Інститут термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 6 *2015*

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський
Л.М. Вихор
В.В. Лисько
С.В. Мельничук
Б.І. Стадник
Ю.М. Лобунець
О.І. Рогачова
А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*
С.П. Ашмонтас, *Литва*
Ж.К. Теденак, *Франція*
Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*
Л.П. Булат, *Росія*
Л. Чен, *Китай*
Т. Кайя, *США*
Ю. Грін, *Німеччина*
А.І. Касіян, *Молдова*
Т. Кадзікава, *Японія*
Т. Трітт, *США*
С.О. Філін, *Польща*
М.І. Федоров, *Росія*
Д. Шарп, *США*
Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

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, Головпоштамт, 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: 25.01.2016 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 наукиУкраїни, 2015

ЗМІСТ

Теорія

Вихор Л.М. Горський П.В. Перенос тепла й електричного заряду на границі «термоелектричний матеріал – метал» 5

Алім Омерджі, Юрій Грінь Співіснування іонних і ковалентних атомних зв'язків (неоднорідність зв'язків) і термоелектричні властивості інтерметалічних клатратів 16

Матеріалознавство

Гайдар Г.П., Баранський П.І. Про деякі особливості анізотропії термоЕРС у недеформованих і пружно деформованих монокристалах *n Si* та *n Ge* 34

Ромака В.А., Рогль П.-Ф., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В., Качаровський Д., Горинь А.М. Дослідження особливостей механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ 44

Конструювання

Анатичук Л.І., Прибила А.В. Оптимізація системи живлення термоелектричного теплового насоса рідина-рідина 53

Кобилянський Р.Р., Москалик І.А. Комп'ютерне моделювання локального теплового впливу на біологічну тканину 59

Ісмаілов Т.А., Євдулов О.В., Євдулов Д.В. Результати теоретичних досліджень системи охолодження елементів РЕА, що працюють у режимі повторно-короткочасних тепловиділень 69

Термоелектричні вироби

Громов Г.Г., Глязер С.А., Захарцев Ю.В. Термоелектричні датчики теплового потоку 82

УДК 537.32

Вихор Л.М., Горський П.В.

Вихор Л.М

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

Горський П.В.

ПЕРЕНОС ТЕПЛА Й ЕЛЕКТРИЧНОГО ЗАРЯДУ НА ГРАНИЦІ «ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ МАТЕРІАЛ – МЕТАЛ»

Розглянуто фізичну модель переносу тепла й електричного заряду на границі «термоелектричний матеріал – метал», яка враховує відбивання фононів на границі та вплив потенціального бар'єра на рух носіїв заряду через границю. Описано методи розрахунків теплового і електричного опорів та термоЕРС границі відповідно до розглянутої моделі. Зроблено оцінку величин цих опорів та коефіцієнта термоЕРС границі матеріалів на основі Bi-Te з металами Cu або Ni і визначено їх температурні залежності. Показано, що тепловий опір границі досягає величини 10^{-8} К/Вт·м^2, значення електричного опору перебуває на рівні $5 \cdot 10^{-11}$ Ом·м^2, а гранична термоЕРС, обумовлена емісією, становить приблизно 500 мкВ/К. Обумовлені зазначеними опорами теплові й електричні втрати на границі термоелектричного матеріалу з металом можуть суттєво впливати на показники мікроміниатюрних перетворювачів енергії.

Ключові слова: тепловий опір границі, електричний опір границі, гранична термоЕРС.

A physical model of heat and electric charge transport at thermoelectric material-metal boundary is considered that takes into account phonon reflection at the boundary and the impact of potential barrier on charge carrier motion through the boundary. The methods for calculation of the boundary thermal and electric resistances and thermopower in conformity with said model are described. The values of these resistances and the Seebeck coefficient at the boundary between Bi-Te materials and Cu or Ni metals are evaluated and their temperature dependences are determined. It is shown that the boundary thermal resistance reaches the value of 10^{-8} K/W·m^2, the electric resistance is at a level of $5 \cdot 10^{-11}$ Ohm·m^2, and the boundary thermopower due to emission is about 500 μV/K. Caused by the above resistances, the thermal and electric losses at thermoelectric material-metal boundary can have a considerable impact on the parameters of microminiature power converters.

Key words: boundary thermal resistance, boundary electric resistance, boundary thermopower.

Вступ

Сьогодні широке практичне застосування термоелектрики суттєво стримується високими значеннями питомої вартості перетворення енергії. Основний внесок у собівартість перетворювачів з термопарних елементів вносить термоелектричний матеріал (ТЕМ). Особливістю термоелектричного способу перетворення енергії є незалежність його максимальної ефективності від геометричних розмірів термопар. Тому шляхом

мікромініатюризації в ідеалі можна було б досягти зменшення вартості без зниження ефективності.

Однак істотна проблема мікромініатюризації полягає в зростанні впливу теплових і електричних втрат у зоні контакту напівпровідникового матеріалу віток термопар з металевими комутаційними електродами. Ці втрати обумовлені наявністю теплового й електричного опорів перехідного контактного шару, що утворюється між ТЕМ і металом при комутації віток. В умовах мікромініатюризації товщина контактного шару стає порівнянною з висотою вітки, а теплове й електричне контактні опори – порівнянними з відповідними опорами віток. При цьому вплив втрат у контактному шарі зростає і ефективність термоелектричного перетворювача знижується [1, 2].

Сучасні технології створення мікромодулів шляхом спресовування, напилювання або хімічного осадження плівкових електродів з антидифузійними мікрошарами на торці віток [3] дають можливість зменшити до мінімуму товщину контактного шару й одержати фактично "ідеальну" (без перехідного шару) границю ТЕМ-метал. Однак різка відмінність фізичних властивостей напівпровідника й металу впливає на рух носіїв заряду й фононів через границю ТЕМ-метал, що обумовлює тепловий та електричний опори і термоЕРС такої "ідеальної" границі [4 – 6]. Визначення величин опорів границь і граничної термоЕРС – актуальне і важливе завдання для проектування мікромодульних термоелектричних перетворювачів енергії [6, 7].

Тому *мета пропонованої роботи* – оцінка величин теплового і електричного опорів та термоЕРС, визначення їх температурних залежностей для границь традиційних термоелектричних матеріалів на основі *Bi – Te* з металевими комутаційними електродами для їх дальшого використання у проектуванні термоелектричних мікроперетворювачів енергії.

Фізична модель переносу тепла й електричного заряду на границі «ТЕМ – метал»

Рис. 1 ілюструє фізичну модель переносу тепла й електричного заряду фононами й носіями заряду на границі «ТЕМ – метал».

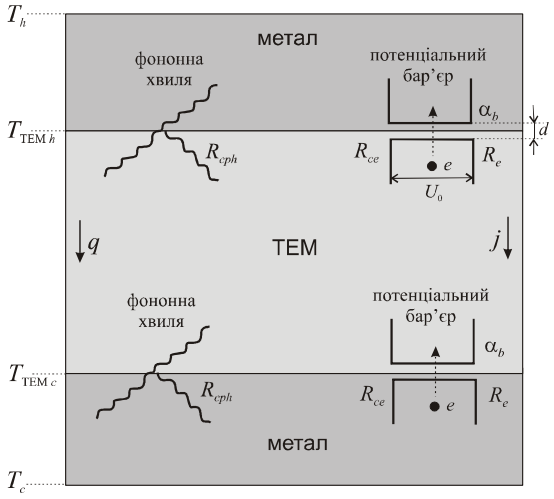


Рис. 1. Фізична модель переносу тепла й носіїв заряду на границі «ТЕМ – метал»

Ідеальна границя характеризується неузгодженістю фізичних властивостей напівпровідника й металу, що обумовлює тепловий і електричний опір руху фононів і носіїв заряду через границю.

Фононна хвиля, що переносить тепловий потік, частково проходить через границю, а частково відбивається. Відбиття фононів є причиною фононної складової теплового опору границі R_{cph} [8, 9].

Руху носіїв заряду через границю перешкоджає потенціальний бар'єр, що утворюється внаслідок відмінності зонних структур напівпровідника й металу [5]. Цей бар'єр є причиною опору переносу тепла носіями, що рухаються через границю, тобто електронної складової теплового опору R_{ce}.

R_{cph} і R_{ce} є основними складовими повного теплового опору границі R_c, що визначається в такий спосіб:

$$\frac{1}{R_c} = \frac{1}{R_{c\,ph}} + \frac{1}{R_{ce}}. \qquad (1)$$

Перенос носіїв заряду через границю «ТЕМ – метал» супроводжується виникненням електричного граничного опору R_e, обумовленого їх проходженням через потенціальний бар'єр. Величина R_e залежить від характеристик бар'єра, тобто його висоти U_0, ширини d і форми, а також механізму (тунелювання або емісії) проходження носіїв заряду через бар'єр.

Потенціальний бар'єр є також причиною виникнення на границі термоЕРС, яка характеризується граничним коефіцієнтом [5] α_b. Слід зазначити, що α_b не є різницею коефіцієнтів Зеєбека матеріалів, які граничать один з одним.

Розрахунки фононної складової граничного теплового опору

Термоелектричний матеріал і метал суттєво відрізняються між собою швидкостями звуку, густиною фононних станів, температурами й частотами Дебая. Внаслідок неузгодженості цих властивостей створюється опір потоку фононів через границю. Для оцінки величини фононної складової граничного теплового опору R_{cph} використовуються дві моделі [10]. Першу іменують моделлю акустичної неузгодженості (AMM – acoustic mismatch model) [11]. Основне наближення AMM полягає в тому, що границя вважається "абсолютно плоскою" і фонони відбиваються від неї дзеркально, тобто розсіювання фононів на границі відсутнє. Друга, так звана модель дифузійної неузгодженості (DMM – diffuse mismatch model) [9, 10], ураховує дифузійне розсіювання фононів на шорсткостях і дефектах границі.

Припущення, що фонони не розсіюються, справедливе лише за умови досить низьких температур, за яких довжина хвилі фононів λ суттєво перевищує розмір b, що характеризує шорсткість границі або її відхилення від ідеальної площинності. Таким чином, для AMM моделі $\lambda/b \ll 1$, а для DMM $\lambda/b \geq 1$ [10].

Довжину хвилі (можна приблизно оцінити за формулою [12]

$$\lambda \approx \frac{\theta_D}{T} a\,, \qquad (2)$$

де θ_D – температура Дебая, a – усереднене значення розміру елементарної комірки кристалічної гратки. Для термоелектричних матеріалів на основі *Bi – Te* $\theta_D \sim 160$ К, $a \sim 20$ Å [13,14]. Отже, для типових робочих інтервалів температур термоелементів $T = 200 \div 300$ К довжина звукових хвиль $\lambda = 1 \div 2$ нм. Таким чином, для використання AMM – моделі шорсткість границі має бути набагато меншою 1 – 2 нм, що малоімовірно. Тому для оцінок величини

фононної складової теплового опору R_{cph} границі «ТЕМ – метал», як правило, доцільно використовувати DMM – модель.

Метод розрахунків R_{cph}, відповідно до DMM детально описано в [10]. Згідно з результатами цієї роботи можна записати

$$R_{c\,ph} = \frac{\Delta T}{q}, \tag{3}$$

де $\Delta T = T_{TEM} - T_m$, T_{TEM}, T_m – температури ТЕМ і металу відповідно. Тепловий потік q, що переноситься через границю «ТЕМ – метал», пов'язаний зі швидкостями u_j фононів j-ої моди та функцією густини станів $g(\omega)$ фононів із частотою ω наступним співвідношенням [10, 6]:

$$q = \frac{\hbar}{4}\tau\sum_j u_{TEM,j}\int_0^\infty g(\omega)\omega\left[\frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT_{TEM}})-1} - \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT_m})-1}\right]d\omega. \tag{4}$$

Тут k –стала Больцмана. Коефіцієнт пропущення фононів τ визначається в такий спосіб:

$$\tau = \frac{\sum_j u_{m,j}^{-2}}{\sum_j u_{TEM,j}^{-2} + \sum_j u_{m,j}^{-2}}. \tag{5}$$

Формулу (5) отримано в [10] у наближенні $\Delta T \to 0$. У [10] показано, що фактично немає відхилень у значеннях R_{cph}, визначених за різних ΔT за формулою (3), за умови $\Delta T < 10$ К. Тому для розрахунків R_{cph} обмежуються $\Delta T = 1$ К.

Наступне наближення пов'язане з визначенням швидкості фононів у термоелектричному матеріалі. Внаслідок відсутності інформації про швидкості поздовжньої й двох поперечних фононних мод у матеріалах на основі *Bi – Te* робиться припущення, що ці швидкості однакові [6], тобто:

$$\sum_j u_{TEM,j}^{-2} = \frac{3}{u_{TEM}^2}. \tag{6}$$

При цьому u_{tem} визначається за формулою, що зв'язує швидкість фононів з температурою Дебая

$$\frac{kT_D}{\hbar} = (6\pi^2 u_{TEM}^3 n)^{1/3}, \tag{7}$$

де n – кількість елементарних комірок кристалічної гратки в одиниці об'єму.

Для розрахунків q за формулою (4) можна скористатися експериментальною функцією густини станів (ФГС) $g(\omega)$, знайденою для ряду сполук на основі *Bi – Te* [15], або взяти її наближено за Дебаєм, тобто у вигляді

$$g_D(\omega) = \frac{\omega^2}{2\pi^2 u_{TEM}^3}. \tag{8}$$

Помітимо, що в останньому випадку інтегрування у (4) проводиться до максимально можливого значення частоти фононів, тобто до частоти Дебая $\omega_D = kT_D/\hbar$. В [6] показано, що

значення фононної складової опору границі «ТЕМ – метал», знайдені з використанням експериментальної ФГС і ФГС за Дебаєм фактично збігаються.

Отже, користуючись співвідношеннями (3) – (8), можна досить точно оцінити величину фононної складової теплового опору границі «ТЕМ – метал».

Електронна складова теплового опору, електричний опір і термоЕРС границі

Як відзначалося, потенціальний бар'єр – причина електронної складової теплового опору границі R_{ce} і електричного граничного опору R_e, а також граничної термоЕРС α_b. Метод розрахунків цих граничних імпедансів запропоновано у роботах [4, 5, 16]. Він заснований на аналогії опису переносу тепла й електричного заряду носіями заряду через потенціальний бар'єр на границі і в об'ємі самого ТЕМ.

Потенціальний бар'єр на границі вважається прямокутним висотою U_0 і шириною d. Носії заряду можуть долати його шляхом тунелювання або електронної емісії. Максимальне значення ширини бар'єра d, за якої можливо тунелювання, визначається нерівністю

$$\Lambda kT \le 1, \tag{9}$$

де $\Lambda = 1/\sqrt{E_d U_0}$, $E_d = \hbar^2/2md^2$, m – маса електрона в ТЕМ. Для більш широких бар'єрів працює механізм емісії.

Співвідношення для граничних імпедансів у випадку тунелювання отримані у [4,5,16]. Електричний граничний опір R_e визначається за формулою

$$\frac{1}{R_e} = \frac{e^2 mP}{2\pi^2 \Lambda \hbar^3}, \tag{10}$$

де P – імовірність тунелювання крізь бар'єр, що обчислюється в такий спосіб [17]:

$$P = \left\{1 + \frac{U_0^2 \sinh^2[2m(U_0 - E)d^2/\hbar^2]^{1/2}}{4E(U_0 - E)}\right\}^{-1}. \tag{11}$$

Тут E – енергія носіїв і $E<U_0$. Зазвичай обирають $E=U_{0/2}$.

Електронна складова теплового граничного опору R_{ce} пов'язана з електричним опором R_e законом Відемана-Франца [16]:

$$\frac{1}{R_{ce}} = \frac{\pi^2}{3}\frac{T}{R_e}\left(\frac{k}{e}\right)^2. \tag{12}$$

Коефіцієнт граничної термоЕРС дорівнює:

$$\alpha_b = \left(\frac{k}{e}\right)\frac{\pi^2}{3}\Lambda kT. \tag{13}$$

У випадку емісії для визначення імпедансів користуються виразом [5, 18]

$$\frac{1}{R_e} = \frac{e}{k} AT \exp(-U_0/kT), \tag{14}$$

$$\frac{1}{R_{ce}} = 2\frac{T}{R_e}\left(\frac{k}{e}\right)^2, \tag{15}$$

$$\alpha_b = \frac{1}{eT}(U_0 + 2kT)\,, \tag{16}$$

де $A = \dfrac{emk^2}{2\pi^2\hbar^3}$ – постійна Річардсона для ТЕМ.

Для того, щоб визначити, тунелювання або емісія мають місце в конкретному випадку, необхідно знати характеристики бар'єра, а саме висоту U_0 і ширину d. В [19] отримано оцінку для висот бар'єрів метал-напівпровідник $U_0 \le 0.1$ еВ. Для розрахунків імпедансів доцільно скористатися максимальним значенням висоти бар'єра $U_0 = 0.1$ еВ, як це прийнято в [6]. Ширина бар'єра оцінюється за формулою [17]

$$d = \frac{1}{2}\left(\frac{2\varepsilon\varepsilon_0 U_0}{eN}\right)^{1/2}, \tag{17}$$

де ε – діелектрична проникність ТЕМ, ε_0 – діелектрична постійна, N – концентрація носіїв заряду в ТЕМ.

Таким чином, співвідношення (10) – (17) використовуються для оцінок величин граничних імпедансів, що характеризують рух носіїв заряду через потенційний бар'єр.

Результати розрахунків опорів і термоЕРС границі «ТЕМ – метал»

Оцінки величин теплового й електричного опорів і термоЕРС були виконані для границь між традиційними термоелектричними матеріалами $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ *n*-типу провідності та $Bi_{0.5}Sb_{01.5}Te_3$ *p*-типу і металевими комутаційними електродами з *Cu* або *Ni*. Необхідні для розрахунків параметри ТЕМ і металів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Параметри ТЕМ і металів

Параметр	ТЕМ		Посилання
	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ *n*-тип	$Bi_{0.5}\,Sb_{01.5}Te_3$ *p*-тип	
Концентрація носіїв заряду N, м$^{-3}$	3·1025	2·1025	[22]
Маса носіїв заряду m (m_0 – маса електрона)	$1.25m_0$	$0.6m_0$	[13,22]
Параметри гексагональної комірки кристалічної гратки a, Å c, Å	 4.35 30.2	 4.3 30.5	[14]
Температура Дебая T_D, К	157	159	
Діелектрична проникність ε, К^2/Дж·м	98	62	
	Метал		
	Cu	*Ni*	
Швидкості фононів $\kappa_{\|}$, м/с $u_{\perp}$, м/с	 4760 2325	 5630 2960	[23]

Температури Дебая (табл. 1) твердих розчинів $0.9Bi_2Te_3 + 0.1Bi_2Se_{0.3}Se_3$ та $0.25Bi_2Te_3 + 0.75Sb_2Te_3$ визначалися за формулою

$$T_D = \left(\frac{x_1}{T_{D1}^3} + \frac{x_2}{T_{D2}^3} \right)^{-1/3}, \tag{18}$$

де x_i, $T_{D\,i}$ – молярний вміст і температура Дебая компонентів розчинів (табл. 2) відповідно.

Діелектрична проникність твердих розчинів ε розраховувалася за формулою

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \sum_{i=1}^{2} x_i \frac{\varepsilon_i - 1}{\varepsilon_i + 2}, \tag{19}$$

де ε_i – діелектрична проникність компонентів (таблиця 2).

Таблиця 2

Параметри компонентів твердих розчинів на основі *Bi – Te*

Параметр	Bi_2Te_3	Sb_2Te_3	Bi_2Se_3	Посилання
Температура Дебая $T_{D\,i}$, К	155.5	160	180	[13]
Діелектрична проникливість ε_i, $К^2$/Дж·м	100	55	80	[6, 24]

Формули (18) і (19) виведено нами на основі формули для теплоємності твердих тіл за низьких температур і формули Клаузіуса-Мосотті, наведених в [20].

Розраховані властивості ТЕМ, необхідні для оцінок теплового й електричного граничних опорів, наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Розраховані властивості ТЕМ

Параметр	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ *n-тип*	$Bi_{0.5}\,Sb_{01.5}Te_3$ *p-тип*
Частота Дебая ω_D, рад/с	$2.06 \cdot 10^{13}$	$2.08 \cdot 10^{13}$
Кількість елементарних комірок в одиниці об'єму n, $м^{-3}$	$6.1 \cdot 10^{27}$	$6.14 \cdot 10^{27}$
Швидкість фононів u_{tem}, м/с	$2.9 \cdot 10^3$	$2.91 \cdot 10^3$
Коефіцієнт пропускання фононів $\tau_{TEM \to Cu}$ $\tau_{TEM \to Ni}$	 0.537 0.421	 0.539 0.424
Ширина потенціального бар'єра d, нм	3.0	2.93
Λ, $Дж^{-1}$	$3.39 \cdot 10^{20}$	$2.29 \cdot 10^{20}$
$\Lambda \cdot kt$	1.4	0.95

З даних табл. 3 випливає, що умова тунелювання (9) для носіїв заряду не виконується. Тому граничні імпеданси визначалися для емісійної моделі потенціального бар'єра. Результати розрахунків фононної і електронної складових та повного значення теплового граничного опору за $T = 300$ К показано в табл. 4.

Таблиця 4

Розрахункові значення теплового опору границь «ТЕМ – метал» за T=300 К

Границя	$n\text{-}bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}/Cu$	$n\text{-}bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}/Ni$	$p\text{-}bi_{0.5}Sb_{01.5}Te_3/Cu$	$p\text{-}bi_{0.5}Sb_{01.5}Te_3/Ni$
Фононна складова $R_{c\,ph}$, К·м^2/Вт	$1.04\cdot10^{-8}$	$1.32\cdot10^{-8}$	$1.01\cdot10^{-8}$	$1.29\cdot10^{-8}$
Електронна складова $R_{c\,e}$, К·м^2/Вт	$0.21\cdot10^{-5}$	$0.21\cdot10^{-5}$	$0.43\cdot10^{-5}$	$0.43\cdot10^{-5}$
Повний тепловий опір R_c, К·м^2/Вт	$1.03\cdot10^{-8}$	$1.31\cdot10^{-8}$	$1.01\cdot10^{-8}$	$1.29\cdot10^{-8}$

Температурні залежності цих опорів показано на рис. 2 – 5.

З отриманих даних випливає, що електронна складова суттєво залежить від температури (рис. 3), слабко впливає на величину теплового опору. Як наслідок, тепловий граничний опір практично не залежить від температури (рис.4). Величина теплового опору на границі ТЕМ з міддю досягає значень, близьких до 10^{-8} К·м^2/Вт, а на границі з нікелем – $1.3\cdot10^{-8}$ К·м^2/Вт.

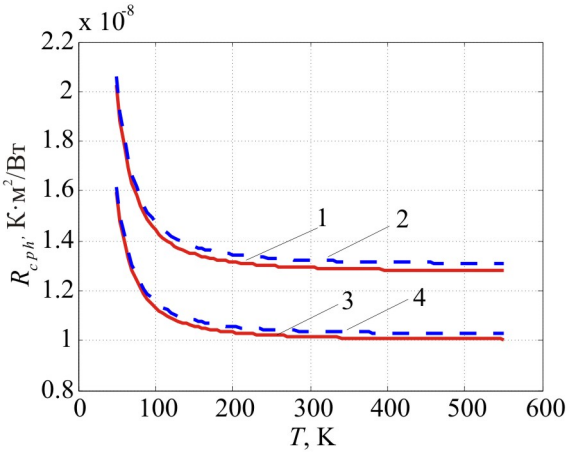


Рис. 2. Температурні залежності фононної складової теплового опору границь: 1 – $p\text{-}bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3/Ni$, 2 – $n\ bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}/Ni$, 3 – $p\text{-}bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3/Cu$, 4 – $n\text{-}bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}/Cu$.

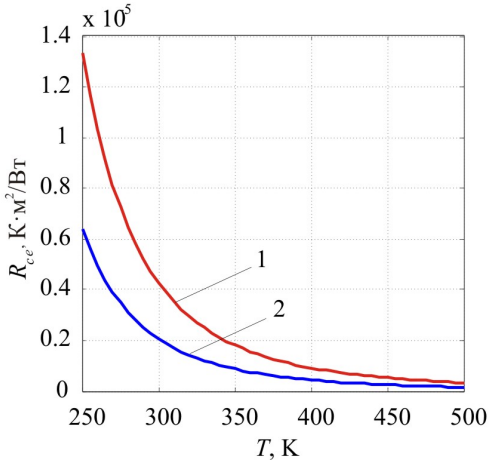


Рис. 3. Температурні залежності електронної складової теплового опору границь ТЕМ-метал: 1 – ТЕМ $p\text{-}bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, 2 – ТЕМ $n\text{-}bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$.

Розраховані температурні залежності електричного граничного опору, що виникає внаслідок емісії носіїв заряду, показано на рис. 5. Цей опір не перевищує значення $5\cdot10^{-11}$ Ом·м^2, що на порядок менше величини опору контактного шару, що утворюється у випадку

неідеальної границі ТЕМ-метал і, як правило, становить приблизно $10^{-9} \div 5 \cdot 10^{-10}$ Ом·м^2 [1, 2, 21].

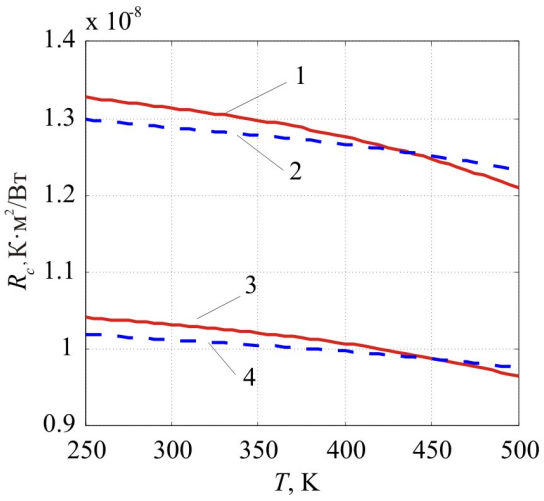


Рис.4. Температурні залежності теплового опору границь: 1 – n-$bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$/Ni, 2 – p-$bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$/Ni, 3 – n-$bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$/Cu, 4 – p-$bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$/Cu.

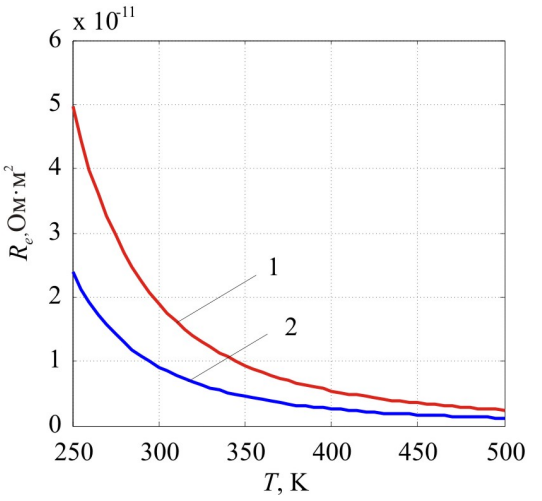


Рис. 5. Температурні залежності електричного опору границь «ТЕМ – метал»: 1 – ТЕМ p-$bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$, 2 – ТЕМ n-$bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$.

Очевидно, що така величина електричного граничного опору в термоелементах може впливати на показники ефективності мікромініатюрних модулів для холодильників і генераторів.

Температурну залежність коефіцієнта граничної термоЕРС $|\alpha_b|$ показано на рис. 6.

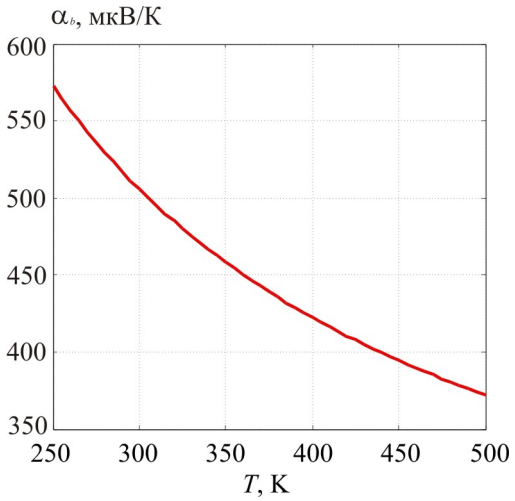


Рис.6. Температурна залежність термоЕРС електронної емісії на границі «ТЕМ – метал».

Слід зазначити, що в умовах справедливості емісійної моделі бар'єра абсолютна величина коефіцієнта термоЕРС для границь металу з ТЕМ *n*- або *p*-типу провідності однакова і досягає значення $|\alpha_b| \approx 500$ мкВ/К за $T = 300$ К. У [6] показано, що для границь ТЕМ *n*-типу–метал α_b слід вважати величиною позитивною, а для границь ТЕМ *p*-типу–метал – негативною.

Відповідно до визначення, коефіцієнт термоЕРС термоелектричної вітки (рис. 1) визначається в такий спосіб:

$$\alpha = \frac{\Delta\varphi}{T_h - T_c}, \tag{20}$$

де $\Delta\varphi$ – різниця потенціалів між гарячою й холодною сторонами віток, що враховує ефект Зеєбека в матеріалі самої вітки і термоЕРС границь, тобто

$$\Delta\varphi = \alpha_b (T_h - T_{TEM\,h}) + \alpha_{TEM} (T_{TEM\,h} - T_{TEM\,c}) + \alpha_b (T_{TEM\,c} - T_c), \tag{21}$$

де α_{TEM} – коефіцієнт Зеєбека ТЕМ. Тоді, згідно з (20), одержимо

$$\alpha = \alpha_b + (\alpha_{TEM} - \alpha_b)\frac{T_{TEM\,h} - T_{TEM\,c}}{T_h - T_c}. \tag{22}$$

З (22) випливає, що $\alpha \approx \alpha_{TEM}$, оскільки $TTEM_h - TTEM_c \approx T_h - T_c$. Таким чином, термоЕРС границі «ТЕМ – метал» фактично не впливає на показники ефективності термоелемента.

Висновки

1. Розглянуто методи розрахунків теплового й електричного опорів та термоЕРС, що виникають в умовах переносу тепла та електричного заряду через границю ТЕМ-метал. Здійснено оцінки величин теплового та електричного опорів і термоЕРС границь матеріалів $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$ *n*-типу провідності та $Bi_{0.5}Sb_{01.5}Te_3$ *p*-типу з металами *Cu* або *Ni*.
2. Установлено, що тепловий граничний опір становить приблизно 10^{-8} К/Вт·м^2 і слабко залежить від температури.
3. Електричний граничний опір обумовлений емісією носіїв заряду через границю, і його величина досягає значень порядку $5\cdot10^{-11}$ Ом·м^2.
4. Показано, що величина граничної термоЕРС, обумовлена емісією, становить приблизно 500мкВ/К.

Література

1. Анатычук Л.И. Энергетические и экономические показатели термоэлектрических генераторных модулей на основе *Bi – Te* для рекуперации отходов тепла. / Л.И. Анатычук, Р.В. Кузь // Термоэлектричество. – 2012, №4. – С.75-82.
2. Fleurial, J.-P., Borshchevsky, A., Ryan, M.A., Phillips, W., Kolawa, E., Kacisch, T., and Ewell, R., Thermoelectric microcoolers for thermal management applications, Proceedings of the 16th International Conference on Thermoelectrics, pp. 641 – 645. Dresden, Germany, August, IEEE, Piscataway, NJ, 1997.
3. Harald Bottner, Joachim Nurnus, Axel Schubert, Miniaturized Thermoelectric Converters, in: Thermoelectrics Handbook, Macro to Nano., Edited by D.M. Rowe, CRC Taylor&Francis, 2006, P.46-1 – 46-18.
4. Bartkowiak M., Mahan G.D. Boundary Effects in Thin-Film Thermoelctrics. Proc. of Mat. Res. Soc. Symp., 545, 1999, P.265-272.
5. Bartkowiak M., Mahan G.D. Heat and electricity transport through interfaces, in: Recent Trends in Thermoelectric Materials, vol. II, Semiconductors and Semimetals, vol. 70, Academic Press, New York, 2001, P. 245-271.

6. Da Silva, L. W., Kaviany, M. Microthermoelectric Cooler: Interfacial Effects on Thermal and Electrical Transport, International Journal of Heat and Mass Transfer, 47, N 10 – 11, 2004, P. 2417–2435.
7. Kong Hoon Lee, Hyunsen Kim, Ook Joong Kim, Effect of Thermoelectric and Electrical Properties on the Cooling Performance of a Micro Thermoelectric Cooler, J. of Electronic Materials, 39, N 9, 2010, P.1566-1571.
8. Peterson R.E., Anderson A.C. The Kapitza Thermal Boundary Resistance, J. Low Temp. Phys., 11, 1973, P.639-644.
9. Swartz E.T., Pohl R.O. Thermal Boundary Resistance, Rev. Mod. Phys. 61, N3, 1989, P.605-658.
10. Phelan P.E., Application of Diffuse Mismatch Theory to the Prediction of Thermal Boundary Resistance in Thin-Film High-Tc Superconductors, ASME J. Heat Transfer, 120, 1998, P. 37-43.
11. Little W.A. The Transport of Heat between Dissimilar Solids at Low Temperatures, Canadian J. of Phys. 37, 1959, P.334-339.
12. Rosenberg H.M. The Solid State, 3-rd ed. Oxford University Press, NY, 1988.
13. CRC Handbook of Thermoelectrics, edited by D.M.Rowe, CRC Press, London, New York, 1995.
14. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3. / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // – М: Наука, 1972. – 320 с.
15. Rauh H., Geick R., Kohler H., Nucker N., Lehner N. Generalized Phonon Density of States of the Layer Compounds Bi_2Se_3, Bi_2Te_3, Sb_2Te_3 and $Bi_2(Te_0{:}5Se_0{:}5)3$, $(Bi_0{:}5Sb_0{:}5)2Te_3$, Solid State Phys. 14, 1981, P. 2705–2712.
16. Mahan G.D., Bartkowiak M. Wiedemann-Franz Law at Boundaries, Appl. Phys. Lett. 80, 1998, P.4016-4020.
17. Sze S.M., Semiconductor Devices - Physics and Technology, John Wiley & Sons, 1985.
18. Mahan G.D., Sofo J.O., Bartkowiak M. Multilayer Thermionic Refrigerator and Generator, J. Appl. Phys., 83, 1998, P.4683-4690.
19. Mahan G.D., Woods L.M., Multilayer Thermionic Refrigeration, Phys. Rev. Lett., 80, N 18, 1998, P. 4016–4019.
20. Киттель Ч., Введение в физику твердого тела, Гос. изд. физ.-мат. лит., Москва, 1963, 696 с.
21. Анатычук Л.И. Компьютерное проектирование каскадных модулей для генераторов. / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор // Термоэлектричество. – 2002, №4. – С.19-27.
22. Термоэлектрические генераторы / А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский / Под ред. А.Р. Регеля. – М.: Атомиздат, 1971. – 288 с.
23. Физические величины. Справочник / Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова, М.: Энергоатомиздат, 1991, 1231 с.
24. Madelung O., Rossler U., Schulz M. (ed.). SpringerMaterials — The Landolt-Bornstein Database (http://www.springermaterials.com).

Надійшла до редакції 10.07.2015

УДК 537.32

Алім Омерджі, Юрій Грінь

Інститут хімічної фізики твердих тіл імені Макса Планка,
Нётнитцер штрассе, 40, 01187 Дрезден, Німеччина

СПІВІСНУВАННЯ ІОННИХ І КОВАЛЕНТНИХ АТОМНИХ ЗВ'ЯЗКІВ (НЕОДНОРІДНІСТЬ ЗВ'ЯЗКІВ) І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРМЕТАЛІЧНИХ КЛАТРАТІВ

Вплив міжатомних взаємодій на термоелектричну поведінку потрійних клатратних фаз I на основі Ba-Ge $Ba_8T_xGe_{46-x-y}Y_y$ (T – елемент основної групи або пізній перехідний метал) було досліджено хімічними квантовими методами. Зміна міжатомних взаємодій з елементом, що заміщає, T було вивчено в дійсному просторі із застосуванням підходу електронної локалізації. В основному двохцентрові зв'язки були виявлені у каркасі (Ge-Ge і Ge-T) і переважно іонні зв'язки між гостьовими й каркасними атомами. Однак для T = Ag, Cd, Pt і Au були виявлені додаткові двох центрові взаємодії Ba-T. Клатрати I з такими взаємодіями мають дуже низьку граткову теплопровідність, виявляючи важливу роль міжатомних взаємодій в обмеженні теплопередачі.

Ключові слова: *інтерметалічні клатрати, хімічний зв'язок, граткова теплопровідність, квантова теорія атомів у молекулах (QTAIM), підхід локалізації електронів.*

The influence of atomic interactions on the thermoelectric behavior of the Ba-Ge-based ternary clathrate-I phases $Ba_8T_xGe_{46-x-y}Y_y$ (T – main group element or late transition metal) has been investigated by means of quantum chemical techniques. The atomic interactions changes with the substituting element T were studied in real space by employing the electron localizability approach. Essentially two-center bonds in the framework (Ge-Ge and Ge-T) and predominantly ionic bonds between the guest and framework atoms were found. However, for T = Ag, Cd, Pt and Au, additional two-center Ba-T interactions were discovered. The type-I clathrates with such interactions are reported to have very low lattice thermal conductivity, revealing an important role of atomic interactions in the limiting of the thermal transport.

Key words: intermetallic clathrates, chemical bonding, lattice thermal conductivity, QTAIM, electron localizability approach

Вступ

Неорганічні клатрати – важлива група інтерметалічних каркасних сполук. Після першого повідомлення про клатрати на основі *Na – Si*, що з'явилось в 1965 року [1], дослідження неорганічних клатратів постійно розширювалися. Незважаючи на наявність різних типів клатратих структур, найбільше уваги привернули клатратні фази I завдяки відносно простої технології їх одержання й різноманітності хімічного складу [2, 3, 4]. У кристалічній структурі клатрата I чотирикоординовані атоми становлять тривимірний (3D) каркас-хазяїн з більшими порожнинами, які можуть уміщати гостьові атоми. Клатрати I кристалізуються у вигляді простої кубічної гратки й мають ідеальну сполуку G_8Fw_{46} з 8 гостьовими (*G*) і 46 каркасними

атомами (*Fw*) і символом Пірсона *cP*54. Гостьовими атомами звичайно бувають лужні метали (*Na, K, Rb, Cs*), луго-земельні (*Sr, Ba*) або *Eu*. Каркас складається головним чином з елементів 14 групи, *Si, Ge, Sn* і допускає заміщення іншими елементами основної групи *p* або електронегативними перехідними металами. Така гнучкість каркасних заміщень (які можуть супроводжуватися введенням двох елементів, *G* і *G′* як гостьові атоми) створює неоціненні можливості для добору різних фізичних властивостей.

Клатратні фази I на основі кремнію стали об'єктом уваги з появою повідомлень про надпровідність в $(Na,Ba)_xSi_{46}$ [5] і $Ba_{8-x}Si_{46}$ [6] з температурами переходу 4 і 8 К відповідно. Клатратні фази I на основі германію, з іншого боку, вивчалися головним чином завдяки можливостям їх застосування в термоелектриці. У цілому усі клатратні структури з них 3D каркасним обладнанням – гостьові атоми в більших порожнинах – є перспективними термоелектричними матеріалами. Це можна зрозуміти, беручи до уваги вимоги до ефективних термоелектричних (ТЕ) характеристик. ТЕ характеристики матеріалу оцінюються за безрозмірною добротністю, $ZT = S^2 \sigma T / \kappa$. Тут S – коефіцієнт Зеєбека або термоЕРС, σ – коефіцієнт електропровідності, κ – коефіцієнт теплопровідності, T – абсолютна температура. Основний внесок у теплопровідність роблять електрони, κ_e і гратка, κ_L. Перший внесок прямо пропорційний електропровідності, як описано з добрим наближенням у низько- і високотемпературному діапазоні за допомогою закону Відемана-Франца. Оскільки термоЕРС і електропровідність залежать від концентрації носіїв заряду, усі члени у вираженні для добротності, крім граткової теплопровідності, визначають в основному концентрацією носіїв заряду ТЕ матеріалу. Отже, збільшення *ZT* до високих значень може бути досягнуте за рахунок оптимізації концентрації носіїв заряду. Однак для дальшого поліпшення ТЕ характеристик граткову теплопровідність κ_L слід максимально знижувати. Тому завдання дослідження ТЕ матеріалів можна узагальнити як знаходження матеріалу з добрими електронами, але слабкими властивостями теплопереноса. Для опису цього завдання Г. Слек подав концепцію «фононного скла-електронного кристала» [7]. Концепція «фононного скла-електронного кристала» заснована на допущенні, що властивості електронного й теплового переносу сполуки можуть змінюватися незалежно один від одного. Така розв'язка може бути досягнута в каркасних сполуках з розділеними каркасними й гостьовими підструктурами, як у клатратах або заповнених скутерудитах, наприклад [4, 8]. Ковалентні зв'язані каркаси в клатратних сполуках дуже зручні для оптимізації електронної частини шляхом заміщення, тоді як гостьові атоми в порожнинах можуть гальмувати теплоперенос, викликаючи антиперетинання (між акустичними галузями й створеними гостьовими атомами плоскими оптичними модами). Однак фактичний механізм ще дебатується [9, 10, 11, 12], особливо після експериментів з непружнього розсіювання, які не виявляють дані для інтерпретації з погляду ізольованого генератора когерентні моди, що й демонструють підструктур гість-хазяїн [10, 13].

Клатрати I, отримані шляхом заміщення в бінарному $Ba_8Ge_{43}\Upsilon_3$, належать до числа найбільш активно досліджених клатратних фаз. Значення *ZT* більш 1.0 відзначалися за високих температур (≥ 900 К) для $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ (монокристал) [14] і $Ba_8Ni_{0.31}Zn_{0.52}Ga_{13.06}Ge_{32.2}$ [15], тоді як полікристалічний $Ba_8Au_{5.3}Ge_{40.7}$ набуває значення *ZT* 0.9 за 680 К [16]. На сьогодні проводилися експериментальні й обчислювальні дослідження різних потрійних клатратних фаз I загальної сполуки $Ba_8T_xGe_{46-x-y}\Upsilon_y$ (де Υ – означає вакансію, а T – третій елемент) з метою пошуку сполук, що підходять для подальшого вдосконалення: *T* = *Ni* [17, 18, 19], *Cu* [17, 20, 21, 22], *Zn* [23, 24, 25, 26, 27], *Rh* [28], *Pd* [17, 29], *Ag* [17, 30], *Cd* [27, 31, 32], *Ir* [33], *Pt* [17, 34] і *Au* [16, 17, 35], а також *Al* [36] і *Ga* [37, 38]. Діапазони однорідності сильно різняться з елементом, що заміщає, *T*,

аж *до* x ≈ 16 для Ga [37], x ≈ 4.2 для *Ni* [18] і $x \approx 0.4$ для *Ir* [33]. Бінарна фаза клатрата I у системі *Ba – Ge* ($x = 0$) має сполуку $Ba_8Ge_{43}\square_3$ із трьома каркасними вакансіями [39, 40]. Каркасні вакансії ($y \neq 0$) також спостерігаються в потрійних фазах за невеликих значень *x*. Таке велике варіювання хімічного складу елементів, що й заміщають, створює багатий спектр фізичних властивостей. Електропровідність може бути металевою або напівпровідниковою; переходи від *n*- до *p*-типу провідності описані для фаз із *T* = *Ni* [19] і *Au* [16]; відносно низька граткова теплопровідність відзначена для *T* = *Cu, Ag, Cd, Pt* і *Au*. Отже, розуміння природи спостережуваного багатства міжатомних взаємодій (хімічному зв'язку) є актуальним.

Для розуміння загальних особливостей міжатомних взаємодій у клатратах дуже корисна концепція Цинтля-Клема. Згідно із цією концепцією електропозитивні елементи, що займають гостьові позиції, передають свої валентні електрони каркасу, так що взаємодії між гостями й каркасом мають в основному іонний характер, і в каркасі утворюються переважно двоцентрові-двохелектронні ($2c – 2e$) ковалентні зв'язки. У випадку повного електронного балансу, коли число вільних електронів відповідає необхідній кількості для всіх 92 ($2c – 2e$) каркасних зв'язків, очікується напівпровідникова поведінка. У випадку надлишку електронів (дефіциту електронів) наявне електропровідність *n*-типу (*p*-типу). Однак відкриття ковалентних взаємодій між гостьовими атомами й деякими заступниками (наприклад, посилання [16] для донорно-акцепторних зв'язків *Ba*(*Au*) чітко показує, що для більш глибокого розуміння необхідні аналітичні засоби на основі квантової механіки.

Міжатомні взаємодії в кристалічних твердих тілах вивчаються звичайно за допомогою величин, виражених у зворотному просторі, таких як розсіювання енергії електронів (зони й/або широкі зони), електронна густина станів. Останнім часом цей тип аналізу доповнений за рахунок аналізу дійсного або прямого простору [41]. Підхід локалізації електронів дає можливість вивчати хімічний зв'язок у дійсному просторі за допомогою квантових механічних розрахунків з перших принципів. Ця концепція особливо вдала для інтерметалічних сполук. Аналіз дійсного простору на основі індикатору локалізації електронів (ELI [42]) розділяє оболонкові структури вільних атомів. Отже, стосовно до молекули або твердого тіла відбувається поділ кістяка й валентних областей. Електрони кістяка, не брали участь у хімічному зв'язку, демонструють сферично симетричний розподіл ELI. Міжатомні взаємодії в основному мають місце у валентній області, тому розподіл ELI у цій області є високоструктурірованим, указуючи на дві- або багатоцентрові зв'язки або особливості неподіленої пари. Частою ситуацією для атомів перехідних металів є участь електронів передостанньої оболонки в хімічному зв'язку, що проявляється у відхиленні розподілу ELI у передостанній оболонці від сферичної симетрії [43, 49].

Підхід локалізації електронів застосовує методи топологічного аналізу, які відіграють центральну роль і у квантовій теорії атомів у молекулах (QTAIM) [44]. В QTAIM локальні максимуми електронної густини звичайно мають місце в ядерних позиціях басейни, що й відповідають (басейни QTAIM) уважаються атомами в структурі кристала (молекули). Локальні максимуми ELI, з іншого боку, визначають внутрішні електронні оболонки (область кістяка) і єднальні взаємодії (область валентності). Інтегрування електронної густини у відповідні басейни дозволяє отримати їх електронну заселеність. Для QTAIM або атомних басейнів результатом буде загальне число електронів (*QA*), яке атом *A* має в даній сполуці (молекулі). Для басейнів ELI буде отримане число основних електронів для кожного атома й/або електронну заселеність кожного сполучного басейну. Чи являє собою сполучний басейн двох- або багатоцентрова взаємодія, або взаємодія типу неподіленої пари, можна визначити шляхом

застосування методу перетинання басейнів [45]. За цим методом сполучний басейн перетинається з атомними басейнами, і число електронів, яке кожний атом віддає зв'язку, можна знайти шляхом інтегрування електронної густини в кожній області перетинання. Для одержання більш загальної картини атомних взаємодій іноді доцільно ігнорувати внесок, який менше, ніж якась мала фракція (наприклад, 10%) заселеності зв'язку [46]. Крім того, метод перетинання басейнів робить можливість дати кількісне визначення полярності зв'язків й досліджувати її відношення до відмінностей електронегативність [47, 48]. Іншою корисною особливістю формулювання ELI є можливість її розкладання на часткові внески [49].Частковий ELI, позначуваний як peli, може бути отриманий у вигляді або енергетичних вікон (кристалічних твердих тіл), або молекулярних орбітальних внесків (молекул).

У пропонованій роботі ми досліджуємо хімічний зв'язок у потрійних клатратних сполуках I $Ba_8T_6Ge_{40}$ шляхом об'єднання топологічного аналізу електронної щільності й ELI у виставі ELI-*D*. Для обговорення застосовуються особливості електронної густини станів.

Структура кристала

Структура клатрата I складається із трьох каркасних і трьох гостьових атомних позицій (рис. 1). Цими позиціями Вайкоффа є відповідно 6*c*, 16*i*, 24*k* і 2*a*, 6*d* у просторовій групі $Pm-3n$ (№ 223). Тільки позиції 16*i* (*x x x*) і 24*k* (0 *y z*) мають вільні параметри, координати інших зафіксовані симетрично. У контексті клатратних фаз $Ba_8T_6Ge_{40}$ каркасні позиції можна позначити як 6*c* = *Ge*1, 16*i* = *Ge*2 і 24*k* = *Ge*3. Позиції *Ge*2 і *Ge*3 утворюють дві 20-атомні порожнини на елементарне гніздо, а всі каркасні атоми беруть участь у формуванні шести 24-атомних порожнин на елементарну комірку. Перші центруються гостьовими атомами в позиції 2*a,* а останні – у позиції 6*d*. Кожний каркасний атом з чотирьох координовані іншими каркасними атомами. Ця особливість структури дає 24 × *Ge*1 – *Ge*3, 8 × *Ge*2 – *Ge*2, 12 × *Ge*3 – *Ge*3 і 48 × *Ge*2 – *Ge*3 контактів на формульну одиницю. Отже, у цілому каркас містить 92 двоцентрові двохелектронні зв'язки, що вимагають 184 валентних електронів на елементарне гніздо. Структура алмаза також генерується чотирьохкоординованими атомами, однак менш щільний каркас клатрата I суттєво відрізняється від неї наявністю трьох плоских гексагонів на елементарну комірку. Ці гексагони утворено двома атомами *Ge*1 і чотирма атомами *Ge*3. У площині гексагонів кути *Ge*3 – *Ge*3 – *Ge*1 звичайно змінюються приблизно на 125 градусів, сильно відхиляючись від тетраедричного значення 109.47 градусів.

Крім того, уздовж кристалографічної осі чергуються «горизонтальні» і «вертикальні» гексагони, так що два сусідні гексагона зустрічаються в загальних позиціях *Ge*1 (6*c*). Тому очікується, що ці позиції поводяться інакше порівняно із двома іншими позиціями каркаса. По суті замічено, що крапкові дефекти, особливо за відносно низьких концентрацій, стосуються головним чином позиції Вайкоффа 6*c*. Зокрема, у бінарному клатратном сполуці I типу $Ba_8Ge_{43}\square_3$ тільки половина позицій 6*c* зайнята атомами *Ge* [39]. Вакансії можна вважати з добрим наближенням повністю впорядкованими, що дає в результаті сверхкомірку 2 × 2 × 2 у просторовій групі $Ia-3d$ (№ 230) із символом Пірсона *ci*408 [39, 40].

У потрійних клатратних сполуках I $Ba_8T_xGe_{46-x-y}\square_y$ атоми *T* звичайно розміщаються в позиціях 6*c* за $x < 6$.

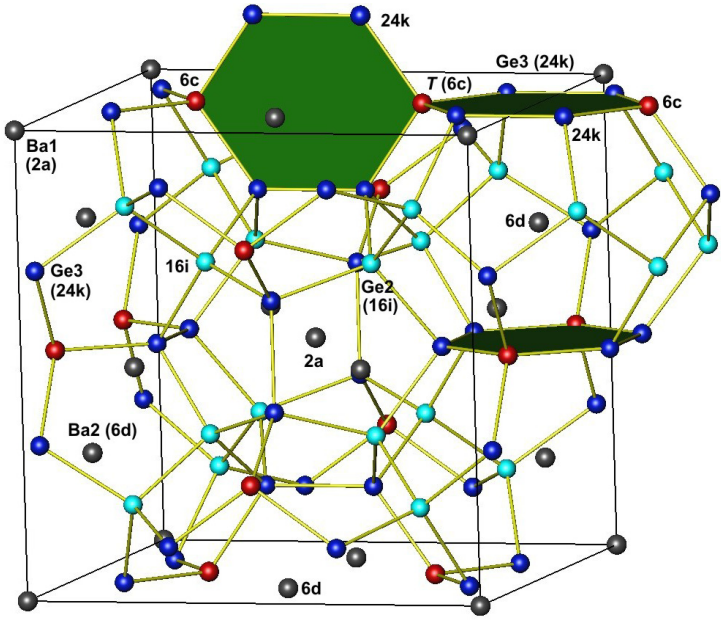


Рис. 1. Структура кристала клатрата I $Ba_8T_6Ge_{40}$.

Більше того, вакансії виявляються винятково в позиціях 6*c* (подібно бінарному клатрату $Ba_8Ge_{43}\Upsilon_3$). Отже, майже всі фази $Ba_8T_xGe_{46-x-y}\Upsilon_y$ є структурно неупорядкованими, що призводить до складних кристалічних структур. Однак головна мета даної роботи – досліджувати хімічний зв'язок у потрійних клатратних сполуках I у дійсному просторі з упором на взаємодії *Ba* – *T* і *T* – *Ge* і вплив цих взаємодій на зв'язку *Ge* – *Ge*. Ускладнень, викликаних структурою кристала, вдалося уникнути завдяки застосуванню спрощеної структурної моделі, у якій усі ділянки 6*c* зайняті атомами *T*. Відповідна модель повністю впорядкованої кристалічної структури має сполука $Ba_8T_6Ge_{40}$. Ми розглядаємо випадки *T* = *Li*, *Mg*, *Al*, *Ga* і пізніх перехідних металів, що належать до груп 9 – 12 періодичної таблиці. Для порівняння були досліджені порожні (Υ_8Ge_{46}) і бінарні ($Ba_8Ge_{43}\Upsilon_3$), а також гіпотетичні клатраты Ba_8Ge_{46}.

Квантово-хімічні методи

Розрахунки електронної структури проводилися із застосуванням методу локальних орбіталей повних потенціалів [50] (версія 9.01). Усі основні результати були отримані в наближенні локальної густини до теорії функціональної густини за допомогою параметризації Пердью-Ванга для обмінно-кореляційних ефектів [51]. Деякі з результатів порівнювали з тими, які отримані наближенням узагальненого градієнта [52], і істотних відмінностей не було виявлено. За методом локальних орбіталей повних потенціалів скалярний релятивістський гамільтоніан застосовується до напівосновним і валентним електронам, а основними електронами розглядаються повністю релятивістським способом. Аналіз хімічного зв'язку заснований на комбінованому аналізі електронної щільності й індикатора електронної локалізації. Індикатор електронної локалізації (ELI) [42] був розрахований у виставі ELI-D [53, 54] за допомогою модуля, імплементірованого в програму локальних орбіталей повних потенціалів [55]. Топологічний аналіз електронної щільності й ELI-D виконувався за допомогою програми Dgrid [56].

Кристалічні структури клатратов I Υ_8Ge_{46}, Ba_8Ge_{46} і $Ba_8T_6Ge_{40}$ минулого повністю оптимізовані в наближенні локальної щільності за допомогою сітки зони Бріллюєна 8 × 8 × 8 і

за розміщення всіх атомів *T* у позиції Вайкоффа 6*c* просторової групи *Pm*-3*n* (№ 223). Максимальне число орбітального кутового моменту було встановлено на 12 для розширення електронної щільності. Максимальний силовий критерій дорівнює 5 меВ Å-1, і процес визначення рівноважного об'єму припинявся, коли розрахункова зміна параметра решітки була менш ~0.004 Å (відповідає об'ємному відношенню ~0.1 %). Для $Ba_8Ge_{43}\Upsilon_3$ застосовувалася вакансійно-упорядкована модель зверхструктури 2×2×2 [39] без оптимізації атомної позиції або об'єму елементарного гнізда. Для розрахунків ELI-D і електронної щільності в структурах з мінімальною енергією застосовувалася сітка зони Бріллюєна 10×10×10.

Результати й дискусія

Оптимізовані значення параметрів кристалічної структури для Ba_8Ge_{46} і $Ba_8T_6Ge_{40}$, де *T = Li, Mg, Al, Ga* і перехідні метали 9 – 12 груп, наведено в табл. 1.

Таблиця 1.

Оптимізовані параметри гратки й атомні координати *Ge*2 (позиція 16i) і *Ge*3 (позиція 24*k*) у структурах моделі $Ba_8T_6Ge_{40}$.

Сполука	*a* (Å)	*X* (16*i*)	*y* (24*k*)	*z* (24*k*)
$Ba_8Li_6Ge_{40}$	10.7126	0.1827	0.3118	0.1153
$Ba_8Mg_6Ge_{40}$	10.8433	0.1836	0.3040	0.1139
$Ba_8Al_6Ge_{40}$	10.7602	0.1843	0.3086	0.1184
$Ba_8Ga_6Ge_{40}$	10.7612	0.1845	0.3092	0.1186
$Ba_8Ge_6Ge_{40}$	10.8964	0.1847	0.3074	0.1183
$Ba_8Co_6Ge_{40}$	10.5064	0.1829	0.3255	0.1263
$Ba_8Ni_6Ge_{40}$	10.5098	0.1829	0.3233	0.1245
$Ba_8Cu_6Ge_{40}$	10.5643	0.1830	0.3180	0.1198
$Ba_8Zn_6Ge_{40}$	10.6500	0.1837	0.3118	0.1183
$Ba_8Rh_6Ge_{40}$	10.6380	0.1831	0.3185	0.1216
$Ba_8Pd_6Ge_{40}$	10.6624	0.1830	0.3146	0.1187
$Ba_8Ag_6Ge_{40}$	10.7484	0.1830	0.3085	0.1157
$Ba_8Cd_6Ge_{40}$	10.8410	0.1838	0.3028	0.1149
$Ba_8Ir_6Ge_{40}$	10.6539	0.1832	0.3178	0.1219
$Ba_8Pt_6Ge_{40}$	10.6631	0.1831	0.3148	0.1202
$Ba_8Au_6Ge_{40}$	10.7238	0.1832	0.3093	0.1169
$Ba_8Hg_6Ge_{40}$	10.8454	0.1837	0.3024	0.1155

Електронна структура

Оскільки кожний каркасний атом четирьохкоординованих іншими каркасними атомами в приблизно тетраедральним оточенням, порожній клатрат, такий як Υ_8Ge_{46}, за аналогією зі структурою алмаза, приблизно має енергетичну густину [57]. Справді, ми одержали енергетичну густину 1.22 еВ для повністю оптимізованої структури Υ_8Ge_{46}.

Відповідну густину електронних станів показано на рис.2, верхня панель. В $Ba_8Ge_{43}\Upsilon_3$ є 16 надлишкових електронів від атомів *Ba*, але у зв'язку з недоліком трьох атомів Ge у позиції 6*c* сумарне число надлишкових електронів дорівнює чотирьом: $(Ba^{2+})_8[(3b)Ge^-]_{12}[(4b)Ge^0]_{31}\cdot 4e^-$, де (3*b*) і (4*b*) позначають відповідно трьох- і четирьохзв'язний *Ge*. Розрахована електронна

структура $Ba_8Ge_{43}\Upsilon_3$ [58] показує, що енергетична щілина Υ_8Ge_{46} збережена, хоча її ширина скорочена приблизно до 0.2 еВ, а потік щілини лежить на 0.5 еВ нижче енергії Ферми (*EF*, рис. 2, середня панель). Число електронів, що займають стан між -0.5 еВ і енергією Ферми (установленої на 0 еВ), точно дорівнює чотирьом, відповідно до вищевказаного простого розрахунків електронів. Для гіпотетичного бінарного клатрата I Ba_8Ge_{46} сумарне число надлишкових електронів рівно 16, тому потік енергетичної щілини лежить ще нижче *EF*, приблизно -0.85 еВ (рис. 2, нижня панель). Ширина енергетичної густини становить ~0.6 еВ. Збереження засвідчує, що гібридизація станів Ba, головним чином *5d*, і станів *Ge* каркаса в області нижче енергетичної щілини відбувається дуже слабко.

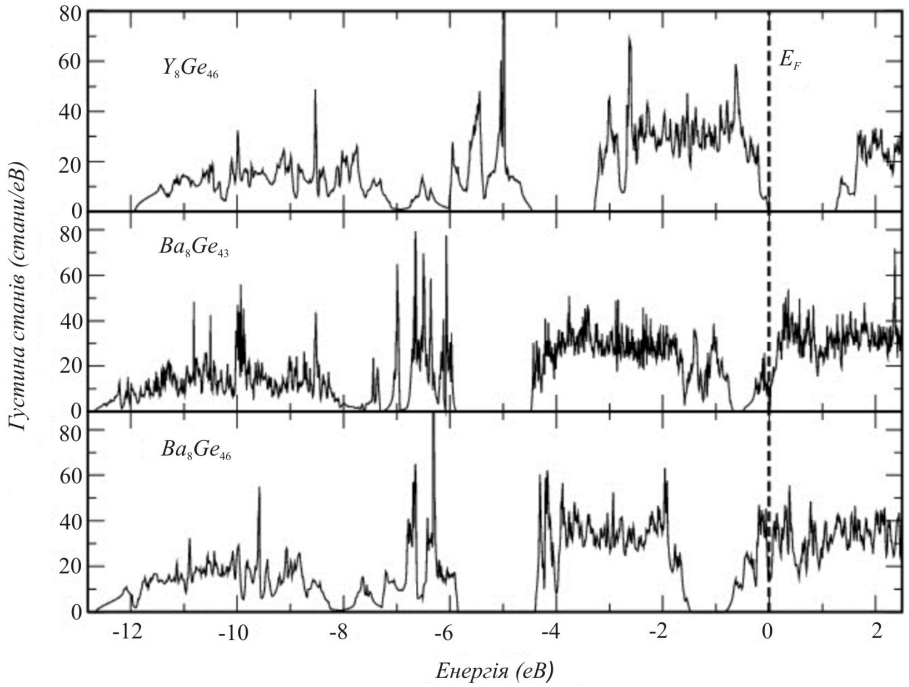


Рис. 2. Розрахована щільність електронних станів для Υ_8Ge_{46}, $Ba_8Ge_{43}\Upsilon_3$ і Ba_8Ge_{46}.

Важливе питання: що відбувається із шириною енергетичної щілини із введенням атомів третього елемента в структуру клатрата I. У випадку клатратних фаз I *Ba – T – Si* при *T = Ni* [59] і *Rh* [60] досить сильна гібридизація *d* електронів *T* і *p* електронів *Si* призводить до замикання енергетичної щілини (подібно порожньому клатрату Υ_8Si_{46}). Навпаки, для випадку $Ba_8T_6Ge_{40}$ ми знаходимо, що енергетична щілина зберігається навіть тоді, коли шість атомів елемента *T = Li*, *Mg, Al, Ga* (рис. 3) або перехідного металу із груп 9 – 12 (рис. 4) заміщають атоми *Ge* у позиції 6*c*. Енергія Фермі лежить вище або нижче енергетичної щілини залежно від здатності елементів T до акомодації валентних електронів Ba щодо порожнього клатрата Υ_8Ge_{46}. Згідно з концепцією Центля-Клема кожному атому *T* потрібні чотири електрони для утворення четирьохелектронних двоцентрових зв'язків із сусідніми атомами *Ge*. Різниця між чотирма й числом валентних електронів *v* атома *T* робить здатним *T* до акомодації. Порівняння здатності шести атомів *T* до акомодації 16 електронів, переданих від Ba, визначає місцезнаходження енергетичної щілини відносно *EF*: якщо здатність до акомодації шести атомів *T* менша, ніж 16, енергетична щілина перебуває нижче рівня Ферми, і навпаки. Наведені нижче результати щільності електронних станів показують правильність цієї аргументації в підтримку застосування концепції Центля-Клема до потрійних клатратних фаз I $Ba_8T_6Ge_{40}$.

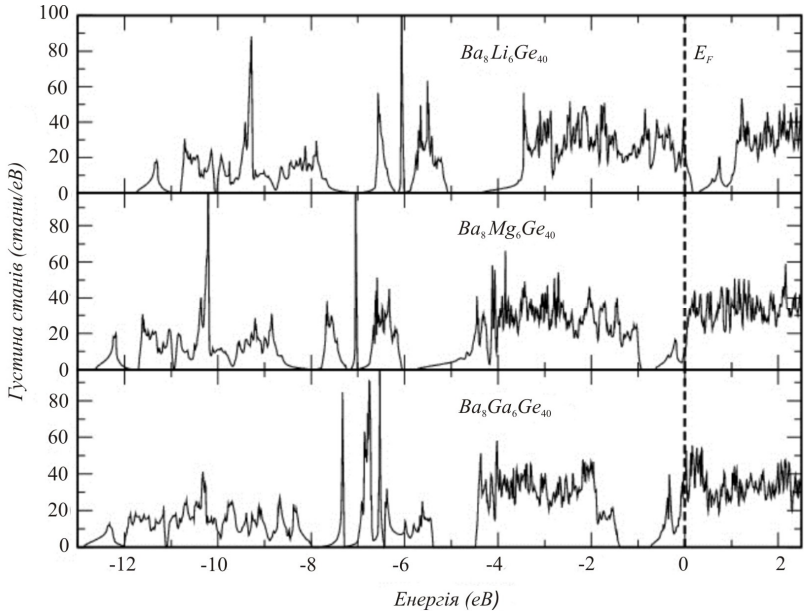


Рис. 3. Розрахована щільність електронних станів $Ba_8T_6Ge_{40}$ для T = Li, Mg, Ga.

Літій має один валентний електрон, отже, в $Ba_8Li_6Ge_{40}$ на два електрони менше порівняно з Y_8Ge_{46}: $(Ba^{2+})_8[(LiGe_4)^{3-}]_6[(4b)Ge^0]_{16}\cdot 2e^+$, де e^+ позначає дірку. Отже, енергетична щілина перебуває вище *EF* (рис. 3, верхня панель), і інтегрована щільність електронних станів між *EF* і дном енергетичної щілини виявляє, як і очікувалося, два електрони. Аналогічний підрахунок для *Mg* і *Ga* (два й три валентні електрони відповідно) дає 4 і 10 надлишкових електронів – $(Ba^{2+})_8[(MgGe_4)^{2-}]_6[(4b)Ge^0]_{16}\cdot 4e$- і $(Ba^{2+})_8[(GaGe_4)^{1-}]_6[(4b)Ge^0]_{16}\cdot 10e$- відповідно, так що *EF* виявляється вище енергетичної щілини (мал. 3, середня й нижня панелі). У цих випадках також інтегрована щільність електронних станів між стелею енергетичної щілини й *EF* дає очікуване число електронів.

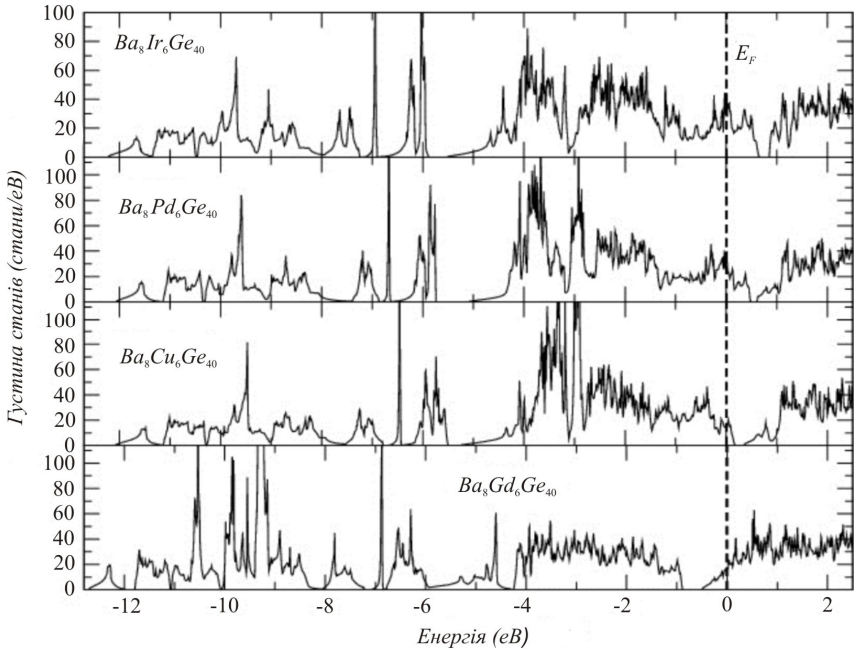


Рис. 4. Розрахована щільність електронних станів $Ba_8T_6Ge_{40}$ для T = Ir, Pd, Cu і Cd.

Порівнюючи рис. 3 і 4, ми доходимо висновку про аналогічну поведінку для послідовностей *T = Li, Cu, Ag, Au* і *T = Mg, Zn, Cd, Hg* електронних станів, що демонструють щільність, відповідно до рисунка для *T* з одним або двома валентними електронами. Останні експериментальні й теоретичні роботи з $Ba_8Au_xSi_{46-x}$ [61] і $Ba_8Au_xGe_{46-x}$ [16] фазам показали, що в міру зміни *x* від 5.33 до 5.33 і вище характер переносу носіїв зарядів у відповідних сполуках змінюється від *n*-типу (випадок збагачення електронами) до *p*-типу (випадок збідніння електронами). Цей перехід можна пояснити, якщо атоми *Au* мають один валентний електрон, так що кожному з них потрібні три електрони від атомів *Ba* для утворення двохелектронних зв'язків із сусідами *Ge*. Критичне значення $x = 16/3 = 5.33$ для відповідності числа вільних електронів електронній вимозі – це просте число атомів *Au*, які можуть умістити всі 16 вільних електронів від *Ba*. В елементів із групи 10 на один електрон менше, ніж у їхніх сусідів із групи 11, тому очікується, що вони можуть поводитися так, немов мають електрони нульової валентності. За установки ν на 0 ми одержуємо здатність до акомодації 24 для 6 атомів *Pd*. При 16 вільних електронах від 8 молекул *Ba*, *EF* виявиться нижче забороненої зони. Розрахована щільність електронних станів (рис. 4, *T = Pd*) узгодиться із цими очікуваннями, а інтегрована щільність електронних станів від *EF* до дна енергетичної щілини дає, як очікувалося, 8 електронів. Електронний баланс для *T = Ni* може бути аналогічним до випадку *Pd*, вираженого так: $(Ba^{2+})_8[(NiGe_4)^{4-}]_6[(4b)Ge^0]_{16}\cdot 8e^+$. Експериментальне підтвердження електронного стану *Ni* наявне для фаз $Ba_8Ni_xGe_{46-x-y}\Upsilon_y$ [19] і $Ba_8Ni_xSi_{46-x-y}\Upsilon_y$ [63], для яких рентгенівські дослідження, зроблені в позиціях *Ni*, дають можливість припустити стан окиснення, близьке до елементарного *Ni*. У випадку елементів із групи 9, у яких на один електрон менше, чим у групі 10, ν установлюють на -1, наприклад, $(Ba^{2+})_8[(CoGe_4)^{5-}]_6[(4b)Ge^0]_{16}\cdot 14e^+$, так що *EF* опускається ще нижче енергетичної щілини (рис. 4, верхня панель). Установлено, що для всіх елементів групи 9 стану між *EF* і дном енергетичної щілини вміщають 14 електронів. Баланси електронів, виведені з моделі Цинтля міжатомних взаємодій у клатратах, і їхня кореляція із щільністю електронних станів дають можливість описати перенос електронів у данім сімействі термоелектричних матеріалів за будь-яких значень *x* у межах знайдених експериментально областей однорідності фаз $Ba_8T_xGe_{46-x-y}\Upsilon_y$. Аналіз характеристик теплового переносу показує, що граткова теплопровідність не підкоряється змінам електронної структури [10] і демонструє для випадку *T = Au* деякий вплив чітких міжатомних взаємодій у кристалічній структурі [16]. Систематичний аналіз таких взаємодій виконується квантово-хімічними методами в дійсному просторі.

Хімічний зв'язок у дійсному просторі

Басейни квантової теорії атомів у молекулах (QTAIM) і їх електронні популяції було отримано для клатратов $Ba_8T_6Ge_{40}$ шляхом застосування топологічного аналізу до електронної щільності. Форми басейнів QTAIM наведено на рис. 5 для $Ba_8Cu_6Ge_{40}$. Відзначимо, що басейни *Ba*1 і *Ba*2 мають високосферичную форму. Таким чином, атоми Ba діють в основному як катіони: атомний басейн ідеального катіона повинен полягати тільки з оболонок остовного електрона, чия електронна щільність має сферичний розподіл. З іншого боку, басейни QTAIM атомів *Ge* і *Cu* далекі від сферичної форми, що свідчить про наявність більш спрямованих взаємодій (порівняно з іонними).

Ефективний заряд атома згідно з підходом локалізації електронів визначається як відмінність між атомним номером *Z* і електронною популяцією атомного басейну *Q*. На рис. .6 показано розраховані ефективні заряди (*Z-Q*) атомів *T* щодо їхнього положення в періодичній таблиці.

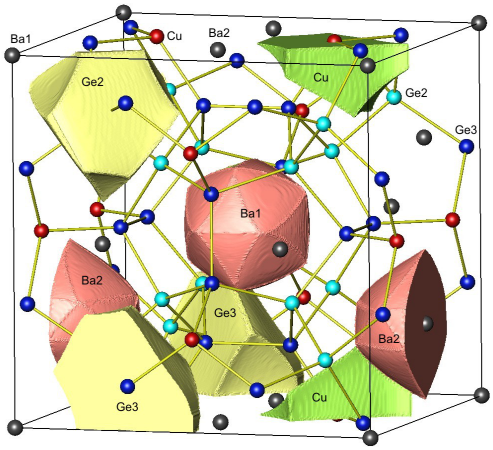


Рис. 5. Атоми QTAIM в $Ba_8T_6Ge_{40}$ на прикладі T = Cu.

Через подібність щільностей електронних станів *Li* і *Mg* привласнюються відповідно групам 11 і 12, з метою побудови графіків. Більші позитивні ефективні заряди спостерігаються для елементів основної групи *Li, Mg* і *Al*. Нормалізуючи ефективні заряди для однієї формальної валентності, одержимо відповідно +0.80, +0.65 і +0.47, правильно відтворюючи порядок зростання електронегативність у межах одного ряду. Елемент основної групи наступного ряду – галій має менший позитивний ефективний заряд, ніж алюміній, що також узгодиться з електронегативністю елементів групи 13 (*EN*(*Ga*) > *EN*(*Al*). Є два загальні зауваження відносно перехідних металів: ефективні заряди (i) стають більш негативними в межах кожної групи в міру збільшення номера періоду, (*ii*) стають менш негативними в межах кожного періоду в міру збільшення номера групи. Обоє спостереження відповідають загальній тенденції зміни электроотрицательности в періодичній таблиці. Атоми *Ge*3 є найближчими сусідами *T*; отже, їхні ефективні заряди змінюються в широкому діапазоні. Одна межа відповідає випадку електропозитивних елементів $(Z\text{-}Q)_{Ge3} \approx$ -0.60 для *T* = *Mg* і *Al*, а іншої - *Ir* і *Pt* при $(Z\text{-}Q)_{Ge3} \approx$ -0.05. Ефективні заряди *Ba*2 і *Ge*2 демонструють зміну приблизно такої ж ширини: (1.2 ÷ 1.4) для *Ba*2 і (-0.3÷-0.1) для *Ge*2. Оскільки відстані *Ba*1 – *T* і *Ba* – *Ge* (в 0.559 разів більше параметра гратки) є найбільшими серед відстаней хазяїн- гість, ефективні заряди *Ba*1 змінюються дуже мало, вони перебувають між 1.1 і 1.2.

Більш ясне розуміння того, як впливає зміна *T* на взаємодії *Ge* – *T* і *Ge* – *Ge*, було отримано за допомогою топологічного аналізу ELI-D. Розподіл ELI-D при *x* = *a*/2 для деяких характерних випадків показано на рис. 7. Крім зв'язків *Ge*2 – *Ge*2 і *Ge*2 – *Ge*3, у даній площині наявні всі інші цікаві випадки зв'язку. Аттрактори *Ge*3-*Ge*3 перебувають поза лінією зв'язку, але, як правило, дуже близькі до неї. Електронні популяції басейнів зв'язки розраховуються шляхом інтегрування ED у басейни ELI-D області валентності. Метод перетинання басейнів застосовується для визначення того, яка кількість електронів вноситься і якими атомами. У загальному зв'язку *Ge* – *Ge* мають двоцентровий характер, причому внесок *Ba* завжди менший, ніж ~2% популяції зв'язку. У порожньому клатрате Y_8Ge_{46}, як і очікувалося, є тільки двоцентровіє двоелектроні зв'язки *Ge* – *Ge*. В Ba_8Ge_{43}, за рахунок вакансій у позиції *6c*, басейни попередніх зв'язків *Ge*1 – *Ge*3 контактують тільки з кістяком *Ge*3, тобто являю собою неподілені пари в атомах *Ge*3 [64]. Популяції зв'язків такі: для зв'язку *Ge*2 – *Ge*2 – 2.25 *e*-, для зв'язку *Ge*3 – *Ge*3 – 1.95 *e*-, для зв'язку *Ge*1 – *Ge*3 – 2.17 *e*-, для неподіленої пари *Ge*3 – 2.52 *e*- і для зв'язку *Ge*2 – *Ge*3 – 2.10 e- (коли в *Ge*3 є сусід *Ge*1), 1.92 *e*- (для *Ge*2 у позиції 32*e*) і 2.05 *e*- (коли *Ge*2 перебуває в позиції 96*h*, а *Ge*3 має неподілену пару). Ці значення по суті не залежать від того, яке наближення застосовується для розрахунків: локальної щільності або узагальненого градієнта.

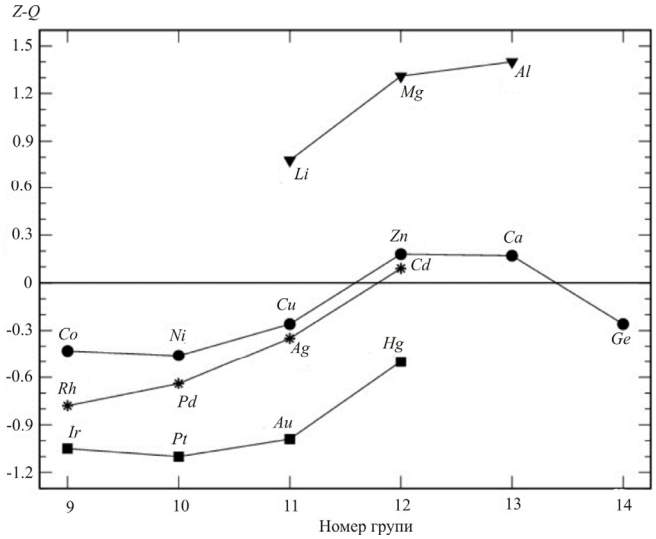


Рис. 6. Ефективні заряди для атомів QTAIM в $Ba_8T_6Ge_{40}$.

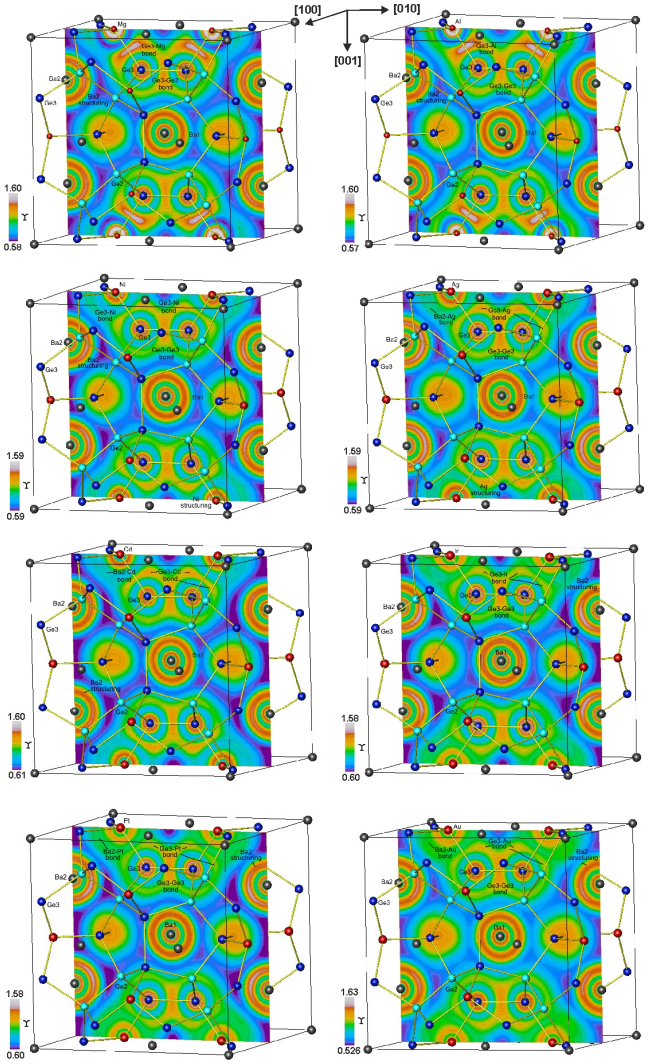


Рис. 7. Розподіл ELI-D в $Ba_8T_6Ge_{40}$ за x = 0.5 для T = Mg, Al, Ni, Ag, Cd, Ir, Pt, Au.

На рис. 8 популяції зв'язків *Ge – Ge* нанесено на графік залежно від довжин *Ge – Ge* у досліджуваних клатратах $Ba_8T_6Ge_{40}$. Зв'язки *Ge*2 – *Ge*2 випробовують найменший вплив *T*

завдяки досить довгим контактом *Ge*2-*T* близько 4 Å. Популяції їх зв'язків змінюються в межах від 2.2 і 2.3 електронів, а довжини *Ge*2 – *Ge*2 становлять від 2.44 до 2.50 Å. Довжини *Ge*2 – *Ge*3 змінюються у вузькому діапазоні, 2.48 – 2.53 Å, а популяції зв'язків змінюються в більш широкому діапазоні: 1.88 – 2.15 електронів. Як очікувалося, значення *Ge*3 – *Ge*3 розподілені в значно більш широких діапазонах [1.7, 2.05] e- і [2.47, 2.66] Å для популяції зв'язку й довжини зв'язки, відповідно. У зв'язках *Ge*2 – *Ge*2 і *Ge*3 – *Ge*3 внески атома *Ge* однакові, але зв'язки *Ge*2 – *Ge*3 злегка полярні (аналогічно випадку *Ge*3 – *Ge*1, наведеному вище) за рахунок відмінностей у локальних оточеннях [66].

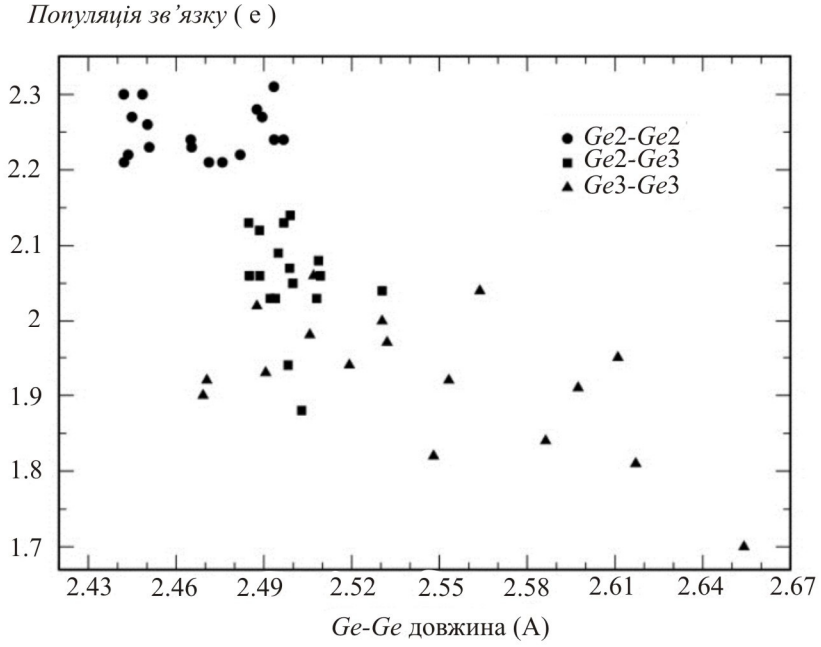


Рис. 8. Популяції зв'язку Ge – Ge залежно від довжин зв'язку Ge – Ge в $Ba_8T_6Ge_{40}$.

Аттрактори зв'язки *Ge*3-*T*, як правило, мають в ізольованих молекулах *Ge* – *T* кільцеві характеристики [43, 49]. У клатратах $Ba_8T_6Ge_{40}$, у зв'язку з нециліндричною симетрією оточення зв'язки *Ge* – *T* вони розщеплюються надвоє для всіх перехідних металів (рис. 7). Крім того, структурування передостанньої оболонки спостерігається для більшості перехідних металів, наприклад, для 3й і 4й оболонок *Ni* і *Ag* відповідно, як відзначено на рис .7. Структурування передостанньої оболонки елемента *T* є дуже слабким для атомів групи 12 і відсутній у випадку елементів основної групи. Полярність зв'язків *Ge* – *T* є наслідок різних атомних зарядів атомів.

Інформацію про взаємодії *Ba* – каркас можна одержати зі структурування передостанньої (5й) оболонки атомів *Ba*. У всіх випадках значне структурування передостанньої оболонки *Ba*2 можна помітити на двомірних графіках розподілу ELI-D (рис. 7). Навпаки, структурування *Ba*1 порівняно дуже мало, і його можна помітити тільки для *T* = *Pt*. У виставі ELI-D атома Ba 5 *p*-стану також вносять вклад в область валентності, тобто вони можуть брати участь у міжатомних взаємодіях. Цікавим відкриттям є виявлення двоцентрових донорно-ацепторних зв'язків *Ba*2 ← *T* для *T* = *Ag, Cd, Pt* і *Au*, що демонструються спеціальним аттрактором ELI-D (рис. 7). Про ковалентні зв'язки *Ba*2 – *Au* повідомлялося в попередньому дослідженні, де застосовувався метод сильно зв'язаних линеаризованих орбіталей [16]. Цей результат підтверджений справжніми розрахунками FPLO із застосуванням методів LDA або GGA. Крім того, установлено три нові випадки. Популяції зв'язку становлять 0.10, 0.06, 0.16 і 0.27

електронів для *Ag, Cd, Pt* і *Au* відповідно. Ці зв'язки сильно полярні, а частка зв'язку [48] атомів *Ba*2 становить 0.05 – 0.06. Оскільки деякі з електронів *Pt* або *Au* застосовуються для утворення відповідних донорно-акцепторних зв'язків *Ba*2 – *T*, низькі значення популяцій зв'язків *Ge*3-*Pt* і *Ge*3-*Au* почасти зрозумілі. Парціальний аналіз ELI-D на основі розкладання енергетичного вікна підтверджує участь *T*(*d*) для *T* = *Ag, Pt* і *Au*. Тут аттрактори ELI-D *Ba*2 – *T* з'являються, коли нижня межа енергетичного вікна вибирається вище енергетичних діапазонів, у яких переважають *T*(*d*) стану. Верхня межа ухвалюється за енергію Фермі. Нижні межі для обраних енергетичних вікон становлять -4.15, -2.88 і -3.95 еВ для *Ag, Pt* і *Au* відповідно. У цих енергетичних діапазонах *5d* внески Ba починають зростати, і внесок перехідного металу *d* залишається нижчим 10 станів еВ$^{-1}$. Однак для *T* = *Cd* аналогічний аналіз не зміг виділити енергетичне вікно, де трапляються аттрактори ELI-D зв'язки *Ba*2-*Cd*. Тут аттрактор зв'язки *Ba* – *Cd* виникає в результаті внесків усього різноманіття валентностей *Cd*.

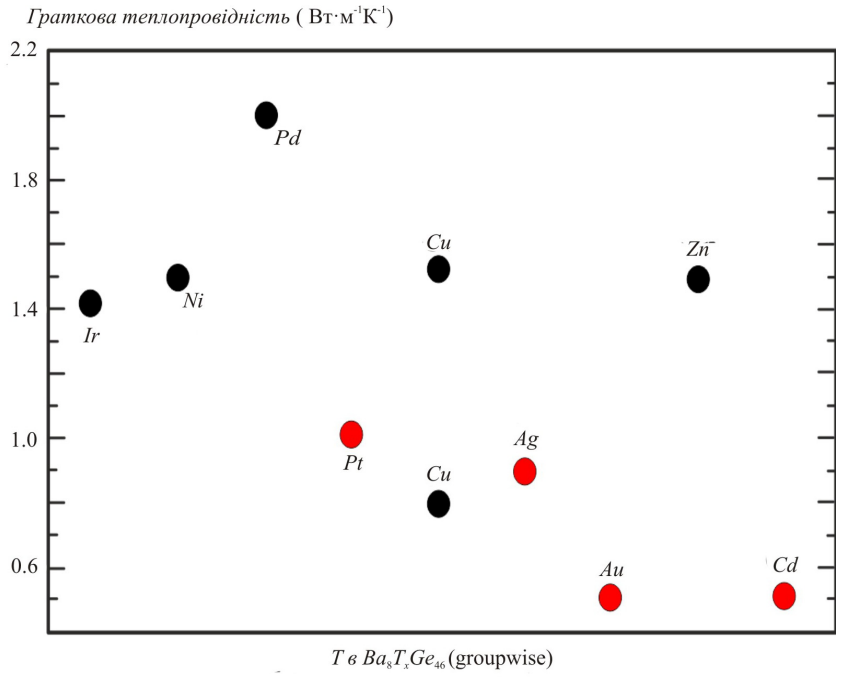


Рис. 9. Експериментальні мінімальні значення граткової теплопровідності за температур, вищих 200 До для фаз $Ba_8T_xGe_{46-x}$ (100 До для T = Ir). Червоними крапками позначено елементи T, що утворюють зв'язки Ba – T (порівн. текст).

Описаний у літературі аналіз граткової теплопровідності к*l* потрійних клатратів I $Ba_8T_xGe_{46-x-y}\square_y$ виявляє сильно знижені значення для всіх сполук зі зв'язками *Ba*2 – *T* (рис. 9). к*l* становить близько 0.9 і 1.0 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$ для *Ag* і *Pt* [30, 34] відповідно; вона змінюється в інтервалі від 0.5 до 1.5 і від 0.5 до 1.0 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$ для *Cd* і *Au* [16,31,65] відповідно. Для порівняння, значення к*l* вище 1.4-1.5 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$ для *Ir* [66], *Ni* [18,19] і *Zn* [23] і вище 2.0 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$ для *Pd* [29]. Більше того, значення к*l* для клатрата $Rb_{7.88}Au_{2.47}Ge_{43.53}$ вище, ніж 1.5 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$, і ELI-D аналіз $Rb_8Au_6Ge_{40}$ не виявив спеціальних максимумів на контактах *Rb-Au* [67]. Винятком є випадок *T* = *Cu*: мінімальне значення *кl* становить близько 0.8 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$ [68], але ELI-D аналіз не знаходить взаємодії *Ba*2 – *Cu* зі спеціальним аттрактором. Низькі значення граткової теплопровідності, одержувані для більш важких елементів *T* звичайно пояснюються як масовий ефект, однак систематичні дослідження клатрата $Ba_8Au_xGe_{46-x}$ у дуже вузькому діапазоні $5.25 \le x \le 5.50$

виявили зміну κλ від 0.55 до 0.9 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$, підтверджуючи скоріше роль зв'язку *Ba – Au* [65]. Крім того, іридій-утримуючий клатрат з важким компонентом *T* не показує зниження граткової теплопровідності, що узгодиться з відсутністю взаємодії *Ba – Ir* [66]. Однак роль ковалентних взаємодій *Ba*2 – *T* заслуговує додаткового дослідження. Зокрема подальша експериментальна робота над *Hg*- і *Cu*-. Утримуючі клатрати можуть бути корисними, оскільки ртуть важка, і зв'язки *Ba*2 – *T* у ході ELI-D аналізу не виявлені, а зворотний випадок являє собою *T* = *Cu*, коли експериментальні дані сильно відрізняються від 0.8 до 1.5 Вт м$^{-1}$ К$^{-1}$ [21, 68] (рис. 9).

Висновки

Хімічний зв'язок у потрійних клатратних фазах I на основі *Ba – Ge* досліджено із застосуванням квантової теорії атомів у молекулах і підходу локалізації електронів. Сполука $Ba_8T_6Ge_{40}$ використана для квантово-хімічних розрахунків, де атоми *T* займають позицію Вайкоффа 6*c*. Аналіз електронної щільності за допомогою квантової теорії атомів у молекулах показує, що атоми Ba передають близько 1.2 – 1.3 електронів каркасу [T_6Ge_{40}]. Атоми *Ge*2, що координуються тільки германієм, ухвалюють 0.1 – 0.2 електронів. Атоми Ge3 мають атоми *T* у першій координаційній сфері; при цьому ефективні заряди *Ge*3 змінюються сильніше від -0.05 до -0.60 залежно від полярності зв'язку *Ge*3-*T*. Взаємодії *Ge-T* мають в основному двоцентровий характер з досить незначними внесками *Ba*2. Характер взаємодій *Ba* – каркас головним чином іонний, як і слід було сподіватися з концепції Цинтля-Клема. Однак електрони 5-й (передостанньої) оболонки атомів *Ba* не ухвалюють участі в міжатомних взаємодіях з каркасними атомами, судячи з несферичного розподілу ELI-D у цих оболонках (структуруванню) і щільності електронних станів. Більше того, для *T* = *Cd*, *Ag*, *Pt* і *Au* є спеціальні аттрактори зв'язки ELI-D, що вказують на двохцентрові взаємодії *Ba*2 – *T*. Співіснування різних типів хімічному зв'язку в клатратах $Ba_8T_6Ge_{40}$ іменується неоднорідністю хімічного зв'язку. Повідомляється, що граткова теплопровідність клатратних фаз I з такими зв'язками *Ba*2 – *T* нижча порівняно з фазами без зв'язку *Ba*2 – *T*, що робить можливим припустити, що такі зв'язки відіграють роль у зниженні теплопередачі.

Література

1. J.S.Kasper, P.Hagenmuller, M. Pouchard, and C. Cros, Clathrate Structure of Silicon Na_8Si_{46} and Na_xSi_{136} ($x < 11$), Science 150, 1713-1714 (1965).
2. M.Christensen, S.Johnsen, and B.B. Iversen, Thermoelectric Clathrates of Type *I*, Dalton Trans. 39, 978-992 (2010).
3. S.Stefanoski, M. Beekmann, and G.S.Nolas, Inorganic Clathrates for Thermoelectric Applications in The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates, ed. G. S. Nolas (Springer, Dordrecht, Heidelberg, New York, London, 2014), p. 169-191.
4. T.Takabatake, K.Suekuni, T.Nakayama, and E.Kaneshita, Phonon-Glass Electron-Crystal Thermoelectric Clathrates: Experiments and Theory, Rev. Mod. Physics 86, 669-716 (2014).
5. H.Kawaji, H. Horie, S.Yamanaka, and M.Ishikawa, Superconductivity in the Silicon Clathrate Compound $(Na,Ba)_xSi_{46}$, Phys. Rev. Lett. 74, 1427-1429 (1995).
6. S.Yamanaka, E. Enishi, H.Fukuoka, and M. Yasukawa, High-Pressure Synthesis of a New Silicon Clathrate Superconductor, Ba_8Si_{46}, Inorg. Chem. 39, 56-58 (2000).
7. Slack, G. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling in CRC Handbook

of Thermoelectrics, ed. D. M. Rowe (CRC Press, Boca Raton, 1995), 407-440.

8. L.Zhang, A.Grytsiv, M.Kerber, P.Rogl, E.Bauer, and M. Zehebauer, Thermoelectric Performance of Mischmetal Skutterudites $Mm_yFe_{4-x}Co_xSb_{12}$ at Elevated Temperatures, J. Alloys Compd. 490, 19-25 (2010).
9. M.Christensen, A.B.Abrahamsen, N.B. Christensen, F. Juranyi, N.H. Andersen, K. Lefmann, J.Andreasson, C.R.H.Bahl, and B.B. Iversen, Avoided Crossing of Rattler Modes in Thermoelectric Materials, Nat. Mater. 7, 811-815 (2008).
10. H.Euchner, S. Pailhès, L.T.K.Nguyen, W. Assmus, F. Ritter, A.Haghighirad, Yu. Grin, S.Paschen, and M. de Boissieu, Phononic Filter Effect of Rattling Phonons in the Thermoelectric Clathrate $Ba_8Ge_{40+x}Ni_{6-x}$,Phys. Rev. B 86, 224303 (2012).
11. S.Pailhès, H.Euchner, V.M. Giordano, R.Debord, A. Assy, S. Gomès, A. Bosak, D. Machon, S.Paschen, and M.de Boissieu, Localization of Propagative Phonons in a Perfectly Crystalline Solid. Phys. Rev. Lett. 113, 025506 (2014)**.**
12. T.Tadano, Y.Gohda, and S.Tsuneyuki, Impact of Rattlers on Thermal Conductivity of a Thermoelectric Clathrate: A First-Principles Study, Phys. Rev. Lett. 114, 095501 (2015).
13. M.M.Koza, A.Leithe-Jasper, H. Rosner, W.Schnelle, H.Mutka, M.R.Johnson, M. Krisch, L.Capogna, and Yu. Grin, Vibrational Dynamics of the Filled Skutterudites $M_{1-x}Fe_4Sb_{12}$ (*M* = *Ca*, *Sr*, *Ba*, and *Yb*): Temperature Response, Dispersion Relation, and Material Properties, Phys. Rev. B 84, 014306 (2011).
14. A.Saramat, G.Svensson, A.E.C.Palmqvist, C. Stiewe, E. Mueller, D. Platzek, S.G.K.Williams, D.M.Rowe, J.D.Bryan, and G.D.Stucky, Large Thermoelectric Figure of Merit at High Temperature in Czochralski-Grown Clathrate $Ba_8Ga_{16}Ge_{30,}$ J. Appl. Phys. 99, 023708 (2006).
15. X.Shi, J.Yang, S.Bai, J.Yang, H.Wang, V. Chi, J.R.Salvador, W.Zhang, L.Chen, and W.Wong-Ng,, On the Design of High-Efficiency Thermoelectric Clathrates through a Systematic Cross-Substitution of Framework Elements, Adv. Funct. Mater. 20, 755-763 (2010).
16. H.Zhang, H.Borrmann, N.Oeschler, C.Candolfi, W.Schnelle, M.Schmidt, U.Burkhardt, M.Baitinger, J.-T. Zhao, and Yu. Grin, Atomic Interactions in the *p*-Type Clathrate *I* $Ba_8Au_{5.3}Ge_{40.7}$, Inorg. Chem. 50, 1250-1257 (2011).
17. G.Cordier, P.Woll, Neue ternäre intermetallische Verbindungen mit Clathratstruktur: $Ba_8(T, Si)_6Si_{40}$ und $Ba_6(T, Ge)_6Ge_{40}$ mit $T \equiv Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au$, J. Less-Common Met., 169, 291-302 (1991).
18. U.Aydemir, C.Candolfi, A.Ormeci, M. Baitinger, N.Oeschler, F.Steglich, and Yu. Grin, High Temperature Thermoelectric Properties of the Type-*I* Clathrate $Ba_8Ni_xGe_{46-x-y}\Upsilon_y$, J. Phys. Cond. Mat. 26, 485801 (2014).
19. U.Aydemir, C. Candolfi, A.Ormeci, M.Baitinger, U.Burkhardt, N.Oeschler, F.Steglich, and Yu. Grin, Electronic Band Structure and Low-Temperature Transport Properties of the Type-*I* Clathrate $Ba_8Ni_xGe_{46-x-y}\Upsilon_y$, Dalton Trans. 44, 7524-7537 (2015).
20. Y.Li, Y.Liu, N.Chen, G.Cao, Z.Feng, and J.H. Ross Jr., Vacancy and Copper-Doping Effect on Superconductivity for Clathrate Materials, Phys. Lett. A345, 398-408 (2005).
21. H.Zhang, J-T.Zhao, M.-B.Tang, Z.-Y.Man, H.-H.Chen, and X.-X. Yang, Structure and Low Temperature Physical Properties of $Ba_8Cu_6Ge_{40}$, J. Alloys Compd. 476, 1-4 (2009).
22. N.Melnychenko-Koblyuk, A.Grytsiv, P.Rogl, H.Schmid, and G.Giester, The Clathrate $Ba_8Cu_xGe_{46-x-y}\Upsilon_y$: Phase Equilibria and Crystal Structure, J. Solid State Chem. 182, 1754-1760 (2009).

23. N.Melnychenko-Koblyuk, A.Grytsiv, L.Fornasari, H.Kaldarar, H.Michor, F.Rohrbacher, M.Koza, E.Royanian, E.Bauer, P.Rogl, M.Rotter, H.Schmid, F.Marabelli, A. Devishvili,, M.Doerr, and G. Giester, Ternary Clathrates *Ba–Zn–Ge*: Phase Equilibria, Crystal Chemistry and Physical Properties, J. Phys. Cond. Mat. 19, 216223 (2007).
24. E.Alleno, G. Maillet, O.Rouleau, E. Leroy, C.Godart, W.Carrillo-Cabrera, P.Simon, and Yu. Grin, Germanium Vacancies and Charge Transport Properties in $Ba_8Zn_xGe_{46-x-y}\Upsilon_y$, Chem. Mater. 21, 1485-1493 (2009).
25. T.Eto, K. Kishimoto, K.Koga, K.Akai, T.Koyanagi, H.Anno, T.Tanaka, H.Kurisu, S.Yamamoto, and M.Matsuura, Study of *Zn*-Substituted Germanium Clathrates as High Performance Thermoelectric Materials Assisted by First-Principles Electronic Structure Calculation, Mat. Trans. 50, 631-639 (2009).
26. Н.А.Борщ, Н.С.Переславцева и С.И.Курганский, Электронная структура *Zn*-замещенных германиевых клатратов, ФТП 43, 563-567 (2009).
27. B.Kuhl, A.Czybulka, H.-U.Schuster, Neue ternäre Käfigverbindungen aus den Systemen Barium–Indium/Zink/Cadmium–Germanium: Zintl-Verbindungen mit Phasenbreite? Z. Anorg. Allg. Chem. 621, 1-6 (1995).
28. M.Falmbigl, F.Kneidinger, M. Chen, A.Grytsiv, H.Michor, E.Royanian, E.Bauer, H.Effenberger, R. Podloucky, and P. Rogl, Cage-Forming Compounds in the *Ba–Rh–Ge* System: From Thermoelectrics to Superconductivity, Inorg. Chem. 52, 931-943 (2013).
29. N.Melnychenko-Koblyuk, A.Grytsiv, P. Rogl, M.Rotter, E.Bauer, G.Durand, H. Kaldarar, R.Lackner, H.Michor, E.Royanian, M. Koza, and G.Giester, Clathrate Formation in the *Ba-Pd-Ge* System: Phase Equilibria, Crystal Structure, and Physical Properties, Phys. Rev. B 76, 144118 (2007).
30. I.Zeiringer, M.X.Chen, I.Bednar, E.Royanian, E.Bauer, R.Podloucky, A. Grytsiv, P. Rogl, and H. Effenberger, Phase Equilibria, Crystal Chemistry, Electronic Structure and Physical Properties of *Ag–Ba–Ge* Clathrates, Acta Mater. 59, 2368-2384 (2011).
31. N.Melnychenko-Koblyuk, A.Grytsiv, S.Berger, H. Kaldarar, H. Michor, F.Rohrbacher, E.Royanian, E.Bauer, P.Rogl, H.Schmid, and G.Giester, Ternary Clathrates *Ba–Cd–Ge*: Phase Equilibria, Crystal Chemistry and Physical Properties, J. Phys. Cond. Mat. 19, 046203 (2007).
32. Н.А.Борщ, Н.С.Переславцева и С.И.Курганский, Электронная структура и спектральные характеристики *Cd*-замещенных клатратов на основе германия, ФТП 44, 987-992 (2010).
33. M.Falmbigl, A.Grytsiv, P.Rogl, and G. Giester, Clathrate Formation in the Systems *Ba–Ir–e* and *Ba-{Rh, Ir}-Si*: Crystal Chemistry and Phase Relations, Intermetallics 36, 61-72 (2013).
34. N.Melnychenko-Koblyuk, A.Grytsiv, P. Rogl, M.Rotter, R. Lackner, E. Bauer, L. Fornasari, F.Marabelli, and G. Giester, Structure and Physical Properties of Type-*I* Clathrate Solid-Solution $Ba_8Pt_xGe_{46-x-y}\Upsilon_y$ (Υ=vacancy), Phys.Rev.B 76, 195124 (2007).
35. I.Zeiringer, N. Melnychenko-Koblyuk, A.Grytsiv, E.Bauer, G.Giester, and P.Rogl, Phase Equilibria, Crystal Chemistry and Physical Properties of *Au-Ba-Ge* Clathrates, J. Phase Eq. Diff. 32, 115-127 (2011).
36. S.Y.Rodriguez, L. Saribaev, J.H. Ross Jr., Zintl Behavior and Vacancy Formation in Type-*I Ba-Al-Ge* Clathrates, Phys. Rev. B 82, 064111 (2010).
37. N.L.Okamoto, K.Kishida, K.Tanaka, and H.Inui, Crystal Structure and Thermoelectric Properties

of Type-*I* Clathrate Compounds in the *Ba–Ga–Ge* System, J. Appl. Phys. 100, 073504 (2006).

38. W.Carrillo-Cabrera, R.Cardoso Gil, S.Paschen, and Yu. Grin, Crystal Structure of $Ba_8Ga_{4.44}Ge_{39.14}\square_{2.42}$, $Ba_8Ga_{8.62}Ge_{36}\square_{1.38}$, and $Ba_8Ga_{12.35}Ge_{33.27}\square_{0.38}$, Three Clathrate-I Variants, Z. Kristallog. NCS 217, 183-185 (2002).
39. W.Carrillo-Cabrera, S.Budnyk, Y.Prots, and Yu. Grin, Ba_8Ge_{43} Revisited: a 2a'×2a'×2a' Superstructure of the Clathrate-I Type with Full Vacancy Ordering, Z. Anorg. Allg. Chem. 630, 2267-2276 (2004).
40. U.Aydemir, C.Candolfi, H.Borrmann, M. Baitinger, A.Ormeci, W.Carrillo-Cabrera, C.Chubilleau, B.Lenoir, A.Dauscher, N.Oeschler, F. Steglich,, and Yu.Grin, Crystal Structure and Transport Properties of $Ba_8Ge_{43}\square_3$, Dalton Trans. 39, 1078-1088 (2010).
41. Yu.Grin, A. Savin, and B. Silvi, The ELF Perspective of Chemical Bonding. in The Chemical Bond: Chemical Bonding Across the Periodic Table, eds. G. Frenking, S. Shaik, Wiley-VCH, 2014, p. 1-53.
42. M.Kohout, A Measure of Electron Localizability, Int. J. Quantum Chem. 97, 651-658 (2004).
43. Kohout, M., Wagner, F. R., Grin, Yu. Electron Localization Function for Transition-Metal Compounds, Theor. Chem. Acc. 108, 150-156 (2002).
44. R.F.W.Bader, Atoms in Molecules, A Quantum Theory (Clarendon Press, Oxford, 1995).
45. S.Raub, G. Jansen, A Quantitative Measure of Bond Polarity from the Electron Localization Function and the Theory of Atoms in Molecules, Theor. Chem. Acc. 106, 223-232 (2001).
46. A.Ormeci, Yu. Grin, Chemical Bonding in Al_5Co_2: The Electron Localizability - Electron Density Approach, Isr. J. Chem. 51, 1349-1354 (2011).
47. D.Bende, Yu.Grin, and F.R. Wagner, Covalence and Ionicity in *MgAgAs*-Type Compounds, Chem. Eur. J. 20, 9702-9708 (2014).
48. D.Bende, F.R.Wagner, and Yu. Grin, 8-N Rule and Chemical Bonding in Main-Group *MgAgAs*-type Compounds, Inorg. Chem. 54, 3970-3978 (2015).
49. F.R.Wagner, V. Bezugly, M.Kohout, and Yu.Grin, Charge Decomposition Analysis of the Electron Localizability Indicator: A Bridge between the Orbital and Direct Space Representation of the Chemical Bond, Chem. Eur. J. 13, 5724-5741 (2007).
50. K.Koepernik, H.Eschrig, Full-Potential Nonorthogonal Local-Orbital Minimum-Basis Band-Structure Scheme, Phys. Rev. B59, 743-1757 (1999).
51. J.P.Perdew, Y.Wang, Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy, Phys. Rev. B 45, 13244-13249 (1992).
52. J.P.Perdew, K.Burke, and M.Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77, 3865-3868 (1996).
53. M.Kohout, F.R.Wagner, and Yu. Grin, Atomic Shells From the Electron Localizability in Momentum Space, Int. J. Quantum Chem. 106, 1499-1507 (2006).
54. M.Kohout, Bonding Indicators from Electron Pair Density Functionals, Faraday Discuss. 135, 43-54 (2007).
55. A.Ormeci, H.Rosner, F.R. Wagner, M. Kohout, and Yu. Grin, Electron Localization Function in Full-Potential Representation for Crystalline Materials, J. Phys. Chem. A110, 1100-1105 (2006).
56. M. Kohout, Program DGRID, version 4.6, Radebeul, Germany, 2011.
57. J. Zhao, A.Buldum, J.P.Lu, Structural and Electronic Properties of Germanium Clathrates Ge_{46} and K_8Ge_{46}, Phys. Rev. B 60, 14177 (1999).

58. C. Candolfi, A.Ormeci, U.Aydemir, M.Baitinger, N.Oeschler, Yu.Grin, and F.Steglich, Multiband Conduction in the Type-*I* Clathrate $Ba_8Ge_{43}\Upsilon_3$, Phys. Rev. B 84, 205118 (2011).
59. C.Candolfi, U.Aydemir, A. Ormeci, M. Baitinger, N.Oeschler, F.Steglich, and Yu.Grin, Low-Temperature Magnetic, Galvanomagnetic, and Thermoelectric Properties of the Type-*I* Clathrates $Ba_8Ni_xSi_{46-x}$, Phys. Rev. B 83, 205102 (2011).
60. W.Jung,, H.Kessens, A.Ormeci, W.Schnelle, U.Burkhardt, H.Borrmann, H.D.Nguyen, M.Baitinger, and Yu.Grin, Synthesis,Crystal Structure and Physical Properties of the Clathrate-*I* Phase $Ba_8Rh_xSi_{46-x-y}\Upsilon_y$, Dalton Trans. 41, 13960-13968 (2012).
61. U.Aydemir, C.Candolfi, A.Ormeci, Y. Oztan, M.Baitinger, N. Oeschler, F.Steglich, and Yu. Grin, Low-Temperature Thermoelectric, Galvanomagnetic, and Thermodynamic Properties of the Type-*I* Clathrate $Ba_8Au_xSi_{46-x}$, Phys. Rev. B 84, 195137 (2011).
62. P.Tomeš, M. Ikeda, A. Sidorenko, S.Paschen, C.Candolfi, M.Baitinger, H.D.Nguyen, D.K.Nguyen, and Yu.Grin, Structural and Physical Properties of the Clathrate-*I* Phase $Ba_8Ir_xGe_{46-x-y}\ \Upsilon_y$ (x<0.4). 2016, submitted.
63. U.Aydemir, C.Candolfi, A.Ormeci, H.Borrmann, U.Burkhardt, Y.Oztan, N.Oeschler, M.Baitinger, F.Steglich, and Yu.Grin, Synthesis, Crystal Structure, and Physical Properties of the Type-*I* Clathrate $Ba_{8-\delta}Ni_x\Upsilon_ySi_{46-x-y}$, Inorg. Chem. 51, 4730-4741 (2012).
64. M.Baitinger, B.Boehme, A.Ormeci, and Yu.Grin, Solid State Chemistry of Clathrate Phases: Crystal Structure, Chemical Bonding and Preparation Routes. In: The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates, ed. G. S. Nolas (Springer, Dordrecht, Heidelberg, New York, London, 2014), pp. 35-64.
65. H.D.Nguyen, I.Antonyshyn, K. Meier-Kirchner, I. Veremchuk, W. Schnelle, U.Burkhardt, R. Carodoso Gil, B.Böhme, M.Baitinger, and Yu. Grin, Thermoelectric Characterization of the p-type Clathrate-*I* $Ba_8Au_{5.2+x}Ge_{40.8-x-y}\Upsilon_y$, 2016, submitted.
66. A.Ormeci, A. Simon, and Yu.Grin, Structural Topology and Chemical Bonding in Laves Phases, Angew. Chem. Int. Ed. 49, 8997-9001 (2010).
67. H. Zhang, M.Baitinger, L.Fang, W.Schnelle, H.Borrmann, U.Burkhardt, A. Ormeci, J.-T. Zhao, and Yu. Grin, Synthesis and Properties of Type-*I* Clathrate Phases $Rb_{8-x-t}K_x\Upsilon_tAu_yGe_{46-y}$. Inorg. Chem. 52, 9720-9726 (2013).
68. X.Yan, E.Bauer, P.Rogl, and S. Paschen, Structural and Thermoelectric Properties of $Ba_8Cu_5Si_xGe_{41-x}$ Clathrates, Phys. Rev. B 87, 115206 (2013).

Надійшла до редакції 08.01.2016

УДК 621.315.592

Гайдар Г.П.

Гайдар Г.П.[1], Баранський П.І.[2]

[1]Інститут ядерних досліджень НАН України
просп. Науки, 47, Київ, 03680, Україна;
[2]Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45, Київ, 03028, Україна

Баранський П.І.

ПРО ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ АНІЗОТРОПІЇ ТЕРМОЕРС У НЕДЕФОРМОВАНИХ І ПРУЖНО ДЕФОРМОВАНИХ МОНОКРИСТАЛАХ *n-Si* ТА *n-Ge*

У рамках теорії анізотропного розсіяння детально проаналізовано механізми виникнення анізотропії термоЕРС у багатодолинних недеформованих і направлено деформованих напівпровідниках (n -Si та n -Ge) при наявності градієнта температури. Визначено тензор термоЕРС в умовах $\nabla T \neq 0$ на основі використання узагальненого закону Ома.

Ключові слова: германій, кремній, теорія анізотропного розсіяння, анізотропія термоЕРС, тензор термоЕРС.

In the framework of anisotropic scattering theory the mechanisms of origination of thermopower anisotropy in multi-valley undeformed and directionally deformed semiconductors (n -Si and n-Ge) in the presence of temperature gradient were analyzed in detail. Based on the use of the generalized Ohm's law the thermopower tensor was defined under $\nabla T \neq 0$.

Keywords: germanium, silicon, anisotropic scattering theory, thermopower anisotropy, thermopower tensor.

Вступ

Електрофізичні властивості напівпровідників істотно залежать не тільки від анізотропії закону дисперсії і механізмів розсіювання носіїв струму на фононах і домішкових центрах, фононів на фононах і т. ін. (тобто, від анізотропії на мікрорівні), але й від наведеної (наприклад, за допомогою направленої пружної деформації) анізотропії всього кристалу [1 – 3]. Більш глибокому розумінню механізмів виникнення анізотропії термоЕРС, особливостей енергетичного спектру носіїв заряду сприяють дослідження термоелектричних властивостей одновісно пружно деформованих напівпровідників, які є важливими не тільки з точки зору фундаментальної, але також і прикладної науки [4]. Практичне значення таких досліджень пов'язане з можливістю створювати (чи підвищувати) за допомогою направленого деформування напівпровідників анізотропію термоЕРС, яка використовується в анізотропних термоелементах, вихрових і гальванотермомагнітних перетворювачах енергії [5]. Адже саме від ефективності термоелектричних перетворювачів енергії, які прийнято називати модулями, залежать, в першу чергу, можливості практичних застосувань термоелектрики [6].

Істотним недоліком термоелектрично-анізотропних матеріалів, які використовуються в проми-

словості, є їхня невелика термоелектрична добротність. Оскільки одним із методів збільшення останньої є підвищення анізотропії термоЕРС, то створення шляхом деформації великої анізотропії термоЕРС забезпечить можливість конструювання штучних високочутливих анізотропних приладів з більш високим коефіцієнтом корисної дії.

Метою нашої роботи було встановлення особливостей анізотропії термоЕРС у недеформованих і пружно деформованих монокристалах *n-Si* і *n-Ge*, а також визначення тензора термоЕРС за наявності градієнта температури.

Анізотропне розсіяння електронів у багатодолинних напівпровідниках *Ge* і *Si* *n* - типу

Відповідне уявлення про анізотропне розсіяння електронів у кристалі виникає при розвязанні кінетичного рівняння Больцмана-Лоренца для носіїв заряду в твердих тілах. Це рівняння для стаціонарних умов можна записати у вигляді [7]

$$\hat{D} n_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}'} W_{\vec{k}\vec{k}'} \left(n_{\vec{k}'} - n'_{\vec{k}} \right) = 0 , \tag{1}$$

де $n_{\vec{k}}$ – рівноважна функція розподілу електронів; $\hat{D} n_{\vec{k}} = \frac{1}{kT} \frac{d n^0_{\vec{k}}}{d x_{\vec{k}}} \left(\upsilon_{\vec{k}}, \nabla \overline{\mu} + x_{\vec{k}} \nabla kT \right)$ – так званий польовий член; $\nabla \overline{\mu} = \nabla \mu - e_0 E = \nabla \left(\mu + e_0 \psi \right)$; ψ – потенціал електричного поля; e_0 – заряд електрона; $n'_{\vec{k}}$ – не рівноважна добавка до функції розподілу; $W_{\vec{k}\vec{k}'}$ – імовірність розсіяння електронів із стану з квазіімпульсом $\vec{k}$ у стан з квазіімпульсом $\vec{k}'$.

У подальшому розглядатимемо виключно пружні розсіяння, за яких можна вважати, що квазіімпульси $\vec{k}$ і $\vec{k}'$ знаходяться на одній і тій же ізоенергетичній поверхні. У цьому випадку ймовірність розсіяння є функцією декількох величин:

$$W_{\vec{k}\vec{k}'} = W \left(\varepsilon; \vartheta, \phi, \vartheta', \phi' \right), \tag{2}$$

де ϑ, ϕ – сферичні кути, які характеризують напрямок квазіімпульсу до розсіяння; а ϑ', ϕ' – після розсіяння. При цьому ε входить у (2) як параметр, оскільки енергія електрона при розсіянні не змінюється. Тому надалі в запис функції W величину ε вводити не будемо.

Припустимо спочатку, що імовірність розсіяння залежить тільки від кута розсіяння θ:

$$W_{\vec{k}\vec{k}'} = W \left(\cos\theta \right), \tag{3}$$

причому

$$\cos\theta = \cos\vartheta \cos\vartheta' + \sin\vartheta \sin\vartheta' \cos\left(\phi - \phi' \right). \tag{4}$$

Це означає, що ймовірність розсіяння не залежить від того, як орієнтований всередині кристалу кут, утворений імпульсами $\vec{k}$ і $\vec{k}'$ (рис. 1). Саме таке розсіяння прийнято називати ізотропним. Слід відмітити, що інколи під ізотропним розсіянням розуміють випадок, коли $W_{\vec{k}\vec{k}'}$ взагалі не залежить від θ. Однак цей випадок в дійсності є лише окремим різновидом ізотропного розсіяння.

Під анізотропним розсіянням необхідно розуміти випадок, коли $W_{\vec{k}\vec{k}'}$ залежить від кутів ϑ, ϕ, ϑ', ϕ' будь-яким, відмінним від залежності (3), чином. У подальшому будемо також припускати, що ізоенергетична поверхня є квадратичною (сфера, еліпсоїд). Сюди ж відноситься і випадок кейнівської непараболічності. Тоді компоненти швидкості носія $\upsilon_x \sim \sin\vartheta\cos\phi$; $\upsilon_y \sim \sin\vartheta\sin\phi$; $\upsilon_z \sim \cos\vartheta$ лінійним чином залежать від сферичних гармонік першого порядку. Розв'язок кінетичного рівняння для ізотропного розсіяння має інший характер, ніж для випадку анізотропного розсіяння.

При ізотропному розсіянні $W\left(\cos\theta\right)$ можна розкласти в ряд по поліномах Лежандра:

$$W\left(\cos\theta\right) = \sum_{l} W_l \, P_l\left(\cos\theta\right). \tag{5}$$

А потім, користуючись відомою теоремою про складання шарових функцій

$$P_l\left(\cos\theta\right) = \sum_{m} Y_{l\,m}\left(\vartheta,\varphi\right) Y^{*}_{l\,m}\left(\vartheta',\phi'\right), \tag{6}$$

вираз (5) можна подати у вигляді

$$W\left(\cos\theta\right) = \sum_{l\,m} W_l \, Y_{l\,m}\left(\vartheta,\phi\right) Y^{*}_{l\,m}\left(\vartheta',\phi'\right). \tag{7}$$

Розв'язок кінетичного рівняння у цьому випадку необхідно шукати у вигляді ряду по сферичних гармоніках:

$$n'_{\vec{k}} = \sum_{l\,m} X_{l\,m}\left(\varepsilon\right) Y_{l\,m}\left(\vartheta,\phi\right), \tag{8}$$

причому визначенню підлягатимуть функції $X_{l\,m}\left(\varepsilon\right)$. Можна переконатися, що підстановка виразу (8) у рівняння (1) призводить до співвідношення для $X_{l\,m}$ у вигляді

$$L_l \, X_{l\,m}\left(\varepsilon\right) = D_m \, \delta_{l1}, \tag{9}$$

де L_l певним чином обчислюється через коефіцієнти W_l. Звідси випливає, що всі $X_{1m}\left(\varepsilon\right)$, за винятком $X_{1m}\left(\varepsilon\right)$, дорівнюють нулю, і таким чином отримується відомий розв'язок кінетичного рівняння при ізотропному розсіянні.

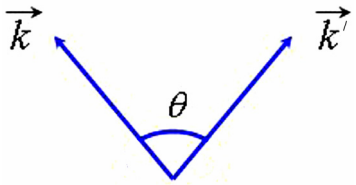


Рис. 1. Кут, утворений квазіімпульсами $\vec{k}$ і $\vec{k}'$.

У випадку ж анізотропного розсіяння розклад $W_{\vec{k}\vec{k}'}$ по сферичних гармоніках має вигляд

$$W_{\vec{k}\vec{k}'} = \sum_{ll'mm'} W_{ll'}^{mm'} \, Y_{lm}\left(\vartheta,\phi\right) \, Y^{*}_{l'm'}\left(\vartheta',\phi'\right). \tag{10}$$

І, отже, фундаментальна відмінність анізотропного розсіяння від ізотропного полягає в тому, що у випадку анізотропного розсіяння коефіцієнти розкладу $W_{ll'}^{mm'}$, по-перше, залежать

від m і, по-друге, є недіагональними як по l, так і по m. Це призводить до того, що при анізотропному розсіянні для невідомих функцій $X_{1m}(\varepsilon)$ отримуємо не автономне рівняння, а систему зв'язаних рівнянь

$$\sum_{l'm'} L_{ll'}^{mm'} X_{l'm'}(\varepsilon) = D_m \delta_{l1}. \tag{11}$$

І для обчислення кінетичних коефіцієнтів потрібно знати не всю функцію розподілу, що задається рядом (8), а лише так звану вкорочену функцію

$$\overline{n}_{\vec{k}}^{'} = \sum_m X_{1m}(\varepsilon)\, Y_{1m}(\vartheta, \phi), \tag{12}$$

оскільки, у зв'язку з вище зазначеним, для носіїв заряду з квадратичною ізоенергетичною поверхнею швидкості носіїв заряду пропорційні сферичним гармонікам першого порядку.

У математичному плані побудова теорії анізотропного розсіяння зводиться саме до розробки методів визначення $X_{1m}(\varepsilon)$ з системи (11) [8, 9], а відмінність анізотропного розсіяння від ізотропного в змістовому сенсі зводиться до того, що у випадку анізотропного розсіяння релаксаційні властивості системи носіїв визначаються не одним коефіцієнтом L_1, а певними комбінаціями всієї сукупності коефіцієнтів розкладу $L_{ll'}^{mm'}$. Саме тому замість часу релаксації необхідно вводити тензор часу релаксації. При цьому, звичайно, змінюються температурні і концентраційні залежності кінетичних коефіцієнтів, їх залежності від напруженості магнітного поля та інших факторів зовнішнього впливу.

Анізотропія розсіяння може бути зумовлена в багатодолинних напівпровідниках різними причинами, а саме: анізотропією розсіюючого потенціалу (п'єзоелектричні напівпровідники, розсіяння на іонах в кристалах з анізотропією діелектричної сталої), анізотропією фононного спектра, анізотропією енергетичного спектра носіїв. В останньому випадку розсіяння носіїв заряду описується рядом параметрів, наприклад, не сталою деформаційного потенціалу (як у випадку ізотропного розсіяння), а тензором сталих деформаційного потенціалу, не значенням ефективної маси, а компонентами тензора ефективної маси і т. ін. Теорія анізотропного розсіяння дає можливість знаходити залежність експериментально вимірюваних величин від згаданих параметрів, чого не можна досягти за допомогою теорії ізотропного розсіяння.

Визначення тензора термоЕРС

Відкрите 1823 р. явище Зеєбека (або термоелектричний ефект) полягає у виникненні в провіднику за наявності перепаду температури електричного поля, яке в цьому випадку називається термоелектричним.

Узагальнений закон Ома, що пов'язує між собою вектори густини струму $\vec{j}$ і напруженості електричного поля $\vec{\varepsilon}$ за наявності градієнта температури $grad\, T \equiv \nabla T$, для анізотропних середовищ можна записати у вигляді [9]

$$\vec{j} = \hat{\sigma}\vec{\varepsilon} - \hat{\sigma}\hat{\alpha}\nabla T, \tag{13}$$

де $\hat{\sigma}$ і $\hat{\alpha}$ – тензори другого рангу електропровідності і термоЕРС відповідно. Якщо ввести позначення

$$\hat{b} = \hat{\sigma}\,\hat{\alpha}\,, \tag{14}$$

то вираз (13) можна записати таким чином:

$$\vec{j} = \hat{\sigma}\,\vec{\varepsilon} - \hat{b}\nabla T\,, \tag{15}$$

або в компонентах

$$j_i = \sigma_{ik}\,\varepsilon_k - b_{il}\,\nabla_l T\,, \tag{16}$$

де

$$b_{il} = \sigma_{im}\,\alpha_{ml}\,. \tag{17}$$

Напруженість термоелектричного поля знаходять з умови відсутності електричного струму. Якщо в (13) покласти $\vec{j} = 0$, то отримаємо наступний вираз для напруженості термоелектричного поля

$$\vec{\varepsilon} = \hat{\alpha}\,\nabla T \tag{18}$$

або в компонентах

$$\varepsilon_i = \alpha_{ik}\,\nabla_k T\,. \tag{19}$$

Формула (18), яка дає лінійну залежність напруженості термоелектричного поля від градієнта температури, являє собою перший член розкладу $\vec{\varepsilon}$ по ∇T і визначає термоелектричний ефект у рамках лінійної по ∇T теорії, правомірної при незначних градієнтах температури, коли можна знехтувати членами розкладу з вищими ступенями.

На основі (14) тензор коефіцієнтів термоЕРС визначається таким чином:

$$\hat{\alpha} = \hat{\sigma}^{-1}\,\hat{b}\,, \tag{20}$$

З іншого боку, на основі кінетичної теорії густину струму можна подати як

$$\vec{j} = e\int_0^\infty \psi_1(E)\,\vec{\upsilon}\;g(E_k)\,dE_k\,, \tag{21}$$

де e – заряд електрона, $\vec{\upsilon}$ – групова швидкість носіїв, $g\,(E_k)$ – густина станів, E – повна енергія носіїв, E_k – кінетична енергія носіїв, ψ_1 – добавка до рівноважної функції розподілу за наявності збурюючих полів, тобто:

$$\psi = \psi_0 + \psi_1\,. \tag{22}$$

З кінетичного рівняння Больцмана

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_{\text{полів}} + \left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_{\text{зіткн}} \tag{23}$$

для стаціонарних умов і в наближенні часу релаксації для ψ_1 (у відповідності з [10]) отримаємо

$$\psi_1 = -\tau\,\frac{\partial\psi_0}{\partial E}\left[\frac{\mu - E}{T}\,\nabla T - \nabla\left(\mu + eV\right)\vec{\upsilon}\right], \tag{24}$$

де τ – час релаксації, μ – хімічний потенціал, T – абсолютна температура, V – електричний потенціал. У формулі (23) $\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_{полів}$ – польовий член, що визначає швидкість зміни функції розподілу ψ у результаті неперервного руху електронів у звичайному (геометричному) просторі та в просторі швидкостей, $\left(\frac{\partial\psi}{\partial t}\right)_{зіткн}$ – член зіткнень, що визначає швидкість зміни ψ у результаті зіткнення (розсіяння) електронів.

Підставивши (24) в (21) і порівнявши одержаний вираз з формулою (15), записаною для ізотропного випадку, коли b і σ – скалярні величини, знайдемо їх (b та σ) і на основі (20) в ізотропному випадку для коефіцієнта термоЕРС отримаємо співвідношення:

$$\alpha=\frac{k_0}{e}\left[\frac{\int\limits_0^\infty \tau(E_k)\frac{\partial\psi_0}{\partial E}E\,\vec{\upsilon}^2\,g(E_k)dE_k}{k_0T\int\limits_0^\infty \tau(E_k)\frac{\partial\psi_0}{\partial E}\,\vec{\upsilon}^2\,g(E_k)dE_k}-\mu^*\right] \tag{25}$$

або

$$\alpha=\frac{k_0}{e}\left[\frac{\iiint\limits_{-\infty}^{\infty}\tau\frac{\partial\psi_0}{\partial E}E\,\vec{\upsilon}^2\,d^3\vec{k}}{k_0T\iiint\limits_{-\infty}^{\infty}\tau\frac{\partial\psi_0}{\partial E}\,\vec{\upsilon}^2\,d^3\vec{k}}-\mu^*\right], \tag{26}$$

де k_0 – стала Больцмана, $\mu^*=\frac{\mu}{k_0T}$ – наведений хімічний потенціал. У (26) інтеграли беруться за простором квазіімпульсів.

У загальному випадку несферичних поверхонь сталої енергії носіїв заряду час релаксації – тензор другого рангу. Записавши (15) і (21) в головних осях тензора оберненої ефективної маси, для компонент тензора термоЕРС електронів, що належать одному мінімуму, одержимо наступний вираз:

$$\alpha_{ii}=\frac{k_0}{e}\left[\frac{\iiint\limits_{-\infty}^{\infty}\tau_{ii}\frac{\partial\psi_0}{\partial E}E\,\upsilon_i^2\,d^3\vec{k}}{k_0T\iiint\limits_{-\infty}^{\infty}\tau_{ii}\frac{\partial\psi_0}{\partial E}\,\upsilon_i^2\,d^3\vec{k}}-\mu^*\right]. \tag{27}$$

Механізми виникнення анізотропії термоЕРС

Анізотропія електропровідності, теплопровідності і низки інших фізичних властивостей є характерною (тією чи іншою мірою) для всіх некубічних кристалів. Однак анізотропія термоЕРС – явище досить рідкісне, оскільки для її прояву має виконуватися низка специфічних умов. Для анізотропії електропровідності, наприклад, досить мати або анізотропний спектр енергії, або анізотропний закон розсіяння, або те й інше разом.

Інакше складається ситуація з анізотропією термоЕРС. Згідно з теорією анізотропного розсіяння, розвинутою на основі методу розв'язку кінетичного рівняння [8], вплив анізотропії розсіяння на кінетичні коефіцієнти для таких найбільш поширених механізмів розсіяння, як розсіяння на акустичних і оптичних фононах, на іонізованих і нейтральних домішках (диполях), враховується тензором часу релаксації, що має такий вигляд:

$$\tau_{ii} = \lambda_{ii} E_k^r . \tag{28}$$

При цьому тензорний характер часу релаксації описується коефіцієнтами λ_{ii}, які не залежать від енергії, але є функціями анізотропії ефективної маси. Показник степені *r* залежить від типу розсіяння носіїв заряду в кристалі. При розсіянні на акустичних коливаннях гратки і на оптичних за температур, вищих від температури Дебая (θ) $r = -\frac{1}{2}$, при розсіянні на оптичних коливаннях за $T < \theta$ $r = 0$, при розсіянні на іонізованих домішках $r = \frac{3}{2}$.

Якщо підставити (28) в (27), то коефіцієнт λ_{ii} скоротиться і для α_{ii} отримаємо скалярний вираз. Таким чином, якщо є один тип носіїв заряду і один механізм розсіяння, то термоЕРС буде ізотропною, якою б не була сильною анізотропія ефективної маси носіїв заряду. Цей результат було використано авторами [11] при розгляді багатодолинної моделі. Він є прийнятним як для ізотропного закону дисперсії $E(\vec{k})$, так і для анізотропного параболічного і непараболічного еліпсоїдального (Кейнівська модель). Імовірно, саме з цим пов'язана та обставина, що анізотропія термоЕРС трапляється значно рідше, ніж анізотропія електропровідності.

Якщо $E(k_i)$ характеризується різною залежністю вздовж різних напрямків (непараболічний і нееліпсоїдальний закон дисперсії), то в цьому випадку (навіть за одного типу носіїв і одного механізму розсіяння) може бути наявною анізотропія термоЕРС, що було відмічено ще в роботі [12].

Слід зазначити, що при розсіянні на іонах домішок час релаксації у вигляді (28) є деяким наближенням. Згідно з [8], коефіцієнти λ_{ii}^u залежать від енергії, причому ця залежність різна для різних напрямків у кристалі. З підстановкою (28) в (27) $\lambda_{ii}^u(E)$ в цьому випадку не скоротяться, і внаслідок того, що вони різні для різних напрямків, α_{ii} для різних *i* будуть відрізнятися між собою. Тобто, в цьому випадку буде спостерігатися анізотропія термоЕРС. Цей механізм виникнення анізотропії термоЕРС характерний для сильно легованих напівпровідників.

У випадку одного типу носіїв і двох механізмів розсіяння, що описуються часами релаксації $\tau_{ii}^{(1)} = \lambda_{ii}^{(1)} E^{r_1}$ і $\tau_{ii}^{(2)} = \lambda_{ii}^{(2)} E^{r_2}$, то, оскільки складаються обернені часи релаксації, в результаті будемо мати

$$\tau_{ii} = \frac{\lambda_{ii}^{(1)} \lambda_{ii}^{(2)} E^{r_1 + r_2}}{\lambda_{ii}^{(1)} E^{r_1} + \lambda_{ii}^{(2)} E^{r_2}} . \tag{29}$$

Підстановка (29) в (27) призводить до виразу

$$\alpha_{ii} = \frac{\int \frac{E^{r_1+r_2}}{\lambda_{ii}^{(1)} E^{r_1} + \lambda_{ii}^{(2)} E^{r_2}} \frac{\partial \psi_0}{\partial E} \upsilon_i^2 \left(E-\mu\right) d^3\vec{k}}{eT \int \frac{E^{r_1+r_2}}{\lambda_{ii}^{(1)} E^{r_1} + \lambda_{ii}^{(2)} E^{r_2}} \frac{\partial \psi_0}{\partial E} \upsilon_i^2 \, d^3\vec{k}}. \tag{30}$$

У цьому випадку тензор термоЕРС не зводиться до скаляра і термоЕРС буде анізотропною. Отже, однією з причин виникнення анізотропії термоЕРС може бути наявність двох (або декількох) механізмів анізотропного розсіяння. Однак анізотропія термоЕРС, зумовлена сукупною дією кількох механізмів розсіяння, невелика і при розсіянні на фононах і іонах, іонах і диполях, фононах, іонах і диполях становить 0.1 ÷ 25.0 мкВ/град.

Другою причиною анізотропії термоЕРС може бут наявність двох (чи більшого числа) типів носіїв заряду при одному механізмі розсіяння, якщо хоча б одна група носіїв характеризується анізотропною електропровідністю і коефіцієнти парціальних термоЕРС їх різні. Це зумовлено тим, що термоЕРС, на відміну від електропровідності, не є величиною адитивною. Справді, позначимо через $j_i^{(1)}$ і $j_i^{(2)}$ густини струму носіїв типу "1" і "2" і запишемо для них узагальнений закон Ома (16):

$$\left.\begin{aligned} j_i^{(1)} &= \sigma_{ii}^{(1)} \varepsilon_i - b_{ii}^{(1)} \frac{\partial T}{\partial x_i}, \\ j_i^{(2)} &= \sigma_{ii}^{(2)} \varepsilon_i - b_{ii}^{2} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

Сумарна густина струму дорівнює:

$$j_i = j_i^{(1)} + j_i^{(2)} = \left(\sigma_{ii}^{(1)} + \sigma_{ii}^{(2)}\right)\varepsilon_i - \left(b_{ii}^{(1)} + b_{ii}^{(2)}\right)\frac{\partial T}{\partial x_i} = \sigma_{ii}\, \varepsilon_i - b_{ii} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \tag{32}$$

З умови $j_i = 0$ для термоелектричного поля отримаємо вираз

$$\varepsilon_i = \frac{b_{ii}}{\sigma_{ii}} \frac{\partial T}{\partial x_i} = \frac{b_{ii}^{(1)} + b_{ii}^{(2)}}{\sigma_{ii}^{(1)} + \sigma_{ii}^{(2)}} \frac{\partial T}{\partial x_i}. \tag{33}$$

Для тензора термоЕРС матимемо співвідношення:

$$\alpha_{ii} = \frac{b_{ii}^{(1)} + b_{ii}^{(2)}}{\sigma_{ii}^{(1)} + \sigma_{ii}^{(2)}}. \tag{34}$$

Підставивши b_{ii} на основі (17) і врахувавши, що термоЕРС однієї групи носіїв заряду при одному механізмі розсіяння ізотропна, отримаємо остаточно

$$\alpha_{ii} = \frac{\alpha^{(1)} \sigma_{ii}^{(1)} + \alpha^{(2)} \sigma_{ii}^{(2)}}{\sigma_{ii}^{(1)} + \sigma_{ii}^{(2)}}, \tag{35}$$

а різниця двох компонент тензора термоЕРС $\hat{\alpha}$ при цьому виражається формулою

$$\Delta\alpha = \alpha_{11} - \alpha_{22} = \frac{\left(\sigma_{11}^{(1)}\sigma_{22}^{(1)} - \sigma_{11}^{(2)}\sigma_{22}^{(2)}\right)\left(\alpha^{(1)} - \alpha^{(2)}\right)}{\left(\sigma_{11}^{(1)} + \sigma_{11}^{(2)}\right)\left(\sigma_{22}^{(1)} + \sigma_{22}^{(2)}\right)}. \quad (36)$$

Вираз (36) наводить на думку, що навіть за ізотропних парціальних коефіцієнтів термоЕРС всього напівпровідника може бути анізотропною, якщо електропровідність кожного виду носіїв, або хоча б одного з них, носить анізотропний характер. При цьому, звичайно, парціальні термоЕРС мають бути різними. Імовірно, цей механізм анізотропії термоЕРС реалізується в напівпровідниках орторомбічної сингонії *CdSb* і *ZnSb* і в чистому *Bi* в області змішаної провідності. Величина $\Delta\alpha$ в цьому випадку може досягати ~ 300 мкВ/град.

Анізотропія термоЕРС, зумовлена наявністю декількох груп носіїв заряду з різними термоелектричними властивостями і анізотропними електропровідностями, може штучно створюватися шляхом направленого деформування багатодолинних напівпровідників типу *n -Ge* і *n -Si*. Адже справді, направлене пружне деформування таких кристалів (за винятком напрямків $\vec{X}$ // $\vec{J}$ // [100] у випадку *n -Ge* і $\vec{X}$ // $\vec{J}$ // [111] – в *n - Si*) призводитиме до зняття еквівалентності мінімумів енергії [13] і міжмінімумного перерозподілу електронів. Оскільки кінетичні властивості електронів, що належать різним долинам (мінімумам енергії), тепер різні внаслідок різної їх заселеності, а електропровідність кожної з цих груп сильно анізотропна, то відповідно до (35), термоЕРС усього кристала стане анізотропною. Появу особливо великої анізотропії можна очікувати в області змішаної провідності, оскільки одновісне деформування *Ge* і *Si* призводить до зняття виродження зон легких і важких дірок в точці $\vec{k} = 0$ простору квазіімпульсів і до появи значної анізотропії електропровідності дірок. Таким чином, одновісна пружна деформація може зумовлювати появу анізотропії термоЕРС навіть у матеріалах, які в недеформованому стані в термоелектричному відношенні є повністю ізотропними.

Є ще один механізм виникнення анізотропії термоЕРС, пов'язаний з проявом ефекту захоплення електронів фононами. При анізотропному характері енергетичного спектру носіїв заряду фононна термоЕРС є анізотропною. При цьому анізотропія термоЕРС може мати місце навіть при одному типі (різновиді) носіїв і одному механізмі розсіяння, на відміну від дифузійної термоЕРС, що була проаналізована вище.

Висновки

1. Розглянуто шляхи використання теорії анізотропного розсіяння для аналізу кінетичних явищ за наявності та за відсутності градієнта температури на досліджуваних кристалах *n-Ge* і *n-Si*.
2. На основі використання узагальненого закону Ома обґрунтовано визначення тензора термоЕРС при знаходженні кристала в умовах $\nabla T \neq 0$.
3. Детально проаналізовано найбільш важливі механізми виникнення анізотропії термоЕРС і звернуто увагу на особливості цієї анізотропії в багатодолинних напівпровідниках (*n -Ge* і *n -Si*) при їх направленому (одновісному) пружному деформуванні.

Література

1. Гайдар Г.П. Механізми формування анізотропії термоелектричних і термомагнітних явищ у багатодолинних напівпровідниках / Г.П. Гайдар / Г.П. Гайдар // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 14, № 1. – С. 7 – 20.
2. Гайдар Г.П. Кинетика электронных процессов в *Si* и *Ge* в полях внешних воздействий /

Г.П. Гайдар. – Монография. – Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. – 268 с.

3. Баранский П.И. Термоэлектрические и термомагнитные явления в многодолинных полупроводниках / П.И. Баранский, И.С. Буда, В.В. Савяк. – К.: Наук. думка, 1992. – 269 с.
4. Gaidar G. Optimization of the thermoelectric figure of merit in the transmutation-doped and ordinary *n*-Si crystals / G. Gaidar, P. Baranskii // Phys. Status Solidi A. – 2015. – Vol. 212, No. 10. – P. 2146–2153.
5. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник / Л.И. Анатычук. – К.: Наук. думка, 1979. – 767 с.
6. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Т. IV. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор. – Киев-Черновцы: Институт термоэлектричества. – 2012. – 180 с.
7. Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках / П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский [и. др] – К.: Наук. думка, 1977. – 270 с.
8. Самойлович А.Г. Теория анизотропного рассеяния / А.Г. Самойлович, И.С. Буда, И.В. Даховский // ФТП. – 1973. – Т. 7, № 4. – С. 859. – ДЭ 750 от 2 декабря 1972.
9. Баранский П.И. Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках / П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский. // – К.: Наук. думка, 1987. – 272 с.
10. Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников / А.И. Ансельм. – М.: Наука, 1978. – 616 с.
11. Samoilovich A.G. On the Theory of Anisotropic Thermoelectric power in Semiconductors / A.G. Samoilovich, M.V. Nitsovich, V.M. Nitsovich // Phys. Status Solidi B. – 1966. – Vol. 16, № 2. – P. 459 – 465.
12. Анизотропия кинетических коэффициентов в дисилициде хрома / В.И. Кайданов, В.А. Целищев, А.П. Усов [и др.]. // – ФТП. – 1970. – Т. 4, № 7. – С. 1338 – 1345.
13. Проблеми діагностики реальних напівпровідникових кристалів / П.І. Баранський, О.Є. Бєляєв, Г.П. Гайдар, [і т.д.]. // – К.: Наук. думка, 2014. – 462 с.

Надійшла до редакції 10.01.2016.

УДК 537.323; 4-19;538.911.915

Ромака В.А.[1,2], Рогль П.-Ф.[3], Ромака Л.П.[4], Крайовський В.Я.[2], Стадник Ю.В[4], Качаровський Д.[5], Горинь А.М.[4]

[1]Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я.С. Підстригача НАН України, вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;
[2]Національний університет "Львівська політехніка", вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;
[3]Віденський університет, вул. Верингерштрасе, 42, Відень, А-1090, Австрія;
[4]Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;
[5]Інститут низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебетовського Польської Академії наук, вул. Окольна, 2, Вроцлав, 50-422, Польща;

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ МЕХАНІЗМІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого опору та коефіцієнта термо-ЕРС термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ у діапазоні: $T = 80 \div 400$ K, $x = 0.01 \div 0.10$. Виявлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу і визначають механізми електропровідності $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$.

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

The crystal and electronic structures, temperature and concentration dependencies of resistivity and thermopower coefficient of the $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ thermoelectric material were studied in the ranges $T = 80 \div 400$ K, $x = 0.01 \div 0.10$. The mechanism of simultaneous generation of defects of donor and acceptor nature was established. They change the compensation degree of semiconductor material and determine mechanism of conduction, predicted from the electronic structure calculations of $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$.

Keywords*: electronic structure, resistivity, thermo-power coefficient.*

Вступ

У роботі представлено результати дослідження термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, отриманого шляхом сильного легування напівпровідника *n-HfNiSn* атомами рідкісноземельного металу *Tm*, уведеного шляхом заміщення *Hf*. Легування проведене з метою оптимізації параметрів термоелектричного матеріалу для отримання максимальних значень термоелектричної добротності Z ($Z = \alpha^2 \cdot \sigma/\kappa$, де α – коефіцієнт термоЕРС, σ – питома електропровідність, κ – коефіцієнт теплопровідності) [1]. З цієї причини досліджено вплив легуючої домішки *Tm* на зміну структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, що дозволило виявити особливості його механізмів електропровідності.

Цікавість до термоелектричних матеріалів на основі інтерметалічних напівпровідників, зокрема, *n-HfNiSn, n-ZrNiSn* та *n-TiNiSn* зумовлена одночасно високими значеннями електропровідності та коефіцієнта термоЕРС [2, 3], а також відтворюваністю характеристик до $T \approx 1300$ К [4], що забезпечує високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну у широкому температурному діапазоні. Перелічене вище робить інтерметалічні напівпровідники одними з найбільш досліджуваних та перспективних термоелектричних матеріалів [5 – 8].

Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл густини електронних станів (DOS), електрокінетичні та енергетичні характеристики $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [9] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювалися за допомогою мікрозондового аналізатора (ЕРМА, energy-dispersive *X*-ray analyzer). Розрахунки електронної структури проводились методами Корінги-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [10] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [11]. Положення рівня Фермі ε_F проведене з точністю ±8 меВ. Температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) стосовно міді вимірювалися в діапазоні температур $T = 80 \div 400$ К у зразках складів $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01 \div 0.10$ ($N_A^{Tm} \approx 1.9 \cdot 10^{20}$ см$^{-3} \div 1.9 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$).

Дослідження кристалічної та електронної структур $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.10$, показав їх відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що зразки не містять слідів інших фаз. Уточнення кристалічної структури $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ методом порошку підтвердило результат [8] стосовно невпорядкованості кристалічної структури *n-HfNiSn*, суть якої полягає у частковому, до ~1%, зайнятті атомами *Ni* кристалографічної позиції 4*a* атомів *Hf*, а формулу напівпровідника можна записати $(Hf_{1-y}Ni_y)NiSn$, $y \le 0.01$. Якщо пригадати, що атом *Ni* ($3d^8 4s^2$) володіє більшими числом d-електронів, ніж атом *Hf* ($5d^2 6s^2$), то у кристалі генерується структурний дефект донорної природи («апріорне» легування донорами [3]), а електрони є основними носіями електрики.

З іншого боку, уточнення кристалічної структури зразків $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ $x = 0.01 \div 0.10$, показало, що уведення атомів *Tm* упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти) і атоми *Ni* покидають позицію атомів *Hf* (4*a*). Упорядкування структури $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ робить її стійкою, а та кінетичні характеристики відтворюваними при термоциклюванні. Упорядкування також приводить до перерозподілу густини електронних станів. Якщо у *n-HfNiSn* існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до ~1% атомів *Hf* атомами *Ni* [8], то упорядкування структури $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ супроводжується, з одного боку, зменшенням числа донорів – *Ni* покидає позицію *Hf*. З іншого боку, оскільки атом *Tm* ($4f^{13}5d^0 6s^2$) володіє на два 5*d*-електрони менше, ніж *Hf*, то у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи.

Таким чином, в $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.01$, одночасно відбувається зменшення числа донорів (атоми *Ni* покидають позицію 4*a* атомів *Hf*) та збільшенням числа акцепторів (атоми *Tm* займають позицію атомів *Hf*). У такому разі, легування напівпровідника *n-HfNiSn* електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторної домішки ($0 < x \le 0.02$) збільшить ступінь компенсації (співвідношення числа донорів та акцепторів) [3,12]. При концентраціях $x > 0.01$, коли атоми *Ni* покинуть позицію 4*a* атомів *Hf*, у кристалі наростає концентрація акцепторів, повинен змінитися тип основних носіїв струму, а ступінь компенсації буде зменшуватися [2, 3].

Розрахунок електронної структури $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.01$, проводився для моделювання механізмів електропровідності, поведінки рівня Фермі, ширини забороненої зони напівпровідника. Оскільки легування *n-HfNiSn* атомами *Tm* упорядковує кристалічну структуру, розрахунок густини електронних станів (DOS) проведено для випадку упорядкованого варіанту структури (рис. 1*a*).

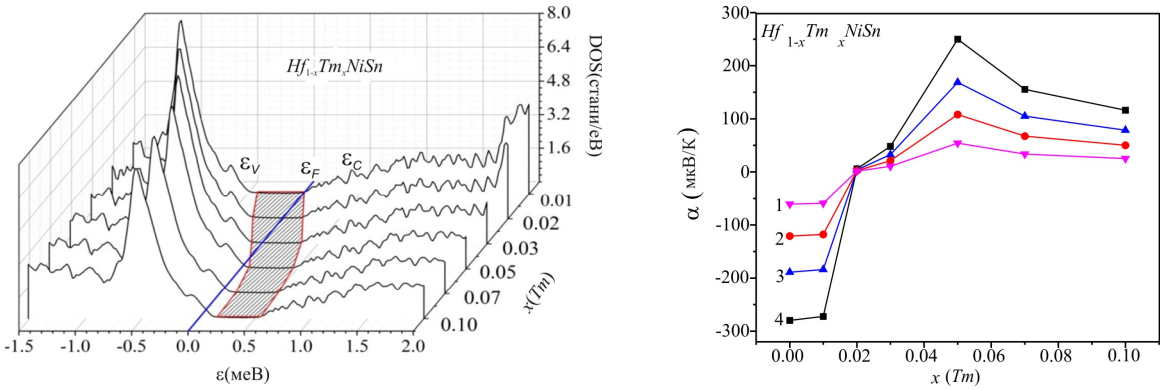


Рис. 1. Розрахунок густини електронних станів DOS (а) та зміни значень коефіцієнта термоЕРС (б) $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Уведення в *n-HfNiSn* найменш досяжних в експерименті концентрацій домішки *Tm* спричиняє дрейф рівня Фермі ε_F від зони провідності ε_C, на відстані ~81.3 меВ від якої він розташовувався [8], до середини забороненої зони ε_g (заштрихована ділянка на рис. 1*a*) при $x \approx 0.02$ і далі до валентної зон ε_V, яку перетне при $x \approx 0.04$. Дрейф ε_F від краю зони провідності ε_C до валентної зони ε_V означає також зміну співвідношення основних носіїв струму $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$. Так, для концентрацій $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x < 0.02$, коли рівень Фермі ε_F знаходиться між зоною провідності ε_C та серединою ε_g, електрони є основними носіями електрики. У свою чергу при $x > 0.02$ і аж до перетину рівнем Фермі валентної зони дірки є основними носіями електрики. Окрім того, перетин рівнем Фермі ε_g валентної повинен привести також до зміни механізму електропровідності від активаційної до металічної (перехід діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [12]).

Розрахунок електронної структури $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ дозволяє прогнозувати кінетичні характеристики термоелектричного матеріалу, зокрема, поведінку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x,T)$ за різних температур (рис. 1*б*). Для розрахунку $\alpha(x,T)$ використано робочу формулу [12]:

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

де $g(\varepsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі. З рис. 1*б* видно, що за різних концентрацій *Tm* можна отримати у термоелектричному матеріалі як високі значення коефіцієнта термоЕРС обох знаків, так і електропровідності, що забезпечує високі значення термоелектричної добротності [1].

Таким чином, результати розрахунку густини електронних станів $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, виконані на основі структурних досліджень, підтверджують лише акцепторну природу генерованих у кристалі структурних дефектів. Результати досліджень кінетичних характеристик $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ покажуть ступінь адекватності таких розрахунків реальним процесам у матеріалі.

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

Температурні залежності питомого опору $\ln\rho(1/T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ для $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.10$, наведені на рис. 2, є типовими для сильнолегованих та компенсованих напівпровідників (СЛКН) з кількома активаційними ділянками, вказуючи на кілька механізмів провідності [12]. З високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln\rho(1/T)$ обчислено значення енергії активації з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій ε_1^{ρ}, а з таких же залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ε_1^{α}, що дають значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛКН [3, 12].

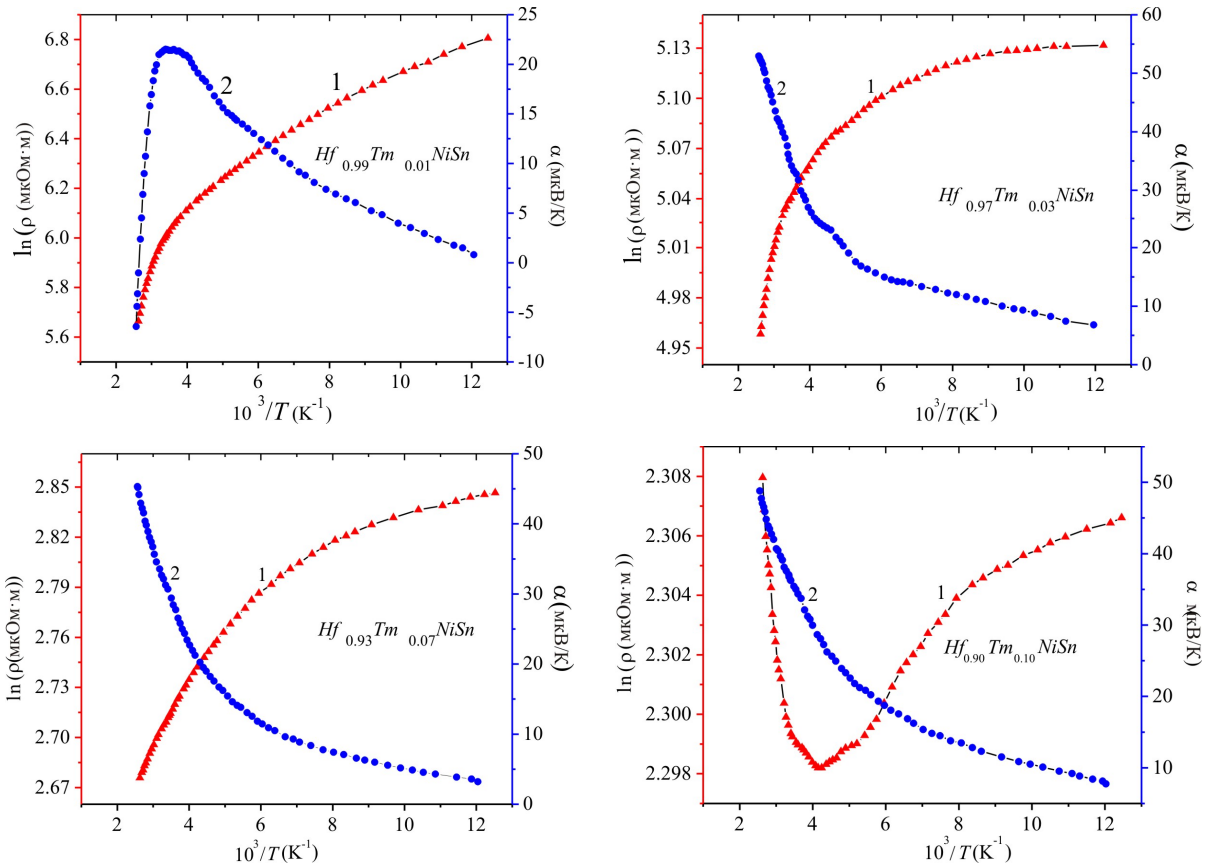
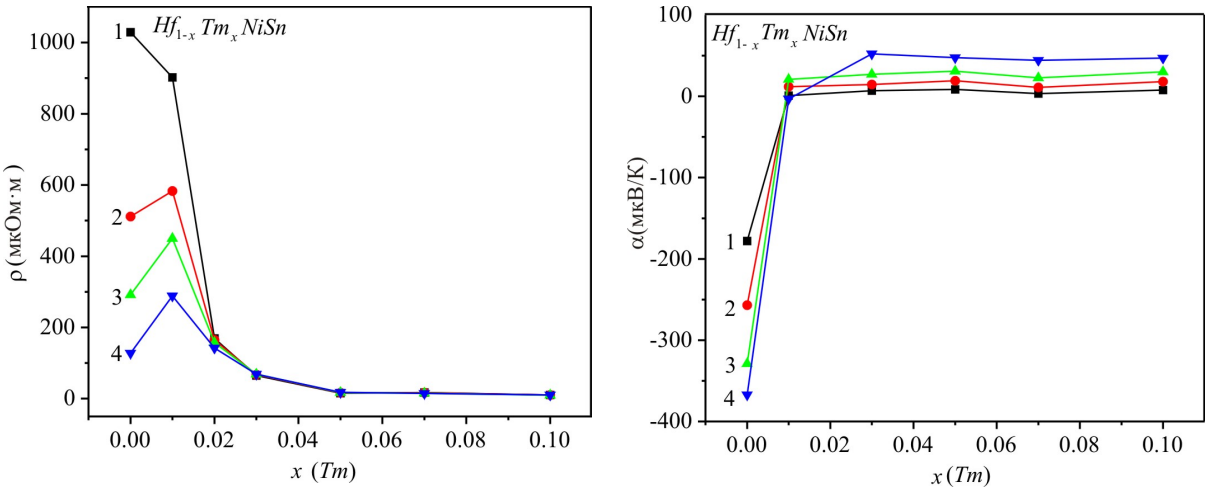


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Наявність на залежностях $\ln\rho(1/T)$ для $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.07$, високотемпературних активаційних ділянок вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні. Отриманий результат суперечить результатам розрахунків DOS (рис. 1*а*), які прогнозували перетин рівнем

Фермі ε_F валентної зони при концентрації *Tm* $x \approx 0.04$ і переходом провідності діелектрик-метал [12]. Для $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.10$ активаційна ділянка на $\ln\rho(1/T)$ присутня лише за низьких температур, вказуючи на стрибковий механізм електропровідності по домішковій акцепторній зоні.

Від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС *n-HfNiSn* є зрозумілими і пов'язані з «апріорним легуванням» базового напівпровідника *n-HfNiSn* донорами (позиція атомів *Hf* до ~1% зайнята атомами *Ni*) [8]. У свою чергу, у зразку $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, концентрація акцепторної домішки *Tm* відповідає концентрації присутніх донорів у *n-HfNiSn* («апріорне легування» [3]) і реалізується стан, близький до повної компенсації, коли рівень Фермі мав би розташуватися біля середини ε_g. Так, додатні значення коефіцієнта термоЕРС за низьких температур (рис. 2, 3) вказують, що концентрація генерованих акцепторів при заміщенні атомів *Hf* на атоми *Tm* переважає число дефектів, зумовлених неупорядкованістю структури *HfNiSn*, а тому рівень Фермі ε_F фіксується домішковою акцепторною зоною (біля валентної зони). Однак, за $T = 380$ К знак коефіцієнта термоЕРС $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, (рис. 3*б*) залишається від'ємним: $\alpha(x = 0.01) = -3.13$ мкВК$^{-1}$. Очевидно з температурою змінюється число *іонізованих* донорів та акцепторів [13]. Екстремум на залежності $\alpha(1/T)$ для зразка $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, за $T \approx 270$ К відображає перетин рівнем Фермі середини забороненої зони і дрейфом назад до зони провідності. Виходить, що у $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, концентрація донорів переважає концентрацію акцепторів, а вони мали би бути однаковими. Можемо припустити, що у кристалі генеруються також донори за невідомим досі механізмом.



а *б*

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

З характеру зміни значень питомого електроопору $\rho(x)$ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0 \div 0.01$, за різних температур (рис. 3*а*) видно описану вище структурну особливість напівпровідника, яка є причиною одночасного зменшення вільних електронів за двома механізмами: (1) – зменшення числа донорів, коли атоми *Ni* покидають позицію 4*a* атомів *Hf* («заліковування» дефектів донорної природи) та (2) – виморожування вільних електронів в акцепторну зону, генеровану при зайнятті атомами *Tm* позиції атомів *Hf*. Так, уведення найменшої концентрації *Tm* ($x = 0.01$) за температури 80 К супроводжується зменшенням значень питомого електроопору від

$\rho(x = 0) = 1029.1$ мкОм·м до $\rho(x = 0.01) = 902.32$ мкОм·м та $\rho(x = 0.03) = 169.31$ мкОм·м. Якби концентрація уведених акцепторів була меншою, або концентрація вільних електронів була більшою, ми спостерігали би ріст значень $\rho(x)$ через зменшення числа вільних електронів у напівпровіднику *n*-типу при легуванні акцепторами. А так ми одразу отримуємо напівпровідник *p*-типу. З іншого боку, максимум на залежності $\rho(x)$ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x \geq 0.01$, за температур $T \geq 160$ К (рис. 3*а*) показує, що рівень Фермі ε_F дрейфує до середини забороненої ε_g, що супроводжується збільшенням числа вільних електронів за невідомим досі механізмом, що змінює ступінь компенсації напівпровідника.

Для випадків $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.02 \div 0.10$, додатні значення коефіцієнта термоЕРС за низьких температур вказують, що концентрація генерованих у кристалі дефектів акцепторної природи є більшою, ніж донорних, а рівень Фермі ε_F фіксується на домішковій акцепторній зоні. Доказом того, що рівень Фермі ε_F рухається у напрямі валентної зони $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ є поведінка залежності коефіцієнта термоЕРС a(*x*) (рис. 3*б*). Так, значення коефіцієнта термоЕРС при 80 К змінюються від значень $\alpha(x = 0) = -178{,}1$ мкВК$^{-1}$ до $\alpha(x = 0.01) = 0.82$ мкВК$^{-1}$ та $\alpha(x = 0.03) = 6.82$ мкВК$^{-1}$, що свідчить про зміну типу основних носіїв струму від електронів, при $x = 0$, до дірок, при $x \geq 0.01$.

Тепер високотемпературна активаційна ділянка на залежностях $\ln\rho(1/T)$ $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.02 \div 0.10$ (рис. 2) є проявом термічного закиду дірок з рівня Фермі, що фіксується акцепторною зоною, у валентну зону, збільшуючи число вільних дірок. Натомість, металічний хід залежності $\ln\rho(1/T)$ за високих температур та додатні значення коефіцієнта термоЕРС для $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.10$, засвідчують, що рівень Фермі ε_F перетнув стелю валентної зони: відбувся перехід провідності діелектрик-метал [12]. При цьому, за $T < 250$ К стрибковий механізм електропровідності вказує на вихід рівня Фермі ε_F із валентної зони у заборонену зону. Таке є можливим лише за умови появи у напівпровіднику донорів за невідомим досі механізмом, які компенсують уведені акцептори і змушують рівень Фермі ε_F покинути валентну зону.

У даному контексті цікаво прослідкувати за характером зміни енергетичних характеристик $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, отриманих з експериментальних досліджень. З рис. 4 видно, що в $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ при збільшенні концентрації акцепторів має місце зменшення значень енергії активації $\varepsilon_1^{\rho}(x)$. Важливо пояснити, що значення енергії $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ для нелегованого напівпровідника *n-HfNiSn* відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі ε_F та краєм зони провідності. У той же час, значення енергії активації $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ для найменшої концентрації атомів *Tm* і усіх подальших відображають енергетичну щілину між ε_F та краєм валентної зони. Те, що значення енергії активації $\varepsilon_1^{\rho}(x = 0)$ вкладається у залежність $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ є цілком випадковим.

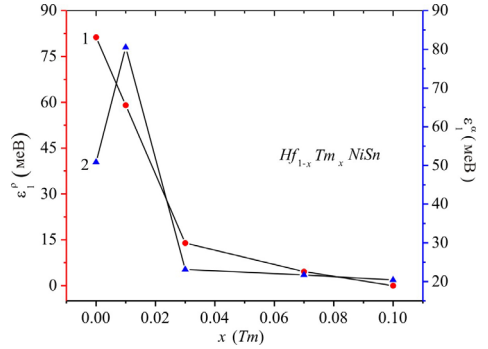


Рис. 4. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ *(1) та* $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ *(2)* $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$

Припущення про одночасне генерування в $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ окрім акцепторів невідомих структурних дефектів донорної природи знаходить підтвердження при аналізі швидкості дрейфу рівня Фермі. Якщо порівняти швидкість руху рівня Фермі ε_F до валентної зони, отриману як з розрахунків DOS (рис. 1*a*), коли у кристалі генеруються лише структурні дефекти акцепторної природи, так з експериментальних досліджень (рис. 4), то в експерименті вона менша у ~ 2.5 рази. Що може «тормозити» такий рух?

Оскільки положення рівня Фермі ε_F задає співвідношення донорів та акцепторів (ступінь компенсації), то знову напрошується висновок, що у $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ генеруються не лише структурні дефекти акцепторної природи, а також донори за невідомим механізмом, які «тормозять» рух рівня Фермі ε_F у напрямі валентної зони.

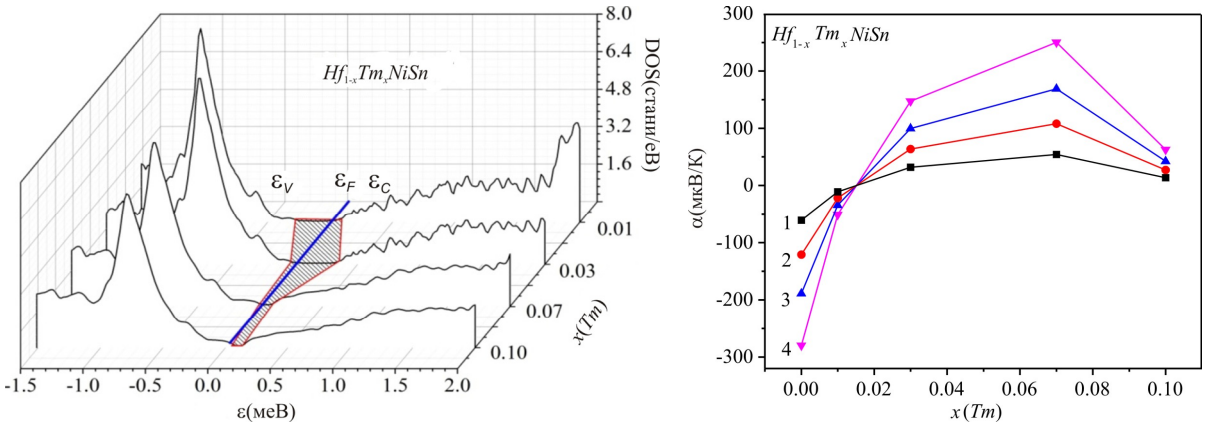
Окрім того, з характеру поведінки $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ (рис. 4) видно, що на ділянці концентрації домішки *Tm* $x = 0 \div 0.03$ швидкість руху рівня Фермі ε_F до краю валентної зони становить $\Delta\varepsilon_F/\Delta x = 22.6$ меВ/% *Tm*, а на ділянці $x = 0.03 \div 0.10 - \Delta\varepsilon_F/\Delta x = 2.3$ меВ/% *Tm*. Отриманий результат, на перший погляд, є нелогічним. Оскільки концентрація акцепторної домішки *Tm* збільшується за лінійним законом, то за таким же законом мали би генеруватися у кристалі структурні дефекти акцепторної природи. У такому разі, чому рівень Фермі не рухається до краю валентної зони за таким же законом? Що знову «тормозить» такий рух, зменшуючи швидкість руху рівня Фермі ε_F? Це може відбуватись лише за умови, коли у $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, окрім акцепторів, генеруються ще і донори за невідомим механізмом, швидкість генерування яких наростає при збільшенні концентрації *Tm*.

Одночасне генерування у кристалі з різною швидкістю структурних дефектів донорної та акцепторної природи супроводжується зміною ступеню компенсації, а також зміною амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛКН [3, 12] за законом, який відображає співвідношення іонізованих акцепторів та донорів. На рис. 4 показана зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$. Можемо бачити, що у випадку *n*-*HfNiSn* амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^{\alpha}(x=0) = 50.9$ меВ. Уведення у напівпровідник *n*-типу найменшої в експерименті концентрації домішки *Tm*, що відповідає складу $x = 0.01$, супроводжується стрімким збільшенням ступеню компенсації, на що вказує значення амплітуди модуляції $\varepsilon_1^{\alpha}(x=0.01) = 80.5$ меВ. Окрім того, при концентрації $x = 0.01$ змінюється тип провідності напівпровідника – дірки стають основними носіями струму.

Легування тепер напівпровідника *p*-$Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, $x = 0.01$, акцепторною домішкою *Tm* зменшує ступінь компенсації, тобто збільшується різниця числа іонізованих акцепторів та донорів, що знаходить своє відображення у зменшенні значень амплітуди модуляції $\varepsilon_1^{\alpha}(x=0.03) = 23.1$ меВ, а на залежності $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ виникає максимум. Зрозуміло, що подальше легування напівпровідника діркового типу провідності акцепторною домішкою буде лише зменшувати ступінь компенсації, а значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій також будуть зменшуватися (рис. 4). Враховуючи, що в експерименті лінійно наростає концентрація акцепторів у напівпровіднику, де дірки є основними носіями струму, то логічним було очікувати такого ж зменшення значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$. Однак, зміна значень залежності $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ (рис. 4) для випадків $x > 0.01$ нагадує зміну значень $\varepsilon_1^{\rho}(x)$, що може свідчити про одночасне генерування у кристалі акцепторів та донорів за невідомим механізмом.

Таким чином, результати кінетичних досліджень $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ дозволяють говорити про складний механізм одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи при уведенні атомів рідкісноземельного металу *Tm* у структуру сполуки *HfNiSn* шляхом заміщення атомів *Hf*. Зазначимо, що структурні дослідження не виявили таких дефектів, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів дослідження.

Для ідентифікації таких дефектів, які визначають механізм електропровідності термоелектричного матеріалу $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$, використано наступний метод, запропонований у [3]. Розраховувалася електронна структура $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалографічних позицій усіх атомів власними або чужими атомами. При цьому «прив'язували» швидкість руху рівня Фермі ε_F до числових значень енергії активації ε_1^ρ з рівня Фермі ε_F на край валентної зони $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ і шукали ступінь компенсації, яка забезпечить експериментально встановлену швидкість руху рівня Фермі (рис. 4, крива 1). Виявилося, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів, який передбачає появу вакансій у позиції атомів *Sn* (4*b*), концентрація яких росте при збільшенні вмісту атомів *Tm*. На основі нових результатів просторового розташування атомів у кристалічній структурі $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ було уточнено розрахунок розподілу густини електронних станів та, зокрема, густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$, а також, наприклад, коефіцієнта термоЕРС за різних температур (рис. 5), які повністю узгоджуються з результатами експериментальних досліджень.



а) *б)*

Рис. 5. Уточнений розрахунок густини електронних станів DOS (а) та зміни значень коефіцієнта термоЕРС (б) $Hf_{1-x}Tm_xNiSn$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик інтерметалічного напівпровідника *n-HfNiSn*, сильнолегованого атомами рідкісноземельного металу *Tm*, встановлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації термоелектричного матеріалу і визначають механізми електропровідності.

Робота виконана у рамках грантів НАН і МОН України, № 0113U007687 і № 0114U005464.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук // К.: Наукова думка, 1979, 768с.
2. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Kaczorowski D., Stadnyk Yu.V., Korh R.O., Krajovskii V.Ya. and Kovbasyuk T.M. Features of the Band Structure and Conduction Mechanisms of *n*-HfNiSn Semiconductor Heavily Lu-Doped // Semiconductors, Vol. 49, № 3, 2014, P. 290-297.
3.., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів / В.В. Ромака, Л.П. Ромака, В.Я. Крайовський [и. др] // Львів, вид.-во Львівської політехніки, 2015, 224 с.
4. Ромака В.А. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, вид.-во Львівської політехніки, 2011, 488 с.
5. Tritt T.M., Sabramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View //MRS Bulletin, Vol. 31, № 3, 2006, P. 188-198.
6. Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // MRS Bulletin, Vol. 31, № 3, 2006, P. 199-205.
7. Culp S.R., Poon S.J., Hickman N., Tritt T.M., Blumm J. Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at 800^0 C // Appl. Phys. Letters – 2006. – Vol.88, № 16. – P. 042106-1-3.
8. Romaka V.V., Rogl P., Romaka L., Stadnyk Yu., Grytsiv A., Lakh O., Krayovsky V. Peculiarites of Structural disorder in Zr- and Hf- Containing Heusler and Half-heusler Stannides // Intermetallics, Vol. 35, 2013, P. 45-52.
9. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7, Vol. 378-381, 2001, P. 118–123.
10. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B, Vol. 52, 1995, P. 188-209.
11. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated electronic properties of metals // NY, Pergamon Press, 1978, 348 с.
12. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский // М.: Наука, 1979, 416 с.

Надійшла до редакції 27.12.2015

УДК 537.32

Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І.[1,2], Прибила А.В.[1]

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

Прибила А.В.

ОПТИМІЗАЦІЯ СИСТЕМИ ЖИВЛЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ТЕПЛОВОГО НАСОСА РІДИНА-РІДИНА

У роботі наводяться результати комп'ютерного моделювання термоелектричного теплового насоса рідина-рідина. Розглянуто найбільш раціональні варіанти електричного живлення теплового насоса. Шляхом багатопараметричної комп'ютерної оптимізації визначені параметри системи живлення термоелектричного теплового насоса, що дають можливість досягти підвищення його опалювального коефіцієнта на 15 %.
Ключові слова: термоелектричний тепловий насос, комп'ютерне моделювання, система регенерації води.

The paper presents the results of computer simulation of the thermoelectric heat pump is a liquid-liquid system. Consideration of the most rational variants of electric power supply of the heat pump. By multiparametric optimization of the parameters of the computer system power termoelekutricheskogo heat pump can achieve increasing its heating rate of 15%.
Key words: thermoelectric heat pump, computer modeling, water regeneration system.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Застосування термоелектричних теплових насосів (ТТН) у системах кондиціювання повітря й рідини, випарниках спеціального призначення пов'язане з їхніми унікальними перевагами [1 – 5].

Прикладом ефективного використання термоелектричних теплових насосів є системи регенерації води з рідких відходів життєдіяльності на борту пілотованих космічних апаратів (урини, конденсату атмосферної вологи, санітарно-гігієнічної води), [4, 5].

У роботі [8] наводяться результати комп'ютерного моделювання термоелектричного теплового насоса рідина-рідина. Шляхом багатопараметричної комп'ютерної оптимізації визначено конструктивні параметри компонування термоелектричних модулів і теплообмінників термоелектричного теплового насоса. Наступний етап цієї роботи – комп'ютерна оптимізація параметрів системи живлення термоелектричного теплового насоса, що дозволить зробить можливим досягти дальшого підвищення його ефективності.

Мета пропонованої роботи – підвищення ефективності термоелектричного теплового насоса шляхом проведення його багатопараметричного комп'ютерного моделювання й оптимізації параметрів системи живлення термоелектричного теплового насоса.

Фізична модель ТТН

Фізичну модель термоелектричного теплового насоса показано на рис. 1. Вона складається з рідинної системи теплообміну, що забезпечує проходження теплового потоку Q_X через холодну сторону термоелектричних модулів 1, власне термоелектричні модулів 2, що складаються із напівпровідникових гілок *n* - і *p* - типу провідності, і рідинної системи теплообміну 3, що забезпечує проходження теплового потоку $Q_Г$ через їхню гарячу сторону.

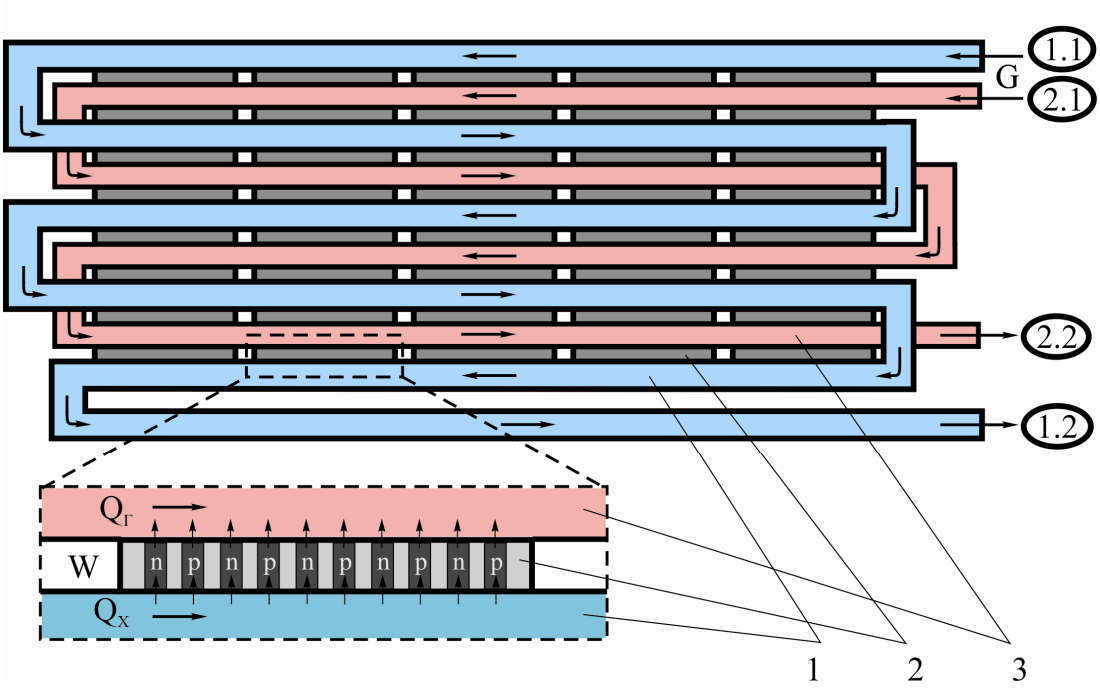


Рис. 1. Фізична модель термоелектричного теплового насоса.

У рідинній системі теплообміну циркулює теплоносій (урина, конденсат атмосферної вологи, санітарно-гігієнічна вода) з витратою *G* мол/с. Було розглянуто два варіанти підключення теплоносіїв. У першому випадку теплоносії в гарячій 3 і холодній 1 системах теплообміну рухаються в одному напрямку (1.1 → 1.2; 2.1 → 2.2), а в другому – назустріч один одному (1.1 →1.2; 2.2 → 2.1). Крім того, розглянуті різні варіанти живлення *W* термоелектричних модулів 2:

1)усі модулі живляться одним струмом і напругою, оптимальними для всього теплового насоса;

2)модулі згруповані в секції, живлення кожної з яких оптимізується окремо;

3)живлення всіх термоелектричних модулів здійснюється індивідуально.

Математичний і комп'ютерний описи моделі

Для опису потоків тепла й електрики скористаємося законами збереження енергії

$$div\vec{E} = 0 \qquad (1)$$

й електричного заряду

$$div\vec{j} = 0, \qquad (2)$$

де

$$\vec{E} = \vec{q} + U\vec{j}, \tag{3}$$

$$\vec{q} = \kappa\nabla T + \alpha T\vec{j}, \tag{4}$$

$$\vec{j} = -\sigma\nabla U - \sigma\alpha\nabla T. \tag{5}$$

Тут $\vec{E}$ – щільність потоку енергії, $\vec{q}$ – щільність теплового потоку, $\vec{j}$ – щільність електричного струму, U – електричний потенціал, T – температура, α, σ, κ – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності й теплопровідності.

Враховуючи (3) – (5), можна одержати

$$\vec{E} = -(\kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha U\sigma)\nabla T - (\alpha\sigma T + U\sigma)\nabla U. \tag{6}$$

Тоді закони збереження (1), (2) набувають вигляду:

$$-\nabla\left[(\kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha U\sigma)\nabla T\right] - \nabla\left[(\alpha\sigma T + U\sigma)\nabla U\right] = 0, \tag{7}$$

$$-\nabla(\sigma\alpha\nabla T) - \nabla(\sigma\nabla U) = 0. \tag{8}$$

Цими нелінійними диференціальними рівняннями другого порядку в частинних похідних (7) і (8) визначаються розподіли температури T й потенціалу U у термоелементах.

Рівняння, що описує процес переносу тепла в стінках теплообмінників у стаціонарному випадку, записується в такий спосіб:

$$\nabla(-k_1 \cdot \nabla T_1) = Q_1. \tag{9}$$

Тут k_1 – коефіцієнт теплопровідності стінок теплообмінника, ∇T_1 – градієнт температури, Q_1 – тепловий потік.

Процеси тепло- і масообміну теплоносіїв у каналах теплообмінників у стаціонарному випадку описуються рівняннями [9]

$$-\Delta p - f_D \frac{\rho}{2d_h} v|\vec{v}| + \vec{F} = 0, \tag{10}$$

$$\nabla(A\rho\vec{v}) = 0, \tag{11}$$

$$\rho A C_p \vec{v} \cdot \nabla T_2 = \nabla \cdot A k_2 \nabla T_2 + f_D \frac{\rho A}{d_h}|\vec{v}|^3 + Q_2 + Q_{wall}, \tag{12}$$

де p – тиск, ρ – щільність теплоносія, A – поперечний переріз труби, $\vec{F}$ – сума всіх сил, C_p – теплоємність теплоносія, T_2 – температура, $\vec{v}$ – вектор швидкості, k_2 – теплопровідність теплоносія, f_D – коефіцієнт Дарсі, $d = \frac{4A}{Z}$ – ефективний діаметр, Z – периметр стінки труби, Q_2 – тепло, яке виділяється за рахунок в'язкого тертя [Вт/м] (з одиниці довжини теплообмінника), Q_{wall} – тепловий потік, що надходить від теплоносія до стінкам труби [Вт/м]

$$Q_{wall} = h \cdot Z \cdot (T_1 - T_2), \tag{13}$$

де h – коефіцієнт тепловіддачі, який визначається з рівняння

$$h = \frac{Nu \cdot k_2}{d}. \tag{14}$$

Для визначення числа Нуссельта використовується рівняння Gnielinski ($3000 < Re < 6 \cdot 10^6$,

0.5<*Pr*<2000)

$$Nu = \frac{\left(\frac{f_d}{8}\right)(Re - 1000)Pr}{1 + 12.7\left(\frac{f_d}{8}\right)^{\frac{1}{2}}\left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)}, \qquad (15)$$

де $Pr = \frac{C_p \mu}{k_2}$ – число Прандтля, μ – динамічна в'язкість, $Re = \frac{\rho v d}{\mu}$ – число Рейнольдса.

Для визначення коефіцієнта Дарсі f_D використовуємо рівняння Churchill для всього спектра числа Рейнольдса й усіх значень e/d (e – шорсткість поверхні стінки)

$$f_D = 8\left[\left(\frac{8}{Re}\right)^{12} + (A+B)^{-1.5}\right]^{1/12}, \qquad (16)$$

де $A = \left[-2.457 \cdot \ln\left(\left(\frac{7}{Re}\right)^{0.9} + 0.27(e/d)\right)\right]^{16}$, $B = \left(\frac{37530}{Re}\right)^{16}$.

З розв'язку рівняння (7) – (12) ми одержимо розподіли температур, електричного потенціалу (для термоелементів), швидкостей і тиску (для теплоносія).

Для розв'язку розглянутих вище диференціальних рівнянь із відповідними граничними умовами був використаний пакет прикладних програм Comsol Multiphysics. З його допомогою проведено багатопараметричну оптимізацію конструкції термоелектричного теплового насоса й визначено електричні і теплові параметри для досягнення граничних значень його опалювального коефіцієнта при забезпеченні можливості функціонування ТТН у жорстких умовах проведення пілотованих космічних місій.

Результати комп'ютерного моделювання

Нижче наведено результати оптимізації параметрів електричного живлення термоелектричних модулів (згідно з моделлю в п. 1) для реальних теплових і температурних умов роботи теплового насоса. Результати комп'ютерних досліджень конструкції термоелектричних модулів, а також системи теплообміну є дуже важливими й будуть докладно висвітлені в наступній роботі.

Вихідні дані:

електрична потужність живлення термоелектричних модулів – 300 Вт;

кількість термоелектричних модулів – 80 шт.;

температура теплоносія на вході в гарячий теплообмінний контур – 36ºС;

температура теплоносія на вході в холодний теплообмінний контур – 31.5ºС;

гідравлічний опір кожного з теплообмінних контурів – не більше 0.07 атм;

витрата теплоносія в кожному контурі – не більше 22 мол/с.

Таким чином, розраховано значення інтегрального опалювального коефіцієнта для різних варіантів електричного живлення термоелектричних модулів:

– усі модулі харчуються одним струмом і напругою, оптимальними для всього теплового насоса;

– модулі згруповані у дві секції, живлення кожної з яких оптимізується окремо;

– модулі згруповані в чотири секції, живлення кожної з яких оптимізується окремо;

–живлення всіх термоелектричних модулів оптимальним струмом здійснюється індивідуально (80 умовних секцій).

Як показують результати моделювання (рис. 2) за такого гідравлічного підключення гарячого й холодного теплообмінних контурів, коли обидва теплоносії рухаються в протилежних напрямках (напрямок 1.1 →1.2; 2.2 → 2.1 на рис. 1), опалювальний коефіцієнт теплового насоса практично не залежить від кількості секцій і перебуває на рівні ~ 2.6 ÷ 2.7. У випадку ж, коли теплоносії рухаються в одному напрямку (напрямок 1.1 →1.2; 2.1 → 2.2 на рис. 1), збільшення кількості секцій з індивідуальним оптимальним живленням призводить до росту опалювального коефіцієнта до рівня ~ 3.0 ÷ 3.1. Збільшення опалювального коефіцієнта термоелектричного теплового насоса на 15% для таких умов пов'язане з тим, що залежність опалювального коефіцієнта термоелектричних модулів від перепаду температур і струму живлення в кожній секції є нелінійною. Використання декількох незалежних секцій у такому випадку дає можливість найбільше ефективно реалізувати всі переваги термоелектричного перетворення енергії в кожному діапазоні температур.

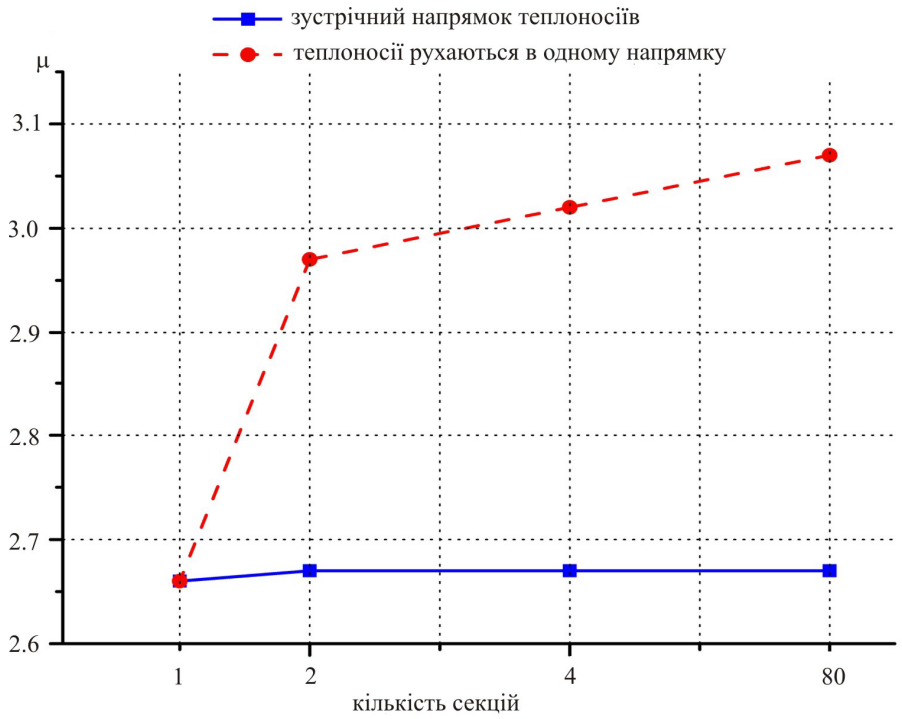


Рис.2. Залежність опалювального коефіцієнта термоелектричного теплового насоса від кількості секцій для двох різних гідравлічних підключень теплоносіїв.

Висновки

1. Розраховано оптимальні енергетичні параметри термоелектричного теплового насоса для реальних умов його функціонування.
2. Встановлено, що збільшення кількості секцій термоелектричного теплового насоса з індивідуальним електричним живленням кожної із секцій призводить до росту інтегрального опалювального коефіцієнта на 15%.
3. Показано, що найбільш ефективним гідравлічним підключенням гарячого й холодного теплообмінного контурів є випадок, коли обоє теплоносія рухаються в одному напрямку.

Література

1. Розвер Ю.Ю. Термоелектричний кондиціонер для транспортних засобів / Ю.Ю. Розвер // Термоелектрика. − № 2. – 2003. − с. 52 – 56.
2. Анатычук Л.И. Исследование характеристик термоэлектрического охладителя потоков жидкости или газа / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор, Ю.Ю. Розвер // Термоэлектричество. − № 1. – 2004. − с. 73 – 80.
3. Анатичук Л.І. Термоелектричний кондиціонер для приміщень / Л.І. Анатичук, Н. Сузукі, Ю.Ю. Розвер // Термоелектрика. − №3. – 2005. − с. 53 – 56.
4. Разработка и испытание системы регенерации воды из жидких отходов жизнедеятельности на борту пилотируемых космических аппаратов с использованием термоэлектрического теплового насоса / В.Г. Риферт, В.И. Усенко, П.А. Барабаш [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 2. – С. 63 – 74.
5. Термоэлектрический тепловой насос, как средство повышения эффективности систем очистки воды при космических полетах / Анатычук Л.И., Барабаш П.А., Риферт В.Г., Розвер Ю.Ю., Усенко В.И., Черкез Р.Г. // Термоэлектричество. – 2013. – № 6. – С. 78 – 83.
6. Анатычук Л.И. Рациональные области исследований и применений термоэлектричества / Л.И. Анатычук // Термоэлектричество. – 2001. – № 1. – С. 3 – 14.
7. Анатычук Л.И. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества / Л.И. Анатычук // Термоэлектричество. – 2007. – № 2. – С. 7 – 20.
8. Анатычук Л.И., Прибыла А.В. Оптимизация тепловой коммутации в термоэлектрических тепловых насосах жидкость – жидкость для приборов очистки воды космического назначения. − № 4. – 2015.

Надійшла до редакції 10.12.2015

УДК 537.32

Кобилянський Р.Р[1,2]., Москалик І.А.[1]

Кобилянський Р.Р.

[1]Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна
[2]Чернівецький національний університет,
ім. Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна;

Москалик І.А.

КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ЛОКАЛЬНОГО ТЕПЛОВОГО ВПЛИВУ НА БІОЛОГІЧНУ ТКАНИНУ

У роботі побудовано фізичну, математичну та комп'ютерну моделі локального теплового впливу на біологічну тканину. Досліджено тепловий вплив на біологічну тканину робочого інструменту термоелектричного приладу для деструкції онкологічних новоутворень. Визначено розподіли температури у біологічній тканині та робочому інструменті в режимах охолодження та нагріву. Отримані результати дали можливість оптимізувати конструкцію приладу для досягнення необхідної глибини промерзання біологічної тканини та максимального ефекту деструкції онкологічних новоутворень.

Ключові слова: термоелектричне охолодження, кріодеструкція, гіпертермія, біологічна тканина, комп'ютерне моделювання.

The physical, mathematical and computational models of local thermal effects on biological tissue have been constructed in this paper. The thermal effect of thermoelectric device operating tool on biological tissue for destruction of cancer tumours has been investigated by computer simulation. Temperature distributions in biological tissue and operating tool in cooling and heating modes are determined. The obtained results make it possible to optimize the device design to achieve the required depth of freezing of biological tissue, and the maximum effect at destruction of cancer tumours.

Key words: thermoelectric cooling, cryodestruction, hyperthermia, biological tissue, computer simulation.

Вступ

Відомо, що використання охолодження у хірургії [1] дає можливість зменшити крововтрати, знижує виразність та тривалість больового синдрому, попереджає мікробне зараження, запобігає поширенню метастазів, більш глибоке охолодження (до – 60°С), за якого відбувається процес руйнування структури біологічної тканини, також використовується в медичній практиці під час проведення кріодеструкції [2 – 11]. При цьому кровообіг, надходження кисню, поживних речовин, тканинне дихання і всі біохімічні процеси повністю зупиняються. У результаті настає загибель клітин, в яких були довгостроково паралізовані всі процеси життєдіяльності. Аналогічна дія спостерігається і при застосуванні підвищеної температури – гіпертермії (+39 ÷ +45 ºС) для деструкції онкологічних новоутворень, що призводить до теплового пошкодження та руйнування ракових клітин, а здорові клітини залишаються не ушкодженими.

Наведені вище механізми теплового впливу на біологічну тканину засвідчують перспективність застосування термоелектричного охолодження та нагріву в хірургії. Це пов'язано із її перевагами: можливістю точно задавати необхідну температуру поверхні робочого інструменту, час температурного впливу на відповідну ділянку людського організму та забезпечувати циклічну зміну режимів охолодження і нагріву [12, 13]. Однак використання понижених та підвищених температур у медичній практиці потребує всебічно глибокого вивчення особливостей теплового впливу у здорових й уражених тканинах, що є складною задачею, яка потребує створення точних фізичних і математичних моделей та застосування комп'ютерного моделювання.

Тому *метою роботи* є створення методики комп'ютерного моделювання, що даватиме можливість прогнозувати результати локального теплового впливу на біологічну тканину, в тому числі при деструкції онкологічних новоутворень.

Фізична, математична та комп'ютерна модель локального теплового впливу на біологічну тканину

Прогнозування результатів температурного впливу на біологічну тканину – громістка багатопараметрична задача, яка залежить від багатьох чинників: температури, геометрії робочого інструменту, швидкості охолодження і часу його впливу, а також розміру і структури біологічної тканини.

Для її вирішення використовують, як правило, метод аналітичного моделювання замороженої тканини.

Є достатня кількість моделей, що описують процеси заморожування навколо кріоінструмента, які відрізняються різним ступенем складності [14 – 17]. Аналітичне моделювання оцінки розмірів зон заморожування має значення як спосіб аналізу й оптимізації ефективності кріодеструкції і як основа для розрахунку конструкцій кріоінструментів і систем глибокого охолодження кріохірургічної апаратури. Широта впровадження методів математичного прогнозування результатів кріовпливу буде залежати насамперед від вірогідності опису теплових процесів, що відбуваються під час заморожування живих тканин і супроводжуючих фазових переходів [18, 19].

З метою попереднього прогнозування результатів локального кріовпливу на біологічну тканину розроблено фізичну (рис. 1), математичну та комп'ютерну моделі.

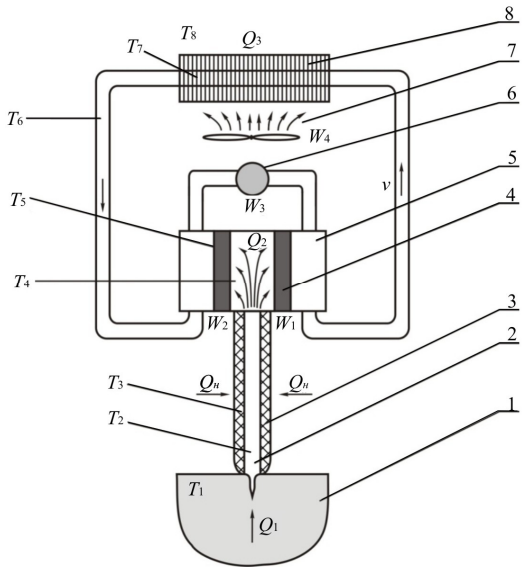


Рис.1. Фізична модель локального теплового впливу на біологічну тканину: 1 – біологічна тканина, 2 – робочий інструмент, 3 – ізоляція, 4 – двокаскадний термоелектричний модуль, 5 – рідинний теплообмінник, 6 – насос, 7 – вентилятор, 8 – рідинно-повітряний теплообмінник.

Конструктивно модель складається із робочого інструменту, теплової ізоляції бічної поверхні

робочого інструменту, двох двокаскадних термоелектричних модулів, на гарячих сторонах яких встановлено рідинні теплообмінники, циркуляційного насоса, який прокачує воду по каналах, вентилятора та рідинно-повітряного теплообмінника, які охолоджують прокачувану рідину. Для досягнення нижчих значень температури використовуються термоелектричні модулі, що характеризуються підвищеним перепадом температури $\Delta T_{\max}$.

Тепловий потік через термоелектричні модулі –

$$Q_2 = Q_1 + Q_H\,, \tag{1}$$

де Q_1 – тепловий потік з пухлини, $Q_н$ – натікання тепла через бічну поверхню робочого інструменту.

Тепловий потік з термоелектричних модулів складає

$$Q_3 = Q_2 + W\,, \tag{2}$$

де W – потужність термоелектричних модулів.

Тепловий потік від гарячої сторони термоелектричних модулів до води:

$$Q_4 = \alpha_4 S_4 (T_5 - T_6)\,. \tag{3}$$

Тепловий потік від води до рідинно-повітряного теплообмінника:

$$Q_5 = \alpha_5 S_5 (T_6 - T_7)\,. \tag{4}$$

Тепловий потік від рідинно-повітряного теплообмінника в навколишнє середовище

$$Q_6 = \alpha_6 S_6 (T_7 - T_8)\,, \tag{5}$$

де α_4, α_5, α_6 – коефіцієнти теплообміну, S_4, S_5, S_6 – площі поверхонь теплообміну.

Для знаходження розподілів температури в біологічній тканині (наприклад, печінка з онкозахворюванням) використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [20, 21], що робить можливим проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічних тканинах з урахуванням кровообігу та метаболізму. Рівняння теплообміну в біологічній тканині в цьому випадку матиме вигляд

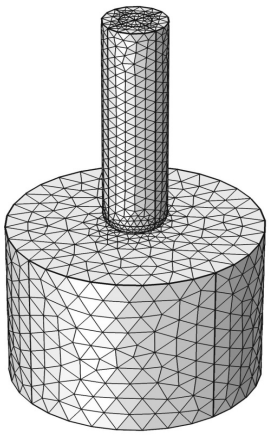


Рис.2. Сітка методу кінцевих елементів

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (-k \nabla T) = \rho_b C_b \omega_b (T_b - T) + Q_{met}, \qquad (6)$$

де ρ_b – густина крові (кг/м^3), C_b – питома теплоємність (Дж/кг·К), ω_b – швидкість кровообігу (1/с), T_b – температура артеріальної крові (К), Q_{met} – кількість тепла від метаболізму (Вт/м^3).

Розрахунок розподілів температур і густини теплових потоків в біологічній тканині та робочому інструменті приладу здійснювався методом кінцевих елементів [22] (рис. 2).

Комп'ютерна модель являє собою об'єм біологічної тканини з ізотропними тепловими властивостями. Всередині тканини розміщено голку з матеріалу з високою теплопровідністю, закріплену на стержні з того ж матеріалу. Стержень на бічній поверхні розташовано шар теплової ізоляції, яка в свою чергу знаходиться в стані теплообміну з оточуючим середовищем. Температура на кінці стержня задана, і рівна -50 С. Гранична умова в області, далеко віддаленій від зонда, де температура повинна бути такою як температура тіла, $T = 37$°C. В процесі заморожування клітини будуть проходити зміну фази в точці замерзання. Фазовий перехід в біологічній тканині відбувається за температури від -1 до -8 °С. Властивості тканини в замороженому та розмороженому станах приведені в табл. 1. В інтервалі температур (-1 ÷ -8)°С, коли клітини заморожуються, поглинається прихована теплота фазового переходу, що можна змоделювати шляхом додавання відповідної величини до теплоємності [23].

Таблиця 1

Властивості біологічної тканини в замороженому та розмороженому станах [24]

	Одиниці вимірювань	Значення
Теплоємність замороженої тканини	МДж/м^3 °С	1.8
Теплоємність розмороженої тканини	МДж/м^3 °С	3.6
Теплоємність крові	МДж/м^3 °С	3.6
Теплопровідність розмороженої тканини	Вт/м °С	0.5
Теплопровідність замороженої тканини	Вт/м °С	2
Прихована теплота	МДж/м^3	250
Температура тіла	°С	37
Нижня температура фазового переходу	°С	-8
Верхня температура фазового переходу	°С	-1
Перфузія крові в здоровій тканині	мл/с/мл	0.0005
Перфузія крові в пухлині	мл/с/мл	0.002
Метаболізм в нормальній тканині	Вт/м^3	4200
Метаболізм в пухлині	Вт/м^3	42000

Крім того, із заморожуванням біологічної тканини відбувається звуження судин у капілярах до заморожування всієї крові, при цьому значення ω_b прямує до нуля, і клітини не зможуть генерувати метаболічне тепло, Q_{met} буде рівним нулю.

Оптимізація робочого інструменту

Досліджено розподіли температури в робочому інструменті та пухлині для режимів нагріву та охолодження, що дало можливість провести оптимізацію робочого інструменту для деструкції онкологічних новоутворень. Визначено залежності глибини промерзання і температури голки від діаметра і довжини робочого інструменту, товщини ізоляції робочого інструменту та від діаметра голки.

Як приклад, на рис. 3 наведено типовий розподіл температури в робочому інструменті та біологічній тканині в режимі охолодження. Для такого випадку: діаметр стержня – 8 мм, довжина стержня – 40 мм, товщина ізоляції –5 мм, довжина голки – 7 мм, діаметр голки – 2 мм. Криві 1, 2 – ізотерми -1 та -8 ºС відповідно. Розподіл температури вздовж радіуса півсфери теплового впливу робочого інструменту приладу (лінія *R* на рис. 3) наведено на рис. 4.

Аналогічні розподіли для режиму нагріву наведено на рис. 5 – 6. На рис. 5 – типовий розподіл температури в робочому інструменті та біологічній тканині, на рис. 6– розподіл температури вздовж лінії *R*.

На рис. 7 – 11 наведено залежності температури голки та глибини промерзання від діаметра стержня при різних його довжинах. Товщина ізоляції $h_{із} = 5$ мм, діаметр голки $d_г = 2$ мм, довжина голки $h_г = 7$ мм.

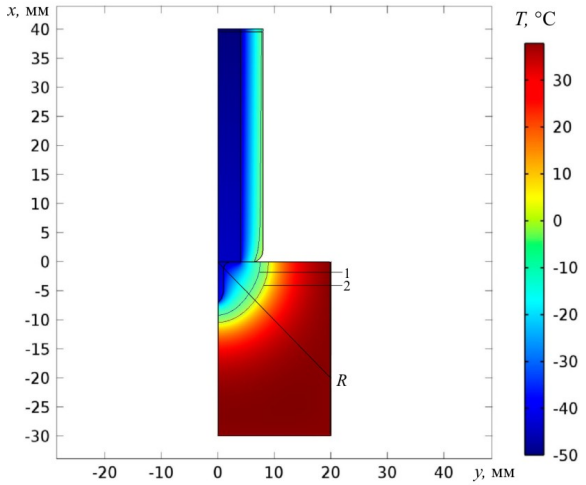


Рис. 3. Типовий розподіл температури у робочому інструменті та біологічній тканині в режимі охолодження.

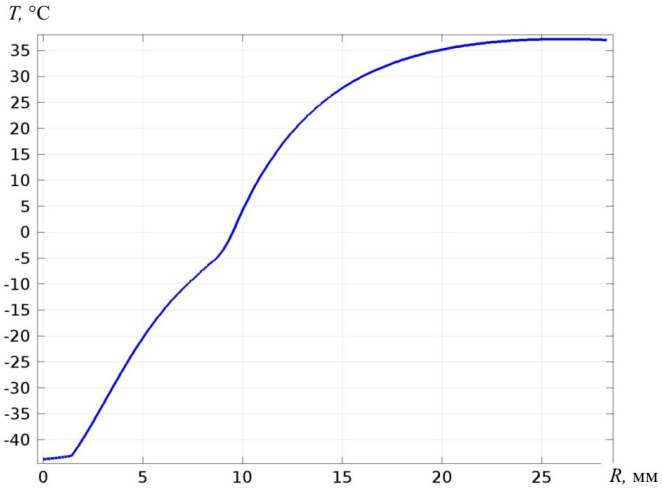


Рис. 4. Розподіл температури вздовж радіуса півсфери теплового впливу приладу для режиму охолодження.

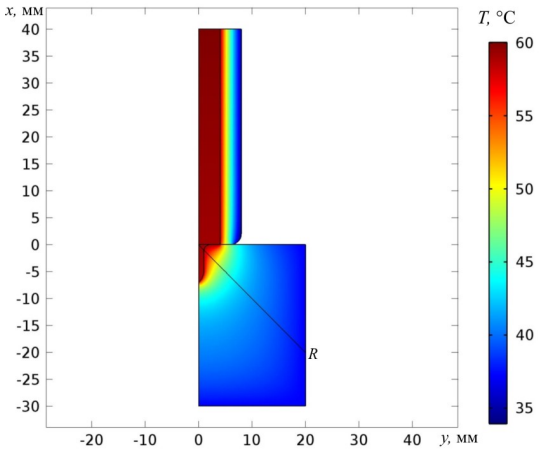


Рис. 5. Типовий розподіл температури в робочому інструменті та біологічній тканині в режимі нагрівання.

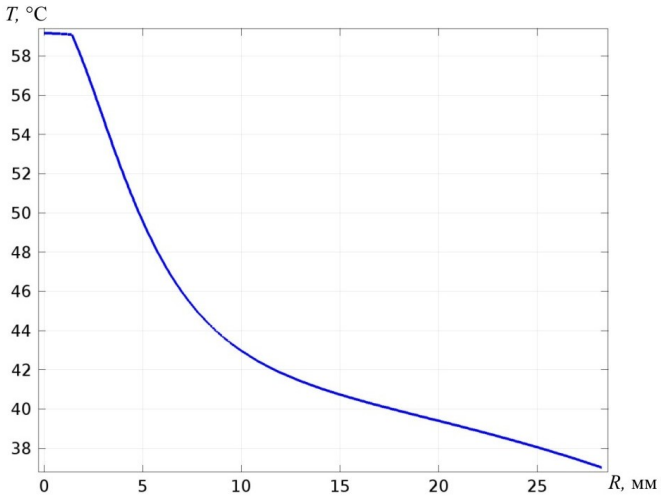


Рис. 6. Розподіл температури вздовж радіуса півсфери теплового впливу приладу для режиму нагрівання

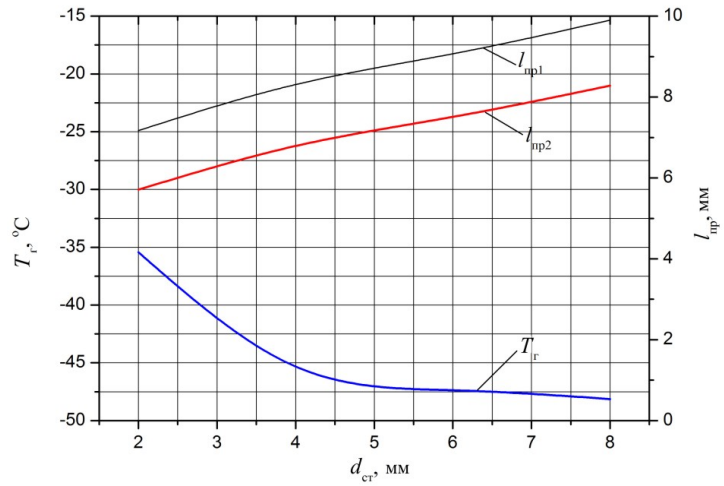


Рис. 7. Залежності температури голки ($T_г$) та глибини промерзання ($l_{пр1}$ – відстань до ізотерми з температурою -1°C, $l_{пр2}$- відстань до ізотерми з температурою -8°C) від діаметра стержня (довжина стержня 10 мм).

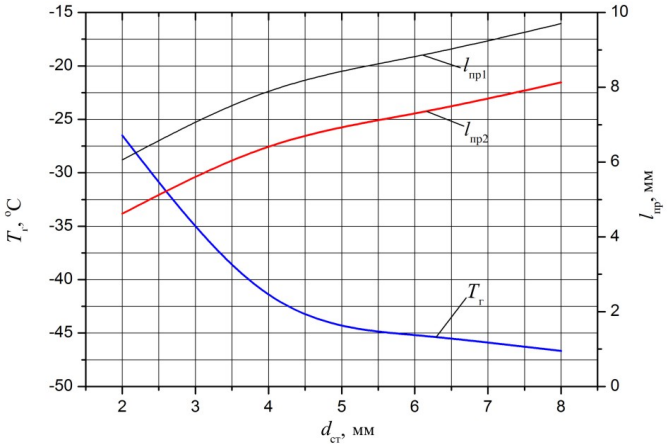


Рис. 8. Залежності температури голки ($T_г$) та глибини промерзання ($l_{пр1}$ – відстань до ізотерми з температурою -1°С, $l_{пр2}$- відстань до ізотерми з температурою -8°С) від діаметра стержня (довжина стержня 20 мм).

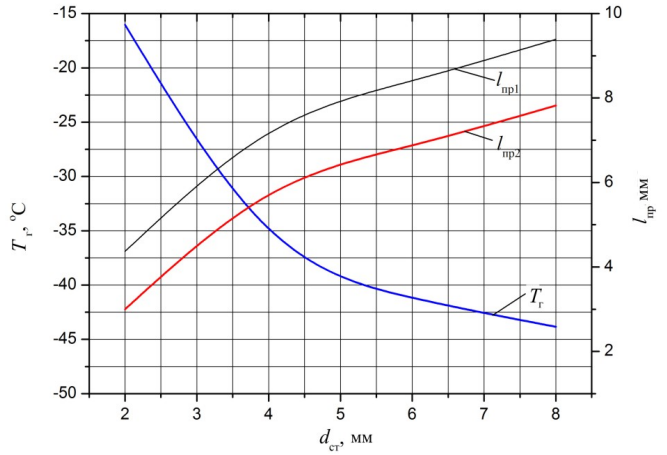


Рис. 9. Залежності температури голки ($T_г$) та глибини промерзання (lпр1 - відстань до ізотерми з температурою -1°С, $l_{пр2}$- відстань до ізотерми з температурою -8°С) від діаметра стержня (довжина стержня 40 мм).

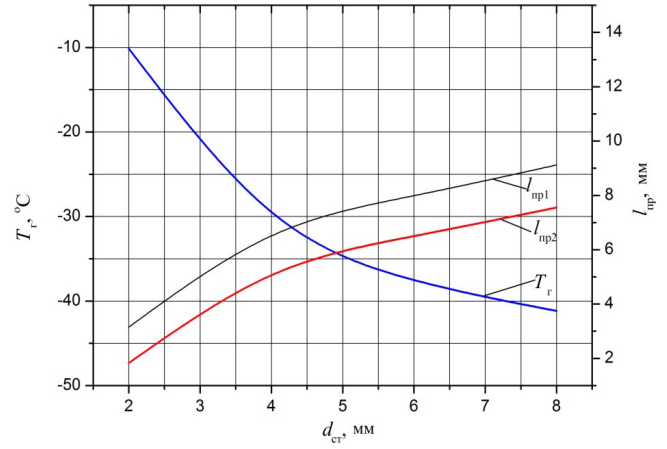


Рис. 10. Залежності температури голки ($T_г$) та глибини промерзання ($l_{пр1}$ - відстань до ізотерми з температурою -1°С, $l_{пр2}$- відстань до ізотерми з температурою -8°С) від діаметра стержня (довжина стержня 60 мм).

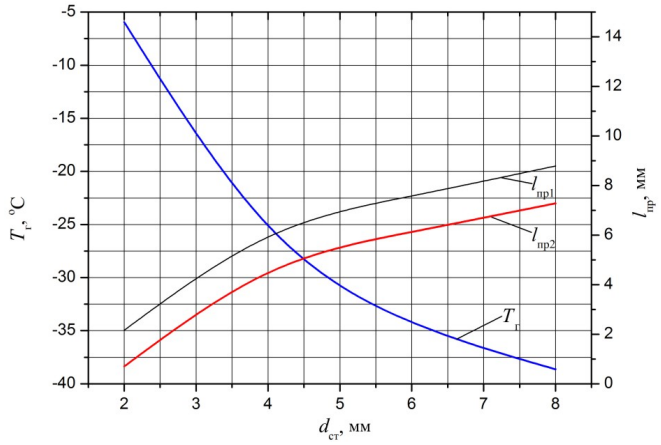


Рис. 11. Залежності температури голки ($T_г$) та глибини промерзання ($l_{пр1}$ – відстань до ізотерми з температурою -1°С, $l_{пр2}$- відстань до ізотерми з температурою -8°С) від діаметра стержня (довжина стержня 80 мм)

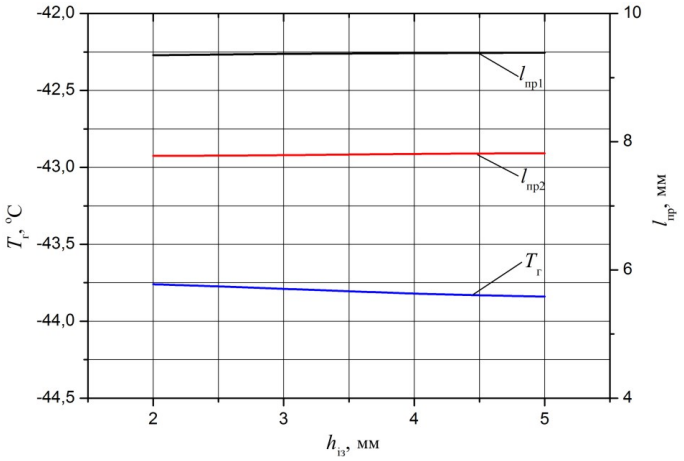


Рис. 12. Залежності температури голки ($T_г$) та глибини (h) промерзання від товщини ізоляції ($d_г$ = 1 мм, $h_г$ = 10 мм, $h_{ст}$ = 80 мм)

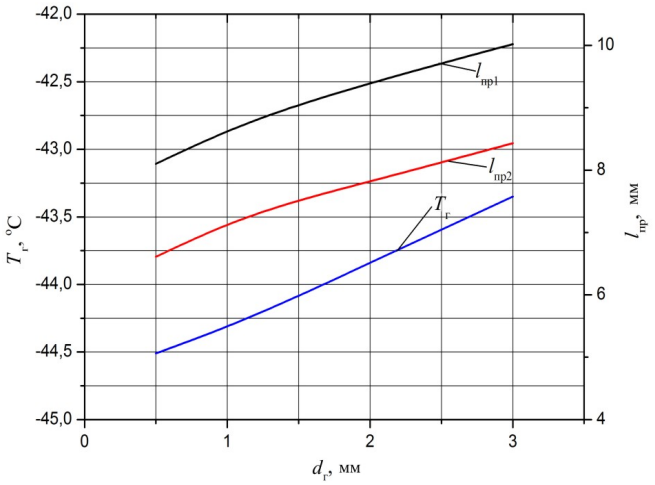


Рис. 13. Залежності температури голки ($T_г$) та глибини (h) промерзання від діаметра голки ($d_{ст}$ = 8 мм, $l_{ст}$ = 40 мм, $h_{із}$ = 5 мм, $h_г$ = 7 мм).

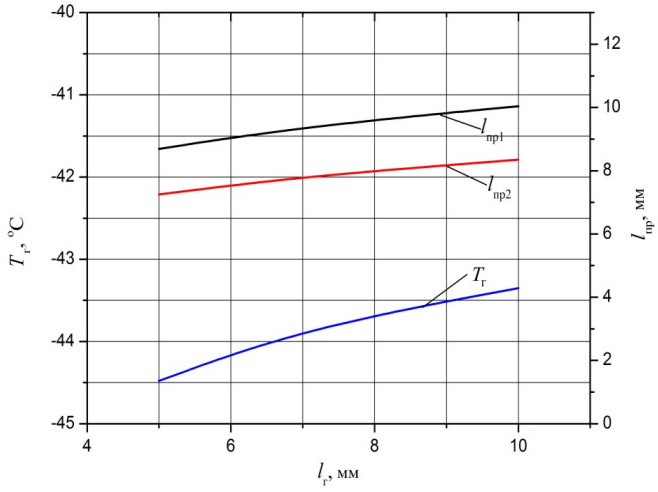


Рис. 14. Залежності температури голки ($T_г$) та глибини (h) промерзання від довжини голки ($d_{ст}$ = 8 мм, $l_{ст}$ = 40 мм, $h_{із}$ = 5 мм, $d_г$ = 2 мм).

Залежності температури голки та глибини промерзання від товщини ізоляції наведено на рис. 12. Діаметр стержня $d_{ст}$ = 8 мм, довжина стержня $l_{ст}$ = 40 мм, діаметр голки $d_г$ = 2 мм, довжина голки $h_г$ = 7 мм.

Залежності температури голки та глибини промерзання від діаметра голки наведено на рис. 13. Для такого випадку діаметр стержня $d_{ст}$ = 8 мм, довжина стержня $l_{ст}$ = 40 мм, товщина ізоляції $h_{із}$ = 5 мм, довжина голки $h_г$ = 7 мм.

Залежності температури голки та глибини промерзання від довжини голки наведено на рис. 21. Для такого випадку діаметр стержня $d_{ст}$ = 8 мм, довжина стержня $l_{ст}$ = 40 мм, товщина ізоляції $h_{із}$ = 5 мм, діаметр голки $d_г$ = 2 мм.

Отримані результати дають можливість оптимізувати конструкцію приладу для забезпечення необхідної глибини промерзання біологічної тканини та досягти максимального ефекту в разі деструкції онкологічних новоутворень.

Висновки

1. Розроблено методику комп'ютерного моделювання, що дозволяє прогнозувати результати локального теплового впливу на біологічну тканину при деструкції онкологічних новоутворень.

2. Шляхом комп'ютерного моделювання визначено оптимальні геометричні розміри робочого інструменту приладу для деструкції онкологічних новоутворень (діаметр стрижня $d_{ст}$ = 8 мм, довжина стрижня $l_{ст}$ = 40 мм, товщина ізоляції $h_{із}$ = 5 мм, діаметр голки $d_г$ = 2 мм) для досягнення необхідної глибини промерзання біологічної тканини.

Література

1. Коленко Е.А. Термоэлектрические охлаждающие приборы. / Е.А. Коленко // Изд. 2-е. – Л.: Наука, 1967. – 283 с.
2. Корпан Н.Н. Криохирургия в XXI веке. / Н.Н. Корпан, Я.В. Шарков, Г. Хохвартер, Ф. Зелнер // В кн.: Медицинская криология 2. Сборник научных трудов. - Н. Новгород, 2001. - С. 133-137.
3. Криохирургия, под ред. Э.И. Канделя, М., 1974.
4. Коченов В.И. Адгезивный эффект в криохирургии./ В.И. Коченов // Реферат в МРЖ.-р. IV.- 1982.– №8.

5. Будрик В.В. Физические основы криометодов в медицине . / В.В. Будрик // Медицинская криология. Выпуск 5. - Нижний Новгород, 2004. – С.48.
6. Дорохов С.Д. Достижения криомедицины. / С.Д. Дорохов // Матер. Международного симпозиума. СПб., 2001. – С. 118.
7. Бурых М.П.Основы технологии хирургических операций. / М.П Бурых // – Харьков: РА и ООО “Знание”, 1998. – 480с.
8. Кузин М.И. Местное обезболивание. / М.И. Кузин, С.Т. Харкай // – М.: Медицина, 1982. – 140с.
9. Симбирцев С.А. Основы оперативной хирургии. / С.А. Симбирцев // – СПб.: Гиппократ, 2002. – 631с.
10. Семенов Г.М. Современные хирургические инструменты. / Г.М. Семенов // -СПб: Питер, 2006. – 352с.
11. Безак В.И. Медицинский инструментарий и аппарутура (издание второе, переработанное и дополненное). / В.И. Безак // – М.:Медицина, 1969. – 188 с.
12. Анатичук Л.І., Комп'ютерний контроль розподілу температури в тканинах під час кріохірургії та кріотерапії / Л.І. Анатичук, О.Я. Лусте, Л.Я. Кушнерик // Термоелектрика. – №4. – 2006.–с.79 – 83.
13. Москалик І.А. Про використання термоелектричного охолодження у практиці кріодеструкції / І.А. Москалик, О.М. Маник // Термоелектрика. − № 6. – 2013. – с.84 – 92.
14. Березовський А.А. Математическое прогнозирование плоскопаралельной криодеструкции биологической ткани in vivo / А.А. Березовський, Ю.Н. Муськин // Задачи Стефана с предельным стационарным состоянием в криохирургии.-Киев,1986.–с. 17 – 36.-(Препринт/ АН УССР, Ин-т математики; 86 – 37).
15. Будрик В.В. Исследование теплообменных процессов в криохирургических зондах с вынужденной циркуляцией криоагента: Автореф. канд. техн. наук. / В.В. Будрик // -М.,1979.-21с.
16. Васильев Л.Л. Перспективы использования тепловых труб и пористых теплообменников в новой технике. Тепло- и массообмен криогенных жидкостей в пористых теплообменниках. / Л.Л. Васильев // -Минск, 1974. – С.3 – 23.
17. Драбкин И.А., Способ расчета термоэлектрических охлаждающих устройств / И.А. Драбкин, З.М. Дашевский, В.Б. Освенский // Доклады VIII Межгосударственного семинара "Термоэлектрики и их применения".-Санкт-Петербург, 2002.
18. Исмаилов Т.А. Разработка и создание полупроводниковых термоэлектрических приборов для медицины / Т.А. Исмаилов // Тезисы доклада Всероссийской НТК "Состояние и перспективы развития медицинского приборостроения".-Махачкала: ДГТУ, 1996.
19. Сулин А.Б. Реализация эффекта Пельтье в приборах медицинского назначения. / А.Б. Сулин // Конференция «Состояние и перспективы развития медицинского приборостроения». Махачкала, 1996.
20. Roger W. Pryor Multiphysics modeling using Comsol: a first principles approach. Jones and Bartlett Publishers London W6 7PA United Kingdom, 2011.- 871p.
21. COMSOL Multiphysics User’s Guide. COMSOL AB, 2010.- 804p.
22. Овчаренко В.А., Основи методу кінцевих елементів і його застосування в інженерних розрахунках: / В.А. Овчаренко, С.В. Подлєсний, С.М. Зінченко // Навчальний посібник. – Краматорськ: ДДМА, 2008. – 380 с.
23. Han Liang Lim, Venmathi Gunasekaran. Mathematical modeling of heat distribution during cryosurgery.
24. Deng ZS, Liu J. Cryobiology 50 Numerical simulation of selective freezing of target biological tissues following injection of solutions with specific thermal properties, 2005.-pp.183–192.

Надійшла до редакції 27.07.2015

УДК 681.382

Ісмаілов Т.А., Євдулов О.В., Євдулов Д.В.

ФГБОУ В Дагестанський державний технічний університет, Росія,
м. Махачкала, ім. імама Шаміля, буд.70, 367015.

РЕЗУЛЬТАТИ ТЕОРЕТИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ СИСТЕМИ ОХОЛОДЖЕННЯ ЕЛЕМЕНТІВ РЕА, ЩО ПРАЦЮЮТЬ У РЕЖИМІ ПОВТОРНО-КОРОТКОЧАСНИХ ТЕПЛОВИДІЛЕНЬ

У роботі розглянуто систему охолодження елементів РЕА з повторно-короткочасним тепловиділенням, виконано на основі робочих речовин, що плавляться з додатковим тепловідводом, реалізованим за допомогою термоелектричної батареї. Наведено основні розрахункові співвідношення для її теоретичного дослідження. Показано залежності тривалості стабільної роботи елемента РЕА, а також його температурні характеристики при забезпеченні його теплового режиму роботи досліджуваною системою.

Ключові слова: *система охолодження, елемент РЕА, теплообмін, робоча речовина, що плавиться, плавлення, затвердіння, термоелектрична батарея, моделювання.*

The paper deals with cooling system for radio electronic equipment elements working in the intermittent heat release mode based on melting working agents with the additional heat removal via a thermopile. The basic design ratios for its theoretical study are given. Dependences of REE element stable operation time, as well as its temperature characteristics with provision of its thermal conditions by the system in question are represented.

Key words: cooling system, REE element, heat exchange, melting working agent, melting, solidification, thermopile, simulation.

Вступ

При проектуванні радіоелектронної апаратури (РЕА), призначеної для роботи в широкому діапазоні теплових навантажень, доводиться враховувати вплив температури на її характеристики та параметри. Якщо останні виходять за межі, допустимі для її нормального функціонування, вдаються до тих або інших методів охолодження та температурної стабілізації.

Нині в практиці проектування РЕА використовують різні методи забезпечення її теплових режимів, серед яких слід виділити повітряні, рідинні, кондуктивні, випарні, термоелектричні й деякі спеціальні [1 – 3]. Кожний з перелічеих методів має свої переваги та недоліки. Зокрема охолодження РЕА на основі повітряного й кондуктивного методів є малоефективним внаслідок низької інтенсивності тепловідведення й точності підтримування температури на необхідному рівні. Рідинна й випарна системи термостабілізації складні для реалізації, вимагають громіздкого і складного, в конструктивному виконанні, устаткування. Крім того, у цьому випадку необхідна наявність джерела електричної енергії для живлення охолоджувальних систем.

Перспективним для охолодження РЕА, що працює в режимі повторно-короткочасних тепловиділень, є спосіб, заснований на використанні робочих речовин, що плавляться, зі стабільною температурою плавлення [4]. Конструктивно пристрої, що реалізують цей метод, виконуються у

вигляді контейнера, заповненого робочою речовиною, що плавиться, у безпосередній контакт із яким приводиться елемент РЕА, причому останній може розміщатися як усередині контейнера, так і на його поверхні [5]. Під час роботи основна частина теплоти, що розсіюється елементом або блоком апаратури, поглинається за рахунок прихованої теплоти плавлення речовини. Після закінчення роботи апаратури відбувається остигання речовини і її затвердіння внаслідок теплообміну з навколишнім середовищем.

Головним недоліком таких систем, що обмежують їхнє застосування для охолодження елементів РЕА з високими густинами теплового потоку, є необхідність підтримування робочої речовини в стані фазового переходу впродовж усього циклу роботи електронного приладу. Оскільки елемент упродовж часу свого функціонування виділяє значні потужності, то в багатьох випадках теплоакумулююча здатність робочої речовини виявляється недостатньою для забезпечення необхідного температурного режиму впродовж усього циклу його роботи (робоча речовина повністю розплавиться до кінця циклу роботи елемента).

У зв'язку з цим під час охолодження потужних радіоелектронних пристроїв із застосуванням робочих речовин, що плавляться, доцільним є використання деякої додаткової охолоджувальної системи для відводу надлишку тепла від робочої речовини. У відношенні енергетичних і масогабаритних показників ефективним є використання як такої, додаткової системи охолодження термоелектричної батареї (ТЕБ). Подібного роду систему розглянуто у [6], де подано різні конструктивні варіанти її реалізації, що відрізняються різними способами орієнтації контейнера з робочою речовиною, що плавиться, і ТЕБ, а також режимами функціонування.

Мета статті – розробка математичної моделі та теоретичні дослідження описаної в нашій роботі системи відводу теплоти від елементів РЕА, що працюють у режимі повторно-короткочасних тепловиділень, заснованої на спільному застосуванні робочих речовин, що плавляться в заданому температурному діапазоні, і термоелектричного методу охолодження.

Конструкція системи охолодження елементів РЕА, що працюють у режимі повторно-короткочасних тепловиділень

На рис.1 показано структурну схему розглянутої системи, а на рис. 2 її зовнішній вигляд. Тут ТЕБ 1 доведено до теплового контакту із торцевою поверхнею тонкостінного металевого контейнера 2, заповненого робочою речовиною 3, на іншу поверхню якого встановлюється елемент РЕА 4. ТЕБ працює в перерві функціонування елемента тепловиділення.

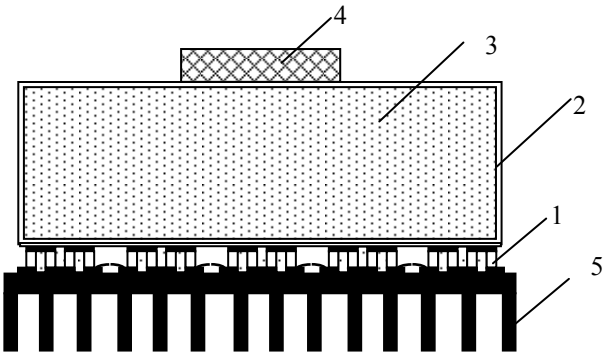


Рис.1. Структурна схема системи для охолодження елементів РЕА, що працюють в режимі повторно-короткочасних тепловиділень.

Рис.2. Зовнішній вигляд системи для охолодження елементів РЕА, що працюють в режимі повторно-короткочасних тепловиділень.

Робота пристрою здійснюється в такий спосіб. Тепло, що надходить від елемента РЕА 4, передається металевому контейнеру 2 і через поверхню дотикання робочій речовині 3. Далі одночасно відбувається прогрівання робочої речовини 3 до температури плавлення та процес плавлення, що супроводжується поглинанням теплоти, яка виділяється РЕА. Після закінчення циклу роботи елемента РЕА 4 відбувається остигання робочої речовини 3 і його затвердіння за рахунок відводу теплоти ТЕБ 1, що працює в режимі охолодження. Зменшення часу затвердіння робочої речовини 3 у цьому випадку досягається за рахунок збільшення інтенсивності тепловідведення.

Математична модель системи охолодження елементів РЕА, що працюють у режимі повторно-короткочасних тепловиділень

Математичне моделювання розглянутої системи охолодження включає в себе дослідження теплофізичних процесів в процесі плавлення та затвердіння робочого агенту, а також розрахунки відповідної ТЕБ.

Моделювання процесів, пов'язаних зі зміною агрегатного стану робочої речовини, здійснене шляхом розв'язку завдання Стефана з використанням методу Л.С. Лейбензона [7]. Метод наближеного розв'язку полягає в тому, що функції зміни температури в рідкій і твердій фазах речовини підбираються таким чином, щоб вони задовольняли необхідним початковим і граничним умовам. Підібрані в такий спосіб функції підставляються в умову спряження на границі розділу фаз, отримане диференціальне рівняння вирішується відносно до координати границі розділу фаз. Для розглянутого випадку профілі температур у твердій і рідкій фазах показано у вигляді поліноміальної залежності відповідно до рекомендацій [4]:

У результаті отримано наступні системи рівнянь для дослідження процесів плавлення й затвердіння робочого агента за наявності й відсутності конвективних потоків у рідкій фазі речовини

1. Для випадку плавлення робочої речовини за відсутності розвинутої конвекції в рідкій фазі теплового акумулятора

$$\frac{dT_{об}}{d\tau}=\frac{1}{\left(c\rho\delta\right)_{об}}\left[q_{PEA}+\alpha_{ср}\left(T_{ср}-T_{об}\right)+\frac{\lambda_1}{\xi}\left(T_{кр}-T_{об}\right)\right], \tag{1}$$

$$\frac{d\xi}{d\tau}=\frac{\frac{1}{2}c_1\rho_1\xi\frac{dT_{об}}{d\tau}+\frac{\lambda_1}{\xi}\left(T_{кр}-T_{об}\right)}{c_1\rho_1\left(\frac{1}{2}T_{кр}-T_{об}\right)-c_2\rho_2\left(T_{кр}-T_{2R0}\right)\frac{\xi-R}{\xi_0-R}-\rho_2 r}. \tag{2}$$

2. Для випадку плавлення робочої речовини за наявності розвинутої конвекції в рідкій фазі теплового акумулятора

$$\left(c\rho\delta\right)_{об}\frac{dT_{об}}{d\tau}=q_{PEA}+\alpha_{ср}\left(T_{ср}-T_{об}\right)+\alpha_{кр}\left(T_1-T_{об}\right), \tag{3}$$

$$c_1\rho_1\xi\frac{dT_1}{d\tau}=\alpha_{об}\left(T_1-T_{об}\right)+\alpha_{кр}\left(T_{кр}-T_1\right), \tag{4}$$

$$\frac{d\xi}{d\tau}\left[c_2\rho_2\left(\frac{-2\cdot n\left(T_{кр}\cdot R-T_{2R0}\cdot R\right)+\xi\left(T_{2R0}-T_{кр}\right)}{\left(n+1\right)\left(\xi_0-R\right)}\right)+r\rho_2\right]=\alpha_{кр}\left(T_1-T_{кр}\right). \tag{5}$$

3. Для випадку затвердіння робочої речовини за відсутності розвинутої конвекції в рідкій фазі теплового акумулятора

$$\frac{dT_{об}}{d\tau}=\frac{1}{(c\rho\delta)_{об}}\left[\alpha_{ср}\left(T_{ср}-T_{об}\right)+\frac{\lambda_2\left(T_{кр}-T_{об}\right)}{\xi}\right], \tag{6}$$

$$\frac{d\xi}{d\tau}=\frac{\lambda_2\left(T_{кр}-T_{об}\right)-q_{ТЕБ}\left(R-\xi\right)}{\rho_1 r-\frac{1}{2}c_2\rho_2\left(T_{об}-T_{кр}\right)-c_1\rho_1\left(T_{1R0}-T_{кр}\right)\frac{R-\xi}{\xi_0-R}}. \tag{7}$$

4. Для випадку затвердіння робочої речовини при наявності розвинутої конвекції в рідкій фазі теплового акумулятора

$$(c\rho\delta)_{об}\frac{dT_{об}}{d\tau}=\alpha_{ср}\left(T_{ср}-T_{об}\right)+\alpha_{кр}\left(T_1-T_{об}\right), \tag{8}$$

$$c_1\rho_1\xi\frac{dT_1}{d\tau}=\alpha_{об}\left(T_1-T_{об}\right)+\alpha_{кр}\left(T_{кр}-T_1\right), \tag{9}$$

$$\frac{d\xi}{d\tau}\left[c_2\rho_2\left(\frac{-2\cdot n\left(T_{кр}\cdot R-T_{2R0}\cdot R\right)+\xi\left(T_{2R0}-T_{кр}\right)}{(n+1)(\xi_0-R)}\right)+r\rho_1\right]=\alpha_{кр}\left(T_1-T_{кр}\right)-q_{ТЕБ}. \tag{10}$$

У співвідношеннях (1) – (10) c_i, ρ_i, λ_i теплоємність, щільність і теплопровідність рідкої й твердої фаз робочого агента, де індекс 1 відповідає рідкій фазі, а індекс 2 – твердій фазі робочої речовини; τ – час; q_{PEA} – кількість теплоти, що виділяється елементом РЕА в одиницю часу та припадає на одиницю площі торцевої грані ємності з тепловим акумулятором; $\alpha_{ср}$ – коефіцієнт тепловіддачі в навколишнє середовище $T_{об}$ – середньомасова температура металевої оболонки пристрою (теплом, що йде на нагрівання або охолодження елемента РЕА, внаслідок його малої величини в порівнянні з теплом, що акумулюється робочою речовиною, нехтуємо або враховуємо в сумарній теплоємності металевої оболонки; таке припущення дає можливість прийняти за температуру елемента РЕА значення $T_{об}$); $T_{ср}$ – температура навколишнього середовища; r – теплота плавлення робочої речовини; R – товщина шару робочої речовини; ξ – границя розділу фаз; $\alpha_{об}, \alpha_{кр}$ –коефіцієнти тепловіддачі від оболонки до рідини та від поверхні розділу фаз до рідини, відповідно; T_1 – середня температура рідкої фази; τ_0, ξ_0 – час і товщина розплаву, за яких починається інтенсивний рух конвективних струмів і поле температур по рідкій фазі практично зникає; T_{2R}, T_{2R0} –температури в будь-який момент часу τ та за $\tau = \tau_0$ відповідно, ξ_0 – товщина розплаву за $\tau = \tau_0$; τ_0 – час, за який починає спостерігатися лінійна зміна температури T_{2R} від часу; n – параметр, що визначається експериментально [4]; $q_{ТЕБ}$ – кількість теплоти, що виділяється в одиницю часу ТЕБ та приходиться на одиницю площі торцевої грані ємності з тепловим акумулятором.

Розрахунки ТЕБ здійснено на основі стандартної методики з використанням пакета прикладних програм Thermoelectric system calculation (виробник ВАТ «Кріотерм», м. Санкт-Петербург) [8]. На основі аналізу значень $q_{ТЕБ}$, еквівалентних величині холодопрдуктивності ТЕБ визначено геометричні розміри термоелементів, які входять до складу ТЕБ, величина електричного струму живлення, споживана електрична енергія.

Результати чисельного експерименту системи охолодження елементів РЕА, що працюють у режимі повторно-короткочасних тепловиділень.

Результати чисельного експерименту за розробленого моделлю охолоджувального пристрою наведено на рис.3 – 10. Розглянуто залежності зміни температури оболонки від часу

при плавленні речовини, а також координати границі розділу фаз від часу за різних потужностей розсіювання елемента РЕА (рис.3 – 4), різних наповнювачів (рис.6 – 7), тривалості повного плавлення робочої речовини від потужності тепловиділень елемента РЕА (рис. 8). На рис 5 наведено для порівняння зміну в часі температури оболонки за використання речовини, що плавиться, і застосування природнього повітряного охолодження. Аналогічні дані для режиму охолодження наведено на рис.11 – 16.

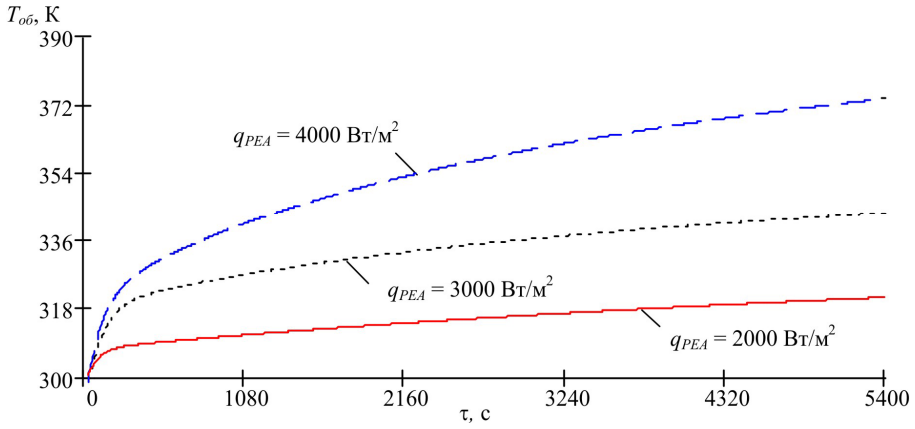


Рис.3. Залежність температури оболонки від часу під час плавлення речовини (речовина – парафін) без конвекції в рідкій фазі, $(c\rho\delta)_{об}$ *=2·10^3 Дж/(м^2·К) R =0.03 м.*

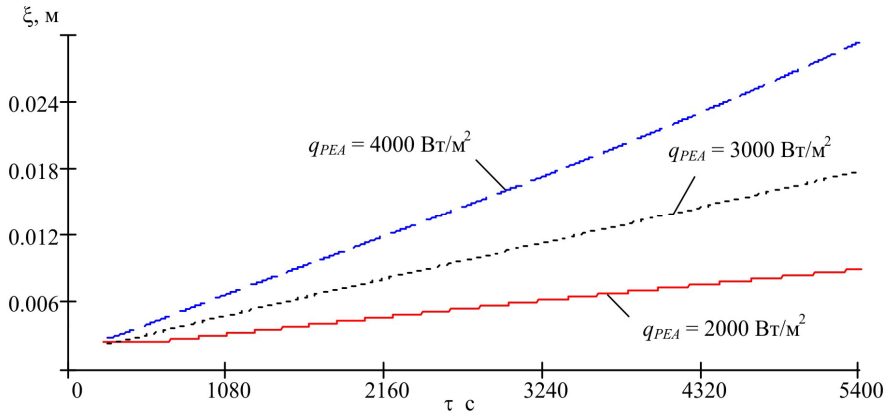


Рис.4. Залежність координати розділу фаз від часу під час плавлення речовини (речовина – парафін) без конвекції в рідкій фазі, $(c\rho\delta)_{об}$ *=2·10^3 Дж/(м^2·К); R =0.03 м.*

Розрахунки зроблено за таких вихідних даних: робочі речовини – парафін (ρ_1 = 760 кг/м^3, ρ_2 = 780 кг/м^3, c_1 = 2680 Дж/кг·К, c_2 = 2350 Дж/кг·К, λ = 0.27 Вт/м·К, r = 156·103 Дж/кг, $T_{кр}$ = 316 К), елаідінова кислота (ρ_1 = 850 кг/м^3, ρ_2 = 860 кг/м^3, c_1 = 2180 Дж/кг·К, c_2 = 1550 Дж/кг·К, λ = 0.16 Вт/м·К, r = 214·103 Дж/кг, $T_{кр}$ = 318 К), азотнокислий нікель (ρ_1 = 1980 кг/м^3, ρ_2 = 2050 кг/м^3, c_1 = 2140 Дж/кг·К, c_2 = 1800 Дж/кг·К, λ = 0.56 Вт/м·К, r = 155·103 Дж/кг, $T_{кр}$ = 329.7 К), $T_{ср}$ = 293 К, $\alpha_{порівн}$ = 10 Вт/ К·м^2 (за винятком випадків, коли значення $\alpha_{порівн}$ зазначене безпосередньо в підрисунковому написі на графіках), ξ_0 = 0.001 м; τ_0 = 20 з, $\alpha_{про}$ = 20 Вт/ К·м^2, $\alpha_{рк}$ = 20 Вт/ К·м^2.

Розрахункові залежності показують, що температура оболонки та тривалість плавлення робочої речовини залежить від величини теплового навантаження на охолоджувальний

пристрій (значення q_{PEA}), типу робочої речовини, а також умов теплообміну з навколишнім середовищем. У випадку відсутності конвективних потоків у рідкій фазі процес теплообміну є нестаціонарним процесом теплопровідності і температура оболонки пристрою увесь час зростає. Швидкість її росту залежить від теплоти, що підводиться до неї (величини q_{PEA}), товщини шару та теплопровідності речовини.

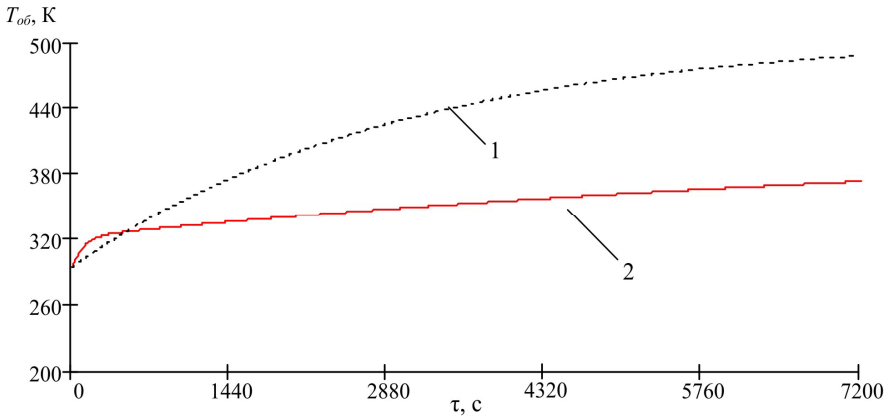


Рис.5. Залежність температури оболонки від часу під час плавлення речовини (речовина – парафін) без конвекції в рідкій фазі $(c\rho\delta)_{об}$ *=2·10³ Дж/(м²·К); R =0.03 м,* q_{PEA}*=2000 Вт/м²,1 – використано природне повітряне охолодження із* $\alpha_{ср}$*=5 Вт/м²·К, 2 – використано систему охолодження із робочою речовиною – азотнокислим нікелем.*

Згідно із графіками, зображеними на рис. 3 – 4, збільшення значення q_{PEA} значно підвищує температуру оболонки і елемента РЕА, а також швидкість плавлення речовини (наприклад, після 1.5 години роботи елемента РЕА зі зміною його потужності розсіювання з 2000 до 4000 Вт/м^2 температура оболонки підвищується з 320 до 372 К, а швидкість плавлення збільшується з 1.48·10 – 6 м/с до 5.5·10 – 6 м/с). Підвищення температури оболонки пристрою пов'язане, у тому числі, із збільшенням теплового опору рідкої фази робочої речовини, який зростає зі збільшенням розплавленого шару. Це підтверджує необхідність вживання заходів по зменшенню шару рідкої фази речовини між елементом РЕА та границею розділу фаз.

Також на температуру елемента РЕА в процесі його функціонування буде впливати вибір відповідного робочого наповнювача. Було зроблено розрахунки для випадку використання як такого азотнокислого нікелю, парафіну та елаідінової кислоти (рис. 6 – 7).

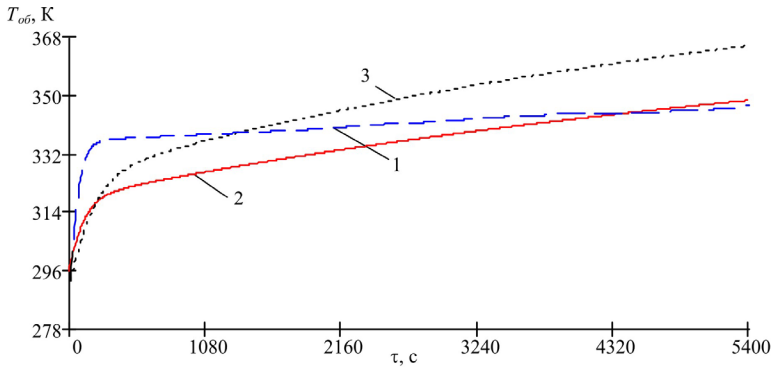


Рис.6. Залежність температури оболонки від часу під час плавлення різних теплових акумуляторів без конвекції в рідкій фазі, $(c\rho\delta)_{об}$ *=2.5·10³ Дж/(м²·К), R =0.03 м,* q_{PEA}*=3500 Вт/м². 1 – азотнокислий нікель, 2 – парафін, 3 – елаідінова кислота.*

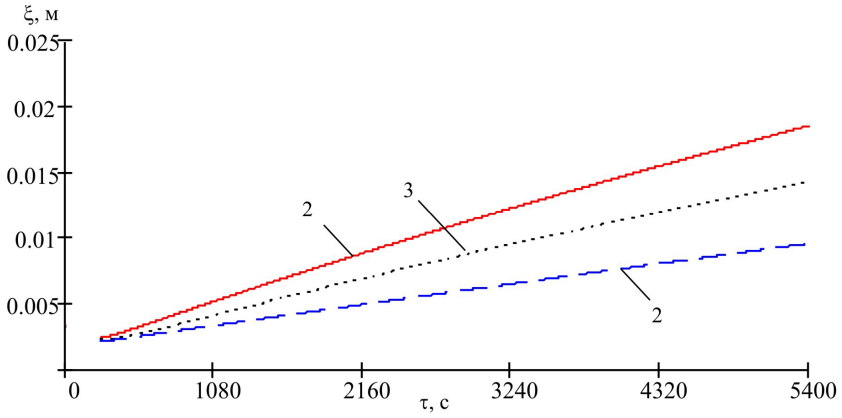


Рис.7. Залежність координати розділу фаз від часу під час плавлення різних теплових акумуляторів без конвекції в рідкій фазі, $(c\rho\delta)_{об}$ =2.5·10^3 Дж/(м^2·К), R =0.03 м, $q_{РЕА}$=3500 Вт/м^2. 1 – азотнокислий нікель, 2 – парафін, 3 – елаідінова кислота.

Як показали результати досліджень, для даних умов кращі результати отримано за використання як наповнювача азотнокислого нікелю. Згідно із залежностями, зображеними на рис.6, для випадку застосування як робочої речовини азотнокислого нікелю температура оболонки пристрою є найбільш стабільною, а швидкість плавлення найменшою. Це пов'язано насамперед з його більш високою теплопровідністю, яка майже вдвічі більша, ніж у парафіну та втричі більша, ніж в елаідінової кислоти. Таким чином, зниження швидкості зростання температури (тобто її стабілізації) можна досягти за рахунок збільшення ефективної теплопровідності речовини. Одним з методів збільшення ефективної теплопровідності речовини є застосування різних наповнювачів. Наприклад, можуть бути використані металева крихта, різного роду оребрення, стільникові конструкції, або пористі структури.

На рис. 8 наведено графіки залежності тривалості повного плавлення різних наповнювачів від величини потужності розсіювання елементу РЕА, що відповідає тривалості його стабільної роботи. Тут найбільшу тривалість плавлення в діапазоні потужностей від 1000 до 5000 Вт/м^2 має азотнокислий нікель, що пояснюється його більш високою температурою й теплотою плавлення, а також величиною коефіцієнта теплопровідності.

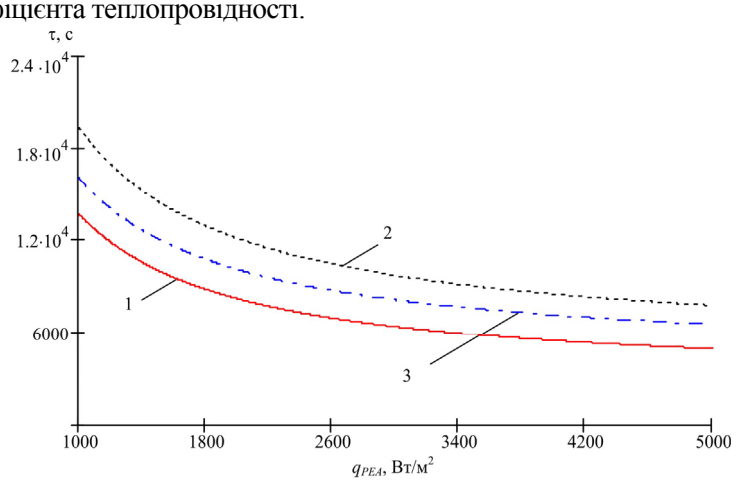


Рис.8. Залежність часу повного плавлення різних теплових аккумуляторів від потужності тепловиділення елементу РЕА, що припадає на одиницю площі без конвекції в рідкій фазі, $(c\rho\delta)_{об}$ =2.5·10^3 Дж/(м^2·К); R =0.03 м. 1 – парафін, 2 – азотнокислий нікель, 3 – алаідінова кислота.

На процес плавлення речовини впливає наявність конвективних потоків у його рідкій

фазі. Цей випадок відповідає розміщенню елемента на нижній торцевій поверхні контейнера з робочою речовиною й підведенню теплоти знизу відносно теплового акумулятора. Згідно з рис. 9 – 10 для парафіну вплив конвективних потоків починає суттєво позначатися через 19 – 20 хв. після початку процесу плавлення, що відповідає товщині розплаву 0.009 – 0.01 м. Починаючи із зазначеного моменту, для розвитої конвекції в рідкій фазі речовини процес плавлення інтенсифікується. Відповідно збільшується швидкість переміщення границі розділу фаз, а ріст температури оболонки охолоджувального пристрою сповільнюється. Як випливає із даних графіків на рис. 9, через 1.5 г. після початку процесу плавлення температура оболонки пристрою за наявності конвекції в рідкій фазі теплового акумулятора буде на 12 К меншою, ніж у випадку відсутності конвективних потоків. Разом з тим, згідно із залежностями, показаними на рис. 10, тривалість повного проплавлення робочої речовини за наявності конвекції в рідкій фазі робочого агента трохи нижча, ніж за її відсутності. За зазначених умов тривалість повного проплавлення речовини в першому випадку становить 78 хв., а в другому – 90 хв. Вказану обставину слід враховувати при проектуванні системи тепловідведення в напрямку збільшення кількості теплового акумулятора в ємності при розміщенні елемента РЕА на її нижній торцевій поверхні.

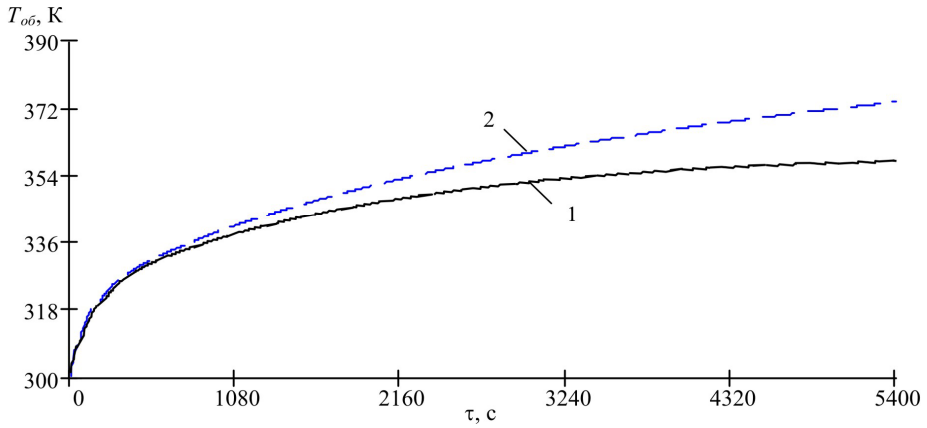


Рис. 9. Залежності температури оболонки від часу під час плавлення речовини (речовина – парафін) за наявності (1) та відсутності (2) конвекції в рідкій фазі, $(c\rho\delta)_{об} = 2\cdot10^3$ *Дж/(м²·К) R = 0.025 м,* $q_{РЕА} = 4000$ *Вт/м².*

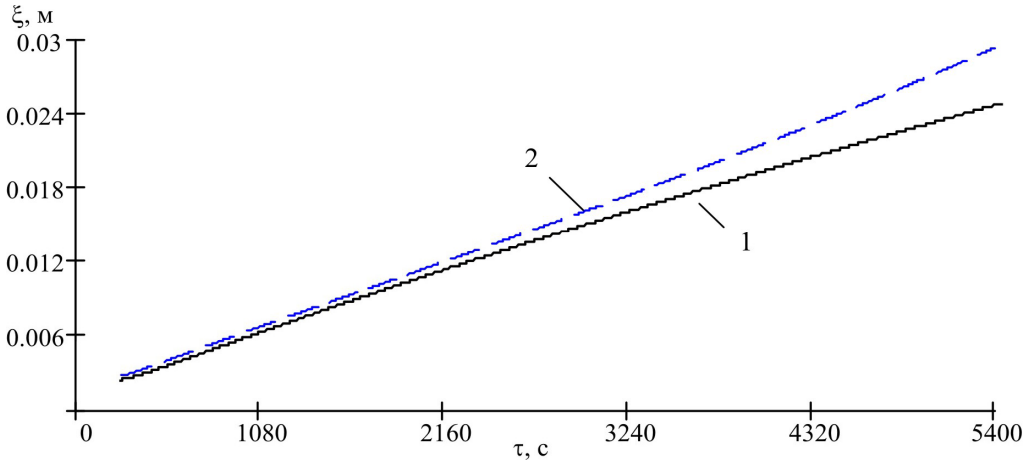


Рис.10. Залежність координати розділу фаз від часу під час плавлення речовини (речовина – парафін) за наявності (1) та відсутності (2) конвекції в рідкій фазі, $(c\rho\delta)_{об} = 2\cdot10^3$ *Дж/(м²·К), R = 0.025 м,* $q_{РЕА} = 4000$ *Вт/м².*

На рис. 11 – 15 показані залежності температури оболонки зі сторони контакту з ТЕБ і границі розділу фаз із затвердінням наповнювача для різних величин холодопродуктивності ТЕБ, а також для умов, коли процес охолодження й затвердіння речовини відбувається за рахунок природнього теплообміну з навколишнім середовищем. Як видно із графіків, час остигання робочої речовини й оболонки пристрою при використанні ТЕБ у кілька разів менший від їх часу остигання при природньому теплообміні з навколишнім середовищем (для парафіну це відношення за $q_{\text{ТЕБ}} = 2000$ Вт/м^2 і $\alpha_{\text{порівн}} = 10$ Вт/(м$^2\cdot$ К) склало 2 рази). Звідси випливає, що існуючі обмеження відносно часу циклу роботи елемента РЕА та часу перерви між його включеннями, з використанням ТЕБ знижуються. Таким чином, якщо у випадку природнього теплообміну оболонки охолоджувального пристрою з навколишнім середовищем період роботи елемента РЕА повинен був би бути значно меншим «паузи», то з використанням ТЕБ час між двома послідовними циклами роботи РЕА може бути значною мірою зменшеним. При цьому швидше всього процес охолодження й затвердіння речовини відбувається з використанням як наповнювача парафіну та азотнокислого нікелю (з рис. 14 – 15, де дослідження робилися для парафіну, азотнокислого нікелю, пальмітинової та елаідінової кислот). Першого – за рахунок найменшої температури й теплоти плавлення, другого – за рахунок більш високого коефіцієнта теплопровідності.

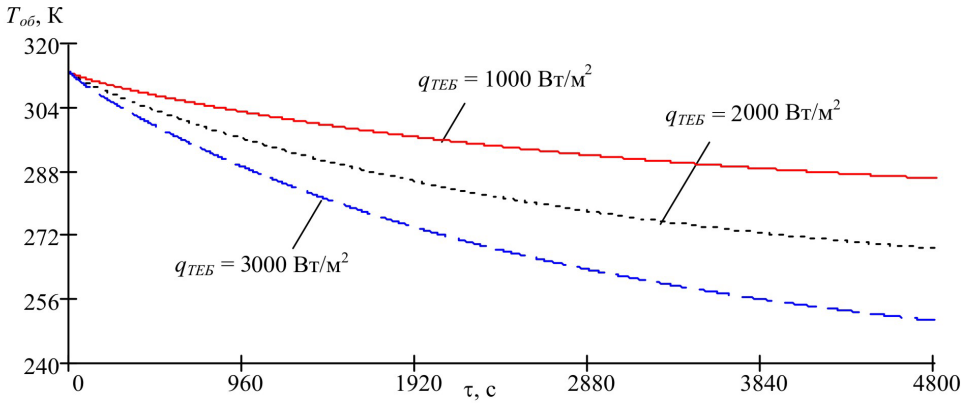


Рис.11. Залежність температури оболонки від часу із затвердінням речовини (речовина – парафін) $(c\rho\delta)_{об} = 6.5\cdot10^3$ Дж/(м$^2\cdot$К); R = 0.025 м.

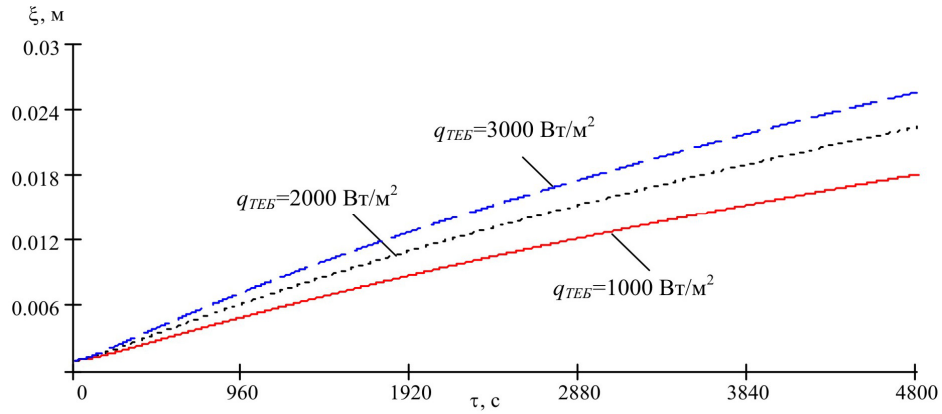


Рис.12. Залежність координати розділа фаз від часу із затвердінням речовини (речовина – парафін) $(c\rho\delta)_{об} = 6.5\cdot10^3$ Дж/(м$^2\cdot$К); R = 0.025 м.

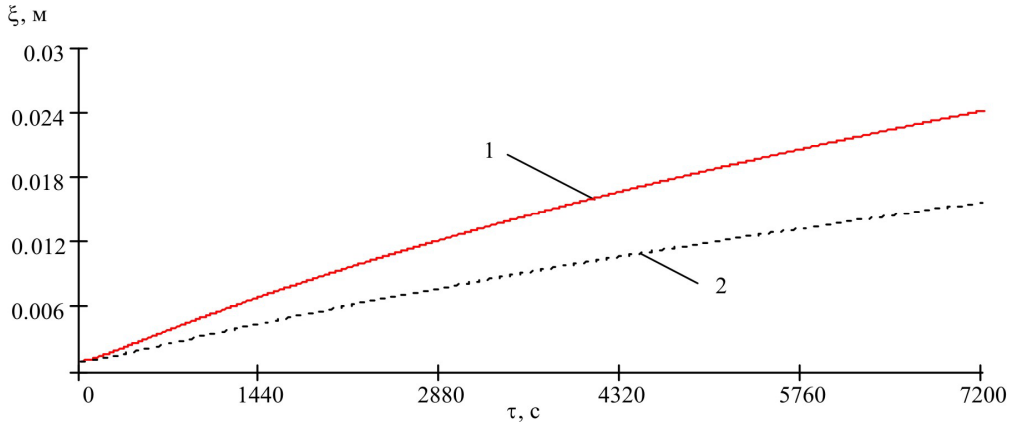


Рис.13. Залежність координати розділу фаз від часу із затвердінням речовини (речовина – парафін) $(c\rho\delta)_{об} = 6.5\cdot10^3$ Дж/(м^2·К); R = 0.025 м.
1 – з використанням ТЕБ із 2000 Вт/м^2 2 – з використанням природного повітряного охолодження за рахунок теплообміну із оточуючим середовищем ($\alpha_{ср}$ = 10 Вт/м^2·К).

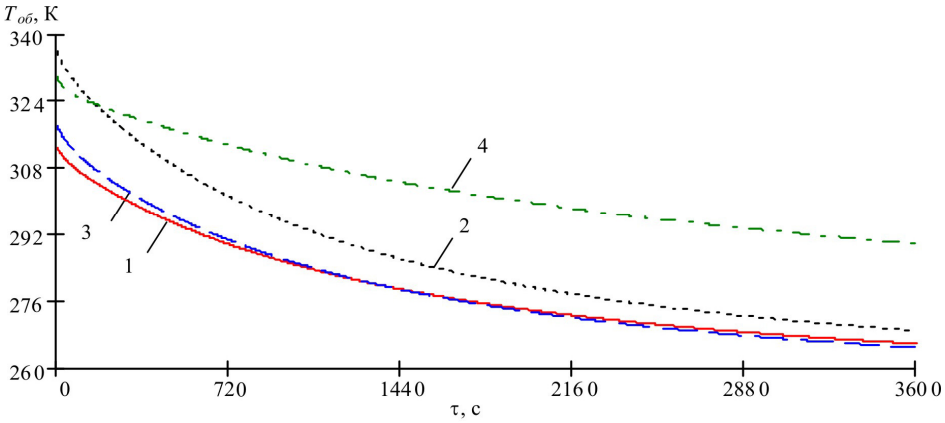


Рис.14. Залежність температури оболонки від часу із затвердінням різних наповнювачів $(c\rho\delta)_{об} = 2.1\cdot10^3$ Дж/(м^2·К); R = 0.02 м, $q_{ТЕБ}$ = 1500 Вт/м^2. 1 – парафін, 2 – пальмітінова кислота, 3 – елаідінова кислота, 4 – азотнокислий нікель.

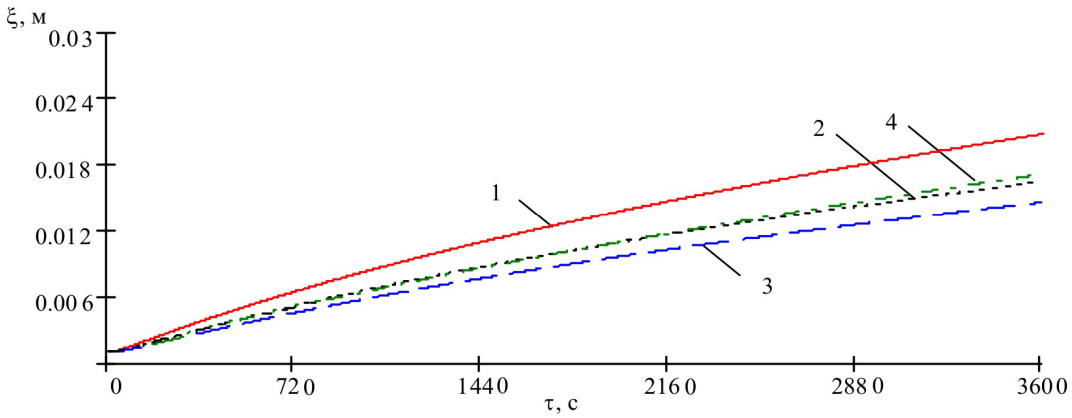


Рис.15. Залежності координати розділу фаз від часу із затвердінням різних наповнювачів $(c\rho\delta)_{об} = 2.1\cdot10^3$ Дж/(м^2·К); R = 0.02 м, $q_{ТЕБ}$= 1500 Вт/м^2. 1 – парафін, 2 – пальмітінова кислота, 3 – елаідінова кислота, 4 – азотнокислий нікель.

Тривалість процесу затвердіння речовини може бути суттєво знижена за використання додаткового тепловідводу від бічної поверхні контейнера з речовиною. Згідно з розрахунковими даними (рис. 16) використання додаткового тепловідводу з $q_{ТЕБ}$= 6000 Вт/м^2 при основному $q_{ТЕБ}$ = 1500 Вт/м^2 дасть можливість знизити час повного затвердіння, наприклад, для парафіну до 1200 с, азотнокислого нікелю до 2000 с, пальмітинової кислоти до 2400 с. При цьому у випадку додаткового тепловідводу від бічної поверхні, коли значення величин товщини, довжини і ширини відсіків із наповнювачами, що плавляться, співставні, безпосередні розрахунки за виразами (1) – (5) (6) – (10) не прийнятні. У цьому випадку використовується принцип додавання швидкостей, викладений, наприклад у [9].

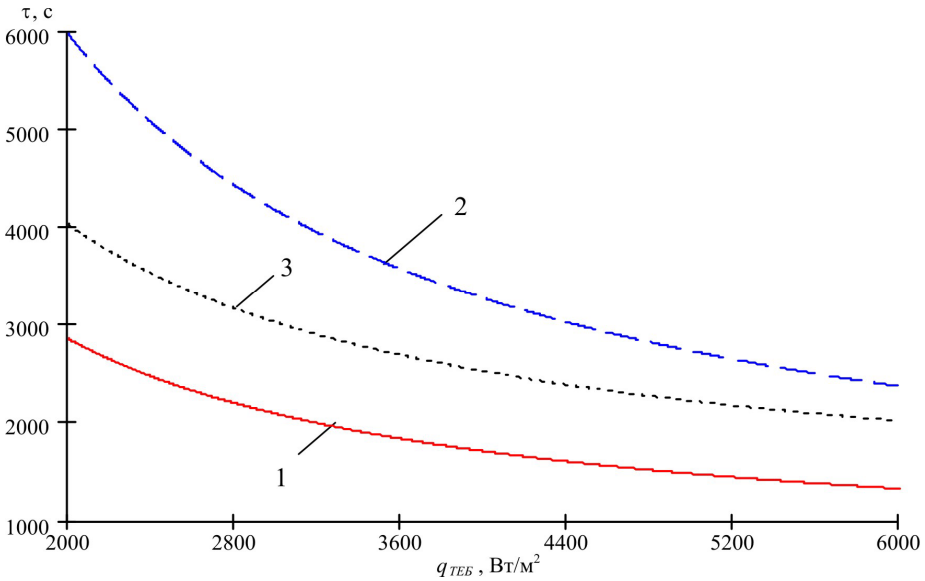


Рис.16. Залежність часу повного затвердіння робочої речовини з використанням додаткового тепловідводу від бокової поверхні ємності, від потужності ТЕБ, що припадає на одиницю площі $(c\rho\delta)_{об}$ *= 2.5·10^3 Дж/(м^2·К); R = 0.02 м.*

1 – парафін, 2 – пальмітінова кислота, 3 – азотнокислий нікель.

Згідно цього методу спочатку за допомогою одномірних розв'язків визначається товщина шару робочої речовини й температура оболонки в напрямку осей x, y, z за умови, що швидкості плавлення або затвердіння незалежні одна від одної. Потім розраховується тривалість швидкості плавлення або затвердіння всієї маси речовини в контейнері, виходячи зі співвідношення

$$\frac{1}{\tau_{п}} = \frac{1}{\tau_{x}} + \frac{1}{\tau_{y}} + \frac{1}{\tau_{z}}, \qquad (11)$$

де $\tau_{п}$ – тривалість плавлення або затвердіння речовини в контейнері; $\tau_{x}, \tau_{y}, \tau_{z}$ тривалості плавлення або затвердіння в напрямку осей x, y, z за відсутності впливу плавлення або затвердіння відповідно в напрямках *y, z; x, z* і *x, y.*

За відомою величиною $\tau_{п}$ визначається температура оболонки пристрою за допомогою одномірних розв'язків.Оскільки вплив розмірів контейнера на температуру його оболонки є меншим, ніж на товщину розплавленого шару, то отримане значення температури оболонки для одномірного завдання дасть можливість оцінити граничний температурний режим оболонки контейнера, а, отже, й охолоджуваного елемента РЕА.

Висновки.

У результаті проведених досліджень можна зробити такі висновки:

1. Одним з ефективних методів відведення теплоти від елементів РЕА, що працюють у режимі з повторно-короткочасними тепловиділеннями, є метод, заснований на застосуванні робочих речовин, що плавляться. Головний недолік такого методу – обмеження, пов'язане з необхідністю забезпечення процесу плавлення протягом усього циклу роботи РЕА.
2. Запропоновано систему охолодження елементів РЕА, що дає можливість розширити тривалість їх циклу роботи за рахунок використання додаткового відводу теплоти від агентів, що плавляться, за допомогою ТЕБ.
3. Розроблено математичну модель системи охолодження, реалізовану шляхом розв'язку завдання Стефана з використанням наближеного методу Л.С. Лейбензона, суть якого полягає в доборі таких функцій зміни температури рідкої й твердої фази, які б задовольняли початковим і граничним умовам. Підібрані в такий спосіб функції підставляються в умови спряження фаз, отримане диференціальне рівняння розв'язується відносно координати розділу фаз.
4. У результаті розв'язку завдання плавлення (затвердіння) речовини отримано залежності зміни температури оболонки охолоджувальної системи, а також координати границі розділу фаз у часі. Зазначені залежності сильно залежать від величини розсіювання теплоти елемента РЕА, типів робочих наповнювачів, холодопродуктивності ТЕБ, умов навколишнього середовища.
5. Установлено, що після 1.5 години роботи елемента РЕА зі зміною його потужності розсіювання з 1000 до 3000 Вт/м^2 у випадку використання парафіну температура оболонки підвищується з 317 до 367 К, а швидкість плавлення збільшується з 10^{-6} м/с до $3.7\cdot10^{-6}$ м/с.
6. На температуру елемента РЕА в процесі його функціонування впливає добір відповідного робочого наповнювача. Кращими речовинами для цього будуть ті, які за всіх інших умов (температура плавлення, теплота плавлення, теплоємність і т.п.) також мають високі значення коефіцієнта теплопровідності.
7. Одним із методів підвищення ефективного коефіцієнта теплопровідності може бути застосування в робочій речовині різних типів наповнювачів (металевої крихти, різних оребрень, пористих структур).
8. З розміщенням елемента РЕА на нижній торцевій поверхні контейнера з робочою речовиною на процес плавлення істотно впливати буде наявність конвективних потоків у його рідкій фазі. За таких умов температура елемента РЕА буде нижчою, однак разом з тим скоротиться і тривалість повного проплавлення робочої речовини, що необхідно враховувати при проектуванні охолоджувальної системи.
9. У результаті дослідження теплообміну із затвердінням робочих речовин установлено, що використання ТЕБ значно зменшує тривалість затвердіння робочої речовини. Для парафіну за $q_{\text{ТЕБ}} = 2000$ Вт/м^2 його величина майже вдвічі менша, ніж у випадку використання природного теплообміну з навколишнім середовищем за $\alpha_{\text{порівн}} = 10$ Вт/(м^2·К).
10. Для інтенсифікації процесу охолодження й затвердіння робочих речовин доцільно тепловідведення здійснювати додатковими ТЕБ, розташовуваними по бічній поверхні контейнера з робочим агентом.
11. У випадку додаткового тепловідведення з бічної поверхні, коли значення величин товщини, довжини й ширини відсіків з наповнювачами, що плавляться, порівняння із

безпосередніми розрахунками за виразами (1) – (5), (6) – (10) не прийнятно. У цьому випадку використовується принцип додавання швидкостей відповідно до виразу (11).

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Термоэлектрические преобразователи энергии. – Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества. – 2003.
2. Дульнев Г.И. Тепло- и массообмен в радиоэлектронной аппаратуре. М.: Высшая школа,1984.
3. Сушко В. Ю. , Кораблев В. А. , Шарков А. В. Метод выбора параметров многослойной защиты электронного устройства от мощного теплового воздействия // Изв. вузов. Приборостроение. – 2006. – Т. 49. – № 3.
4. Алексеев В.А., Чукин В.Ф., Шишанов А.В. Прогнозирование теплового режима бортовой радиоэлектронной аппаратуры // Системотехника. – 2004. – №2.
5. Алексеев В.А. Охлаждение радиоэлектронной аппаратуры с использованием плавящихся веществ. – М.: Энергия, 1975.
6. Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Махмудова М.М., Евдулов Д.В. Исследование системы охлаждения элементов радиоэлектронной аппаратуры, работающих в режиме повторно-кратковременных тепловыделений // Известия высших учебных заведений России. Радиоэлектроника. – 2008. – №5.
7. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. – 1967.
8. http://kryothermtec.com.
9. Гольдфарб Э.М. Теплотехника металлургических процессов. – М.: Металлургия, 1967.

Надійшла до редакції 10.07.2015.

УДК 537.32

Громов Г.Г., Глязер С.А., Захарцев Ю.В.

ТОВ «РМТ», Варшавське шосе будинок 46, Москва, 115230, Російська Федерація

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ДАТЧИКИ ТЕПЛОВОГО ПОТОКУ

Показано результати теоретичних і експериментальних досліджень датчиків теплового потоку, виготовлених за технлогією термоелектричних мікромодулів. Досліджено залежності основних параметрів таких датчиків від властивостей термоелектричного матеріалу й параметрів конструкції модулів. На основі теоретичних досліджень розроблено новий метод самокалібрування термоелектричних датчиків теплового потоку, використовуючи вимірювані значення добротності Z і опору ACR модуля. Технологія мікромодулів «РМТ» дає можливість виготовляти мініатюрні датчики теплового потоку з параметрами в широкому діапазоні для задоволення потреб різноманітних застосувань. Підтверджено переваги термоелектричних датчиків теплового потоку – висока чутливість, швидкодія, мініатюрність і масштабованість, зміна параметрів за необхідності та інші.

Ключові слова: термоелектричний модуль, теплота, потік, датчик.

Results of theoretical and experimental investigations of heat flux sensors based on the technology of thermoelectric micromodules are reported. There were investigated dependences of the main parameters of such sensors on properties of thermoelectric materials and parameters of module design. On the base of theoretical investigations a new method of self-calibrations of thermoelectric heat flux sensors using measurement of the module Figure-of-Merit Z and resistance ACR was developed. The technology of thermoelectric micromodules of the company RMT Ltd. allows designing miniature heat flux sensors with a wide range of performance parameters on demands of variety of applications. Advantages of thermoelectric heat flux sensors – high sensitivity, fast response, miniature design, variable performance parameters, scalability, and some others were confirmed.

Key words: thermoelectric, module, heat, flux, sensor.

Вступ

Виділення й поглинання тепла, потоки теплової енергії супроводжують безліч фізико-хімічних перетворень, мають місце при природних і техногенних процесах і є результатом життєдіяльності людини. Вимірювання теплових потоків, як і температури, робить можливим контролювати ці процеси, одержувати потрібну інформацію, управляти цими процесами. Тепловий потік зазвичай вимірюють датчиками теплового потоку [1].

Вимірювання теплового потоку необхідне в різних областях: наукові дослідження; сільське господарство; кліматологія; промислове й житлове будівництво; сонячна енергетика; промислові застосування; житлово-комунальне господарство; охорона й безпека та ін. Датчики теплових потоків, як і температури, займають значну нішу на ринку сучасних сенсорів.

Одиниці теплового потоку й характеристики датчиків

Тепловий потік P_s вимірюється в одиницях потужності ват на одиницю площі перпендикулярно до його напрямку – Вт/м^2. Або вимірюється в одиницях сумарного теплового

потоку P – Вт. Датчики теплового потоку мають чутливість до теплового потоку, яка також вимірюється у двох типах одиниць.

Чутливість до щільності теплового потоку S_e – відношення електричного сигналу датчика до щільності теплового потоку P_e. Одиниці – мкВ/(Вт/м^2).

$$S_e = \frac{E}{P_e} \tag{1}$$

Інтегральна чутливість – це відношення електричного сигналу датчика до сумарної потужності теплового потоку, падаючого на даний датчик P. Одиниці – В/Вт.

$$S_a = \frac{E}{S \times P_e} = \frac{S_e}{S} \tag{2}$$

Поняття інтегральної чутливості поріднює датчики теплового потоку з фотоприймачами. З іншого боку це вірно тому, що випромінювання, це той же потік енергії/тепла. Датчики теплового потоку застосовують для вимірювання теплового випромінювання.

Сучасні датчики теплового потоку

Принцип дії більшості датчиків теплових потоків заснований на методі «додаткової стінки» [1]. Суть – додаткова стінка з відомою теплопровідністю K розташовується на шляху теплового потоку P, який потрібно виміряти. При проходженні теплового потоку температурний градієнт $\Delta\tau$ між сторонами стінки пропорційний величині теплового потоку. Коефіцієнт пропорційності – тепловий опір стінки R_T, величина зворотня теплопровідності:

$$\Delta T = R_T \times P \tag{3}$$

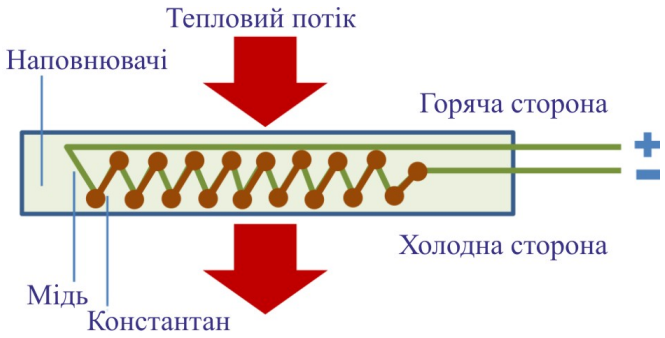


Рис. 1. Схематичне зображення датчика теплового потоку з диференціальних термопар.

У більшості сучасних датчиків теплових потоків для вимірювання різниці температур, створюваної тепловим потоком, використовують диференціальні термопари (рис. 1) [2]. Це ефект Зеєбека в металах. Абсолютні значення термоЕРС металів невеликі – одиниці й десятки мкВ/град. Тому конструкція більшості сучасних датчиків на основі диференціальних термопар для збільшення чутливості – це безліч диференціальних термопар, з'єднаних послідовно (рис. 1) [3, 4]. Щільність такої конструкції може досягати 1000 – 2000 спаїв термопар на 1 см^2. Цим забезпечується кратне (кількості спаїв N) збільшення термоЕРС.

$$\Delta T = R_T \times P\,, \tag{4}$$

де α – коефіцієнт термоЕРС (коефіцієнт Зеєбека) на спай.

Термоелектричні датчики теплового потоку

В останні роки зріс інтерес до застосування термоелектричних модулів як датчиків теплового потоку[5, 6]. Термоелектричні модулі широко застосовуються для охолодження (ефект Пельтьє) або

генерації енергії (ефекти Зеєбека й Пельтьє). Тут теж використовується ефект Зеєбека, що є фізичною основою датчиків на диференціальних термопарах. Конструкція термоелектричних модулів аналогічна матриці термопар – чергування термоелементів з різних напівпровідників *n*- і *p*-типу. Тільки тут «спай» – це пара термоелементів з різною провідністю напівпровідникових матеріалів (*n*- і *p*-типу), а в термопарі – це спай різнорідних металів.

У напівпровідниках ефект Зеєбека багаторазово вищий, ніж у металах. Наприклад, у мідь-константановій термопарі термоЕРС на спай – 38 мкВ/°С. У термоелектричному охолоджувачі на одну пару термоелементів – більше 400 мкВ/°С.

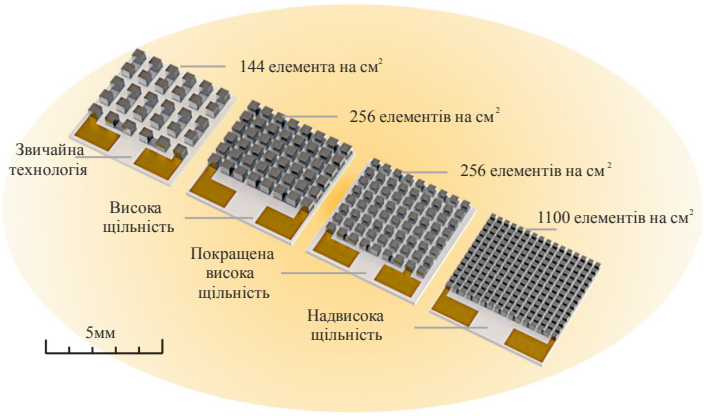


Рис. 2. Прогрес у мініатюризації й ущільненні термоелектричних модулів на прикладі розвитку технології мікромодулів «РМТ».

Хоча термоелектричні модулі давно застосовуються як генератори і охолоджувачів, однак тривалий час ця перевага для датчикового напрямку не реалізовувалася. Ключовою причиною був невисокий ступінь інтеграції термоелементів. Довгий час це було на рівні 100 – 150 елементів на 1 см^2. За невисокого ступеня інтеграції термоелектричних модулів такі датчики програють за сумарною термоЕРС матрицям з диференціальних термопар (4). Однак сучасний тренд у мініатюризації термоелектричних модулів (рис. 2) головним чином через потреби мініатюризації оптоелектроніки, де широко застосовується термоелектричне охолодження, призвело до значного прогресу в конструкції термоелектричних мікромодулів. Сучасні термоелектричні мікромодулі володіють такою ступінню інтеграції, яка порівнювана з датчиками на диференціальних термопарах, що робить можливим застосовувати їх як датчики теплового потоку.

Мініатюрні й високощільні в упакуванні модулі виготовляються нині за двома технологіями – тонкоплівкова (нова) і об'ємна (традиційна).

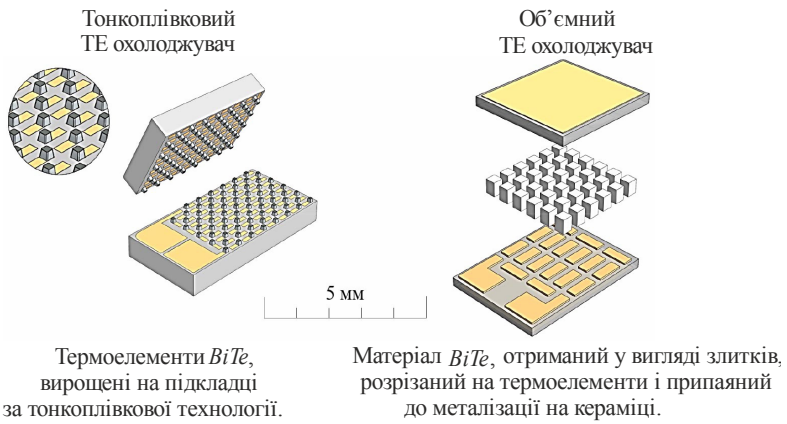


Рис. 3. Порівняння конструкцій термоелектричних модулів.

Кожна має свої переваги і межі застосування, але обидві забезпечують можливість робити мікромодулів, ще зовсім недавно неймовірних мініатюрних розмірів, як усієї конструкції (на рівні 1 мм^2 і менше) так і високої щільності їх упакування.

Параметри термоелектричних датчиків теплового потоку

Абсолютна чутливість

Величина електричного сигналу *E* термоелектричного датчика.

$$E = 2N \times a \times \Delta T\,, \tag{5}$$

де *a* – середній коефіцієнт Зеєбека на один термоелемент; 2*N* – кількість термоелементів, звідки з урахуванням (3) абсолютна чутливість датчика *Sa.*

$$S_a = \frac{E}{P} = 2N \times a \times R_T\,. \tag{6}$$

В ідеальному випадку (тепло протікає тільки через термоелементи):

$$R_T = \frac{1}{K_T} = \frac{1}{2N \times k \times \dfrac{s}{h}}\,. \tag{7}$$

Тут K_T – теплопровідність датчика; k – питома теплопровідність на один термоелемент; s/h – відношення площі перетину (s) термоелемента до висоти (h) – форм-фактор термоелемента f.

Звідки чутливість датчика

$$S_a = \frac{1}{f} \times \frac{\alpha}{k}\,. \tag{8}$$

Чутливість термоелектричного датчика визначається відношенням коефіцієнта Зеєбека до питомої теплопровідності й обернено пропорційна форм-факторові термоелемента.

Важливий наслідок (8) – чутливість не залежить від кількості термоелементів. Місце цієї залежності займає обернена пропорційність від форми-фактора. Тобто, чим менша площа перетину відносно висоти термоелемента, тим чутливіший датчик. Чутливість можна збільшувати шляхом мініатюризації (малі перетини термоелементів) за порівняно великої висоти термоелементів.

Питома чутливість

Питома чутливість S_e до щільності теплового потоку отримується із абсолютної чутливості, якщо домножити її на площу чутливої поверхні датчика *S* (2).

Тепловий опір

Величина теплового опору датчика теплового потоку має визначальне значення. З одного боку саме завдяки тепловому опору створюється перепад температур (3), який викликає сигнал датчика. (великий тепловий опір – висока чутливість датчика). З іншого боку ефект присутності вимірювального датчика бажано звести до мінімуму, тому «допоміжна стінка», по можливості, не повинна бути додатковою, як її іноді називають.

Постійна часу

Для термоелектричних датчиків застосовуємо вираз, використовуваний для розрахунків постійної часу термоелектричних мікроохолоджувачів

$$\tau = \frac{C_c}{f \times k \times 2N}, \tag{9}$$

де C_c – повна теплоємність кераміки термоелектричного модуля або обкладки датчика.

Спосіб калібрування термоелектричного датчика

Для забезпечення високої точності вимірювань необхідне калібрування. Калібрування дає можливість одержати величину пропорційності вихідного сигналу таких датчиків від теплового потоку. Для калібрування датчиків теплового потоку застосовуються два способи.

Один спосіб – використання зовнішнього еталонного джерела теплового потоку [7, 8]. Таке калібрування здійснюється із застосуванням спеціального устаткування й у лабораторних умовах. Може проводитися тільки за періодичного обслуговування з витягуванням датчика з вимірюваного об'єкта. Тому спосіб трудомісткий, дорогий і обмежений у застосуванні.

Інший спосіб – у датчик вбудовується еталонне теплове джерело [9, 10], наприклад, напилений на одну з його чутливих сторін тонкоплівковий резистивний нагрівач [10]. За відомої електричної потужності, що виділяється еталонним джерелом датчика, чутливість визначається за його сигналом відгуку. Датчик з таким способом калібрування названий самокалібрувальним. Його перевага у можливості проводити калібрування в будь-який час без зовнішнього устаткування. Недоліком є те, що еталонне теплове джерело необхідно розмістити в самому датчику. Це ускладнює його конструкцію й здорожчує виробництво.

Термоелектричні модулі вже давно й широко використовуються в задачах для охолодження й генерації енергії. У цих застосуваннях використовується вимірювання ряду параметрів модулів для визначення їх споживчих властивостей і якості. Такими параметрами є термоелектрична добротність *Z*, власний опір *ACR* і, рідше – постійна часу τ. Використання даних параметрів для визначення основних властивостей термоелектричних датчиків теплових потоків також є привабливим.

З формули для чутливості (6) випливає її залежність від добутку $\alpha \times R_T$. Можна виразити цей добуток через параметри *Z* і *ACR* термоелектричного модуля

$$Z = \frac{\left(2N \times a\right)^2 \times R_T}{ACR}. \tag{10}$$

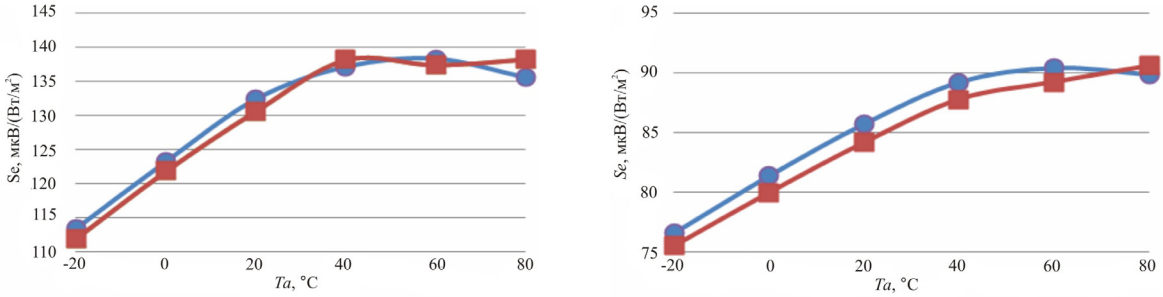
Звідки

$$\alpha \times R_T = \frac{1}{\left(2N\right)^2 \times \alpha} Z \times ACR. \tag{11}$$

Тоді формула (6) перетвориться в

$$S_a = \frac{1}{a \times 2N} Z \times ACR. \tag{12}$$

Формула (12) є ключовою нового способу калібрування термоелектричних датчиків теплових потоків. Конструкція термоелектричного модуля (2*N*) заздалегідь задана. ТермоЕРС α термоелектричного матеріалу, використовуваного для виготовлення датчиків, може контролюватися. За відомих площі чутливої поверхні *S*, кількості термоелементів *2N* і величині термоЕРС α легко визначаються чутливості *Sa* і *Se* за формулами (12) і (2) відповідно шляхом вимірювання термоелектричної добротності *Z* і власного опору *ACR*.



Зразок №1 *Зразок №2*

Рис. 4. Порівняння результатів калібрування способом з еталонним зовнішнім джерелом (червоне) з калібруванням за запропонованим способом (синє).

Встановлена чутливість датчиків за цим способом не більша 2% відрізняється від результатів еталонних змін (рис. 4). Це є гарним результатом для практичного використання такого способу. Він не вимагає застосування еталонних теплових джерел, не вимагає виводу датчиків з експлуатації для процедури калібрування, може проводитися з будь-якою періодичністю.

Оптимізація конструкції датчиків «РМТ»

Як випливає из виразів (8), (2), ключові параметри термоелектричних датчиків теплового потоку залежать від їх конструктивних особливостей:

1) властивості термоелектричного матеріалу – *a*, *k*;
2) параметри термоелементів модуля, його термоелементів – *f;*
3) площа поверхні *S*.

Технологія «РМТ» дає можливість виготовляти мікромодулі в широких діапазонах габаритних розмірів, ступенів мініатюризації, коефіцієнтів упакування, розмірів термоелементів і т.п. (рис. 2). Це уможливлює розробку як окремих, так і серій, оптимізованих під різні застосування датчиків теплового потоку. Така практика застосовується компанією при розробці й виробництві мікромодулів для охолодження й генерації. Підхід застосуємо і для датчикового напрямку.

Властивості термоелектричного матеріалу

Властивості термоелектричного матеріалу задаються технологією його виготовлення. В оптимізації параметрів датчиків навряд чи можна оперувати варіаціями цих параметрів у широких межах. Єдиним важливим моментом є необхідність вибору матеріалу з максимальним коефіцієнтом термоЕРС α. Типово на рівні середніх значень 200 – 240 мкВ/К.

Параметри термоелектричного модуля

Конструктивними параметрами термоелектричного модуля можна управляти в широких межах. Технології «РМТ» дають можливість виготовляти модулі з термоелементів у широких діапазонах перетинів і висот, різних щільностей упакування та у великому діапазоні кількості елементів.

Форм–фактор термоелементів

Залежність абсолютної чутливості термоелектричного датчика від форм-фактора (8)

наведено в графічному виді на рис. 4. У таблиці 1 наведено значення форм-фактора типових термоелементів модулів «РМТ». Відповідно на рис. 5 позначений діапазон чутливостей датчиків теплових потоків на основі модулів «РМТ».

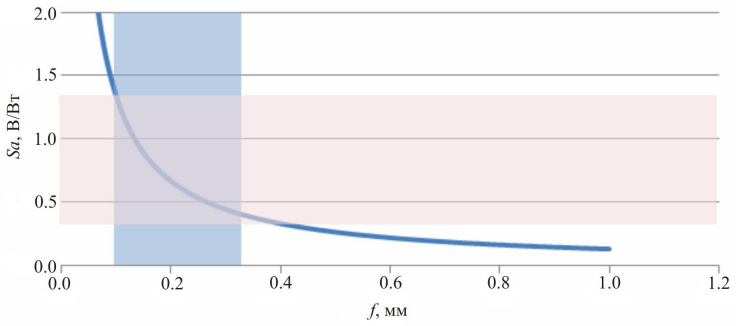


Рис. 5. Залежність чутливості термоелектричного датчика теплового потоку від форм-фактора його термоелементів.

Таблиця 1

Величини форм-факторів термоелементів у виробництві датчиків «РМТ»

Висота h, мм	f, мм (при заданому перетині термоелементів $a \times b$)		
	0.2×0.2 мм	0.3×0.3 мм	0.4×0.4 мм
0.3	0.133	-	-
0.4	0.100	0.225	-
0.5	0.080	0.180	0.320
0.8	-	0,113	0.200
1.0	-	-	0.160
1.2	-	-	0.133
1.5	-	-	0.107

Висота термоелементів

Із залежності (рис. 5) і визначення форм-фактора випливає, що за заданим перетином термоелемента чутливість датчика буде збільшуватися з ростом висоти термоелемента. Однак зі збільшенням висоти термоелемента буде зростати й постійна часу датчика, відповідно до (9). Тому одержання високих параметрів чутливості датчика з доброю швидкодією – це завдання оптимізації для конкретного застосування (рис. 6).

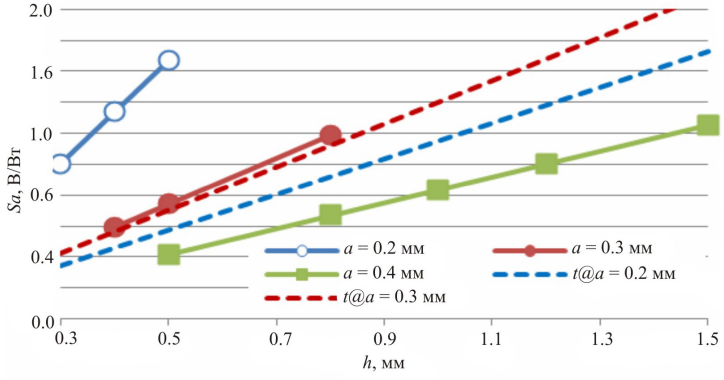


Рис. 6 Розраховані залежності чутливості S_a і постійної часу τ від висоти термоелементів для різних перетинів: 0.2; 0.3 і 0.4 мм.

Самі швидкодіючі й чутливі датчики можливі з використанням термоелементів мінімального перетину 0.2 мм. Висока чутливість досяжна на більших перетинах, однак при цьому зменшується швидкодія через велику висоту термоелементів.

Розміри датчиків

Чутливість до щільності теплового потоку S_e залежить від площі приймаючої сторони датчика (2). У термоелектричному модулі – це його сторона. Розмір термоелектричного модуля визначається кількістю термоелементів, їх перетином і щільністю упакування.

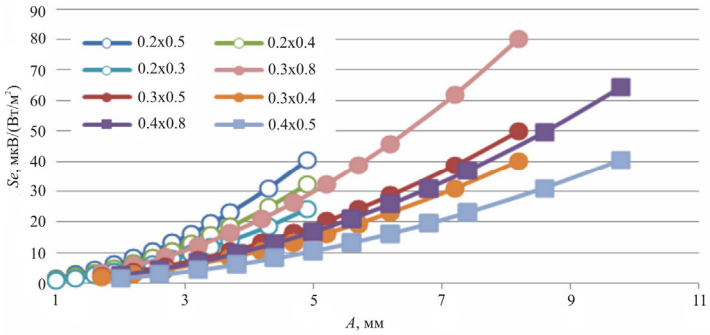


Рис. 7. Чутливість S_e термоелектричних датчиків від їх розміру A.

Сімейство експериментальних датчиків теплового потоку

На основі наведеного вище аналізу в «РМТ» було створено експериментальну лінійку датчиків теплового потоку, що складається із трьох підтипів.

HTX – датчики теплового потоку й температури (HT – Heat flux & Temperature). Датчики містять термоелектричний датчик теплового потоку й датчик середньої температури (Pt1000). Кругла форма, зовнішні сторони – алюміній із чорним покриттям. Заливка внутрішніх компонентів - силіконова.

HFX – датчики теплового потоку без температури (HF – Heat Flux). Квадратна форма, зовнішні сторони – кераміка (AlN) із чорним покриттям. Заливка внутрішніх компонентів силіконова.

HRX – датчики ІЧ радіаційного теплового потоку (HR – Heat flux Radiation). Мініатюрні термоелектричні датчики теплового потоку. Виконання – SMD під поверхневий flip-chip монтаж, квадратна форма, зовнішні сторони – кераміка, нітрид алюмінію.

Порівняння датчиків теплового потоку

На рис. 8 у графічному вигляді наведено порівняння основних параметрів експериментальних серій датчиків теплового потоку «РМТ» із показаними на ринку датчиками відомих виробників.

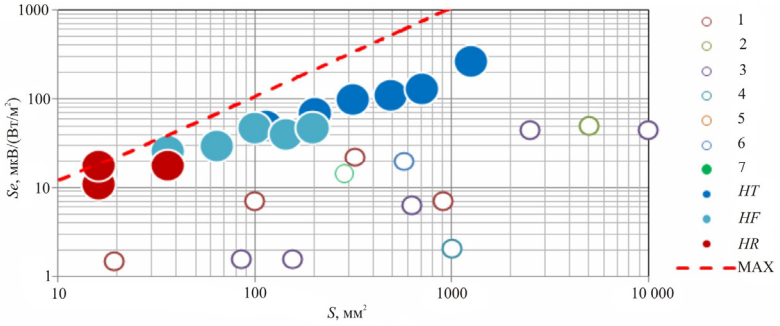


Рис. 8. Чутливості S_e датчиків теплових потоків різних виробників (1 – 7) і експериментальних серій «РМТ» (HT, HF, HR), залежно від площі. Пунктир – лінія максимальних параметрів за технологією «РМТ».

Датчики розроблених серій мають істотні переваги над датчиками теплових потоків відомих на ринку виробників.

1. Висока абсолютна чутливість, суттєво більш висока, ніж в датчиках на основі диференціальних термопар.
2. Мініатюрний дизайн завдяки високому ступеню інтеграції термоелементів у мікромодулях.
3. Керований коефіцієнт теплового опору завдяки гнучкості конструкції мікромодулів – керування висотою термоелементів.
4. Висока швидкодія.

Висновки

1. Термоелектричні мікромодулі мають три вагомих напрямки застосувань за розмірами ринку та перспективами: охолодження, генерація і нове – датчики теплових потоків.
2. У напівпровідниках ефект Зеєбека значно вищий, ніж у металах. Це робить застосування термоелектричних мікромодулів як датчиків теплових потоків перспективним, здатним конкурувати з датчиками на диференціальних термопарах.
3. Чутливість не залежить від кількості термоелементів. Визначається відношенням коефіцієнта термоЕРС до питомої теплопровідності й обернено пропорційна форм-факторові термоелемента.
4. Розроблений спосіб самокалібрування термоелектричних датчиків теплових потоків по Z і ACR не вимагає застосування еталонних теплових джерел, не вимагає виводу датчиків з експлуатації для процедури калібрування. Може проводитися з будь-якою періодичністю. Має високу точність.

Література

1. T.E. Diller. Heat Flux. Copyright 2000 CRC Press LLC
2. D.J. Ortolano, F. F. Hines.. Advances Instrumentation, Vol. 38, Part II, 1983, pp. 1449 – 1456.
3. J. M. Hager, S. Onishi, L.W. Langley, T.E. Diller., AIAA J. Thermophysics Heat Transfer, 7, 1993, pp. 531 – 534.
4. J.P. Terrell. Proc. 42nd Int. Instrum. Symp., Research Triangle Park, NC: ISA, 1996, 235 – 249.
5. T. Leephakpreeda., ISA Transactions, 51(2012), pp. 345 – 350.
6. C. Mckinnon, R.R. Bernardini, W. Thresher. S.L. Ruis, D.W. Yarbrough, Ecolibrium, may 2010, p.32 – 36
7. United States Patent 4812050. Method for calibrating a heat flux gauge, 1987
8. ASTM C177 – 13. Standard Test Method for Steady-State Heat Flux Measurements and Thermal Transmission Properties by Means of the Guarded-Hot-Plate Apparatus.
9. United States Patent 3599474. Self-calibrating heat flux transducer, 1969.
10. HFP01SC. Self-calibrating heat flux sensor. (Version 1003. Hukseflux. Page 1.) http://www.hukseflux.com/sites/default/files/product_brochure/HFP01SC%20v1003.pdf

Надійшла до редакції 22.12.2015.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

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

В редакцію направляють електронну версію статі.

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

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

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

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

Для пришвидшення публікації статті просимо просимо дотримуватись наступних правил:

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
- ініціали та прізвище авторів – з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру;
- назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна) - з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру; назва статті размещается на 1 см нижче назви організації, заглавними буквами полужирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретним і в теж час по можливості коротким;
- анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині російською та англійською мовами;
- ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;
- основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;

формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;

- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, а використовувані символи повинні бути пояснені;
- рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і

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

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

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

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

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

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

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

До статті додається:

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

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

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

• заява автора такого змісту:

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