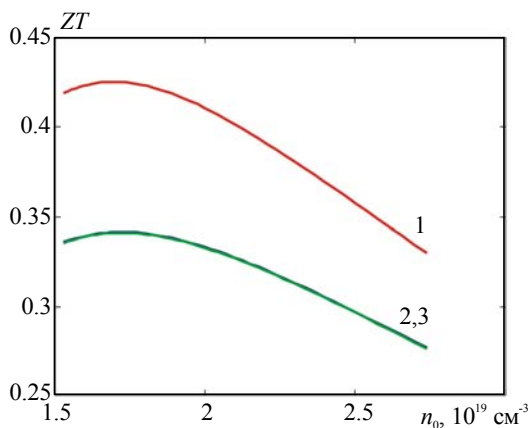


Рис. 2. Концентраційні залежності ZT порошків ТЕМ n -типу провідності на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ за температури 150 К й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

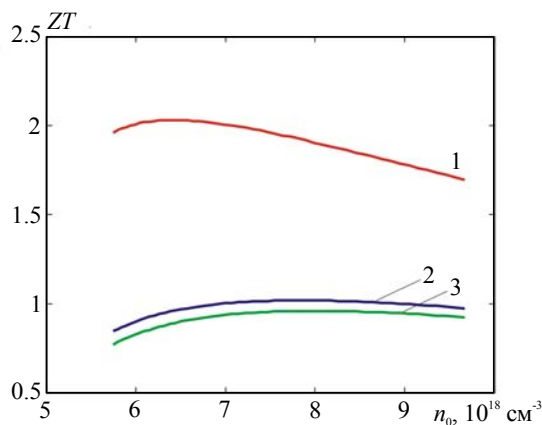


Рис.3. Концентраційні залежності ZT порошків ТЕМ p -типу провідності на основі $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ за температури 300 К й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

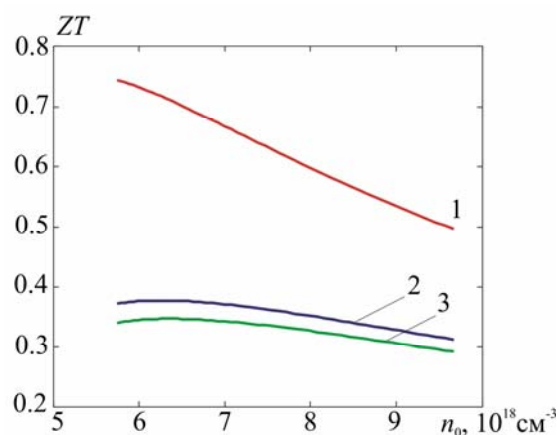


Рис. 4. Концентраційні залежності ZT порошків TEM p -типу провідності на основі $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ за температури 150 K й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

З рисунків видно, що для розглянутих матеріалів за всіх температур з переходом від монокристала до порошків TEM виходить вигреш у добротності. Збільшення добротності пояснюється впливом розмірних ефектів, пов'язаних із порівняністю довжин вільного пробігу носіїв заряду й фононів з радіусом часток. У всіх випадках наявна залежна від радіуса оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої досягається максимум термоелектричної добротності. Однак, оскільки довжини вільного пробігу носіїв заряду й фононів вимірюються нанометрами, істотного виграшу в термоелектричній добротності з переходом від монокристала до порошків TEM із середнім радіусом часток 50 мкм і більше не виходить. Істотний вигреш, а саме в 1.25 – 2.15 раза в порівняно з монокристалом виходить, наприклад, при використанні порошків TEM із середнім радіусом часток 0.1 мкм. Проте отримані результати означають, що перехід від монокристала до порошків TEM може бути здійснений без погіршення вихідних параметрів холодильників, і, отже, можна добитися істотного спрощення й здешевлення процесу виготовлення термоелектричних модулів, у тому числі мініатюрних. Більш докладні дані про вплив середнього радіуса часток порошку TEM на термоелектричну добротність і ефективність матеріалів для охолоджувачів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Прогнозовані добротності порошкових матеріалів для охолоджувачів

| Середній радіус частки, мкм | Оптимальна концентрація за 300 K | Провідність за 300 K, См/см | Термоелектрична ефективність ZT за температури застосування | Вигреш у порівнянні з монокристалом, % |
|---|----------------------------------|-----------------------------|---|--|
| Холодильний матеріал n -типу за 300 K | | | | |
| 0.1 | $2 \cdot 10^{19}$ | 824 | 1.299 | 42 |
| 1 | $2.1 \cdot 10^{19}$ | 872 | 1.006 | 10 |
| 5 | $2.1 \cdot 10^{19}$ | 884 | 0.940 | 2.6 |

Продовження таблиці 1

| | | | | |
|--|----------------------|-----|-------|-----|
| 10 | $2.1 \cdot 10^{19}$ | 884 | 0.929 | 1.4 |
| 50 | $2.1 \cdot 10^{19}$ | 884 | 0.919 | 0.3 |
| Монокристал | | 884 | 0.916 | 0 |
| Холодильний матеріал <i>n</i> -типу за 150 К | | | | |
| 0.1 | $1.6 \cdot 10^{19}$ | 596 | 0.425 | 25 |
| 1 | $1.7 \cdot 10^{19}$ | 632 | 0.358 | 5 |
| 5 | $1.67 \cdot 10^{19}$ | 620 | 0.345 | 1.2 |
| 10 | $1.67 \cdot 10^{19}$ | 620 | 0.343 | 0.6 |
| 50 | $1.67 \cdot 10^{19}$ | 620 | 0.341 | 0 |
| Монокристал | $1.67 \cdot 10^{19}$ | 620 | 0.341 | 0 |
| Холодильний матеріал <i>p</i> -типу за 300 К | | | | |
| 0.1 | $6.31 \cdot 10^{18}$ | 744 | 2.031 | 111 |
| 1 | $6.92 \cdot 10^{18}$ | 840 | 1.508 | 57 |
| 5 | $7.30 \cdot 10^{18}$ | 900 | 1.224 | 27 |
| 10 | $7.38 \cdot 10^{18}$ | 912 | 1.138 | 18 |
| 50 | $7.81 \cdot 10^{18}$ | 972 | 1.085 | 11 |
| Монокристал | $7.89 \cdot 10^{18}$ | 984 | 0.961 | 0 |
| Холодильний матеріал <i>p</i> -типу за 150 К | | | | |
| 0.1 | $5.74 \cdot 10^{18}$ | 600 | 0.744 | 115 |
| 1 | $5.79 \cdot 10^{18}$ | 612 | 0.548 | 58 |
| 5 | $5.93 \cdot 10^{18}$ | 648 | 0.443 | 28 |
| 10 | $5.98 \cdot 10^{18}$ | 660 | 0.414 | 20 |
| 50 | $6.14 \cdot 10^{18}$ | 696 | 0.377 | 9 |
| Монокристал | $6.14 \cdot 10^{18}$ | 696 | 0.346 | 0 |

З таблиці, крім іншого, видно, що у випадку матеріалів для охолоджувачів перехід від монокристала до порошків TEM слабо впливає на оптимальну концентрацію носіїв заряду, і, отже, легуючих домішок, у матеріалах *n*-типу, і набагато сильніше – у матеріалах *p*-типу.

Результати оптимізації матеріалів для генераторів

Розрахунки залежностей добротності порошкових TEM від концентрації носіїв заряду виконувалися для матеріалів *n*-типу провідності на основі $(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ і *p*-типу на основі $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, які використовуються для генераторних модулів. Застосовувалися наведені в [9] усереднені експериментальні залежності кінетичних коефіцієнтів $\alpha_{\text{моно}}$, $\sigma_{\text{моно}}$, $\kappa_{\text{моно}}$ цих матеріалів від температури й значень електропровідності за 300 К. При розрахунках використовувалися параметри фононних спектрів і ефективні маси густини станів електронів і дірок, наведені в [10, 13].

Отримані концентраційні залежності добротності ZT порошків цих матеріалів для різних радіусів часток і температур наведено на рис. 5 – 8.

Також, як і у випадку матеріалів для охолоджувачів, при кожному середньому радіусі часток порошку мається оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої досягається максимум термоелектричної добротності, причому у випадку матеріалів для генераторів він виражений сильніше, ніж у випадку матеріалів для охолоджувачів. Істотний вигравш у термоелектричній добротності, а саме в 1.30 – 1.78 раза в порівняно з монокристалом виходить із середнім радіусом часток, рівним 0.1 мкм. За середнього радіусу часток, рівного 50 мкм, вигравш зменшується й становить не більше 2 % порівняно з монокристалом. Більш докладні дані про вплив середнього радіуса часток SPS-TEM на термоелектричну добротність і ефективність матеріалів для охолоджувачів наведено в табл. 2.

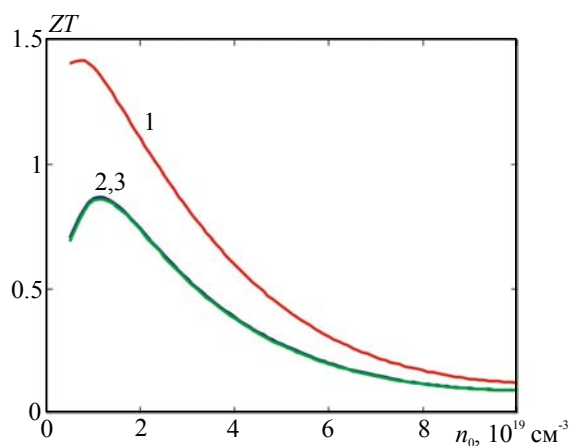


Рис. 5. Концентраційні залежності ZT порошку TEM n -типу провідності $(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ за температури 300 K й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

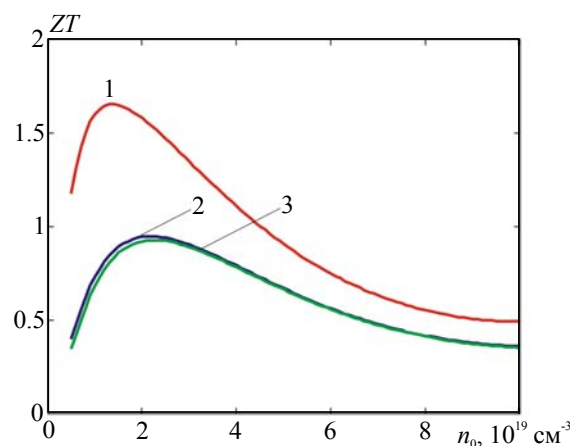


Рис. 6. Концентраційні залежності ZT порошку TEM n -типу провідності $(Bi_2Te_3)_{0.9}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$ за температури 450 K й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

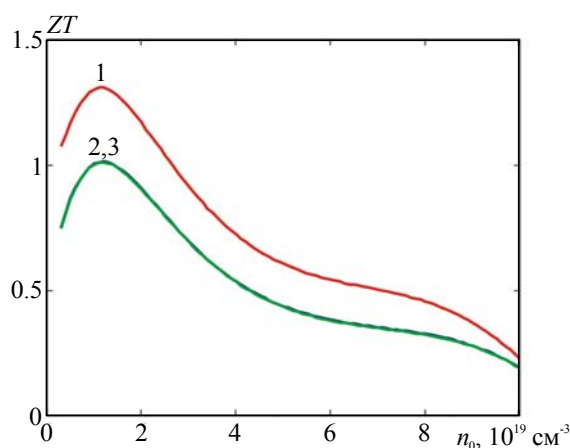


Рис. 7. Концентраційні залежності ZT порошку TEM p-типу провідності на основі $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.03}$ за температури 300 K й середніх радіусів часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

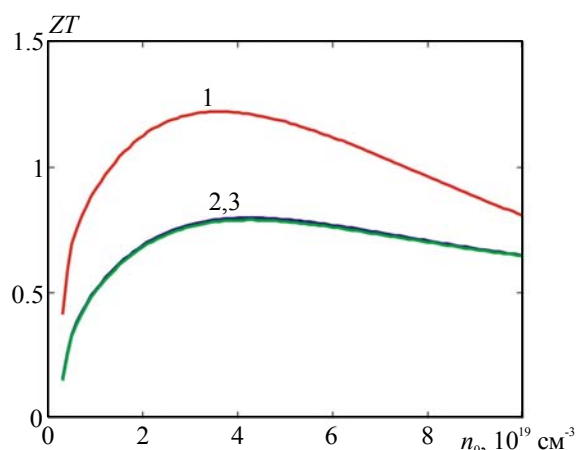


Рис. 8. Концентраційні залежності ZT порошку TEM p-типу провідності на основі $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.03}$ при температурі 450 K й середніх радіусах часток, мкм: 1 – 0.1; 2 – 50; 3 – масивний кристал.

Таблиця 2

Прогнозовані добротності порошкових матеріалів для генераторів

| Середній радіус частки, мкм | Оптимальна концентрація за 300 K | Провідність за 300 K, См/см | Термоелектрична ефективність ZT за температури застосування | Виграш у порівнянні з монокристалом, % |
|---------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------|---|--|
| Генераторний матеріал n-типу за 300 K | | | | |
| 0.1 | $7.0 \cdot 10^{18}$ | 857 | 1.424 | 66 |
| 1 | $1.0 \cdot 10^{19}$ | 1128 | 1.011 | 18 |

Продовження таблиці 2

| | | | | |
|---|---------------------|------|-------|-----|
| 5 | $1.1 \cdot 10^{19}$ | 1203 | 0.909 | 5.8 |
| 10 | $1.1 \cdot 10^{19}$ | 1203 | 0.887 | 3.3 |
| 50 | $1.1 \cdot 10^{19}$ | 1203 | 0.865 | 0.7 |
| Монокристал | $1.1 \cdot 10^{19}$ | 1203 | 0.859 | 0 |
| Генераторний матеріал <i>n</i> -типу за 450 К | | | | |
| 0.1 | $1.4 \cdot 10^{19}$ | 1402 | 1.653 | 78 |
| 1 | $1.6 \cdot 10^{19}$ | 1517 | 1.243 | 34 |
| 5 | $1.9 \cdot 10^{19}$ | 1674 | 1.051 | 13 |
| 10 | $2.0 \cdot 10^{19}$ | 1723 | 1.003 | 8 |
| 50 | $2.2 \cdot 10^{19}$ | 1817 | 0.948 | 2 |
| Монокристал | $2.2 \cdot 10^{19}$ | 1817 | 0.928 | 0 |
| Генераторний матеріал <i>p</i> -типу за 300 К | | | | |
| 0.1 | $1.1 \cdot 10^{19}$ | 704 | 1.308 | 30 |
| 1 | $1.2 \cdot 10^{19}$ | 743 | 1.083 | 7.2 |
| 5 | $1.2 \cdot 10^{19}$ | 743 | 1.024 | 1.4 |
| 10 | $1.2 \cdot 10^{19}$ | 743 | 1.019 | 0.9 |
| 50 | $1.2 \cdot 10^{19}$ | 743 | 1.011 | 0.1 |
| Монокристал | $1.2 \cdot 10^{19}$ | 743 | 1.010 | 0 |
| Генераторний матеріал <i>p</i> -типу за 450 К | | | | |
| 0.1 | $3.5 \cdot 10^{19}$ | 1593 | 1.220 | 55 |
| 1 | $4.0 \cdot 10^{19}$ | 1758 | 0.956 | 21 |
| 5 | $4.0 \cdot 10^{19}$ | 1758 | 0.847 | 7.5 |
| 10 | $4.1 \cdot 10^{19}$ | 1790 | 0.824 | 4.6 |
| 50 | $4.1 \cdot 10^{19}$ | 1790 | 0.797 | 1.1 |
| Монокристал | $4.1 \cdot 10^{19}$ | 1790 | 0.788 | 0 |

З таблиці, крім іншого, видно, що зі зменшенням середнього радіуса часток порошка TEM зменшується необхідна для досягнення максимуму термоелектричної ефективності оптимальна концентрація носіїв заряду. Наприклад, за середнього радіусу часток, рівного 0.1 мкм, вона зменшується в 1.09 – 1.57 раза в порівняно з монокристалом.

Зауваження з приводу ролі тунелювання фононів через вакуумні щілини в термоелектриці

Із приводу терміна, ужитого в назві даного розділу статті слід помітити, що ніякого тунелювання фононів у власному змісті, тобто квантів звукових коливань через вакуум бути не може, тому що класичний досвід із дзвінком, поміщеним під дзвін повітряного насоса, поки ще

ніким не спростовано ні з класичних, ні з квантових позицій. Як же тоді слід розуміти цей термін? У вільній Інтернет-Енциклопедії (Вікіпедії) можна натрапити на твердження, що це свого роду «сленг», що позначає насправді тунелювання вільних носіїв заряду під впливом їх взаємодії з поверхневими фононами у твердих тілах, які перебувають по обидва боки вакуумної щілини. Але таке тлумачення неспроможне тому, що корпускулярно-хвильова природа електронів (дірок) і, отже, принципова можливість їх проходження через вакуумну щілину ніяк не пов'язана з їхньою взаємодією з фононами, поверхневими або об'ємними. Доречно лише твердження про те, що ця взаємодія за певних умов здатна змінити в той або інший бік ймовірність проходження носіїв заряду через щілину. Проте термін «тунелювання фононів» має право «на існування», якщо його розглядати у світлі фізичного механізму передачі тепла через вакуумну щілину між двома п'єзоелектричними й при цьому не обов'язково провідними електрики тілами. Цей механізм теоретично проаналізували автори роботи [14], які, до речі, й узвичаїли цей термін. Суть механізму полягає ось у чому. Нехай є два п'єзоелектричні тіла 1 і 2, розділені вакуумною щілиною. Теплові коливання ґратки в тілі 1 внаслідок прямого п'єзоелектричного ефекту породжують хвилі зарядової густини змінного знаку. Мінливий у часі й просторі заряд, наведений на пов'язаній з вакуумною щілиною поверхні тіла 1, породжує в цій щілині згасаюче з відстанню змінне електричне поле, яке, у свою чергу, наводить також змінний у часі й просторі заряд на поверхні, а, через, що індукції і в об'ємі тіла 2. Цей заряд у силу зворотного п'єзоелектричного ефекту породжує змінні в часі й просторі деформації, тобто коливання, в об'ємі тіла 2. Таким чином, виходить, що фонони як би «перетікають» або «тунелюють» через вакуумну щілину від тіла 1 до тіла 2. Якщо ці тіла перебувають при різних температурах, то таке «перетікання» супроводжується передачею тепла через вакуумну щілину, яке приводить до відхилень від закону Стефана-Больцмана. Вважається, що якщо п'єзоелектричні модулі тіл досить великі, різниця температур також велика, а вакуумна щілина мала у порівнянні з довжиною хвилі теплового фонона у твердому тілі, то й теплопередача через таку щілину може бути великою. При цьому даний механізм може діяти й тоді, коли одне з тіл – п'єзоелектрик (обов'язково!), а друге – провідник, у тому числі навіть метал. Тоді поле, створене у вакуумній щілині наведеним зарядом, породжує в приповерхневому шарі провідника змінний струм, а цей останній у силу взаємодії вільних носіїв заряду з фононами приводить до деформації, тобто порушення коливань у приповерхневому шарі провідника, тобто знову ми маємо справу зі своєрідним «тунелюванням фононів». Очевидно, саме цей варіант дії розглянутого механізму й породив своєрідне його тлумачення, наведене у Вікіпедії. Але авторів даної статті невідомі (у всякому разі, серед широко застосовуваних!) такі напівпровідникові термоелектричні матеріали, які були б одночасно і яскраво вираженими п'єзоелектриками. Тому немає підстав побоюватися різкого росту теплопровідності, а, отже, і падіння термоелектричної добротності й ефективності ТЕМ на основі порошків внаслідок аномально великої теплопередачі через пори. Немає також необхідності й у якій-небудь радикальній ревізії усталених теоретичних представлень, викладених, наприклад, у роботі [15] про узагальнені провідності і термоЕРС наноструктурних, у тому числі SPS-ТЕМ.

Висновки

1. Вплив розсіювання фононів і носіїв заряду на границях часток, що складають SPS-ТЕМ, на електропровідність і ґраткову теплопровідність є найбільш істотним фактором, що забезпечує збереження термоелектричної добротності з переходом від монокристала до SPS-ТЕМ із середнім радіусом часток від 50 мкм. Збільшення добротності можна чекати за менших середніх радіусів часток.
2. Використання ТЕМ на основі порошків замість монокристалів дає можливість добитися спрощення й здешевлення технологічного процесу виготовлення термоелектричних модулів без зниження їх вихідних параметрів і характеристик.
3. Більш сильне зниження ґраткової теплопровідності порівняно з електропровідністю створює передумови для підвищення добротності ТЕМ за переходом від масивних монокристалів до SPS-ТЕМ.
4. Найбільший вигравш у термоелектричній добротності, а саме в 2.15 раза у випадку матеріалів для охолоджувачів і в 1.78 раза для генераторних матеріалів досягається з радіусом частки 0.1 мкм.
5. З радіусом часток, що перевищують 50 мкм, і за температур 150–450 К очікуване збільшення добротності розглянутих матеріалів щодо відповідних монокристалів не перевищує 11 % у випадку матеріалів для охолоджувачів і 1.1 % у випадку генераторних матеріалів.
6. Немає необхідності побоюватися різкого падіння термоелектричної добротності й ефективності SPS-ТЕМ внаслідок аномально великої теплопередачі через пори.

Література

1. Лидоренко Н.С., Андрияко В.А., Дудкин Л.Д., Нагаев Э.Л. О влиянии туннелирования на эффективность термоэлектрических устройств. // ДАН СССР. – 1969. – С.1295.
2. Терехов А.Д. Структура дисперсной среды и эффективные значения коэффициентов тепло- и электропроводности. В кн.: «Термоэлектрические материалы и пленки. Материалы Всесоюзного Совещания по деформационным и размерным эффектам в термоэлектрических материалах и пленках, технологии и применению пленок» / А.Д. Терехов, Э.М. Шер. – Ленинград, 1976 – С.211.
3. Булат Л.П., Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Сорокин А.И. – Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала $Bi_xSb_{2-x}Te_3$ //ФТТ. – 2010. –Т.52. – С.1712-1716.
4. Fan S., Zhao J., Guo J., Yan Q., Ma J., Hang H.H. Influence of Nanoinclusions on Thermoelectric Properties of n -type Bi_2Te_3 Nanocomposites. // Journal of Electronic Materials. – 2011. – 40, No.5. – P.1018-1023.
5. Анатъчук Л.И., Горский П.В., Михальченко В.П. Влияние размерных эффектов на свойства термоэлектрических материалов. //Термоэлектричество. – 2014, №1. – С.5-13.

6. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. – К.: Наукова думка. – 1976. -726 с.
7. Горский П.В., Михальченко В.П. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента. // Термоэлектричество. – 2013, №1. – С.19 – 27.
8. Горский П.В., Михальченко В.П. Электропроводность контактирующих частиц термоэлектрического материала. // Термоэлектричество. – 2013, №2. – С.12 – 18.
9. Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. – Институт термоэлектричества: Киев-Черновцы – 2012. – 180 с.
10. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . – М: Наука, 1972. – 320с.
11. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1-98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
12. Da Silva L.W., Kaviani M. Micro-thermoelectric cooler: interfacial effect on thermal and electrical transport. // Int. J. Heat and Mass Transfer. – 2004. –Vol.478. – P.2417-2435.
13. CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M.Rowe, CRC Press, London, New York, 1995.
14. Prunilla M., Meltaus J. Acoustic phonon tunneling and heat transport due to evanescent electric fields. // Phys. Rev. Let. – 2010. – PRL 105, 125501. – P.1-4.
15. Снарский А.А., Сарычев А.К., Безсуднов И.В., Лагарьков А.Н. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами // ФТП. – 2012. –Т.46. – С. 677-683.

Надійшла до редакції 03.09.2015

УДК 536.5..121.385.8

Гаренко І.М.¹, Шайко-Шайковський О.Г.², Білов М.Є.³

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

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

³VAMP-AT Corporation, вул.Кармелюка, 99, Чернівці, Україна

**ПРОГНОЗУВАННЯ ВЕЛИЧИН ВЛАСНИХ
ЧАСТОТ КОЛИВАНЬ ПРИ КОНСТРУЮВАННІ
БАГАТОКАСКАДНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МОДУЛІВ**

У роботі розглянуто можливість теоретичного визначення на етапі проектування власних частот коливань термоелектричних охолоджувачів з різним числом каскадів і різної конфігурації. Визначення власних частот коливань паралельно проведено для виробів з урахуванням демпфірування, створюваного низкою конструктивних елементів, а також – без урахування демпфуючої здатності шарів припою по торцях термоелементів. Про аналіз і порівняння отриманих теоретичних результатів. Результати розрахунків визначення власних частот коливань термоелектричних охолоджувачів (ТЕО) шляхом використання системи рівнянь Лагранжа 1-го роду зіставлені з розрахунковими величинами, отриманими з використанням способу електродинамічних аналогій.

Ключові слова: термоелектричні модулі, резонанс, власні частоти коливань, демпфірування.

The paper deals with the possibility of theoretical determination during design phase of natural oscillation frequencies of thermoelectric coolers with different number of stages and different configuration. The natural oscillation frequencies were determined in parallel for products with regard to damping created by a number of structural members, as well as without regard to damping capacity of solder layers along thermoelement ends. Analysis and comparison of the obtained theoretical results was performed. The results of determination of natural oscillation frequencies of thermoelectric coolers (TEC) by using the system of Lagrange's equations of the second kind were compared with the calculated values obtained by the method of electrodynamic analogies.

Key words: resonance, natural oscillation frequencies, damping.

Постановка проблеми

До складу електронних обладнань і систем з метою охолодження виробів електронної техніки, радіоапаратури для забезпечення нормальних умов їх роботи, для зменшення ваги й габаритів виробів використовуються термоелектричні охолоджувачі (ТЕО), робота яких

базується на ефекті Пельтьє. Залежно від призначення, специфіки і параметрів електронних пристроїв, їх потужності, величини виділеної теплової енергії використовуються ТЕО з різною кількістю каскадів.

Аналіз останніх досліджень

Як відомо, робота будь-якого виду носія характеризується певною частотою й амплітудою коливань, які є вимушеними для встановленої на ньому апаратури. Забезпечення нормальної роботи, зокрема ТЕО, їх механічної цілісності пов'язане з недопущенням виникнення явища резонансу із впливом на виріб певних спектрів частот вимушених коливань.

Виділення невирішених раніше частин загальної проблеми

Таким чином, визначення власних частот коливань виробів ще на етапі їх проектування й розробки – важливе інженерно-технічне й наукове завдання. Для цього, крім експериментальних методів, використовується математичне моделювання, яке дає можливість із заданою точністю визначити розрахунковим шляхом шукані параметри (розміри, форма елементів конструкції, матеріали) при використанні моделей ТЕО різної конструкції й складності [1]. Загальний вид, наприклад, трикаскадної конструкції ТЕО показано на рис. 1.

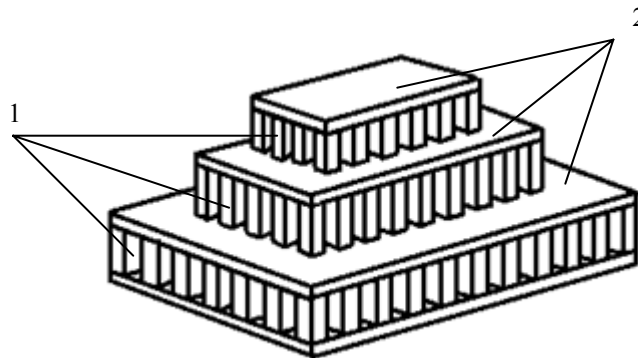


Рис. 1. Загальний вид трикаскадної конструкції:

1 – термоелементи; 2 – теплопереходи.

Формулювання мети дослідження. У роботі розглянуто розрахунок чотирикаскадної конструкції ТЕО, параметри якої зазначені нижче.

Число термоелементів у кожному з каскадів, досліджуваних у роботі виробів становить: $n_1 = 12$, $n_2 = 22$, $n_3 = 52$, $n_4 = 128$ (на рис. 1 як приклад показано трикаскадний охолоджувач). Довжина кожного термоелемента становила $l = 1.4$ мм; розміри поперечного перерізу – 0.7×0.7 мм. Матеріал, з якого виготовлено термоелементи, – телурид вісмуту Bi_2Te_3 , модуль пружності 1-го роду якого $E = 6 \cdot 10^5$ кг/см².

Теплопереходи [2], рис. 1, виготовлено із сіталових пластин товщиною 0.1 мм із нанесени-

ми на них мідними струмопровідними комутаційними доріжками. Для кріплення термоелементів до струмопровідної доріжки на бічній поверхні теплопереходів застосовувався припій, товщина шару якого становить $\Delta = 1 \times 10^{-1}$ мм, модуль пружності 1-го роду прийнятий як $E_{II} = 1.2 \cdot 10^5$ кг/см².

Маса тепла переходів за зазначеним вище числом термоелементів становила: $m_1 = 10.92896 \times 10^{-5}$ кг, $m_2 = 4.55961 \times 10^{-5}$ кг; $m_3 = 1.95753 \times 10^{-5}$ кг; $m_4 = 1.31891 \times 10^{-5}$ кг. Такі вироби, незважаючи на досить малі габарити й масу, дають можливість досягти перепаду температур до 20 °С на кожному каскаді, уможливають істотно охолодити працюючі електронні прилади та вироби. Установка ТЕО на рухомих носіях (наземних, підводних, авіаційних, космічних) дають можливість істотно зменшити загальну вагу радіоелектронної апаратури, габарити всієї установки в цілому.

Формулювання мети дослідження

Визначення власних частот коливань ТЕО (каскадного типу конструкцій) здійснювалося за допомогою розробленої математичної моделі, в основу якої покладено використання диференціальних рівнянь Лагранжа 2-го роду [2] –

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) - \frac{\partial T}{\partial x_i} = - \frac{\partial \Pi}{\partial x_i} - \frac{\partial \Phi}{\partial x_i}, \quad (1)$$

де T – кінетична енергія системи;

Π – потенціальна енергія системи;

i – узагальнена координата;

x_i – переміщення i -го каскаду, $i = 1, 2, 3, 4$;

Φ – дисипативна функція;

t – час.

Кінетична енергія системи:

$$T = \sum_{i=1}^4 T_i. \quad (2)$$

Потенціальна енергія системи:

$$\Pi = \sum_{i=1}^4 \Pi_i. \quad (3)$$

Дисипативна функція пропорційна швидкості переміщення мас системи

$$\Phi = \sum_{i=1}^4 \Phi_i, \quad (4)$$

$$\Phi_i = \frac{1}{2} \beta_i \dot{x}_i^2, \quad (5)$$

де β_i – коефіцієнт згасання.

У роботі розглянуто випадок, коли конструкція складається із чотирьох каскадів термоелементів, які схематично можна зобразити в такому вигляді (рис. 2):

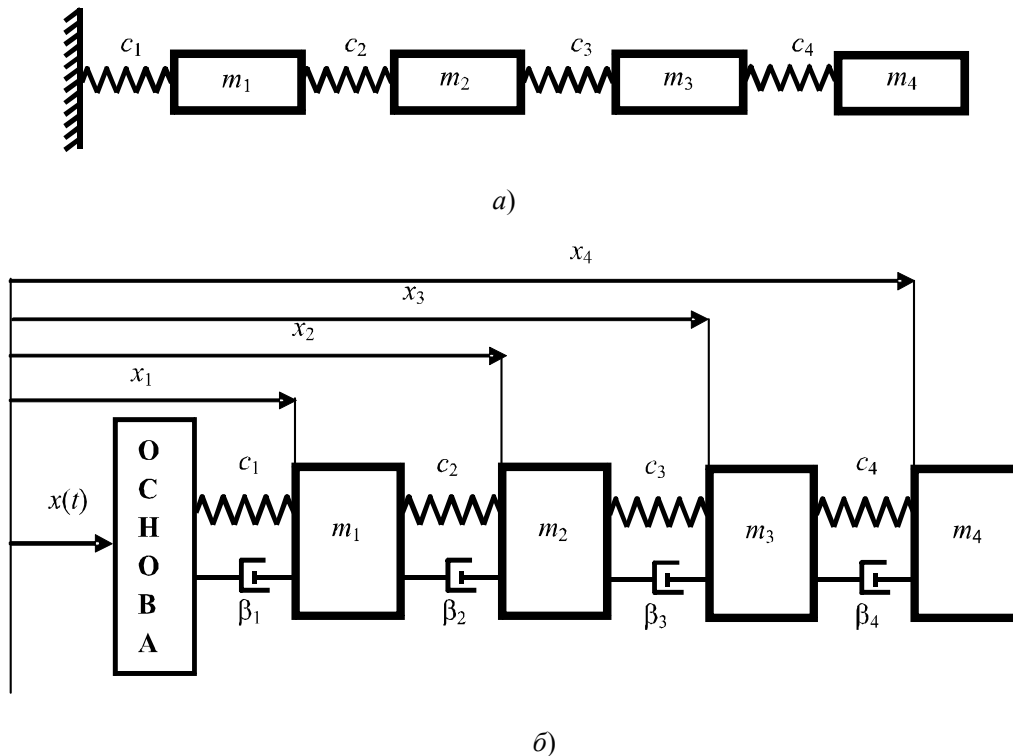


Рис. 2. Розрахункова схема чотирикаскадного ТЕО;
а) без урахування демпфірування; б) з урахуванням демпфірування.

Основні результати дослідження

У роботі розглянуто випадок дослідження конкретного чотирикаскадного ТЕО, тобто $i = 1, 2, 3, 4$. Тут за m_i прийняті маси відповідних теплопереходів, а за c_i – твердості термоелементів кожного каскаду відповідно [1].

Шари припою по торцях термоелемента мають значення модуля пружності 2-го роду суттєво менше, ніж аналогічний параметр матеріалу самих термоелементів, тобто характеризуються меншою твердістю. Тому можна вважати, що шари припою по торцях термоелементів у кожному каскаді відіграють роль своєрідних демпферів, що знижують значення власних коливань виробу.

Відомо, що дисипативна функція має нелінійний характер [4]. Облік цієї нелінійності в складних технічних системах сполучений зі значними, у тому числі й математичними труднощами. Їхній облік у багатьох випадках може внести істотні уточнення в значеннях величин, що відшукуються, параметрів з урахуванням специфіки виробів і умов їх експлуатації.

У зв'язку з малими розмірами досліджуваних виробів, їх габаритами й специфікою їх викорис-

тання у роботі прийнято допущення про те, що на проектному етапі досліджень величину дисипативних сил можна не враховувати. (Введене допущення перевірене розрахунковим шляхом. Розбіжність величин, отриманих при цьому результатів, становила 5 %).

Отримані результати дають можливість ще на етапі проектування й розробки майбутніх виробів передбачити можливість виникнення випадків резонансу систем, вжити заходів для «відведення» власних значень коливань виробів убік від значень резонансних частот. Це особливо важливо при розробці відповідальних і дорогих систем, які працюють на рухливих носіях, що мають певні значення вимушених коливань.

Для перевірки вірогідності отриманих розрахунковим шляхом результатів проведено також визначення власних частот коливань розглянутих вище конструкцій ТЕО за допомогою незалежного підходу – відомого в теоретичній механіці методу електродинамічних аналогій (ЕДА).

Із цією метою розглянута механічна система замінюється відповідними електричними аналогіями [3].

Електрична схема чотирьохкаскадного термоелектричного охолоджувача буде мати такий вигляд (рис. 3):

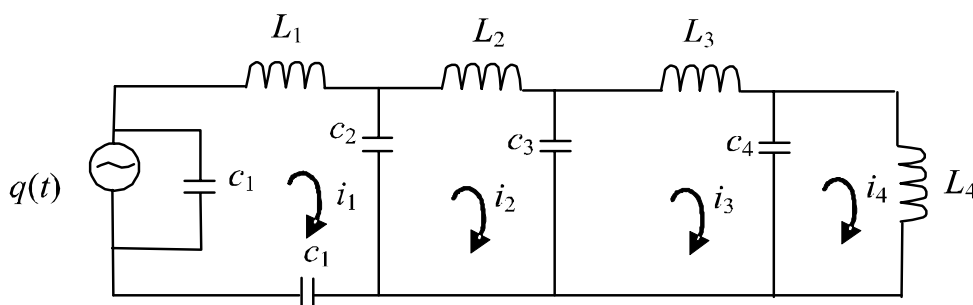


Рис. 3. Електрична схематизація чотирьохкаскадного ТЕО.

Отримані шляхом використання двох незалежних розрахункових методик результати для зручності аналізу й порівняння показано в табл. 1 – 4.

Таблиця 1

Значення величин власних частот коливань трикаскадного виробу (Гц)
за $n_1 = 124, n_2 = 54, n_3 = 24$ з урахуванням демпфірування

| | | | |
|--|--------------------|--------------------|-------------------|
| Кількість термоелементів у каскаді | 124 | 54 | 24 |
| Диференціальні рівняння Лагранжа 2-го роду | $2.177 \cdot 10^4$ | $4.027 \cdot 10^4$ | $5.50 \cdot 10^4$ |
| ЕДА | $2.22 \cdot 10^4$ | $4.234 \cdot 10^4$ | $5.76 \cdot 10^4$ |

Таблиця 2

Значення величин власних частот коливань трикаскадного виробу (Гц)

за $n_1 = 124$, $n_2 = 54$, $n_3 = 24$ без обліку демпфірування

| Кількість термоелементів у каскаді | 124 | 54 | 24 |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|
| Диференціальні рівняння Лагранжа 2-го роду | $2.949 \cdot 10^6$ | $5.455 \cdot 10^6$ | $7.45 \cdot 10^6$ |
| ЕДА | $3.113 \cdot 10^6$ | $5.878 \cdot 10^6$ | $7.821 \cdot 10^6$ |

Аналіз даних таблиць 1 і 2 свідчить про те, що розкид значень власних частот залежить від кількості елементів у каскаді й змінюється в межах 1.94 % – 4.51 % (для виробів при обліку демпфірування). У розрахунках без обліку демпфірування цей розкид знаходиться відповідно у межах 5.27 % – 5.19 %. Зі зменшенням числа термоелементів у каскаді в обох випадках розбіжність в отриманих результатах зростає. Облік демпфірування дає значення власних частот, як і в попередніх випадках, на два порядки менше, що пояснюється істотним впливом демпферів на значення власних частот коливань виробу. Це робить можливим «регулювати» значення власних частот коливань, змінюючи їх значення у бік, потрібний конструктору.

Таблиця 3

Значення власних частот коливань (Гц) для системи з 4-ма ступенями

волі з урахуванням демпфірування

| Кількість термоелементів у каскаді | 124 | 54 | 24 | 12 |
|--|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Диференціальні рівняння Лагранжа 2-го роду | $1.797 \cdot 10^4$ | $3.187 \cdot 10^4$ | $4.682 \cdot 10^4$ | $5.741 \cdot 10^4$ |
| ЕДА | $1.842 \cdot 10^4$ | $3.324 \cdot 10^4$ | $4.791 \cdot 10^4$ | $5.913 \cdot 10^4$ |

Таблиця 4

Значення власних частот коливань (Гц) для системи з 4-ма ступенями

свободи без обліку демпфірування

| Кількість термоелементів у каскаді | 124 | 54 | 24 | 12 |
|--|--------------------|----------------------|--------------------|--------------------|
| Диференціальні рівняння Лагранжа 2-го роду | $2.434 \cdot 10^6$ | $4.318 \cdot 10^6$ | $6.344 \cdot 10^6$ | $7.774 \cdot 10^6$ |
| Метод ЕДА | $2.033 \cdot 10^6$ | $4.93616 \cdot 10^6$ | $6.872 \cdot 10^6$ | $8.234 \cdot 10^6$ |

Аналіз даних табл. 2, 3 свідчить, що розкид значень власних частот коливань, отриманий двома незалежними шляхами з урахуванням демпфірування, лежить у границях 2.44 % – 2.91 %, а за умови, що демпфірування в розрахунковій методиці не враховується, ці значення будуть 6.49 % – 5.58 %.

Висновки

Отримані двома незалежними шляхами результати дали збіжність в 3 – 8 %, що підтверджує якість і вірогідність математичних моделей, використовуваних у роботі.

Аналіз і зіставлення отриманих розрахунковим шляхом результатів з використанням двох незалежних методик дає можливість ще на етапі проектування оцінити можливі величини значень власних частот коливань конкретних, використовуваних на практиці виробів, а також тих, які плануються випускати й використовувати.

Розроблені алгоритми й програми розрахунків на персональних комп'ютерах дають можливість визначити власні частоти коливань ТЕО різних конфігурацій, з різним конструктивним виконанням, оцінити доцільність застосування різних варіантів конструктивного виконання проєктованих виробів, визначити найбільш прийнятний варіант для кожного типу носія апаратури. Постійна розробка й поява нових конструкційних матеріалів, використовуваних в електроніці, робить можливим ще на етапі проектування оперативно підбирати потрібні комбінації матеріалів для кожного конкретного виробу, забезпечуючи якість і працездатність апаратури й складних технічних систем.

Література

1. Клепиковский А.В. Математическая модель оценки факторов, влияющих на значения собственных частот колебаний систем с несколькими степенями свободы / А.В. Клепиковский, Е.Н. Тимофеева А.Г. Шайко-Шайковский // Труды междунар. симп. «Надежность и качество 2009», (Пенза, 25 – 30 мая 2009 г.). – Т. 1. – С. 300 – 302.
2. Вибрации в технике. Справочник. Т. 3. Колебания машин, конструкций и их элементов / [под ред. Ф.М. Диментберга, К.С. Колесникова]. – М.: Машиностроение, 1980. – 544 с.
3. Писаренко Г.С. Методы определения характеристик демпфирования колебаний упругих систем / Писаренко Г.С., Матвеев В.В., Яковлев А.Н. // – К.: Наукова думка, 1976. – 86 с.
4. Вибрации в технике. Справочник в 6 тт. Т. 6. Защита от вибрации и ударов / [под ред. К.В. Фролова]. – М.: Машиностроение, 1981. – С. 456.

Надійшла до редакції 20.10.2015

**Раренко І.М.¹, Шайко-Шайковський О.Г.², Раренко А.І.¹,
Дремлюженко С.Г.¹, Білов М.Є.³**

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

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

³VAMP-AT Corporation, вул.Кармелюка, 99, Чернівці, Україна

ПРИЛАДИ ДЛЯ ДИСТАНЦІЙНОГО ВИМІРУ ТЕМПЕРАТУРИ РІЗНИХ ОБ'ЄКТІВ НА ОСНОВІ АНІЗОТРОПНИХ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ CdSb

Представлено на конструкцію, принцип роботи, фізичні й технічні параметри датчиків для неконтактного виміру температури різних об'єктів на основі анізотропних термоелементів CdSb. Розроблено метод синтезу й вирощування чистих і структурно досконалих монокристалів CdSb для створення анізотропних термоелементів.

Ключові слова: вимірювана температура, датчики, анізотропні елементи.

The design, functioning principle, physical and technical parameters of the sensors of non-contact temperature measurement of various objects based on CdSb anisotropic thermoelements, are presented. The method of synthesis and growth of pure and structurally perfect CdSb single crystals to construct anisotropic thermoelements on them was developed.

Key words: temperature measurement, sensors, anisotropic elements.

Вступ

У багатьох вимірювальних системах спостереження, вимірювання теплових сигналів, освітленості, у технологічних процесах, наукових дослідженнях необхідні й знаходять широке застосування прилади, що дозволяють проводити вимірювання сигналу в границях, обумовлених досить широким тілесним кутом. Ця обставина, пов'язана з конструкцією приладу, суттєво обмежує можливості апаратури, ускладнює й подовжує дослідницький і вимірювальний процес, змушує вводити в конструкцію поворотні пристрої для вимірювального блоку, установлювати кілька таких блоків на одному комплексі. Перераховані вимоги до зміни й ускладнення конструкції роблять її роботу менш точною, знижують надійність, збільшують габарити й вартість виробу.

Обладнання термоелектричного вимірювального блоку для реєстрації випромінювальних сигналів зі значенням тілесного кута виміру в 180°

Матеріали й методи

Уживають численні спроби вдосконалити вимірювальні системи, підвищуючи, у першу чергу

їх точність і збільшуючи тілесний кут, підвищуючи чутливість і інші параметри виробів.

У роботі представлена модернізована авторами конструкція приладу, що вимірює енергетичну освітленість об'єкта, при цьому вдалося збільшити кут охоплення вимірюваного сигналу до 180° .

Модернізація приладу, що вимірює енергетичну освітленість [1], привела до збільшення кута огляду теплового приймача, використовуваного в приладі. Розглянуто й проведено аналіз декількох варіантів конструкцій з використанням уже відомої й застосовуваної зараз для цієї мети в теплових приймачах плоскої батареї з анізотропних термоелементів на основі антимоніду кадмію [2]. Для експериментального визначення кута огляду розроблений і зібраний вимірювальний стенд (рис. 1),

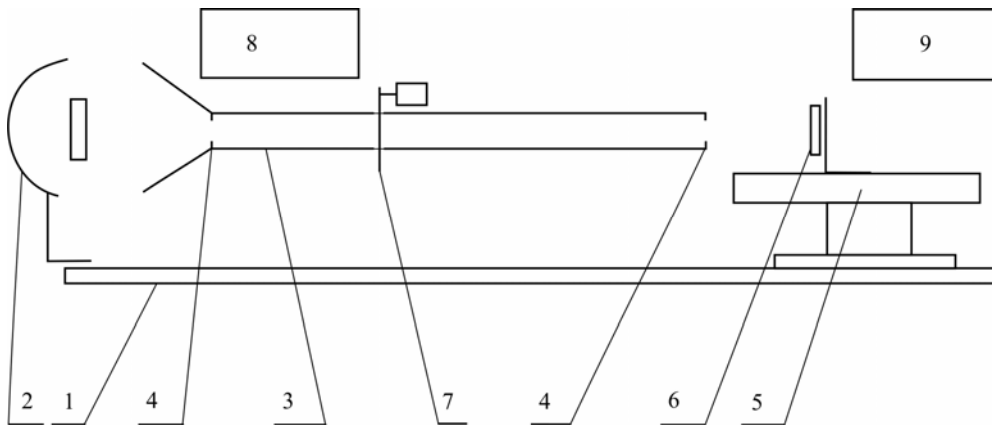


Рис. 1 Вимірювальний стенд.

що представляє собою оптичну лаву на якій розташовані: стабілізоване джерело теплового випромінювання – 2; штора, що відгинає випромінювання – 7; бленди – 4 і світловод – 3, що обмежують діаметр пучка теплового випромінювання; поворотний столик з кутоміром – 5, на якому установлений утримувач теплового приймача й приймач теплового випромінювання (ТП) – 6; а так само стабілізатор напруги теплового випромінювача 8, реєструюче обладнання – 9. Випробуваний приймач містився в утримувачі таким чином, щоб приймальна площа приймача розташовувалася на оптичній осі теплового пучка паралельно променю. У якості джерела теплового випромінювання застосовувалася відкрита ніхромова спіраль, навита у формі конуса. Виміри проводилися в природньому середовищі теплообміну при нормальних умовах у такий спосіб: після включення й прогріву на протязі 2-х хвилин установки фіксували показання, що встановилося, сигналу реєстратора, відповідне до фонового значення сигналу ТП, потім відкривали шторку на час експозиції рівний 10 секундам, фіксували показання, що встановилося, реєстратора сигналу ТП відповідне до вимірюваного значення теплового потоку, після чого шторка закривалася. Процедура повторювалася сім разів. Потім столик із ТП повертали на кут 10° і серія вимірів повторювалася для знову встановленого кута положення прийомної площі ТП відповідно до падаючого теплового пучка. Отримані результати приводили до середнього для кожного кутового значення й будували відповідну індикатрису.

Для подальшого зіставлення й аналізу в якості випробуваних розглядали наступні конструкції теплових приймачів.

1. Неселективний приймач теплового випромінювання (ТП) [3], який являє собою плоску батарею з анізотропних термоелементів (АТ) на основі антимоніду кадмію, розміщену в корпусі із плоскою кришкою. Вхідне вікно, що перебуває в кришці обмежене діафрагмою, яка розташована на відстані 0.5 мм від прийомної площі.
2. Неселективний приймач теплового випромінювання (ТП) [3], який являє собою плоску батарею з анізотропних термоелементів (АТ) на основі антимоніду кадмію, розміщену в корпусі із плоскою кришкою. Вхідне вікно, що перебуває в кришці обмежене діафрагмою, яка розташована на відстані 0.5 мм від приймальної площі.
3. Неселективний приймач теплового випромінювання, аналогічний першому й відмінний тим, що кришка в цьому випадку виконана у вигляді дзеркальної півсфери. Вхідне вікно конструкції закрито ІЧ фільтром з монокристала сполуки телуриду кадмію, що забезпечує смугу пропускання від 0.8 до 20 мікронів. Геометрія фільтра відповідала геометрії конусної насадки, а приймальна площа теплового ІЧ фільтра і внесені певні конструктивні зміни.

Усі теплові приймачі випромінювання, що випробовувалися, мають вольт-ватну чутливість не гірше 0.4 В/Вт. Розмір приймальної площі у всіх приймачів однаковий і становить 6×6 мм². Геометричні розміри термоелементів і їх число у всіх випадках були однаковими. У табл. 1 наведені значення вихідного сигналу плоского приймача з анізотропних термоелементів залежно від інтенсивності падаючого на приймальну площу теплового потоку.

Таблиця 1

Значення вихідного сигналу плоского приймача залежно від інтенсивності теплового потоку

| | | | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Інтенсивність теплового потоку, [Вт/мм ²] | 0.015 | 0.084 | 0.179 | 0.340 | 0.612 | 0.787 | 0.982 | 1.187 |
| Вихідний сигнал, [В] | 0.0026 | 0.0210 | 0.0646 | 0.1159 | 0.1802 | 0.2256 | 0.2118 | 0.3058 |

На рис. 2 показаний зовнішній вигляд одного зі зразків приймачів на анізотропних термоелементах для вимірювання інтенсивності теплового потоку, представлених для проведення випробувань.



Рис. 2. Зовнішній вигляд приймача на анізотропних термоелементах (габаритні розміри 16 × 16 мм).

Результати порівняльних випробувань занесено в табл. 2. Для зручності аналізу й порівняння характеристик, результати вимірів представлені в нормованому виді, (у вигляді процентного співвідношення електричного сигналу залежно від кута напрямку теплового пучка й максимального сигналу відповідного до нормалі до прийомної площі).

Таблиця 2

Результати вимірів значення сигналу залежно від кута вимірювання

| Нормоване значення електричного сигналу приймача | | | | | | | | | | |
|--|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Кут ° | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
| Зразок 1 | 0 | 0 | 0 | 1.2 | 6.6 | 19.2 | 41.4 | 68.9 | 94.8 | 100.0 |
| Зразок 2 | 0.1 | 0.8 | 1.3 | 3.9 | 7.0 | 21.7 | 35.9 | 67.6 | 83.8 | 100.0 |
| Зразок 3 | 2.7 | 12.2 | 24.0 | 37.2 | 48.7 | 64.5 | 78.1 | 88.1 | 96.8 | 100.0 |

Розроблена й запропонована авторами конструкція вимірювальної голівки показала свої високі експлуатаційні характеристики, можливість здійснювати виміри в широкому тілесному куті охоплення в 180° , чого не забезпечують перші дві конструкції приймачів. Конструкція досить малогабаритна, і в промисловому варіанті може бути суттєво зменшена.

Прилади для дистанційного виміру температури різних об'єктів на основі анізотропних термоелементів CSb

Датчики теплових потоків на основі анізотропних термоелементів, аналоги яких використовували для проведення експериментальних досліджень апертурного кута, послужили основою для створення цілого ряду контрольно-вимірювальних приладів і систем автоматичного регулювання технологічних процесів. Нижче наведені приклади деяких з таких обладнань.

На рис. 3 представлена вимірювальна голівка спеціалізованого інформаційно-діагностичного комплексу для медичної діагностики, робота якого базується на використанні методу динамічної теплотрії: безконтактного дистанційного спостереження зміни теплового випромінювання протягом певного періоду часу. У табл. 3 представлені основні технічні характеристики розробленої вимірювальної апаратури.



Рис. 3 Вимірювальна голівка спеціалізованого інформаційно-діагностичного комплексу для медичної діагностики.

Таблиця 3

Технічні характеристики інформаційно-вимірювальної апаратури

| № п\п | Параметр | Одиниці виміру | Значення |
|-------|---|----------------|-----------|
| 1 | Приймач ІЧ випромінювання, не охолоджуваний, на основі анізотропних термоелементів, роздільна здатність, не гірше | В/Вт | 0.2 – 0.4 |
| 2 | Ціна розподілу цифрової шкали, не гірше | °С | 0.05 |
| 3 | Температура досліджуваного об'єкта | °С | 20 – 42 |
| 4 | Час однієї експозиції | с | 1 |
| 5 | Час виходу на режим, не більше | хв | 30 |
| 6 | Час безперервної роботи, не менше | година | 8 |
| 7 | Температура навколишнього середовища | °С | 10 – 35 |
| 8 | Відносна вологість повітря при 25 °С, не більше | % | 80 |
| 9 | Робоча область спектра | мкм | 2 ÷ 16 |

Розроблена апаратура й методика її використання призначені для інструментального забезпечення методу динамічної теплотрії. Розроблена апаратура дозволяє безконтактно одержати інформацію з кожної точки на досліджуваному об'єкті. З її допомогою, наприклад, можна одержати інформацію про порушення функцій якого-небудь органа ще до того, як відбудуться морфологічні зміни, тобто, на самій ранній стадії.



Рис.4 Радіометр переносний.

Радіометр переносний, рис. 4, для визначення температури на різних ділянках вуглеводобувних покладів. Радіометр призначений для виміру густини енергії ІЧ-випромінювання в діапазоні довжин хвиль 1 ÷ 25 мкм, для визначення температури й різниці температур у широкому інтервалі:

– температура об'єкта: -30 ÷ + 700 °С;

- температура навколишнього повітря: від 5 до 60 °С;
 - відносна вологість повітря: не більш 90 %;
 - атмосферний тиск: від 96 до 104 кПа (720 – 780 мм рт.ст.).
- Точність визначення різниці температур: не менш ± 0.1 °С.

Таблиця 4

Технічні характеристики радіометра

| | | |
|---|--|--|
| 1 | Діапазон вимірів густини теплового випромінювання об'єктів | 10 – 25000 Вт/м ² |
| 2 | Межа відносної основної похибки, що допускається, при відхиленні температури навколишнього середовища від фіксованої в межах робочого діапазону температур | ± 0.1 % |
| 3 | Струм споживання радіометра | не більше 50 мА. |
| 4 | Напруга електроживлення радіометра | 9 В |
| 5 | Час установлення показань: - у дискретному режимі | 10 с |
| 6 | Час установлення показань у режимі спостереження | 1 с |
| 7 | Маса приладу | не більше 0.6 кг |
| 8 | Габаритні розміри | не більше 190 × 90 × 50 мм ³ |

Застосування приладу в гірничодобувній промисловості дозволяє визначати можливі й реальні місця виходу вуглекислого газу й газоподібних вуглеводнів, місця геологічних неоднородностей у вибої при проходці, а також визначати локалізацію ендегенних пожеж у шахтах.



Рис. 5 Загальний вид радіометра.

Радіометр, рис. 5, призначений для виміру інтенсивності енергетичної освітленості в діапазоні довжин хвиль від 0.2 до 25 мкм при нормальних кліматичних умовах:

- відносна вологість повітря при 25°С: не більше 80 %;

– атмосферний тиск: від 96 до 104 кПа (720 – 780 мм рт.ст.).

Фільтр, що поставляється із приладом, забезпечує пропущення інфрачервоного (теплого) випромінювання на рівні 62 % у смузі $0.8 \div 25$ мкм.

Таблиця 5

Технічні характеристики радіометра

| | | |
|---|--|---|
| 1 | Діапазон вимірів енергетичної освітленості | $10 \div 25000$ Вт/м ² |
| 2 | Межа відносної основної похибки, що допускається | не більше ± 6 % |
| 3 | Межа відносної похибки, що допускається основної, при відхиленні температури навколишнього середовища від 20 °С, у межах робочого діапазону температур | ± 0.3 % |
| 4 | Струм споживання радіометра | не більше 50 мА |
| 5 | Напруга живлення радіометра | 9 В |
| 6 | Час установлення показань | 1 с |
| 7 | Маса приладу | не більше 0.6 кг |
| 8 | Габаритні розміри, не більш | $190 \times 90 \times 50$ мм ³ |

Як сам радіометр, так і прилади, засновані на цьому принципі, можуть бути використані в техніці, медицині, сільському господарстві й інших областях для виміру густини потоку теплового випромінювання від нагрітих об'єктів; виміру теплових втрат у теплоенергетиці, машинобудуванні, будівництві і т.д.

Висновок

1. Застосування приладу в гірничодобувній промисловості дозволяє визначати вихід метану у вибої при проходці, визначати локалізацію ендегенних пожеж у шахтах.
2. У технологічних процесах прилад може бути використаний як безконтактний регулятор температури:
 - при загартуванні технічного скла на рівень температур $600 \div 700$ °С, з точністю не менш ± 0.5 ;
 - при впакуванні таблеток і капсул у фармакологічній промисловості на рівні $90 \div 200$ °С, з точністю не менш ± 0.2 .
3. У контрольно-вимірювальній і випробувальній апаратурі в якості датчиків систем автоматичного керування в камерах: сонячної радіації, тепла й холоду, вологи з роздільною здатністю не менш 8 г води в 1 м³, дощу й краплинного впливу від крапель до тропічної зливи.
4. У сільському господарстві:
 - у тваринництві;

– у тепличному господарстві.

5. У метеорології:

- датчики інтенсивності дощу;
- актинометри.

6. У медицині:

- для неінвазивної функціональної діагностики захворювань нирок, щитовидної залози, легенів і ін.;
- визначення функції плаценти, загоєння після операційних і ранових швів, і т.д.;
- визначення локалізації запальних процесів, і т.д.

У будівництві:

- для виявлення зон найбільших реальних тепловтрат через зовнішні стіни й виміру величини цих тепловтрат у ватах із квадратного метра поверхні;
- для контролю якості теплоізоляції теплопроводів і виміру величини тепловтрат з одиниці поверхні теплопроводів у ватах із квадратного метра поверхні;
- для контролю якості теплоізоляційних матеріалів і будівельних елементів по їхніх реальних теплоізоляційних властивостях в одиницях густини теплового потоку, тобто у $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-2}$, і ін.

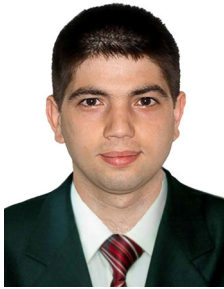
Крім зазначених, можливі й інші, специфічні області застосування, розв'язувані шляхом використання супутніх процесу або функції теплових проявів.

Література

1. Пилат И.М., Шабашкевич Б.Г., Пироженко С.И., и др., Радиометры энергетической освещенности на анизотропных термоэлементах // Оптический журнал. – 2000. – 67(3). – С. 83 – 85.
2. Анатычук Л.И., Термоэлементы и термоэлектрические устройства. – Киев: Наук. думка, 1979. – 767 с.
3. Ащеулов А.А., Раренко И.М., Воронка Н.К., Оптимизированные материалы на основе антимонида кадмия и их применение // Термоэлектричество. – 1993. – №3. – С. 73 – 82.

Надійшла до редакції 17.09.2015

УДК 537.32



Кобилянський Р.Р.

Кобилянський Р.Р.^{1,2}, Москалик І.А.¹

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

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



Москалик І.А.

ПРО РОЗПОДІЛ ТЕМПЕРАТУРИ В ГОЛОВІ ЛЮДИНИ ПРИ ЗАДАНИХ ТЕПЛОВИХ ПОТОКАХ НА ЇЇ ПОВЕРХНІ

У роботі наведено огляд та аналіз фізичних і комп'ютерних моделей охолодження голови людини. За допомогою об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання наявних фізичних моделей визначено розподіли температури в голові людини при заданих теплових потоках на її поверхні. Виявлено недоліки моделей голови людини та запропоновано шляхи їх вдосконалення.

Ключові слова: термоелектричне охолодження, охолодження голови людини, гіпоксія головного мозку, комп'ютерне моделювання.

The paper presents a review and analysis of the existing physical and computer models of human head cooling. With the aid of object-oriented computer simulation of currently available physical models the distributions of temperature in human head at given thermal fluxes on its surface are determined. The disadvantages of the existing models of human head are determined and the ways for their improvement are proposed.

Key words: thermoelectric cooling, human head cooling, brain hypoxia, computer simulation.

Вступ

Актуальна проблема у медицині – кисневе голодування головного мозку (гіпоксія), що розвивається внаслідок недостатнього надходження до нервових тканин кисню. Відбувається це з двох причин: через нестачу кисню в крові або через порушення забезпечення головного мозку кров'ю. Гіпоксія спостерігається в разі порушень мозкового кровообігу, шоків станів, гострої серцево-судинної недостатності, поперечної блокади серця, травм голови та асфіксії різного походження. Вона може виникати як ускладнення внаслідок операцій на серці та магістральних судинах, а також у післяопераційному періоді – гіпоксичні набряки головного мозку, інтоксикацію і травми центральної нервової системи.

Відомо, що охолодження головного мозку знижує його потребу в кисні, підвищує стійкість до гіпоксії і цим збільшує допустиму тривалість кисневого голодування. Наприклад, охолодження на 5 °С збільшує час життя мозку у кілька разів [1 – 4].

Для коректного проектування приладів для гіпотермії головного мозку необхідно знати розподіли температури голови людини. Але наявні в літературі фізичні моделі та результати

комп'ютерного моделювання теплових процесів голови людини суперечливі.

У роботі [5] розроблено двовимірну математичну модель для дослідження охолодження головного мозку немовлят та дорослих при зануренні в холодну воду. Модель голови спрощена і показана у формі півсфери, що складається з головного мозку, черепа та шкіри. Результати моделювання показують, що для немовлят температура крові в сонній артерії знижується всього на $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ за 5 хв із зануренням у воду з температурою $T = 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, у дорослих у такому випадку охолодження не спостерігалось. У роботі [6] побудовано тривимірну модель голови людини з урахуванням теплофізичних властивостей складових шарів голови людини. Проведено комп'ютерне моделювання охолодження голови людини льодом. Встановлено, що охолодження головного мозку буде спостерігатися лише у випадку, якщо не враховувати перфузію крові. Досліджено охолодження мозку за допомогою охолоджуючого шолома з температурою $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, у даному випадку маємо незначне охолодження кори мозку, а температура ядра мозку залишається незмінною ($T = 37\text{ }^{\circ}\text{C}$). Також у роботі [6] досліджено охолодження крові, що циркулює через шию. Встановлено, що охолодження артеріальної крові відбувається лише у випадку, коли швидкість крові буде зменшеною на порядок, що не можливо в реальних умовах. У роботі [7] виконано 3D-моделювання голови людини. При цьому фізична модель складається з чотирьох шарів: біла та сіра речовина, шкіра, череп. Встановлено, що буде незначне зниження температури поверхні головного мозку, але аналогічно роботі [6] у моделі не враховано перфузію крові. У роботі [8] проведено комп'ютерне моделювання охолодження головного мозку у немовлят і дорослих за допомогою охолоджуючого шолома з використанням Comsol Multiphysics. Результати показують, що у немовлят охолоджується лише 5–6 мм приповерхневого шару головного мозку, а пониження температури ядра мозку не відбувається навіть після шести годин застосування. Результати моделювання голови дорослої людини: за мінімальної температури охолоджуючого шолома $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ температура головного мозку знижується на $0.4\text{ }^{\circ}\text{C}$. У роботі [9] було проведено експериментальне дослідження охолодження голови та шиї людини на 5-ти добровольцях віком 31–48 років. Охолодження здійснювалось упродовж 30 хв за допомогою охолоджуючого шолома та коміра, виготовлених з подвійного шару нейлону, з отворами для повітряного обдуву у внутрішньому шарі, температура повітря становить $14.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, розхід 42.5 л/с . Контроль за температурою мозку здійснювався за допомогою МРТ-сканера. Встановлено, що температура мозку за 30 хв понизилась на $0.45\text{ }^{\circ}\text{C}$, а температура у стравоході – на $0.16\text{ }^{\circ}\text{C}$. Отримані результати свідчать, що відбувається незначне охолодження головного мозку людини та циркулюючої крові.

Мета пропонованої роботи – виявлення некоректності наявних моделей голови людини та визначення розподілів температури в голові людини за заданих теплових потоків на її поверхні.

Фізична модель голови людини

Фізичну модель створено на основі наявних моделей голови людини. Вона являє собою напівсферу, радіус якої R дорівнює середньому радіусу голови дорослої людини (рис. 1). Ця сфера має приповерхневі шари 1–3, товщини яких дорівнюють середнім товщинам скальпу

h_1 , підшкірного шару h_2 та кісток черепа h_3 відповідно. Всередині напівсфери знаходиться мозок 4 радіусом R_4 . Відповідні шари 1 – 4 розглядаються як об'ємні джерела тепла, в кожному з яких рівномірно по об'єму шару генерується тепло метаболізму q_{METi} ($i = 1..4$) та відбувається теплообмін з циркулюючою кров'ю, що задається коефіцієнтом перфузії крові ω_{bi} . При цьому мозок є біологічною тканиною з високою перфузією крові, а температура крові є незмінною $T_b = 37$ °С. Температури на границях відповідних шарів становлять T_1, T_2, T_3, T_4 . Теплофізичні властивості цих біологічних шарів наведено в табл. [10].

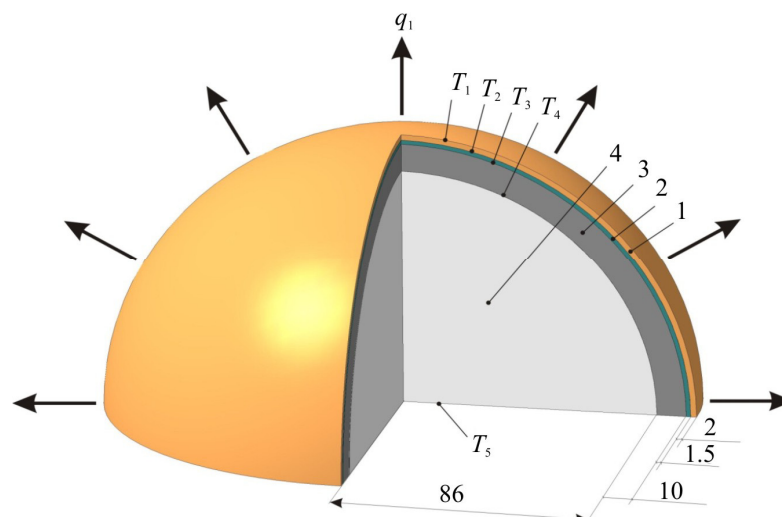


Рис. 1. Фізична модель голови людини.

Таблиця

Теплофізичні властивості біологічних шарів голови людини [10]

| Анатомічна структура голови людини | Теплопровідність k , Вт/м·К | Густина ρ , кг/м ³ | Питома теплоємність C_p , Дж/кг·К | Перфузія W_b , л·с ⁻¹ м ⁻³ | Метаболізм $q_{теп}$, Вт/м ³ |
|------------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| Скальп | 0.47 | 1000 | 3680 | 1.5 | 363 |
| Підшкірний шар | 0.16 | 850 | 2300 | 0.2 | 130 |
| Череп | 1.16 | 1500 | 1591 | 0.15 | 130 |
| Мозок | 0.49 | 1080 | 3850 | 8.5 | 10437 |
| Кров | 0.5 | 1069 | 3650 | – | – |

Верхня поверхня напівсфери знаходиться в стані теплообміну з навколишнім середовищем (шляхом випромінювання та конвекції) або з охолоджуючим шоломом (із заданим інтегральним коефіцієнтом теплопередачі). Причому q_1 – це густина теплового потоку, що розсіюється з голови людини в навколишнє середовище. Нижня поверхня напівсфери має температуру $T_5 = 37$ °С.

Математичний опис фізичної моделі

Загальне рівняння теплообміну в біологічній тканині має такий вигляд [1 – 10]

$$\rho_i \cdot C_i \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa_i \cdot \nabla T) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_{bi} \cdot (T_b - T) + q_{meti}, \quad (1)$$

де $i = 1..4$ – відповідні шари фізичної моделі голови людини,
 ρ_i – густина відповідного шару біологічної тканини ($\text{кг}/\text{м}^3$),
 C_i – питома теплоємність відповідного шару біологічної тканини ($\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$),
 ρ_b – густина крові ($\text{кг}/\text{м}^3$),
 C_b – питома теплоємність крові ($\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$),
 ω_{bi} – швидкість перфузії крові відповідного шару біологічної тканини ($\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$),
 T_b – температура крові людини (К),
 q_{meti} – кількість тепла від метаболізму відповідного шару ($\text{Вт}/\text{м}^3$),
 T – абсолютна температура (К),
 κ_i – коефіцієнт теплопровідності шару біологічної тканини ($\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$),
 t – час (с).

Вираз у лівій частині рівняння (1) являє 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.

Рівняння теплообміну в біологічній тканині (1) необхідно розв'язувати з такими граничними умовами (2) – (3):

$$\begin{cases} q_1 = q_{pid} + q_{conv} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T^4 - T_0^4) + h_{conv} \cdot (T - T_0) \\ \text{або} \\ q_1 = h_{pid} \cdot (T - T_{pid}) \end{cases}, \quad (2)$$

$$T_s = 310 \text{ К}, \quad (3)$$

де q_1 – густина теплового потоку, що розсіюється з голови людини в навколишнє середовище, q_{pid} – густина теплового потоку шляхом випромінювання, q_{conv} – густина теплового потоку шляхом конвекції, ε – ступінь чорноти, σ – стала Больцмана, T – абсолютна температура, T_0 – температура навколишнього середовища, h_{conv} – коефіцієнт конвективного теплообміну, h_{pid} – коефіцієнт конвективного теплообміну з рідиною, T_{pid} – температура рідини.

Результати комп'ютерного моделювання

З метою визначення теплового впливу на голову людини було створено тривимірну комп'ютерну модель голови, поверхня якої контактує з охолоджуючим шоломом. Для побудови комп'ютерної моделі використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [11], що дає можливість здійснювати моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині тіла людини з урахуванням кровообігу та метаболізму. Розрахунок розподілів температур та густини теплових потоків всередині голови людини здійснювався методом скінчених елементів (рис. 2) [12].

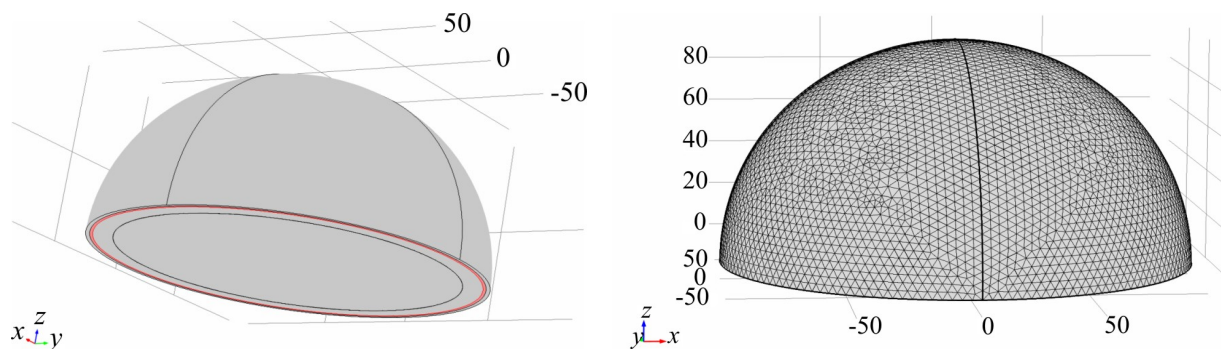


Рис. 2. Сітка методу скінчених елементів у комп'ютерній програмі COMSOL MULTIPHYSICS.

За допомогою об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання було визначено розподіли температури всередині голови людини. Як приклад, на рис. 3 наведено розподіл температури в осьовому перерізі голови людини при загальному тепловому потоці з її поверхні $Q = 10$ Вт.

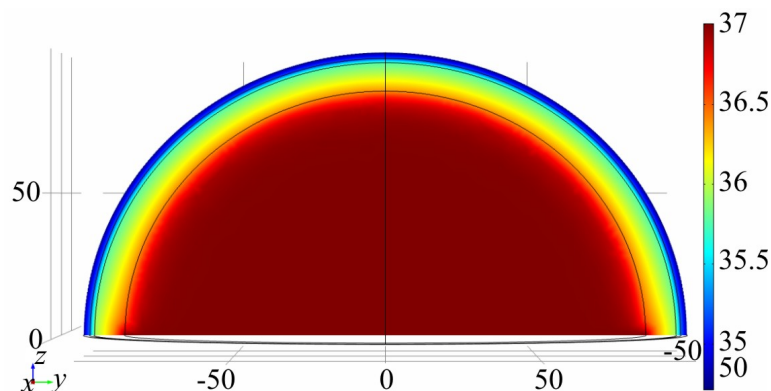


Рис. 3. Розподіл температури в осьовому перерізі голови людини при загальному тепловому потоці з її поверхні $Q = 10$ Вт.

Діапазон значень теплових потоків з поверхні голови людини становить $Q = 10 \div 100$ Вт, що обмежено мінімально допустимою температурою поверхні голови на рівні $+2$ °С. Для зручності порівняння вказаних теплових режимів на рис. 4 наведено розподіли температури вздовж радіуса півсфери голови за відповідних значень теплових потоків з поверхні голови людини.

Із рис. 4 видно, що за умови дотримання мінімально допустимої температури зовнішніх покривів голови ($+2$ °С) до необхідної температури $+32$ °С можливо охолодити лише 3 мм приповерхневого шару головного мозку людини. При цьому температура ядра головного мозку залишається незмінною ($+37$ °С). У такому випадку від голови відводиться 90 Вт тепла, що згідно літературних даних [13] становить 90 % теплопродукції всього організму людини. Але насправді повинно бути охолодження головного мозку, оскільки тепловідведення на рівні 90 Вт у 6 разів перевищує загальну теплопродукцію голови людини. Внаслідок цього кров, що пройшла через голову, має охолоджуватися, а проходячи через тіло людини, охолоджувати весь організм людини і, повернувшись знов до голови температура крові, має бути дещо нижчою від температури $+37$ °С, яка в наявних моделях задається константою. Очевидно, що саме ця обставина і є основним недоліком наявних фізичних та комп'ютерних моделей голови людини.

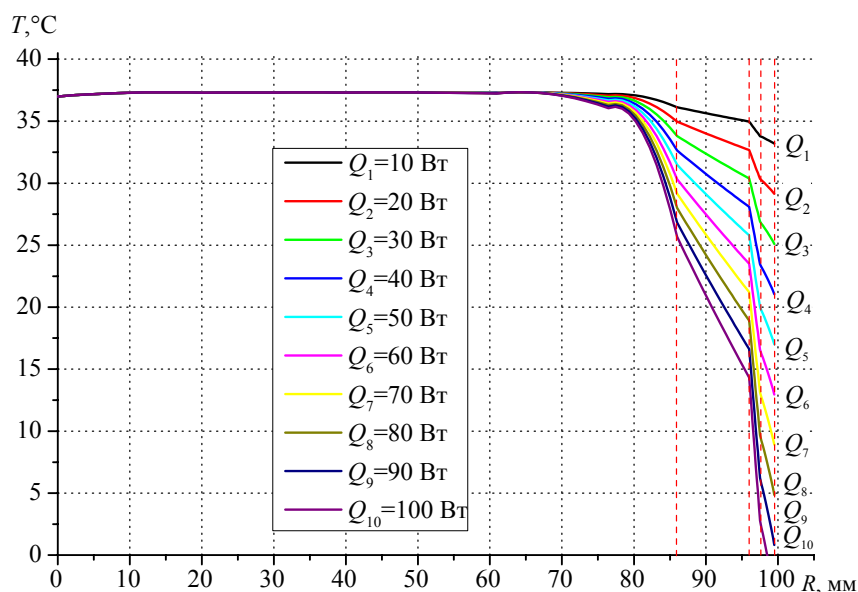


Рис. 4. Вплив потужності охолодження Q на розподіл температури T вздовж радіуса R півсфери голови людини.

Отже, відомі підходи щодо створення фізичних моделей та комп'ютерного моделювання голови людини, у яких температура артеріальної крові незмінна $T_{\text{крові}} = +37\text{ }^{\circ}\text{C}$, потребують вдосконалення шляхом урахування поступового охолодження циркулюючої крові та теплоємності всього організму людини.

Висновки

1. За допомогою об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання на основі наявних фізичних моделей визначено розподіли температури в голові людини за заданих теплових потоків на її поверхні. Встановлено, що за умови дотримання мінімально допустимої температури зовнішніх покривів голови ($+2\text{ }^{\circ}\text{C}$) до необхідної температури $+32\text{ }^{\circ}\text{C}$ можливо охолодити лише 3 мм приповерхневого шару головного мозку людини, а температура ядра головного мозку при цьому залишається незмінною на рівні $+37\text{ }^{\circ}\text{C}$.
2. Встановлено, що відомі підходи щодо створення фізичних моделей та комп'ютерного моделювання голови людини, у яких температура артеріальної крові є незмінною $T_{\text{крові}} = +37\text{ }^{\circ}\text{C}$, потребують удосконалення шляхом урахування поступового охолодження циркулюючої крові та теплоємності всього організму людини.

Список літератури

1. Liu Jing. Cooling strategies and transport theories for brain hypothermia resuscitation. *Front. Energy Power Eng. China* 2007, 1(1): 32 – 57.
2. Белоус А.М., Грищенко В.И. Кробиология. – К.: Наук. думка, 1994. – 431 с.
3. Дарбинян Т.М., Зиракадзе А.Н., Зольников С.М., Кинтрыя П.Я., Комаров Б.А., Копшев С.Н., Купин Н.П., Чачава К.Д. Гипотермия искусственная. – М.: Советская энциклопедия // – 1989 г.

4. Кобилянський Р.Р. Про перспективність використання термоелектрики для лікування голови людини охолодженням /Р.Р. Кобилянський, І.А. Москалик // Термоелектрика. – № 4. – 2015.
5. Xiaojiang Xu, Peter Tikuisis and Gordon Giesbrecht. A mathematical model for human brain cooling during cold-water near-drowning. 1999. – *J Appl Physiol.* – 86: 265 – 272.
6. Brian H. Dennis, Robert C. Eberhart, George S. Dulikravich, Steve W. Radons. Finite element simulation of cooling of realistic 3-d human head and neck. *Journal of biomechanical engineering.* January 2004.
7. Matthew A. Neimark, Angelos-Aristeidis Konstas, Jae H. Choi, Andrew F. Laine, John Pile-Spellman. Brain cooling maintenance with cooling cap following induction with intracarotid cold saline infusion: A quantitative model. *Journal of Theoretical Biology*-2008.
8. Michael Christiansen, Nikolai Rakhilin, Anna Tarakanova, Kevin Wong. Modeling brain cooling treatment approved for hypoxic-ischemic encephalopathy in infants to treat stroke and cardiac arrest in adult patients. Cornell University. Fall 2010.
9. Harris B.A., Andrews P.J.D., Marshall I., Robinson T.M. and Murray G.D. Forced convective head cooling device reduces human cross-sectional brain temperature measured by magnetic resonance: a non-randomized healthy volunteer pilot study. *British Journal of Anaesthesia* 100 (3): 365 – 72 (2008).
10. Fiala D., Lomas K.J., Stohrer M.A. Computer model of human thermoregulation for a wide range of environmental conditions: the passive system // *J. Appl. Physiol.* (1985). 1999 Nov; 87(5):1957 – 1972.
11. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.
12. Легостаєв А.Д. Метод скінчених елементів // Конспект лекцій. – К.: КНУБА. – 2004. – с. 112.
13. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries. Beijing, China. – 2002.- – с.713 – 117.

Надійшла до редакції 28.10.2015

**НОВИНИ
МІЖНАРОДНОЇ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ
АКАДЕМІЇ**



КАСІЯН АНАТОЛІЙ ІРРАДІОНОВИЧ

(До 80-річчя від дня народження)

У листопаді 2015 року святкує свій 80-літній ювілей Анатолій Іррадіонович Касіян – відомий вчений, доктор фізико-математичних наук професор, академік Міжнародної термоелектричної академії.

Анатолій Іррадіонович Касіян народився 17 листопада 1935 року в селі Колікауци Бричанського району в Молдові.

1957 року закінчив з відзнакою Кишинівський державний університет (нині Державний університет Молдови) за спеціальністю «теоретична фізика». Тоді ж поступив в аспірантуру при цьому ж навчальному закладі; 1961 року захистив кандидатську, а 1988 – докторську дисертацію з фізики напівпровідників. 1990 року А.І. Касіяна удостоєно звання професора.

Упродовж 1960 – 1969 років обіймав різні посади в Академії наук Молдови. До 1976 року очолював факультет теоретичної механіки Кишинівського політехнічного інституту. 1976 – 1982 – роки роботи у Молдовському філіалі Інституту джерел струму Московської науково-промислової асоціації «Квант», на посаді провідного співробітника, а згодом – директора філіалу.

Від травня 1982 р. і донині – професор факультету теоретичної механіки Технічного університету Молдови.

Анатолій Іррадіонович Касіян відомий в широких колах громадськості, як віце-голова ради з теоретичної фізики Академії наук Молдови, віце-голова спеціалізованої ради із захисту кандидатських і докторських дисертацій у галузі теоретичної фізики при АН Молдови, член міжнародної редколегії журналу „Термоелектрика” та інших періодичних наукових видань, очільник дослідницької групи чотирьох міжнародних проектів.

1994 року А.І. Касіяна обрано академіком Міжнародної термоелектричної академії, а в 1999 – членом-кореспондентом Американсько-Румунської Академії Наук і Мистецтв.

Відомого вченого-фізика неодноразово запрошували для читання теоретичних курсів в університетах й інститутах Франції, Ізраїлю, США.

Наукові інтереси вченого досить широкі. Вони стосуються фундаментальних проблем теорії напівпровідників, явищ переносу і термоелектричних явищ у маломірних структурах, квантових ямах, термоелектричних властивостей квазі-мономірних органічних кристалів.

Найвагоміших новаторських результатів учений досяг у таких напрямках досліджень:

- теорія кінетичних і оптичних явищ у полярних напівпровідниках в умовах динамічного екранування;
- термоелектричні ефекти в структурах з великою кількістю *p-n*-гомо і гетеро переходів;
- кінетика носіїв струму й нерівноважних носіїв у детекторах іонізуючого випромінювання;
- оптичні, транспортні й термоелектричні властивості деяких маломірних структур;
- термоелектричні властивості квазі-мономірних органічних кристалів.

Професор Касіян А.І. – автор понад двохсот наукових праць, у тому числі двох монографій і шести підручників.

Наукова, педагогічна, організаторська праця вченого Касіяна А.І. гідно поцінована: він удостоєний медалі «За доблесний труд» та багатьох інших державних і громадських відзнак.

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН і МОН України, редакція журналу «Термоелектрика» сердечно вітають шановного Анатолія Іррадіоновича знаменним ювілеєм, щиро бажають йому міцного здоров'я, щасливого довголіття і нових творчих досягнень.

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, зовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього – 1,27 см, нижнього – 1,27 см.

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

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

Для пришивдшення 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, заголовними буквами полужирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретним і в теж час по можливості коротким;
- анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині російською та англійською мовами;
- ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;
- основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;

формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний

символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;

- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, а використовувані символи повинні бути пояснені;

- рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними, осі графіків - паралельними краям листа, усуваючи тим самим можливість появи зрушення кутів при масштабуванні;

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

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

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

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

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

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

До статті додається:

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

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

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

- заява автора такого змісту:

| | |
|---|---------|
| 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 |