

# ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

---

№ 4

2016

---

## Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

О.Я. Лусте

В.В. Лисько

О.І. Рогачова

С.В. Мельничук

А.О. Снарський

## Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

Засновники – Національна академія наук України,  
Інститут термоелектрики Національної академії  
наук та Міністерства освіти і науки України

Свідоцтво про державну реєстрацію – серія КВ № 15496-4068 ПР

Зав. редакцією Є.І. Бризицька

Редактори

Л.М. Вихор, В.М. Крамар, В.М. Катеринчук, О.Я. Лусте, Т.Г. Подбегаліна

Схвалено до друку Вченою радою Інституту термоелектрики  
Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

Адреса редакції:

Україна, 58002, м.Чернівці, Головноштамт, а/с 86

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: [jt@inst.cv.ua](mailto:jt@inst.cv.ua)

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

---

Підписано до друку: 23.09.2016 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 науки України, 2016

## ЗМІСТ

### **Матеріалознавство**

- Гайдар Г. П., Баранський П. І. Вплив термообробки на параметр анізотропії термоЕРС захоплення трансмутаційно легованих кристалів кремнію 5
- Ніколаєва А.А., Конопко Л.А., Хубер Т., Бодюл П.П., Попов І., Молошник Е., Гергішан І. Вплив розмірів, магнітного поля і пружних деформацій на термоелектричну ефективність ниток топологічних ізоляторів напівпровідникових ниток  $Bi_{1-x}Sb_x$  13
- Дорошенко А.Н., Рогачова О.І., Дроздова А.А., Мартинова К.В., Меньшов Ю.В. Термоелектричні властивості полікристалічних твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  в інтервалі концентрацій  $x = 0 - 0.25$  24
- Алієв Ф.Ф., Юзбашов Є.Р., Махаррамов А.Б., Агаєва У.М., Зарбалієв М.М., Велієва Б.А. Термоелектрична добротність  $TlIn_{1-x}YbxTe_2$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) 38
- Ромака В.А., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Ромака В.В., Горинь А.М. дослідження механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу на основі  $n-ZrNiSn$ , легovanого  $Ga$  45

### **Технології**

- Шафранюк В.П. Дослідження глибини пошкодженого шару в термоелектричних матеріалах методом рентгенівської дифракційної інтерферометрії 60

### **Конструювання**

- Кобилянський Р.Р. Комп'ютерне моделювання показів термоелектричного сенсора медичного призначення 69
- Прибила А.В. Термоелектричний кондиціонер для людини з рівномірно розподіленими модулями 78

### **Термоелектричні вироби**

- Анатичук Л.І. Михайловський В.Я., Максимук М.В., Андрусак І.С. Експериментальні дослідження термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі 84



УДК 621.315.592



Гайдар Г.П.

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

<sup>1</sup>Інститут ядерних досліджень НАН України,  
просп. Науки, 47, Київ, 03680, Україна;

<sup>2</sup>Інститут фізики напівпровідників  
ім. В. Є. Лашкарьова НАН України,  
просп. Науки, 45, Київ, 03028, Україна



Баранський П.П.

## ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НА ПАРАМЕТР АНІЗОТРОПІЇ ТЕРМОЕРС ЗАХОПЛЕННЯ ТРАНСМУТАЦІЙНО ЛЕГОВАНИХ КРИСТАЛІВ КРЕМНІЮ

*Показано, що при співпадаючих (у межах похибок вимірів) величинах параметра анізотропії рухливості  $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ , значення параметра анізотропії термоЕРС  $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$  у трансмутаційно легованих зразках  $n$ -Si є значно нижчими, ніж у кристалах  $n$ -Si, легованих тієї ж домішкою фосфору, але через розплав. Встановлено, що проведений на трансмутаційно легованих кристалах  $n$ -Si високотемпературний відпал при температурі  $T_{\text{відп}} = 1200$  °С, незалежно від його тривалості (в інтервалі  $2 \div 72$  год), приводить до зростання величини параметра  $M$ , причому цей ефект був більш яскраво виражений при швидкому охолодженні (зі швидкістю  $\sim 1000$  °С/хв) від  $T_{\text{відп}}$  до кімнатної температури.*

**Ключові слова:** кремній, трансмутаційне легування, термовідпал, швидкість охолодження, параметр анізотропії термоЕРС.

*It is shown that under the coincident (within the measurement errors) values of mobility anisotropy parameter  $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$  the values of Seebeck coefficient anisotropy parameter  $M = \alpha_{\parallel}^{\text{ph}} / \alpha_{\perp}^{\text{ph}}$  in transmutation-doped  $n$ -Si samples are much lower than in  $n$ -Si crystals doped with the same phosphorus impurity, but through the melt. It has been established that high-temperature annealing performed on transmutation-doped  $n$ -Si crystals at temperature  $T_{\text{anneal}} = 1200$  °C, irrespective of the annealing duration (in the range of  $2 \div 72$  h) leads to an increase in the value of parameter  $M$ , and this effect was more pronounced at quick cooling (at a rate of  $\sim 1000$  °C/min) from  $T_{\text{anneal}}$  to room temperature.*

**Key words:** silicon, transmutation doping, thermal annealing, cooling rate, Seebeck coefficient anisotropy parameter.

### Вступ

Порівнянню електрофізичних властивостей трансмутаційно легованих і звичайних, легованих домішкою фосфору через розплав при вирощуванні по методу Чохральського, кристалів  $n$ -Si присвячений ряд робіт (див., наприклад, [1 – 4]). Зіставлення термоелектричних характеристик [5] трансмутаційно легованих і звичайних кристалів кремнію проведене в роботах [6 – 9], де показано, що, володіючи більш високою гомогенністю в розподілі домішки по об'єму [10 – 12], а також більш високими значеннями рухливості електронів, вимірюваній при 77 К, трансмутаційно леговані кристали  $n$ -Si характеризуються (за інших рівних умов)

більш низькими значеннями параметра анізотропії термоЕРС захоплення  $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$  у порівнянні зі звичайними кристалами, легованими домішкою фосфору через розплав. Останнє пов'язане з тим, що залишкові дефекти, які не усуваються з об'єму трансмутаційно легованих кристалів кремнію за допомогою стандартного технологічного відпалу (проведеного при  $800 \div 850$  °С протягом  $1 \div 2$  год) й не виявляють безпосереднього впливу на електронну підсистему, вносять істотні корективи в ефекти, що протікають навіть в електронній підсистемі за участю довгохвильових фононів. Однак, піддавши трансмутаційно леговані кристали відпалу при високих температурах, можна суттєво підвищити їхні термоелектричні характеристики [8]. Відома також робота [13], у якій показано, що термообробка звичайних кристалів *n-Si* не приводить до істотної зміни їх термоелектричних параметрів.

Для з'ясування причин такої відмінності були проведені експерименти по вивченню впливу високотемпературного відпалу й умов охолодження на термоелектричні властивості трансмутаційно легованих кристалів кремнію, що й склало мету даної роботи.

## Результати й обговорення

Використовувалися відпали трьох типів: технологічний відпал ( $T = 800$  °С,  $t = 2$  год); високотемпературний (ВТ) відпал типу *A* ( $T_{відп} = 1200$  °С,  $t = 2$  год); ВТ відпал типу *B* ( $T_{відп} = 1200$  °С,  $t = 72$  год); швидкості охолодження після ВТ відпалів становили  $v_{охл} = 1$  і  $1000$  °С/хв. Кристали *n-Si* досліджувалися звичайні (ЗВ) і трансмутаційно леговані (ТЛ). Звичайні кристали вирощувалися методом Чохральського й не зазнавали відпалу (вихідний стан). Кристали *n-Si*, використовувані надалі для трансмутаційного легування, вирощувалися методом зонної плавки. Усі трансмутаційно леговані кристали (після опромінення кремнію тепловими нейтронами) пройшли спочатку технологічний відпал при  $800$  °С протягом 2 годин (будемо вважати стан після такого відпалу вихідним для трансмутаційно легованих кристалів), а потім зазнали або відпалу типу *A*, або відпалу типу *B*.

Основні параметри досліджуваних зразків наведені в таблиці, де  $n_e$  і  $\mu$  – відповідно концентрація й рухливість носіїв заряду, визначені з холлівських вимірювань;  $\rho_0$  – питомий опір під час відсутності сильної одноосової механічної напруги  $X$ ;  $\rho_{\infty}$  – питомий опір при  $X \geq 0.6$  ГПа,  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$ ,  $\vec{J}$  – густина струму при вимірюванні тензоопору (характерні залежності  $\rho_X / \rho_0$  представлені на рис. 1);  $\alpha_{\infty}$  і  $\alpha_0$  – тензотермоЕРС ( $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$ ) при  $X \geq 0.6$  ГПа й  $X = 0$  відповідно (характерні залежності  $\alpha_X / \alpha_0$  представлені на рис. 2);  $\Delta\alpha = \alpha_{\parallel}^{\phi} - \alpha_{\perp}^{\phi}$  – анізотропія термоЕРС;  $\alpha^e$  – електронна (дифузійна) складова термоЕРС, що обчислюється за формулою Писаренка [14]:

$$\alpha^e = \frac{k}{e} \left[ 2 + \ln \frac{2 (2 \pi m^* k T)^{3/2}}{n_0 h^3} \right], \quad (1)$$

де  $n_0$  – концентрація носіїв заряду;  $e$  – заряд електрона;  $k$  – постійна Больцмана;  $T$  – температура;  $h$  – постійна Планка;  $m^* = N^{3/2} \sqrt[3]{m_{\parallel} m_{\perp}^2}$  – ефективна маса густини станів;  $N$  – число ізоенергетичних еліпсоїдів;  $m_{\parallel}$  і  $m_{\perp}$  – ефективна маса носіїв заряду уздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно.

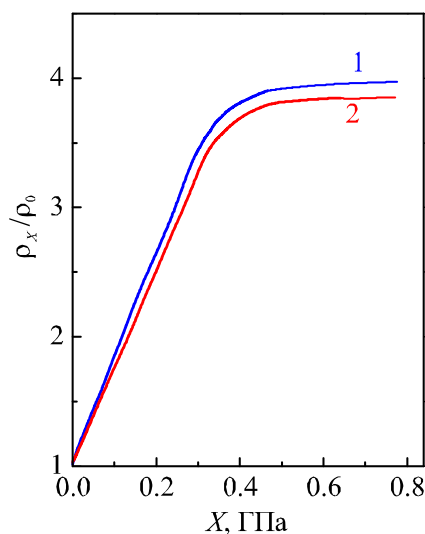


Рис. 1. Типові залежності тензоопору  $\rho_x/\rho_0$  від величини одноосьової механічної напруги  $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$  при  $T = 85 \text{ K}$  для звичайних (1) і трансмутаційно легованих (2) кристалів n-Si.

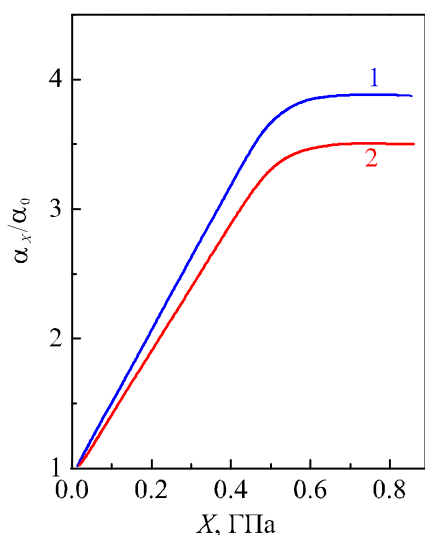


Рис. 2. Типові залежності тензотермоЕРС  $\alpha_x/\alpha_0$  від величини одноосьової механічної напруги  $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$  при  $T = 85 \text{ K}$  для звичайних (1) і трансмутаційно легованих (2) кристалів n-Si.

Значення параметра анізотропії рухливості  $K$  експериментально одержують, як відомо (див., наприклад, [15]), з даних по тензоопору з використанням співвідношення

$$K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}^{[001]}}{\rho_0} - \frac{1}{2}, \quad (2)$$

де  $\mu_{\parallel}$  і  $\mu_{\perp}$  – рухливості носіїв заряду уздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно.

Параметр анізотропії термоЕРС захоплення електронів фононами знаходимо, використовуючи наступний вираз [8]:

$$M = \frac{\alpha_{\parallel}^{\phi}}{\alpha_{\perp}^{\phi}} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0 - \alpha^e}{\alpha_{\infty} - \alpha^e} - 1} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0^{\phi}}{\alpha_{\infty}^{\phi}} - 1}, \quad (3)$$

де  $\alpha_{\parallel}^{\phi}$  й  $\alpha_{\perp}^{\phi}$  – фононні складові термоЕРС уздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда, котрі визначаються за формулами

$$\alpha_{\infty}^{\phi} \equiv \alpha_{\infty} - \alpha^e = \alpha_{\parallel}^{\phi}, \quad (4)$$

$$\alpha_0^{\phi} = \alpha_0 - \alpha^e, \quad (5)$$

$$\alpha_{\perp}^{\phi} = \alpha_{\parallel}^{\phi} / M. \quad (6)$$

Для інтерпретації отриманих результатів була використана концентраційна залежність параметра анізотропії термоЕРС захоплення  $M$  (рис. 3, крива  $L$ ), запозичена з роботи [16].

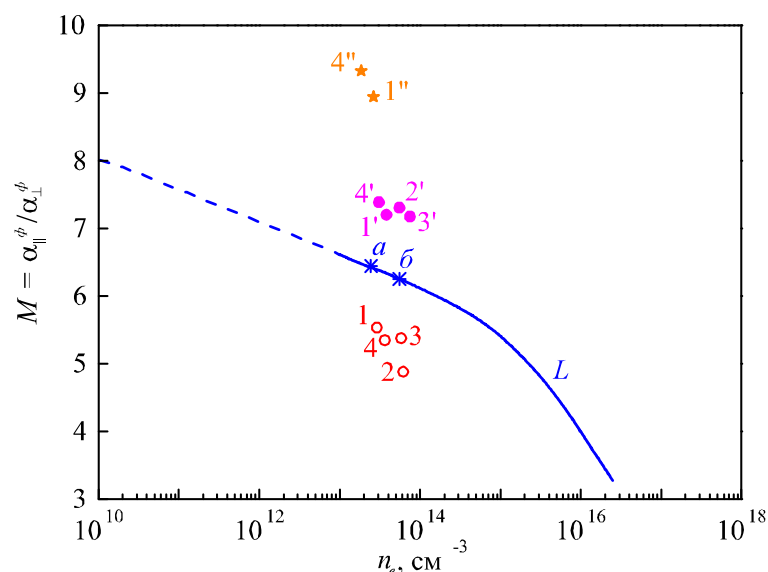


Рис. 3. Залежність параметра анізотропії термоЕРС захоплення  $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$  від концентрації електронів  $n_e$ : 1) у звичайних (легованих домішкою фосфору з розплаву) кристалах  $n - Si$  при  $T = 85 K$ : суцільна крива  $L$ ; 2) у трансмутаційно легованих, що пройшли низькотемпературний технологічний відпал при  $800^{\circ}C$  протягом 2 год: точки 1 – 4; 3) у трансмутаційно легованих, відпалених при високій температурі ( $1200^{\circ}C$ ) і охолоджених з різними швидкостями (1 і  $1000^{\circ}C/хв$ ): точки 1' – 4' і 1'', 4'' відповідно.

Проводилося зіставлення параметрів анізотропії  $K$  і  $M$ , виміряних на монокристалах кремнію, легованих домішкою фосфору шляхом ядерної трансмутації й у процесі вирощування методом Чохральського. Виявилось, що значення параметра анізотропії термоЕРС захоплення  $M$  кристалів, легованих домішкою фосфору через розплав (рис. 3, точки  $a$  й  $b$ ), отримані в даній роботі для порівняння із трансмутаційно легованими кристалами аналогічної концентрації, у точності попадають на криву  $L$ . А значення параметра  $M$  для трансмутаційно легованих кристалів (з тієї ж приблизно концентрацією носіїв  $n_e$ ) розташовуються значно нижче цієї кривої (рис. 3, точки 1 – 4).

Можна припустити, що істотне заниження значень параметра  $M$  для трансмутаційно легованих кристалів (у порівнянні зі стандартною кривою, отриманою в експериментах зі звичайними кристалами) пов'язане з появою порушень ґратки – залишковими дефектами. Такі дефекти виникають у величезних концентраціях у процесі трансмутаційного легування й повністю не усуваються в умовах низькотемпературного ( $800^{\circ}C$ ) технологічного відпалу порівняно невеликої тривалості (2 год).



Основні параметри досліджених зразків n-Si

Умовні позначки зразків Si, різновид термообробки	Позначення на рисунках	$T_{дхтб}$ °C/хв	$n_p \cdot 10^{13}$ , см <sup>-3</sup>	$\mu_{TK} \cdot 10^{-4}$ , $\frac{см^2}{В \cdot с}$	$\frac{P_{\infty}}{P_0}$	$\alpha_0 \cdot 10^{-3}$ , $\frac{МКВ}{град}$	$\alpha_{\infty} \cdot 10^{-4}$ , $\frac{МКВ}{град}$	$\alpha_e$ , $\frac{МКВ}{град}$	$\alpha_{\parallel}^{\phi} \cdot 10^{-4}$ , $\frac{МКВ}{град}$	$\alpha_{\perp}^{\phi} \cdot 10^{-3}$ , $\frac{МКВ}{град}$	$\Delta\alpha \cdot 10^{-4}$ , $\frac{МКВ}{град}$	$K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}}$	$M = \frac{\alpha_{\parallel}^{\phi}}{\alpha_{\perp}^{\phi}}$
ЗВ	a	-	2.40	1.92	3.90	8.05	3.15	1220	3.03	4.70	2.56	5.35	6.45
ЗВ	b	-	5.50	1.90	3.82	7.90	3.03	1135	2.92	4.63	2.46	5.23	6.30
ГП	1	-	2.90	2.22	3.86	8.00	2.85	1215	2.73	4.87	2.24	5.29	5.60
ГП; 1200 °C, 2 год	1"	1000	2.40	2.00	3.87	10.2	4.90	1225	4.87	5.32	4.25	5.31	8.98
ГП; 1200 °C, 2 год	1'	1	2.60	2.08	4.00	8.50	3.62	1217	3.51	4.84	3.03	5.50	7.20
ГП	2	-	5.70	2.09	3.93	7.30	2.35	1132	2.24	4.66	1.77	5.40	4.90
ГП; 1200 °C, 2 год	2'	1	5.50	2.14	3.95	8.40	3.57	1135	3.46	4.74	2.99	5.43	7.30
ГП	3	-	5.73	2.14	3.84	7.50	2.66	1130	2.49	4.62	2.03	5.25	5.40
ГП; 1200 °C, 2 год	3'	1	5.10	2.00	4.00	8.50	3.62	1140	3.51	4.84	3.03	5.50	7.20
ГП	4	-	5.65	2.12	3.89	7.40	2.51	1131	2.36	4.64	1.90	5.33	5.40
ГП; 1200 °C, 72 год	4"	1000	1.68	1.73	3.66	8.50	3.96	1230	3.84	4.14	3.43	5.00	9.30
ГП; 1200 °C, 72 год	4'	1	3.00	2.08	3.54	8.50	3.50	1190	3.38	4.54	2.93	4.80	7.40

Таблиця

Слід відмітити, що технологічний відпал являє собою заключний і абсолютно необхідний етап процесу трансмутаційного легування. Опромінення кремнію тепловими нейтронами супроводжується також опроміненням швидкими нейтронами й  $\gamma$ - компонентом реакторного спектра. У результаті одержують монокристали кремнію, насичені всіма відомими на даний час радіаційними дефектами, чому сприяють надзвичайно інтенсивні інтегральні потоки нейтронів ( $\sim 10^{18} \div 10^{19}$  н/см<sup>2</sup>) у каналах ядерних реакторів. Тому, незалежно від вихідного типу матеріалу і його параметрів, трансмутаційно легований кремній безпосередньо після опромінення характеризується провідністю  $p$ - типу з питомим опором  $\rho \approx 10^5 \div 10^6$  Ом·см і дуже малим часом життя неосновних носіїв заряду. Крім того, після опромінення кремнію нейтронами ядерного реактора атоми  $^{31}\text{Si}$  (які спонтанно переходять в  $^{31}\text{P}$  згідно з ядерною реакцією  $^{30}\text{Si}(n, \gamma)^{31}\text{Si} \xrightarrow{\beta^-} ^{31}\text{P}$ ) виявляються, як правило, у міжвузловому положенні. Таке положення відповідає електрично-неактивному стану. Отже, для відпалу радіаційних дефектів і для активації атомів фосфору  $^{31}\text{P}$ , що проявляють в об'ємі кремнію донорні властивості тільки у вузлах ґратки, трансмутаційно легований кремній необхідно піддавати термообробці.

Як показав експеримент, залишкові дефекти, які не усувалися в процесі технологічного відпалу, не виявляли помітного впливу на електронну підсистему досліджуваних зразків (параметр анізотропії рухливості  $K$  залишався практично незмінним), однак суттєво змінювалися ефекти, що протікають при участі довгохвильових фононів.

Тому спостережуване в експериментах із трансмутаційно легованим кремнієм заниження значень параметра  $M$  відносно стандартної кривої  $L$  (рис. 3) можна було спробувати ліквідувати за допомогою проведення відпалу цих кристалів при більш високих температурах, чим ті (800 °С), які застосовуються для технологічних відпалів. Цілком ймовірно, відпал при більш високих температурах зможе, якщо не повністю, то хоча б частково, трансформувати залишкові дефекти в такі дефекти (точкові), на яких фонони будуть розсіюватися менш ефективно. Такий процес повинен був би супроводжуватися збільшенням параметра  $M$ , що й було підтверджено в експериментах.

З таблиці видно, що анізотропія рухливості  $K$  практично не залежить (у межах помилки вимірювань) ні від способу легування, ні від використаних режимів термообробки, тоді як параметр анізотропії термоЕРС захоплення  $M$  суттєво реагує на відпали з наступним охолодженням.

На рис. 3 точками 1'–4' і 1'', 4'' представлені дані експериментів (див. також таблицю), проведених на трансмутаційно легованих кристалах, відпалених при 1200 °С. Отримані результати (незалежно від тривалості відпалів в інтервалі 2 ÷ 72 год) перевершили всякі очікування, тому що значення параметра  $M$ , вимірювані на відпалених кристалах, не просто "підтяглися" до положення кривої  $L$  (як можна було сподіватися), але всі без винятку виявилися значно вище цієї кривої. При цьому значення, отримані при швидкому ( $v_{охол} = 1000$  °С/хв) охолодженні трансмутаційно легованих кристалів після відпалу при 1200 °С, виявилися по величині настільки більшими (точки 1'' і 4''), що навіть при умовно прийнятій лінійній зміні функції  $M = M(n_e)$  (уздовж відрізка прямої у вигляді штрихів) могли б спостерігатися лише при таких значеннях  $n_e \leq 10^8$  см<sup>-3</sup>, які в рамках існуючої технології одержання (і легування) звичайних кристалів кремнію, безумовно, недосяжні.

Які ж принципові недоліки способу вирощування (і легування) звичайних кристалів не дозволяють одержати на них настільки високих значень параметра анізотропії термоЕРС (і інших термоелектричних характеристик), які відносно легко виходять при порівнянних  $n_e$  на трансмутаційно легованих кристалах кремнію, відпалюваних при підвищених температурах?

Причина, імовірно, полягає в наступному. У трансмутаційно легованих кристалах проведення значень параметра  $M$  з положень 1–4 у положення 1'–4' (і 1'', 4'') здійснюється лише за рахунок високотемпературного відпалу, що звільняє відпалюваний кристал від тих дефектів, на яких розсіюються довгохвильові фонони, відповідальні за появу термоЕРС захоплення. Тому природно вважати, що процес росту звичайних кристалів і їх легування домішкою фосфору через розплав супроводжується появою стабільних і досить ефективних розсіювачів для довгохвильових фононів у вигляді домішкових скупчень, що задовольняють умові  $d_{\text{скупч}} \sim \lambda_{\text{ф}}/4$ , що неминуче утрудняє формування термоЕРС захоплення в таких кристалах. Дійсно, в умовах росту (і легування) звичайних кристалів появи малих за розмірами домішкових скупчень [17] сприяє висока температура  $T_{\text{крист}}^{\text{Si}} \approx 1400$  °С, що сильно порушує взаємну кореляцію домішкових центрів [18]. При такій температурі домішкові атоми впроваджуються в ґратку кремнію, тоді як в умовах нейтронної трансмутації атоми легуючої домішки будуть лише статистично рівномірно з'являтися у вузлах ґратки по всьому об'єму кристала, що однорідно опромінюється.

На прикладі одержання матеріалу з високими термоелектричними показниками ( $M$ ,  $\Delta\alpha$ ,  $\alpha_{\infty}$  і ін.; див. таблицю) за допомогою високотемпературного відпалу трансмутаційно легованих кристалів кремнію можна переконатися у відносному характері того, що нерідко називають якістю напівпровідникового матеріалу. Насправді, домагаючись зазначеним вище шляхом підвищення термоелектричних характеристик трансмутаційно легованих кристалів кремнію, неминуче одержимо в цих кристалах досить низькі значення часів життя неосновних носіїв струму  $\tau$  (у межах декількох одиниць або десятків мікросекунд). Зупиняючись же на проведенні низько-температурного технологічного відпалу, тобто проявляючи належну турботу про час життя, ми, природно, не зможемо одержати на основі трансмутаційно легованих кристалів кремнію матеріал високої якості, призначений для термоелектричних застосувань. Подібні твердження залишаються вірними й відносно інших характеристик напівпровідникових матеріалів (таких як густина дислокацій, вміст супутніх домішок і т.д.).

По зазначених причинах якість напівпровідникових матеріалів слід розглядати в безперервній єдності з тими конкретними завданнями, які необхідно вирішувати, застосовуючи ті або інші матеріали, проявляючи особливу турботу про ті їхні параметри, від яких цілком залежить реалізація функціональних можливостей конкретних напівпровідникових приладів і пристроїв.

## Висновки

1. Виявлено, що для зразків кремнію, легованих фосфором при ядерній трансмутації, параметр анізотропії термоЕРС значно менший, ніж для зразків, легованих через розплав у процесі вирощування методом Чохральського, при практично співпадаючих значеннях параметра анізотропії рухливості  $K$ . Зроблений висновок, що залишкові дефекти, на яких сильно розсіюються довгохвильові фонони, обумовлюють ці зміни, не впливаючи при цьому на електронну підсистему.
2. Встановлено, що високотемпературний відпал ( $T_{\text{відп}} = 1200$  °С;  $t = 2 \div 72$  год) у трансмутаційно легованих кристалах  $n$ -Si приводить до збільшення параметра анізотропії термоЕРС, причому ефект сильніше виражений при швидкому охолодженні зразків. Виявлено, що параметр анізотропії рухливості  $K$  практично не залежить ні від способу легування, ні від використаних термообробок.

## Література

1. Гайдар Г.П. Кинетика электронных процессов в *Si* и *Ge* в полях внешних воздействий. Монография. Saarbrücken, Deutschland: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2015. 268 с.
2. Баранский П.И., Бугай А.А., Максименко В.М., Савяк В.В., Шаповалов В.П. Влияние термообработки на ЭПР и электрическую активность примеси фосфора в обычных и нейтронно-легированных кристаллах кремния. *ФТП*. 1980. 14. № 7. С. 1438 – 1441.
3. Долголенко А.П., Литовченко П.Г., Варенцев М.Д., Ластовецкий В.Ф., Гайдар Г.П., Литовченко А.П. Влияние методов выращивания и легирования на радиационную стойкость *n-Si*, облученного быстрыми нейтронами реактора. *Вопросы атомной науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение* 2006. № 4. С.175 – 181.
4. Гайдар Г.П., Баранський П.І. Особенности электрофизических параметров НТЛ-*Si* при разных режимах термообработки. *ФТП*. 2016. 50, № 6. С. 751 – 756.
5. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. К.: Наук. думка, 1979. 767 с.
6. Баранский П.И., Савяк В.В., Щербина Л.И. Исследование фонон-фононной релаксации в нейтронно легированных и обычных кристаллах кремния. *ФТП*. 1980. 14, № 2. С. 302 – 305.
7. Баранський П.І., Гайдар Г.П. Деякі термоелектричні особливості звичайних і трансмутаційно легованих кристалів кремнію. *Термоелектрика*. 2012. № 1. С. 5 – 12.
8. G.P. Gaidar, P.I. Baranskii, Thermoelectric Properties of Transmutation-Doped Silicon Crystals, *Physica B* 441, 80 – 88 (2014).
9. G. Gaidar, P. Baranskii, Optimization of the Thermoelectric Figure of Merit in the Transmutation-Doped and Ordinary *n-Si* Crystals, *Phys. Status Solidi A* **212**(10), 2146 – 2153 (2015).
10. Соловьев С.П., Стась В.Ф., Харченко В.А. Легирование полупроводников методом ядерных реакций. Монография под ред. Л.С. Смирнова. Новосибирск: Наука. 1981. 184 с.
11. Haas W.E. Silicon doping by nuclear transmutation. *Journal of Electronic Materials*. 1976. Vol. 5. No. 1. P. 57 – 68.
12. Миза Дж. Нейтронное трансмутационное легирование полупроводников. Новости физики твердого тела. Под ред. Дж. Миза. Пер. с англ. под ред. В.Н. Мордковича. Москва: Мир. 1982. Вып. 11. 264 с.
13. Баранский П.И., Савяк В.В., Шаповалов В.П. Влияние термоотжига и условий охлаждения на электрофизические свойства *n-Si* с примесью фосфора. *ФТП*. 1981. 15, № 8. С. 1531 – 1534.
14. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977. 672 с.
15. Баранський П.І., Федосов А.В., Гайдар Г.П. Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу. Луцьк: Надстир'я, 2000. 279 с.
16. Баранский П.И., Савяк В.В., Щербина Л.А. Определение параметра анизотропии термоЭДС увлечения в *n*-кремнии. *ФТП*. 1979. 13, № 6. С. 1219 – 1221.
17. S. Maekawa, N. Kinoshita, Electron Spin Resonance in Phosphorus Doped Silicon at Low Temperatures, *Journal of the Physical Society of Japan* **20**(8), 1447 – 1457 (1965).
18. Даховский И.В., Полянская Т.А., Самойлович А.Г., Шмарцев Ю.В. О подвижности электронов в сильно легированных полупроводниках. *ФТП*. 1970. 4, № 11. С. 2165 – 2171.

Надійшла до редакції 08.09.2016

Ніколаєва А.А.<sup>1,2</sup>, Конопко Л.А.<sup>1,2</sup>, Хубер Т.<sup>3</sup>, Бодюл П.П.<sup>1,4</sup>, Попов І.<sup>1</sup>,  
Молошник Е.<sup>1</sup>, Гергішан І.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Міжнародна лабораторія сильних магнітних полів і низьких температур,  
вул. Гаявицька 95, Вроцлав, 53-421, Польща;

<sup>3</sup>Говардський університет, Коледж-стріт 500,  
Північно-Захід, Вашингтон, США;

<sup>4</sup>Технічний університет, бульвар Штефан чел Маре, 168,  
МД-2004, Кишинів, Республіка Молдова

## ВПЛИВ РОЗМІРІВ, МАГНІТНОГО ПОЛЯ І ПРУЖНИХ ДЕФОРМАЦІЙ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНУ ЕФЕКТИВНІСТЬ НИТОК ТОПОЛОГІЧНИХ ІЗОЛЯТОРІВ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ НИТОК $Bi_{1-x}Sb_x$

У даній роботі наведені експериментальні результати дослідження термоелектричних властивостей ниток топологічних ізоляторів (ТІ) на базі напівпровідникових ниток  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Напівпровідникові нитки  $Bi-17$  ат %  $Sb$ , у скляній оболонці, отримувались литтям з рідкої фази по методу Улітовського і являли собою монокристали строго циліндричної форми з діаметрами від 100 нм до 1 мкм і орієнтацією (1011) уздовж осі нитки. Було виявлено, що енергетична щільність  $\Delta E_g$  у нитках  $Bi-17$  ат %  $Sb$  зростає зі зменшенням діаметра ниток як  $1/d$ , що є проявом квантового розмірного ефекту. В області низьких температур спостерігалось відхилення від експоненційної температурної залежності опору і провідність ниток зростає зі зменшенням діаметра, що найбільш яскраво проявляється при  $T = 4.2$  К і є проявом властивостей топологічного ізолятора, наявністю поверхневих станів з високою провідністю. Досліджувався вплив температури, магнітного поля, пружної деформації й діаметра ниток  $Bi-17$  ат %  $Sb$  на силовий фактор  $\alpha^2 \sigma$  в інтервалі температур 4.2...300 К. Показано, що максимальне значення  $P_f$  досягається при  $T = 300$  К для ниток  $d = 100$  нм і зі збільшенням діаметра – зменшується. Установлено, що як магнітне поле ( $H \parallel I$ ), так і пружна деформація ниток приводять до підвищення силового фактора на 35 – 40 % в області  $T > 150$  К, що відкриває можливість оптимізації термоелектричних параметрів ниток на базі ТІ  $Bi_{1-x}Sb_x$  для використання їх у термоелектричних перетворювачах енергії.

**Ключові слова:** термоелектрика, напівпровідникові нанонитки, топологічний ізолятор, квантовий розмірний ефект, деформація.

*This paper presents the experimental results of a study of thermoelectric properties of the topological insulator (TI) wires based on semiconductor  $Bi_{1-x}Sb_x$  wires. Glass-coated semiconductor  $Bi-17$  at %  $Sb$  wires prepared by the Ulitovsky liquid phase casting method were single crystals strictly cylindrical shape with diameters ranging from 100 nm to 1000 nm and crystallographic orientation (1011) along the wire axis. It has been found that the energy gap  $\Delta E_g$*

in the Bi-17 at% Sb wires increases with decreasing wire diameter  $d$  as  $1/d$ , which is a manifestation of the quantum size effect. At low temperatures, a deviation from the exponential temperature dependence of the resistance  $R \sim \exp(E/2k_B T)$  is observed; the conductivity of the wires increases with decreasing diameter due to the TI properties, in particular, the presence of surface states with high conductivity. The effect of temperature, magnetic field, elastic deformation, and the diameter of the Bi-17 at% Sb wires on power factor  $\alpha^2 \sigma$  in a temperature range of 4.2...300 K has been studied. It has been shown that the maximum value is achieved at  $T = 300$  K for wires with  $d = 100$  nm and decreases with increasing diameter  $d$ . It has been found that both the magnetic field ( $H \parallel I$ ) and the elastic deformation of the wires lead to an increase in the power factor by 35 – 40% at  $T > 150$  K; this finding opens the possibility of optimizing the thermoelectric parameters of  $Bi_{1-x}Sb_x$  TI based wires for use in thermoelectric energy converters.

**Keywords:** thermoelectricity, semiconductor nanowires, topological insulator, quantum size effect, deformation.

## Вступ

Відомо, що сплави  $Bi_{1-x}Sb_x$  у напівпровідниковій області концентрацій уже довгі роки є кращим магнето-термоелектричним матеріалом в області власної провідності й широко використовувалися в якості  $n$ -віток в термоелектричних перетворювачах енергії при низьких температурах ( $40 < T < 150$  K) [1 – 6]. Сплави  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) утворюють неперервний ряд твердих розчинів. Зі зміною концентрації Sb від 0 до 1 енергетичний спектр Bi неперервно перебудовується в спектр Sb, утворюючи в області концентрацій ( $0.08 < x < 0.25$ ) напівпровідникову фазу з максимальною щільною 25 меВ (рис. 1) [7].

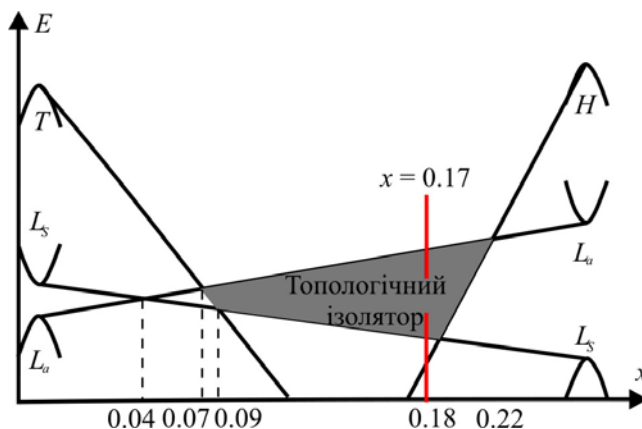


Рис. 1. Схема перебудови енергетичного спектра в сплавах  $Bi_{1-x}Sb_x$  від концентрації Sb ( $0 < x < 0.25$  Sb).

Оптимізація термоелектричних матеріалів включає три параметри- термоЕРС  $\alpha$  (коефіцієнт Зеєбека), питому провідність матеріалу-  $\sigma$  і теплопровідність  $\chi = (\chi_e + \chi_p)$ , де  $\chi_e$  – електронна теплопровідність і  $\chi_p$  – теплопровідність ґратки. Коефіцієнт термоелектричної ефективності  $Z = \alpha^2 \sigma / (\chi_e + \chi_p)$  [2].

Тривалий час маніпуляція цими параметрами не привела до підвищення термоелектричної ефективності ( $ZT > 1$ ), причини чого досить докладно розглянуті в статтях і оглядах [3 – 9].

Новим стимулюючим поштовхом у розвитку термоелектричних матеріалів послужили теоретичні роботи Дресельхаус зі співавторами [10 – 13], що розглянули низькорозмірні квантові системи (нитки, плівки, квантові точки) на базі Bi і  $Bi_{1-x}Sb_x$  матеріалів, у яких найбільш яскраво проявляються квантові розмірні ефекти й у яких було прогнозовано значне підвищення

термоелектричної ефективності  $ZT$ . Було показано, що розміри зразка (товщина або діаметр  $d$ ) стають додатковим параметром, що впливають на термоелектричну ефективність матеріалу, коли хоча б один з розмірів зразка  $d$  порівняльний з довжиною хвилі де Бройля  $\lambda = h/p$ .

Причиною цьому є як підвищення густини станів носіїв заряду  $g(E)$  у квантових системах, що приводить до зростання термоЕРС, а також зменшення теплопровідності внаслідок зменшення довжини вільного пробігу носіїв і фононів через додаткове розсіювання на границях. Бурхливий розвиток нанотехнологій сприяв експериментальному розвитку термоелектричних наноматеріалів. Однак, експериментальні результати, отримані за останні 15 – 20 років більш скромні, ніж теоретичні. У декількох роботах [14, 15] повідомлялося про одержання  $ZT = 2$  при  $T = 300$  К в  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  надгратках і  $ZT = 3$  при  $T = 450$  К в квантових точках  $PbTe/PbSeTe$ . Найбільш повно про термоелектричні досягнення в низькорозмірних напівпровідниках викладено в роботі J.P. Heremans [16]. Особливо складним питанням є відтворюваність результатів і реальне їхнє використання в термоелектриці.

В останні роки велика увага так само приділяється новому класу матеріалів - топологічним ізоляторам [17 – 19], до яких відносяться сплави  $Bi_{1-x}Sb_x$  у напівпровідниковій області (рис. 1). У роботі [20] було показано, що стан топологічного ізолятора реалізується в напівпровідниках з інвертованим спектром.

Довгий час вважали, що в напівметалевих сплавах  $Bi_{1-x}Sb_x$  з  $x < 0.04$  енергетичний спектр у точці  $L$  інвертований, а в сплавах з  $x > 0.04$  – прямий, тому що в спектрі електронів і дірок у точці  $L$ , «сідлова точка» не була виявлена. Однак, в 1998 році авторами [21] була виявлена «сідлова точка» в електронному й дірковому спектрах у точці  $L$  зони Бріллюена, при  $x \approx 0.15$ , так що при збільшенні  $k$  залежність  $E(k)$  набуває «двогорбий» вигляд. Т. ч. в  $Bi$  у точці  $L$  спектр прямий, а в сплавах  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $0.04 < x < 1$ ) спектр інвертований і таким чином у цих сплавах у напівпровідниковій області слід очікувати прояв властивостей ТІ, особливо в низькорозмірних системах. Напівпровідникові сплави  $Bi_{1-x}Sb_x$  були першими, відкритими тривимірними ТІ з п'ятьма пересічними Фермі рівнями поверхневої зони [22, 23]. Дослідження за допомогою фотоемісійної спектроскопії з високим кутовим розділенням (ARPES) довели існування поверхневих станів у напівпровідникових сплавах  $Bi_{1-x}Sb_x$  із законом дисперсії, що дозволяють віднести ці сплави до класу топологічних ізоляторів [24].

Більші рухливості носіїв заряду від поверхневих станів було виявлено в ТІ  $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$  [25]. Підвищення термоелектричної ефективності в топологічних ізоляторах було передбачено в [14, 19, 26].

Щоб зрозуміти макроскопічні властивості стану поверхні ТІ й вивчити можливості їх практичного використання, необхідні транспортні дослідження. Метою представленої роботи було вивчення прояву властивостей ТІ й дослідження термоелектричних властивостей ниток ТІ  $Bi-17$  ат %  $Sb$  залежно від діаметра, температури, магнітного поля й пружної деформації.

## Зразки й методика експерименту

Тонкі монокристалічні нитки отримувались литтям з рідкої фази по методу Улітовського [27, 28]. У якості вихідного матеріалу служив монокристалічний злиток сполуки  $Bi-17$  ат %  $Sb$ , отриманий методом зонної перекристалізації.

Кристалізація жили мікродроту з вісмуту й сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$  протікає при сильному переохолодженні розплаву на фронті кристалізації. Для вісмуту гранична глибина переохолодження настає при швидкості лиття 10 м/с і досягає 40 – 50 °С. Сильне

переохолодження й високі швидкості кристалізації сприяють росту монокристалічної жили й збереженню стехіометричної сполуки  $Bi-17$  ат %  $Sb$  сплаву.

Діаметр ниток вимірювався оптичним мікроскопом Violam зі збільшенням 1350. Контрольні виміри діаметрів були зроблені на скануючому (SEM) електронному Vega Tescan 5130 MM.

Монокристалічність ниток  $Bi - 17$  ат %  $Sb$  і їх кристалографічна орієнтація була встановлена за допомогою рентгенограм обертання. Зразки всіх діаметрів мали орієнтацію (1011) уздовж осі нитки. При цьому, як і в нитках чистого  $Bi$  [29] тригональна вісь  $C_3$  нахилена до осі нитки під кутом  $\sim 20^\circ$ , а вісь  $C_3$  – перпендикулярна осі.

Нитки в скляній оболонці розташовувалися на пластинці з фольгованого гетинакса з вирізаними мідними контактними смужками, на які наносили  $InGa$  – евтектику, яка при 300 К перебувала в рідкому стані. Контакт виникав внаслідок змочування торців нитки  $InGa$  евтектикою і забезпечував комірність контактів. Довжина зразків становила  $1 \div 3$  мм. Пластинка з ниткою містилася в спеціальному утримувачі, який занурювався у кріостат для низькотемпературних вимірів. Диференціальна термопара  $Cu - Cu(0.05Fe)$ , що має тепловий контакт із холодними й нагрітими кінцями нитки, використовувалася для виміру різниці температур на кінцях зразка. Градієнт температури створювався від 0.5 К до 2 К залежно від температури вимірів.

Опір вимірювався двоконтактним методом з похибкою не більшою 1 %, а загальна похибка вимірювання термоЕРС  $\sim 10$  %.

Розташування основних кристалографічних осей і монокристалічність ниток усіх діаметрів підтверджена дослідженнями кутових діаграм обертання поперечного магнітоопору  $R$  ( $\theta$ ) ( $H \perp I$ ) в різних магнітних полях (0.5 – 14 Тл) при  $T = 300, 150, 80, 4.2$ .

Приклад запису кутових діаграм обертання  $\Delta R/R(\theta)$  нитки  $Bi-17$  ат %  $Sb$  з  $d = 200$  нм при 150 К та різних значеннях магнітного поля  $H$  представлено на рис. 2.

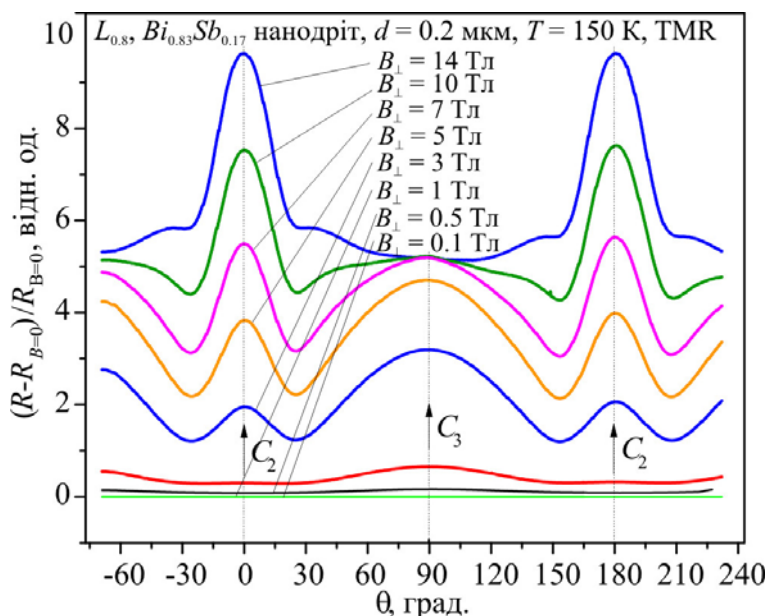


Рис. 2. Діаграми обертання поперечного магнітоопору нитки  $Bi-17$  ат %  $Sb$ ,  $T = 150$  К,  $d = 200$  нм, при різних значеннях магнітного поля.

Кутові залежності поперечного магнітоопору (ПМ) симетричні щодо напрямку  $\theta = 0$  і  $\theta = 90^\circ$ , що повністю відповідає феноменологічним виразам [30]. Слід зазначити, що на відміну



від діаграм обертання поперечного магнітоопору (ДОПМ) на нитках і монокристалах  $Bi$  і напівметалевих сплавах  $Bi_{1-x}Sb_x$  у сильних магнітних полях при  $H \parallel C_3$  утворюється мінімум, а при  $H \parallel C_2$  – максимум.

Дані добре узгоджуються з результатами роботи [24], отриманими на масивних монокристалах відповідної сполуки і орієнтації.

Деформаційні залежності опору  $R(\xi)$  і термоЕРС  $\alpha(\xi)$ , де  $\xi = (l - l_0)/l_0$ ,  $l_0$  – довжина зразка без розтягувального навантаження проводилися до 1.5 – 2 % відносного видовження за методикою докладно описаною в [31, 32]. Особлива увага приділялася умові пружності деформації, яка оцінювалася по відтворюваності результатів при численних циклах розтягання для кожної температури.

Виміри в магнітному полі Віттер- магніту індукції до 14 Тл проводилися в поздовжній конфігурації ( $H \parallel I$ ,  $H \parallel \Delta T$ ) при температурах 2...300 К в міжнародній лабораторії сильних магнітних полів і низьких температур ( м. Вроцлав, Польща).

## Результати й обговорення

На рис. 3 наведені температурні залежності відносного опору  $\Delta R/R(T)$ , де  $\Delta R = R_T - R_{300}$ , для напівпровідникових ниток  $Bi$ -17 %  $Sb$  різних діаметрів, в інтервалі температур 1.5 – 300 К. При 300 К питомий опір  $\rho$  практично не залежить від діаметра ниток  $d$ . Зі зменшенням температури, опір зростає для ниток усіх досліджуваних діаметрів і на залежностях  $R(T)$  проявляються експоненційні ділянки  $R \sim \exp(\Delta E/2k_B T)$ .

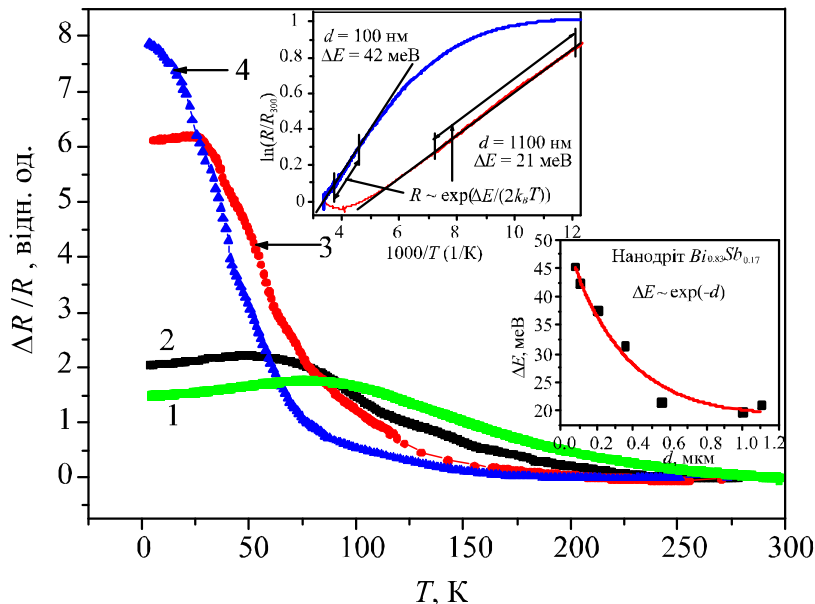


Рис. 3. Температурні залежності наведеного опору  $\Delta R/R(T)$  ниток  $Bi$ -17 ат %  $Sb$  різних діаметрів: 1.  $d = 100$  нм, 2.  $d = 200$  нм, 3.  $d = 600$  нм, 4.  $d = 900$  нм. На вставці: вгорі- залежності  $R(10^3/T)$  для ниток з  $d = 200$  нм і  $d = 1100$  нм; внизу- залежності щільності  $\Delta E_g$  від діаметра ниток  $d$ .

Нахил експоненційних ділянок, і область їх існування, залежать від діаметра ниток  $d$ . Зі зменшенням діаметра ниток  $d$ , область лінійної залежності  $\rho(10^3/T)$  зміщується в область більш високих температур (рис. 3, вставка). З лінійних залежностей  $\rho(10^3/T)$  випливає, що термічна

щілина суттєво залежить від діаметра ниток  $d$ , зростаючи від значення 20 – 22 меВ, для нитки з  $d = 1100$  нм, характерного для масивних зразків аналогічної сполуки, до значення  $\Delta E = 42$  меВ для нитки з  $d = 100$  нм.

Така залежність від діаметра ниток  $d$  є проявом квантового розмірного ефекту, що приводить до переходу напівметал- напівпровідник у напівметалевих нитках чистого  $Bi$  і  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x < 0.04$ ), а в напівпровідникових нитках  $Bi_{1-x}Sb_x$  [33, 34] до зростання щілини зі зменшенням діаметра ниток  $d$  [12, 27, 28, 33, 34].

Слід зазначити, що в сплавах  $Bi_{1-x}Sb_x$  з  $0.15 < x < 0.22$  термічна щілина, знайдена з експериментальних залежностей питомого опору від температури, є непряма щілина  $\Delta E_{LH}$ , рівна відстані між дном зони провідності й стелею валентної зони в  $H$  (рис. 1). Однак, у загальному випадку із залежностей  $\rho(T)$  напівпровідникових сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$  визначається «ефективна» термічна щілина  $\Delta E^T$ , спостережувана в результаті теплової генерації носіїв як через щілину  $\Delta E_{gl}$ , так і через  $\Delta E_{LT}$  або  $\Delta E_{LH}$ . Згідно з рис. 3 (вставка внизу) енергетична щілина експоненціально росте зі зменшенням діаметра ( $E \sim \exp(d)$ ).

В області низьких температур  $T < 100$  К відбувається істотна зміна ходу температурних залежностей  $R(T)$  (рис. 3). При зменшенні діаметра ниток  $d$  спостерігалось відхилення від експоненціального росту  $R(T)$  при зниженні температури й утворення плато при  $T \rightarrow 4.2$  К. Температура, при якій відбувається це відхилення зміщується в область більш високих температур зі зменшенням діаметра ниток  $d$ . Фактично, при 4.2 К відбувається збільшення провідності напівпровідникових ниток  $Bi-17\% Sb \approx$  в 5 раз зі зменшенням діаметра від 1000 нм до 100 нм (рис. 3).

Таку поведінку  $R(T)$  в області низьких температур можна пояснити з погляду прояву властивостей ТІ, а саме виникнення високопровідних поверхневих станів, внесок яких зі зменшенням діаметра ниток зростає й опір зменшується. У ТІ провідні властивості поверхні є наслідком сильної спин-орбітальної взаємодії, яка й приводить до виникнення спин-розщеплених топологічних поверхневих станів з дисперсією діраковського типу, тобто лінійною залежністю енергії від імпульсу [35].

Досліджувались також температурні залежності термоЕРС  $\alpha(T)$  в інтервалі температур 4.2 – 300 К ниток різних діаметрів (рис. 4).

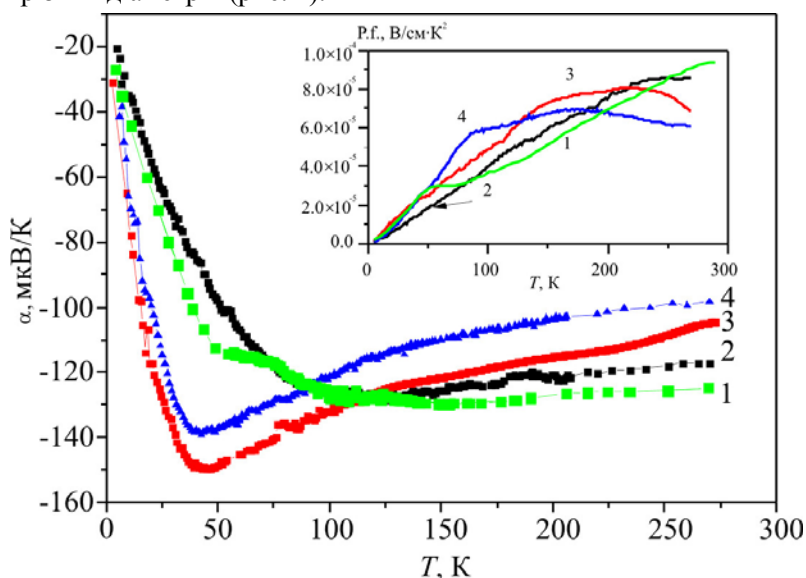


Рис. 4. Температурні залежності термоЕРС  $\alpha(T)$  ниток  $Bi_{1-x}Sb_x$  різних діаметрів:

1.  $d = 100$  нм, 2.  $d = 200$  нм, 3.  $d = 600$  нм, 4.  $d = 900$  нм.

На вставці: температурні залежності силового фактора  $P.f. = \alpha^2 \sigma(T)$ .

Для ниток усіх досліджуваних діаметрів термоЕРС негативна у всій області температур. Зі зниженням температури термоЕРС зростає за абсолютним значенням, досягаючи значення  $-150$  мкВ/К в області  $30 - 50$  К. При зниженні температури до  $4.2$  К термоЕРС зменшувалася до  $-20$  мкВ/К для ниток усіх досліджуваних діаметрів.

Зі зменшенням діаметра ниток, величина максимального значення термоЕРС зменшується і максимум зміщається в область більш високих температур. Зменшення термоЕРС у тонких нитках напівпровідникових сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$  пов'язане із впливом поверхневого розсіювання на довжину вільного пробігу електронів, що визначає при  $T < 100$  К знак і величину термоЕРС. Падіння ефективної довжини вільного пробігу електронів зі зменшенням діаметра ниток, приводить до зменшення їх внеску в термоЕРС, що є наслідком прояву класичного розмірного ефекту.

Залежності параметра потужності  $P.f. = \alpha^2 \sigma$  від температури й діаметра ниток  $d$  були визначені за даними термоЕРС  $\alpha(T)$  і опору  $R(T)$  і представлені на вставці рис. 4. Максимальне значення  $P.f. = 8 \times 10^{-5}$  Вт/см  $K^2$  досягає при  $300$  К в нитках з мінімальним діаметром  $d = 100$  нм (рис. 4, крива 1).

Досліджувався вплив магнітного поля  $H \parallel I$ ,  $\parallel \Delta T$  і пружної деформації розтягання на термоелектричну ефективність ниток  $Bi - 17$  ат %  $Sb$  при різних температурах.

На рис. 5 і 6 представлені магнітопольові залежності опору (а)  $\Delta R/R(H)$  ( $H \parallel I$ ) і термоЕРС (б)  $\alpha(H)$  ( $H \parallel \Delta T$ ) при фіксованих значеннях температури ниток  $Bi-17$  ат %  $Sb$ ,  $d = 200$  нм (рис. 5) і  $d = 100$  нм (рис. 6).

З ростом магнітного поля опір зростає при всіх температурах, однак, у слабких магнітних полях при підвищенні температури ріст опору вповільнюється (вставки на рис. 5а й рис. 6а), у той час як зростання термоЕРС  $\alpha(H)$  підсилюється (рис. 5б, 6б).

У нитках  $Bi-17$  ат %  $Sb$  з  $d = 200$  нм ріст опору від магнітного поля ( $H = 2$  Тл) становить  $80\%$  при  $T = 64$  К, а в нитках з  $d = 100$  нм опір зростає на  $18\%$  при  $T = 52$  К. Слабке зростання термоЕРС у магнітних полях до  $2$  Тл приводить до зменшення силового фактора в нитках з  $d = 200$  нм (крива 3 на вставці рис. 5б) і стабілізації  $P.f.$  для ниток з  $d = 100$  нм (крива 2 рис. 7а).

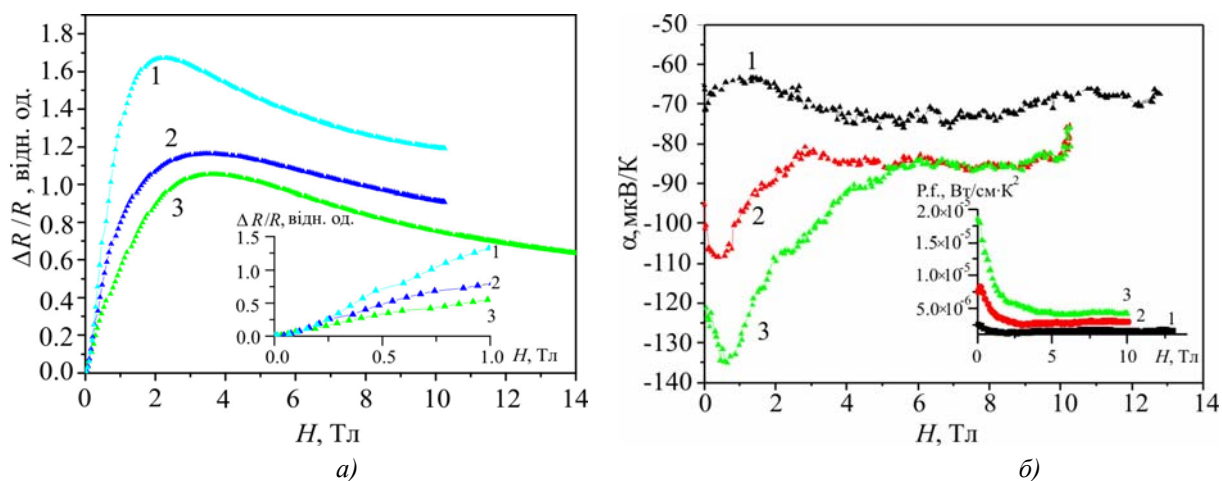


Рис. 5. Польові залежності опору  $R_H/R_0(H)$  (а) і термоЕРС  $\alpha(H)$  (б) нитки  $Bi-17$  ат %  $Sb$ ,  $d = 200$  нм при різних температурах: 1.  $T = 17$  К, 2.  $T = 38$  К, 3.  $T = 64$  К. На вставці (а) початкова ділянка польових залежностей  $\Delta R/R(H)$ . На вставці (б): польова залежність силового фактора  $P.f.(H)$ , при різних температурах: 1.  $T = 17$  К, 2.  $T = 38$  К, 3.  $T = 64$  К.

При більш високих температурах картина міняється. Як видно з рис. 6б при  $T = 143$  К для ниток з  $d = 100$  нм, термоЕРС зростає в магнітних полях 2.5 Тл на  $\sim 20$  % (крива 4), у той час як опір зростає на  $\sim 10$  % за тих самих умов. Розраховане значення силового фактора:  $P.f. = \alpha^2 \sigma$  від магнітного поля вказує на ріст  $P.f.$  на  $\sim 40$  % у магнітнім полі 2.5 Тл (рис. 7а, крива 4).

Досліджувалися також деформаційні (деформація розтягування) залежності опору  $R(\xi)$  і термоЕРС  $\alpha(\xi)$  при різних температурах. На рис. 7б представлені деформаційні залежності опору  $R_\xi/R_0(H)$  - 1 і термоЕРС  $\alpha(\xi)$  - 2 при  $T = 146$  К,  $\xi = (l - l_0)/l_0$ , де  $l_0$  - довжина нитки до розтягування).

Як видно з рис. 7б пружна деформація розтягування тонких ниток ( $d = 100$  нм) до 1.8 % відносного видовження приводить до зменшення опору й росту термоЕРС за абсолютним значенням, що приводить до зростання  $P.f.$   $\sim 30$  % при 146 К.

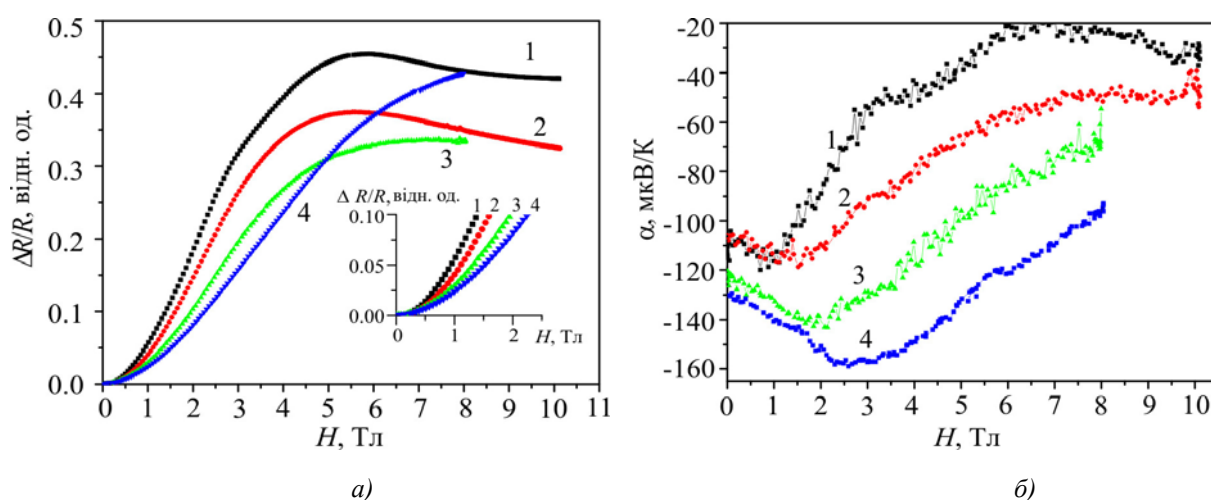


Рис. 6. Польові залежності відносного опору  $\Delta R/R(H)$  (а) і термоЕРС  $\alpha(H)$  (б) нитки  $Bi-17$  ат %  $Sb$ ,  $d = 100$  нм при різних температурах:  
1.  $T = 7$  К, 2.  $T = 52$  К, 3.  $T = 100$  К, 4.  $T = 145$  К.

На вставці (а) початкові ділянки польових залежностей ( $R/R(H)$ ).

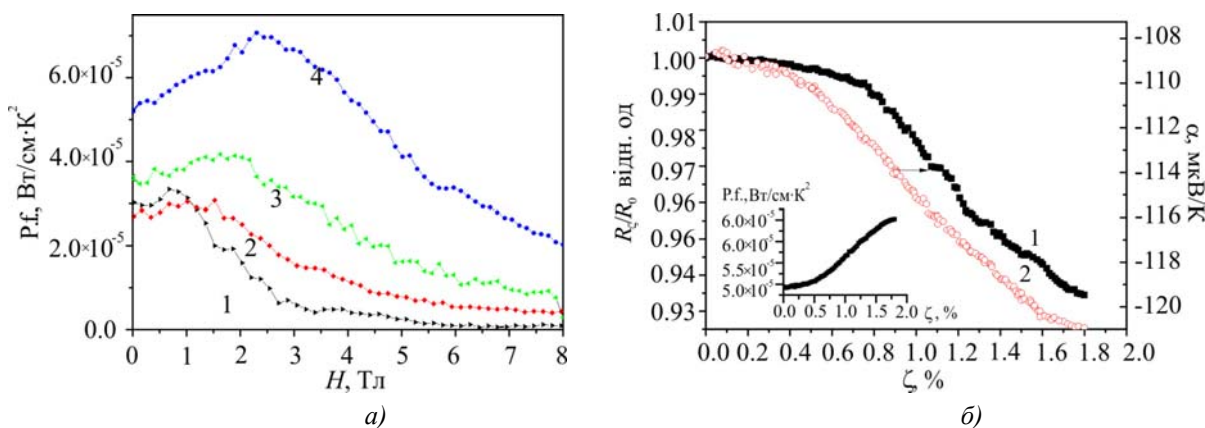


Рис. 7. (а) Польові залежності силового фактора  $P.f.$  нитки  $Bi-17$  ат %  $Sb$ ,  $d = 100$  нм, при різних температурах: 1.  $T = 7$  К, 2.  $T = 52$  К, 3.  $T = 100$  К, 4.  $T = 145$  К. (б) Деформаційні залежності відносного опору  $R_\xi/R_0(H)$ - крива 1, і термоЕРС  $\alpha(\xi)$  - крива 2, нитки  $Bi-17$  ат %  $Sb$ ,  $d = 100$  нм при  $T = 146$  К. Вставка: Деформаційна залежність силового фактора  $P.f.(\xi)$ .

Т.ч. магнітне поле й пружна деформація приводять до росту термоелектричної ефективності напівпровідникових ниток  $Bi-17$  ат %  $Sb$  з  $d = 100$  нм, що відкриває

можливість цілеспрямованого керування термоелектричними параметрами нанониток на базі напівпровідникових сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Представляється цікавим досліджувати термоелектричну ефективність при одночасному впливі слабкого магнітного поля й деформації в області високих температур 200 – 300 К.

## Висновки

Дослідження магніто-термоелектричних властивостей монокристалічних ниток ПІ  $Bi$ -17 ат %  $Sb$  з діаметрами від 100 нм до 1000 нм показали, що з однієї сторони прояв квантового розмірного ефекту приводить до зростання енергетичної щільності  $E_g$  зі зменшенням діаметра ниток: ( $E_g \sim 1/d$ , а з іншого- прояв властивостей ПІ в області низьких температур (4.2 К) приводить до збільшення провідності  $\sigma$  при зменшенні діаметра ниток за рахунок утворення високопровідних поверхневих станів ПІ.

Встановлено, що як слабе магнітне поле, так і пружна деформація розтягування приводять до росту силового фактора на  $\approx 30 - 40 \%$ , у нитках з мінімальним діаметром 100 нм при температурах  $\geq 140$  К.

Зменшення діаметра ниток  $d$  і дослідження їх термоелектричних параметрів при  $T > 150$  К з одночасним впливом деформації й магнітного поля дозволять оптимізувати магніто-термоелектричні параметри ниток  $Bi_{1-x}Sb_x$  для використання їх у термоелектричних перетворювачах енергії.

Дана робота виконана за підтримки гранту STCU # 5986.

## Література

1. A.F. Ioffe, *Physics of Semiconductors* (Academic Press Inc, New York, 1960), 178 – 179p.
2. H.J. Goldsmid, *Applications of Thermoelectricity* (London: Methuen & Co. Ltd., 1960).
3. W.M. Yim, A. Amith, Alloys for Magneto-Thermoelectric and Thermomagnetic Cooling. *Solid-State Electronics* **15**(10), 1141 – 1165 (1972).
4. Иванов Г.А., Куликов В.А., Налетов В.Л., Панарин А.Ф., Регель А.Р. Термоэлектрическая добротность чистых и легированных сплавов висмут-сурьма. *ФТП*. 1972. 6, №7. С. 1296 – 1299.
5. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. Киев. 1979. 768 с.
6. Родионов Н.А., Иванов Г.А., Редько Н.А. Термоэлектрическая добротность сплавов  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $0.12 \leq x \leq 0.14$ )  $p$ -типа при низких температурах. *ФТП*. 1982. 24, №6. С. 1881 – 1884.
7. S. Golin, Band Model for Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Rev.* **176** (3), 830 (1968).
8. B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer, and S. Scherrer, Transport Properties of Bi-rich Bi-Sb Alloys, *J. Physics and Chemistry of Solids* **57** (1), 89 – 99 (1998).
9. B. Lenoir, A. Dauscher, M. Cassat, Yu. Ravich, and H. Sherrer, Effect of Antimony Content on the Thermoelectric Figure of Merit of  $Bi_{1-x}Sb_x$  Alloys, *J. Phys. Chem. Sol.* **59**, 129 (1998).
10. L.D. Hicks, M.S. Dresselhaus, Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit, *Phys. Rev. B* **47**, 12727-31 (1993).
11. O. Rabin, Y.-M. Lin, and M. Dresselhaus, Anomalously High Thermoelectric Figure of Merit in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Nanowires by Carrier Pocket Alignment, *Appl. Phys. Lett.* **79**(1), 81 – 83 (2001).

12. J. Heremans, C.M. Thrush, Yu-Ming Lin, S. Cronin, Z. Zhang, M.S. Dresselhaus, and J.F. Mansfield, Bismuth Nanowire Arrays: Synthesis and Galvanomagnetic Properties, *Phys. Rev. B* 61, 2921 (2000).
13. Shuang Tang and Mildred S. Dresselhaus, Electronic Phases, Band Gaps, and Band Overlaps of Bismuth Antimony Nanowires, *Phys. Rev. B* 89, 045424 (2014).
14. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, and B. O'Quinn, Thin-Film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit, *Nature* 413(6856), 597 – 602 (2001).
15. T.C. Harman, P.J. Taylor, M.P. Walsh, and B.E. LaForge, Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, *Science* 297(5590), 2229-32 (2002).
16. J.P. Heremans, Low-Dimensional Thermoelectricity, *Acta Physica Polonica A* 108(4), 609 – 634 (2005).
17. Liang Fu, C.L. Kane, and E.J. Mele, Topological Insulators in Three Dimensions, *Phys. Rev. Lett.* 98, 106803 (2007).
18. A.A. Taskin, Kouji Segawa, and Yoichi Ando, Oscillatory Angular Dependence of the Magnetoresistance in a Topological Insulator  $Bi_{1-x}Sb_x$ , *Phys. Rev. B* 82, 121302(R) (2010).
19. Ryuji Takahashi and Shuichi Murakami, Thermoelectric Transport in Topological Insulators, *Semiconductor Science and Technology* 27(12), 124500 (2012).
20. Liang Fu, C.L. Kane, Topological Insulators with Inversion Symmetry, *Phys. Rev. B* 76, 045302 (2007).
21. N.B. Brandt, G.I. Golysheva, Nguyen Minh Thu, M.V. Sudakova, and Ya.G. Ponomarev, Origination of Saddle Point in the Energy Spectrum  $Bi_{1-x}Sb_x$  Alloys at Inversion of Bands with a Change in Composition  $x$ , *Low Temperature Physics* 13(11), 1209 – 1212 (1987).
22. D. Hsieh et al., Observation of Unconventional Quantum Spin Textures in Topological Insulators, *Science* 323(5916), 919 – 922 (2009).
23. Akinori Nishide, Alexey A. Taskin, et al. Direct Mapping of the Spin-Filtered Surface Bands of a Three-Dimensional Quantum Spin Hall Insulator, *Phys. Rev. B* 81, 041309(R) (2010).
24. D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava, and M.Z. Hasan, A Topological Dirac Insulator in a Quantum Spin Hall Phase, *Nature* 452(7190), 970 – 974 (2008).
25. Dong-Xia Qu, Sarah K. Roberts, and George F. Chapline, Observation of Huge Surface Hole Mobility in the Topological Insulator  $Bi_{0.91}Sb_{0.09}$  (111), *Phys. Rev. Lett.* 111, 176801 (2013).
26. T.H. Wang, H.T. Jeng, Enhanced Thermoelectric Performance in Thin Films of Three-Dimensional Topological Insulators, *arXiv:1608.00348* [cond-mat.mes-hall], 2016.
27. A. Nikolaeva, T.E. Huber, D. Gitsu, and L. Konopko, Diameter Dependent Thermopower of Bismuth Nanowires, *Phys. Rev. B* 77, 035422 (2008).
28. Albina A. Nikolaeva, Leonid A. Konopko, Tito E. Huber, Pavel P. Bodiul, and Ivan A. Popov, Prospects of Nanostructures  $Bi_{1-x}Sb_x$  for Thermoelectricity, *J. Solid State Chemistry* 193, 71 – 75 (2012).
29. N.B. Brandt, D.V. Gitsu, A.A. Nikolaeva, and Ya.G. Ponomarev, Investigation of Size Effects in Thin Cylindrical Bismuth Single Crystals in a Magnetic Field, *Sov. Phys. JETP* 45(6) 1226 (1977).
30. Гицу Д.В., Голбан И.М., Канцер В.Г., Мунтяну Ф.М. Явления переноса в висмуте и его сплавах. Кишинев: Штиинца, 1983. 266 с.
31. A. Nikolaeva, T. Huber, L. Konopko, and A. Tsurkan, Observation of the Semiconductor-Semimetal and Semimetal-Semiconductor Transitions in  $Bi$  Quantum Wires Induced by Anisotropic Deformation and Magnetic Field, *Low Temp Phys* 158, 530 – 535 (2010).

32. D. Gitsu, L. Konopko, A. Nikolaeva, and T. Huber, Pressure Dependent Thermopower of Individual Bi Nanowires, *J. Applied Physics Letters* 86, 10210 (2005).
33. T.W. Cornelius, M.E. Toimil-Molares, R. Neumann, G. Fahsold, R. Lovrincic, A. Pucci, and S. Karim, Quantum Size Effects Manifest in Infrared Spectra of Single Bismuth Nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 88, 103114 (2006).
34. Jane E. Cornett and Oded Rabin, Thermoelectric Figure of Merit Calculations for Semiconducting Nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 98, 182104 (2011).
35. Shuang Tang and Mildred S. Dresselhaus, Constructing Anisotropic Single-Dirac-Cones in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Thin Films, *Nano Lett.* 12(4), 2021 – 2026 (2012).

Надійшла до редакції 10.08.2016



Дорошенко А.Н., Рогачова О.І., Дроздова А.А., Мартинова К.В., Меньшов Ю.В.

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

**ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ  
ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ  $Bi_{1-x}Sb_x$  В ІНТЕРВАЛІ КОНЦЕНТРАЦІЙ  
 $x = 0 - 0.25$**

Проведено детальне дослідження залежності термоелектричних властивостей полікристалічних твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  від складу в широкому інтервалі концентрацій ( $x = 0 - 0.25$ ) при кімнатній температурі. Об'єкти дослідження – литі зразки різного складу, отримані ампульним методом в одному технологічному циклі, що полягає в охолодженні ампул з розплавами на повітрі й наступному тривалому гомогенізуючому відпалі при температурі  $(520 \pm 5)$  К протягом 720 годин. Показано, що залежності властивостей від складу носять виражений немонотонний характер. Підтверджена наявність концентраційних аномалій термоелектричних властивостей, спостережуваних раніше в інтервалі  $x = 0 - 0.1$  на литих зразках після інших видів термічної обробки й інтерпретованих як прояв електронних фазових переходів. Складний характер залежностей при  $x > 0.1$  пояснюється якісними змінами в зонній структурі  $Bi_{1-x}Sb_x$  при певних критичних складах, зміною відносного внеску в провідність носіїв заряду з різних енергетичних зон при зміні концентрації сурми й високою чутливістю енергетичного спектра й фізичних властивостей  $Bi_{1-x}Sb_x$  до зовнішніх впливів.

**Ключові слова:** твердий розчин вісмут-сурма, сполука, термоелектричні властивості, електронний перехід, критичні явища

*A detailed investigation of the dependence of thermoelectric properties of polycrystalline  $Bi_{1-x}Sb_x$  solid solutions on composition in a wide concentration range ( $x = 0 - 0.25$ ) was performed at room temperature. The objects of study were cast samples of various composition obtained by ampoule method in one technological cycle consisting in cooling of ampoules with melts in the air and subsequent long homogenizing annealing at temperature  $(520 \pm 5)$  K for 720 hours. It was shown that the composition dependences of properties are of clearly expressed non-monotonic type. The presence of concentration anomalies of thermoelectric properties was confirmed that had been earlier observed in the range  $x = 0 - 0.1$  on cast samples after different kinds of thermal treatment and interpreted as manifestation of electron phase transitions. A complicated nature of dependences at  $x > 0.1$  is attributable to qualitative changes in  $Bi_{1-x}Sb_x$  band structure at certain critical compositions, a change in relative contribution to conductivity of charge carriers from different energy bands with a change in antimony concentration and high sensitivity of energy spectrum and physical properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  to external effects.*

**Key words:** bismuth-antimony solid solution, composition, thermoelectric properties, electronic transition, critical phenomena.

## Вступ

Тверді розчини між напівметалами  $Bi$  і  $Sb$  відомі як кращі термоелектричні (ТЕ)



матеріали  $n$ -типу й перспективні термомагнітні матеріали для температур нижче  $\sim 150$  К [1 – 4]. Тільки в цих матеріалах досягаються найвищі значення ТЕ добротності  $Z = (S^2 \sigma) / \lambda$ , де  $S$  – коефіцієнт Зеебека,  $\sigma$  – коефіцієнт електропровідності й  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності ( $Z = (6 \div 7) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ). Останнім часом інтерес до дослідження властивостей кристалів і тонких плівок  $Bi_{1-x}Sb_x$  зріс у зв'язку зі спостереженням в  $Bi_{1-x}Sb_x$  особливих властивостей, характерних для 3D-Топологічних ізоляторів [5, 6], і висловлюваними припущеннями про можливість використання цих властивостей при створенні високоефективних ТЕ матеріалів [7].

Володіючи близькими значеннями атомних радіусів, однотипними кристалічними структурами й електронними конфігураціями, напівметали  $Bi$  і  $Sb$  утворюють між собою неперервний ряд твердих розчинів, зонна структура яких при зміні складу змінюється складним чином [1 – 4, 8]. На рис. 1 схематично представлена прийнята на сьогоднішній день структура енергетичних зон твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 0 К. У чистому  $Bi$  є зона «легких» ( $L_a$ ) і «важких» ( $T$ ) дірок і в результаті перекриття діркової  $T$  і електронної  $L_s$  зон вісмут проявляє напівметалеві властивості. Аналогічна зонна структура властива сурмі, в якій перекриваються зона «важких» дірок  $H$  і електронна  $L_a$  зона.

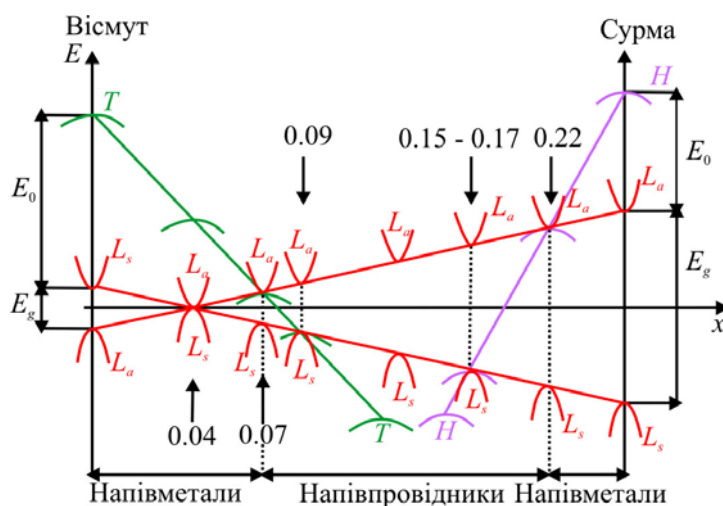


Рис. 1. Схема розташування енергетичних зон в твердих розчинах  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 0 К [2].

При додаванні сурми у вісмут, відбувається зближення зон  $L_s$  і  $L_a$ , при  $x = 0.03 \div 0.04$  енергетична щілина  $E_g$  між ними звертається в нуль, реалізується безщільний стан, зони  $L_s$  і  $L_a$  інвертують і при подальшому збільшенні  $x$  щілина між ними знову зростає. Одночасно з ростом концентрації  $Sb$  стеля валентної зони  $T$  зміщується вниз по енергії відносно дна зони провідності  $L_s$ , приводячи до зменшення перекриття  $T$  й  $L_s$  зон, і при концентрації  $x = 0.06 \div 0.07$  перекриття зон зникає й відбувається перехід напівметал – непрямозонний напівпровідник, ширина забороненої зони якого визначається положенням зон  $T$  і  $L_a$ . Оскільки при подальшому збільшенні  $x$  стеля зони  $T$  продовжує зміщуватися вниз по енергії, при  $x = 0.08 \div 0.09$  стелі  $T$  і  $L_s$  валентних зон збігаються й в інтервалі концентрацій  $x \cong 0.09 - 0.15$  ширина забороненої зони визначається відстанню між зонами  $L_s$  і  $L_a$  тобто напівпровідник стає прямозонним. При  $x = 0.15 \div 0.17$  сполучаються стелі зон  $L_s$  і  $H$  і при наступному рості концентрації  $Sb$  (до  $x \sim 0.22$ ) ширина забороненої зони визначається відстанню між  $L_a$  і  $H$  зонами й напівпровідник знову стає непрямозонним. Максимальне значення енергетичної щілини в напівпровідниковій області ( $E_g \sim 0.025$  еВ) досягається поблизу  $x = 0.15 \div 0.17$ , коли збігаються стелі  $L_s$  і  $H$ -зон, після чого ширина забороненої зони зменшується, тобто тверді

розчини  $Bi_{1-x}Sb_x$  у напівпровідниковій області відносяться до вузькозонних напівпровідників. При  $x \sim 0.22$  встановлюються на одному рівні стелі  $H$  і  $L_a$  зон, здійснюється перехід напівпровідник-напівметал і при  $x > 0.22$  тверді розчини  $Bi_{1-x}Sb_x$  здобувають напівметалеві властивості. Їхня зонна структура якісно аналогічна зонній структурі чистої сурми з локалізацією носіїв заряду в точках  $L$  (електрони) і  $H$  (дірки) зони Бріллоена [1 – 4, 8]. Висока непараболічність електронних  $L$  – зон, сильні залежності параметрів зон від температури (на сьогоднішній день остаточно вірогідно не встановлені) у значній мірі утруднюють інтерпретацію кінетичних властивостей навіть при досить низьких температурах.

Більшість робіт з вивчення ТЕ властивостей  $Bi_{1-x}Sb_x$  проведені на монокристалічних зразках [9 – 25] з більшим кроком по концентрації. Було встановлено, що залежності електропровідності  $\sigma(x)$  і теплопровідності  $\lambda(x)$  являють собою криві з мінімумом у напівпровідниковій області [9 – 20], а залежності коефіцієнта Холла  $R_H(x)$  і коефіцієнта Зеєбека  $S(x)$  – криві з максимумом при найбільших значеннях  $E_g$  [8, 9, 12 – 15, 17 – 20]. Автори [24] на залежності  $\sigma(x)$  для монокристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  виявили аномальне зменшення  $\sigma$  поблизу  $x \sim 0.03$ . Характер залежності рухливості носіїв заряду від складу  $\mu(x)$  за даними різних авторів різний. Наприклад, відповідно до робіт [9, 22, 23] з ростом концентрації  $Sb$  до  $x = 0.3$  величина  $\mu$  зменшується для монокристалів, а за даними [26, 27], це спостерігається й для полікристалів. У той же час для монокристалів [13] і полікристалів [28, 29] виявлений ріст рухливості в інтервалах концентрацій  $x = 0 - 0.08$  [13],  $x = 0 - 0.10$  [28] і  $x = 0.08 - 0.10$  [29].

Автори робіт [21,25] повідомили про виявлення ними для монокристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  двох максимумів на залежності  $Z(x)$  при  $T \sim 70$  К [21],  $\sim 82$  К і  $\sim 95$  К [25] поблизу складу  $x = 0.09$  і  $0.16$ , при яких вершини  $T$  і  $H$  зон перебувають на одному рівні з  $L$  зонами. Автори [21, 25] висловили припущення, що спостережувана залежність  $Z(x)$  обумовлена міжзонним розсіюванням дірок, що мають місце при переходах між зонами «легких» і «важких» дірок. Усередині інтервалу  $x = 0.09 - 0.16$  міжзонне розсіювання максимальне, коли екстремуми зон «важких» дірок ( $T$  і  $H$ ) збігаються з екстремумом зони «легких» дірок, що й має місце поблизу сполук  $x = 0.09$  і  $0.16$ . Відзначалося, що при більш високих температурах максимуми не проглядаються, а при кімнатній температурі спостерігається дуже слабка залежність  $Z(x)$ .

У роботах, присвячених вивченню ТЕ властивостей полікристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$ , в основному досліджувалися пресовані зразки, причому вивчалися або окремі склади [35 – 45], або сплави у вузькому інтервалі складів [31 – 34], або тверді розчини  $Bi_{1-x}Sb_x$  з більшим кроком по концентрації  $Sb$  [26 – 30]. Було встановлено, що характер концентраційних і температурних залежностей ТЕ властивостей полікристалів і монокристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  в основному аналогічний [26 – 34], хоча на властивості полікристалів істотний вплив виявляє розмір зерна  $d$ : при зменшенні  $d$  величини  $\sigma$  і  $\lambda$  зменшуються, а значення  $S$  – збільшуються [37 – 45]. Остання обставина пов'язувалася [40] зі зменшенням часу релаксації носіїв заряду за рахунок додаткового розсіювання на границях зерен. У роботах [37 – 39] було показано, що при  $d > 200$  мкм значення  $\sigma$  і  $\lambda$  полікристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$  наближаються до значень  $\sigma$  і  $\lambda$  для монокристалів, виміряних уздовж напрямку, перпендикулярного тригональній осі, а значення коефіцієнта Зеєбека – менше величин, що відповідають  $S$  монокристалів. При розмірах зерна  $d \sim 2.5$  мкм [38, 39],  $\sim 10$  мкм [40] і  $\sim 0.05$  мкм [45] у полікристалах  $Bi_{1-x}Sb_x$  в інтервалі сполук  $x = 0.12 - 0.15$  досягаються значення  $Z = (0.9 - 1.1) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при 300 К. Максимальне значення  $Z = 1.5 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при кімнатній температурі було отримано для полікристалів  $Bi_{85}Sb_{15}$  з розміром зерна  $d \sim 0.04$  мкм, виготовлених методом пресування при 523 К в інтервалі 20 хв під тиском 6 ГПа [44, 45].

У роботах [46 – 55] нами досліджувалися полікристали  $Bi_{1-x}Sb_x$  зі вмістом сурми, що не перевищує  $x = 0.12$ , отримані шляхом сплавлення  $Bi$  і  $Sb$  у вакуумованих кварцових ампулах з наступним відпалом при температурі 520 К. Крім литих зразків готувалися й холодно пресовані при тиску 400 МПа зразки, які після пресування відпалювались протягом 250 год. [49 – 51]. Було показано [49], що час відпалу литих зразків, а також перехід від литих зразків до пресованих зразків практично не впливає на значення  $S$  і що відпал як литих, так і пресованих зразків приводить до росту електропровідності й рухливості носіїв заряду, визначаючи підвищення  $Z$ . На залежностях параметрів елементарної ґратки [47, 53], мікротвердості [48, 49, 54], теплопровідності [52], теплоємності [55], ТЕ й гальваномагнітних властивостей [46 – 51] від концентрації  $Sb$  поблизу складів  $x = 0.01, 0.03$  і  $0.06$  нами були виявлені аномальні ділянки, наявність яких зв'язувалася нами із критичними явищами, що супроводжують перехід перколяційного типу від розведених до концентрованих твердих розчинів, перехід у безщільний стан і перехід напівметал- напівпровідник, відповідно. Залежності  $Z(x)$  також носили немонотонний характер. Було встановлено, що зміна технології приготування зразків не впливає на факт існування концентраційних аномалій ТЕ й гальваномагнітних властивостей.

Однак, у роботах [46 – 53] полікристали  $Bi_{1-x}Sb_x$  досліджувалися в різних інтервалах концентрацій:  $x < 0.02$  [51],  $x < 0.05$  [48],  $x = 0.01 - 0.05$  [49],  $x < 0.09$  [47, 50, 52, 53],  $x < 0.12$  [46, 54], а литі зразки відрізнялися часом відпалу після синтезу:  $\sim 100$  годин [48],  $\sim 200$  год [46 – 48, 50, 51],  $\sim 1200$  год. [49, 50, 51], 720 год. [52 – 54]. Крім того, у зазначених публікаціях досліджувалися різні властивості, що додатково утруднює зіставлення результатів окремих робіт. Що стосується значень ТЕ добротності, то величини  $Z$  оцінювалися звичайно в цих роботах з використанням значень теплопровідності, отриманих для монокристалів; тільки в роботі [52] були виміряні значення  $\lambda$  для полікристалічних пресованих зразків в інтервалі сполук  $x = 0 - 0.09$  і показано, що ці значення близькі до значень, отриманих шляхом усереднення значень  $\lambda$  монокристалів, вимірюваних вздовж напрямку тригональної осі й перпендикулярно цьому напрямку.

У зв'язку з вищевикладеним становить інтерес вивчення ТЕ властивостей залежно від складу полікристалів  $Bi_{1-x}Sb_x$ , приготування у широкому інтервалі концентрацій і в ідентичних технологічних умовах.

Це визначило основні завдання, поставлені в даній роботі: 1) збільшити кількість різних досліджуваних сполук  $Bi_{1-x}Sb_x$  для збільшення ймовірності виявлення особливостей на концентраційних залежностях властивостей; 2) одержати зразки різного складу не просто в строго ідентичних умовах (як, наприклад, вирощуються монокристали різного складу), а в одному технологічному циклі; 3) досліджувати широкий інтервал складів ( $x = 0 - 0.25$ ), що охоплює напівметалеву й напівпровідникову області, що й дозволяє простежити вплив якісної зміни електронної структури при зміні сполуки на властивості; 4) використовувати в якості об'єктів дослідження литі полікристалічні зразки на відміну від більшості робіт, у яких вивчалися або монокристали, або пресовані зразки.

З отриманих у даній роботі результатів випливає, що при детальному дослідженні ТЕ властивостей полікристалічних литих зразків  $Bi_{1-x}Sb_x$  навіть при кімнатній температурі, крім виявлених нами раніше концентраційних аномалій ТЕ властивостей в інтервалі  $x = 0 - 0.1$ , вдається виявити немонотонний характер зміни ТЕ властивостей зі складом в інтервалі концентрацій  $x > 0.1$ , пов'язаний з особливостями зміни зонної структури твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  при зміні складу (перерозподілом носіїв заряду по різних енергетичних зонах ( $L, T, H$ ), міжзонним розсіюванням і т.д.).

## Методика експерименту

Полікристалічні литі зразки твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x = 0 - 0.25$ ) були отримані з високочистих (не менш 99.999 % основної компоненти) елементів  $Bi$  і  $Sb$  шляхом їхнього сплавлення у вакуумованих кварцових ампулах при температурі  $(1020 \pm 10)$  К, витримки в розплаві протягом 5 годин із застосуванням вібраційного перемішування. З метою одержання зразків з малим розміром зерна (для прискорення процесів дифузії у твердому стані), розплав зазнав загартування на повітрі, після чого зразки знову поміщалися в піч і відпалювались протягом 720 год. при температурі  $(520 \pm 5)$  К з метою гомогенізації сплавів і одержання однорідних по складу злитків. В одному технологічному процесі було одночасно синтезовано й термічно оброблено 30 зразків різного складу із кроком по концентрації від  $\Delta x = 0.0025$  до  $\Delta x = 0.02$ . Аналогічна термічна обробка застосовувалася нами при приготуванні литих сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$  в інтервалі сполук  $x < 0.1$  у роботі [52], однак синтезовані зразки зазнали потім холодного пресування під тиском 400 МПа й наступного відпалу протягом 250 год. і на цих зразках проводилися вимірювання теплопровідності й інших ТЕ властивостей.

У даній роботі вимірювання ТЕ й гальваномагнітних властивостей проводилися на литих зразках. Для цього з отриманих злитків вирізалися зразки у формі паралелепіпедів розміром  $10 \times 3 \times 2$  мм<sup>3</sup> для вимірювання  $\sigma$  і  $R_H$ , і у формі циліндрів висотою 5 мм і діаметром 15 мм для вимірювання  $\lambda$  і  $S$ . Коефіцієнт Зеєбека  $S$  вимірювався компенсаційним методом відносно мідних електродів з похибкою  $\pm 3$  %, а вимірювання  $R_H$  і  $\sigma$  проводилося з використанням стандартного  $dc$  методу в магнітному полі  $B = 0.05$  Тл, яке для твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 300 К є слабким магнітним полем [55], з похибкою, що не перевищує 5 %. Теплопровідність  $\lambda$  вимірювалася методом динамічного калориметра на установці ІТ  $\lambda - 400$  в інтервалі температур 170 – 520 К [56]. Методика проведених вимірювань  $\lambda$  детально описана в роботі [52]. Для кожного зразка одержували, принаймні, два рази температурні залежності  $\lambda(T)$ , при цьому різниця між отриманими значеннями  $\lambda$  не перевищувала 5 %, що відповідало похибці вимірювання теплопровідності. За результатами вимірювань  $\lambda$  була побудована залежність  $\lambda(x)$  при  $T = 300$  К. За отриманими значеннями  $\sigma$ ,  $S$  і  $\lambda$  були розраховані значення ТЕ добротності  $Z$ .

## Результати експерименту

На рис. 2а-в представлені залежності  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  і  $\sigma(x)$ , отримані для сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$ , що мають, як видно, незвичайний для неперервних твердих розчинів немонотонний характер.

Відзначимо насамперед спостережувану подібність залежностей  $S(x)$  і  $R_H(x)$ . По-перше, до  $x \sim 0.12$ , незважаючи на немонотонний, осцилюючий характер цих кривих має місце тенденція до росту  $S$  і  $R_H$  при збільшенні  $x$ . По-друге, в обох випадках у концентраційних інтервалах  $x = 0.01 \div 0.015$ ,  $x = 0.025 \div 0.035$  і  $x \sim 0.05 \div 0.10$  на залежностях  $S(x)$  і  $R_H(x)$  спостерігається аномальне зменшення  $S$  і  $R_H$  при збільшенні вмісту сурми. Такі концентраційні аномалії спостерігалися нами раніше [46 – 55] при дослідженні литих зразків  $Bi_{1-x}Sb_x$ , отриманих з використанням інших термічних обробок, а також приготування з них пресованих зразків. Наявність аномалій пов'язувалася нами із проявом критичних явищ, що супроводжують електронні фазові переходи, що відбуваються у твердих розчинах  $Bi_{1-x}Sb_x$  при збільшенні концентрації сурми. По- третє, положення максимумів і мінімумів на залежностях  $S(x)$  і  $R_H(x)$  практично збігаються для концентраційних інтервалів  $x = 0.01 - 0.015$  і  $x = 0.025 - 0.035$  (хоча вимірювання  $S$  і  $R_H$  проводилися незалежно одне від другого), але відрізняються для інтервалу  $x \sim 0.05 - 0.10$ : на залежності  $R_H(x)$  в інтервалі складів  $x = 0.05 - 0.10$  спостерігаються дві

ділянки аномального зниження  $R_H$  на відміну від  $S$ , де спостерігається один мінімум поблизу  $x \sim 0.07$ .

Із залежності  $\sigma(x)$  видно (рис. 2в), що у всьому дослідженому інтервалі складів ( $x = 0 - 0.25$ ) при загальному немонотонному характері кривої спостерігається тенденція до падіння електропровідності з ростом  $x$ . В області сполук  $x = 0 - 0.1$ , як і у випадку  $S$  і  $R_H$ , мають місце концентраційні аномалії (ріст  $\sigma$  при збільшенні  $x$ ), причому максимумам на кривих  $S$  і  $R_H$  відповідають мінімуми на кривій  $\sigma(x)$ , що неважко пояснити різною залежністю цих кінетичних коефіцієнтів від концентрації носіїв заряду.

Що стосується теплопровідності  $Bi_{1-x}Sb_x$ , то спостерігається тенденція до зменшення  $\lambda$  з ростом концентрації  $Sb$  до  $x \sim 0.16$ , після чого  $\lambda$  незначно зростає (рис. 3).

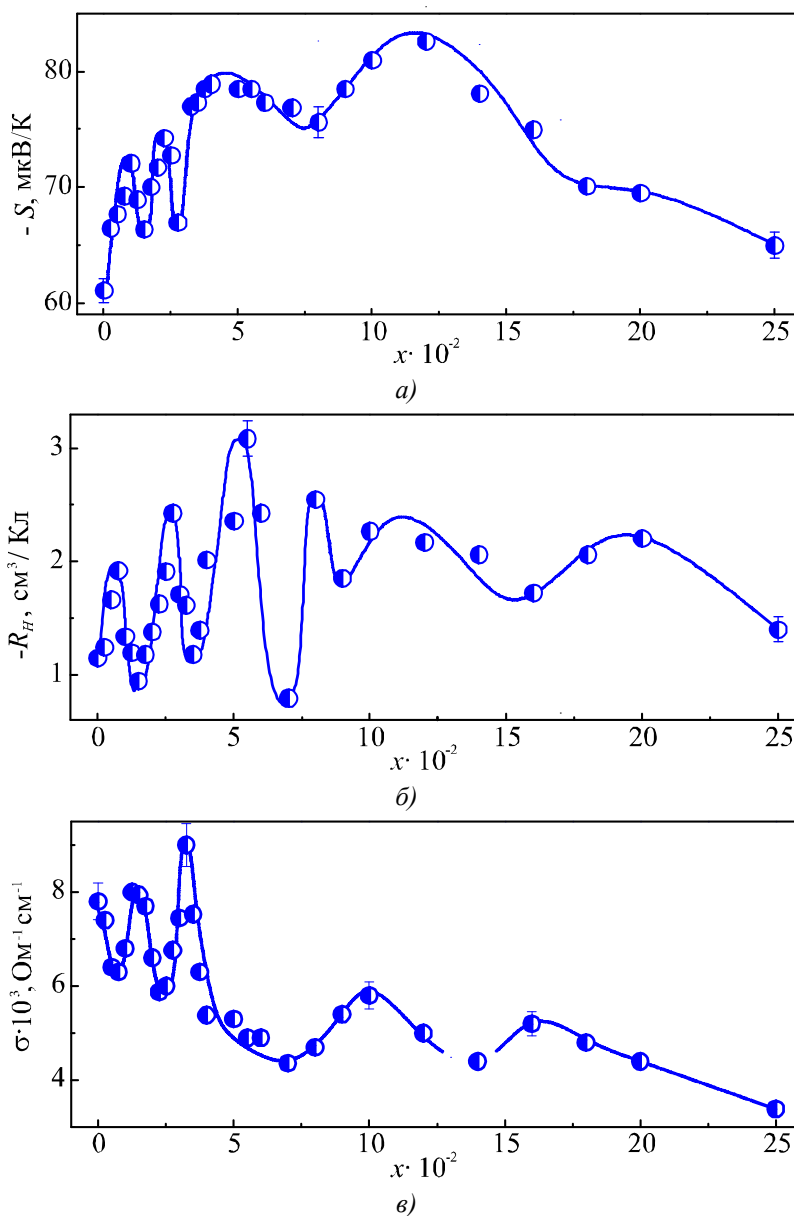


Рис. 2. Залежності коефіцієнта Зеебека  $S$  (а), коефіцієнта Холла  $R_H$  (б) і електропровідності  $\sigma$  (в) від складу  $x$  полікристалічних твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  при температурі 300 К.

Як і у випадку інших кінетичних коефіцієнтів, на кривій  $\lambda(x)$  спостерігаються ділянки аномальної зміни (росту) теплопровідності при збільшенні концентрації  $Sb$ , хоча аномалії,

відповідні до переходу в безщільний стан і переходу напівметал – напівпровідник, не настільки чітко розділені за концентрацією, як у випадку кривих  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$  і  $R_H(x)$ , і частково перекриваються. Слід зазначити також, що значення  $\lambda$ , отримані в даній роботі для литих зразків практично збігаються зі значеннями  $\lambda$ , про які повідомлялося в роботі [52], де проводилися вимірювання  $\lambda$  пресованих зразків ( $x < 0.1$ ), приготовлених перед пресуванням по тій же методиці, що й литі зразки в даній роботі.

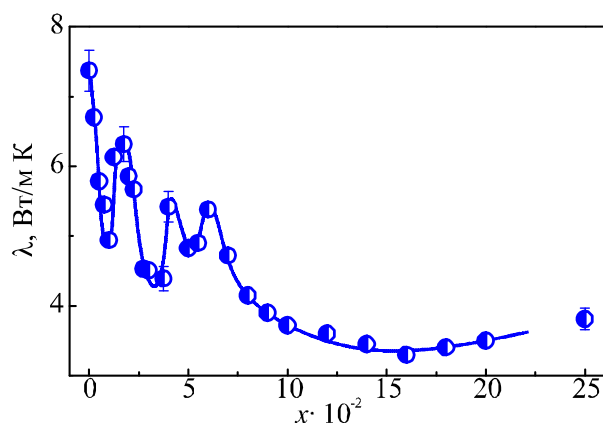


Рис. 3. Залежність теплопровідності  $\lambda$  від складу  $x$  полікристалічних твердих розчинів  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  при температурі 300 К.

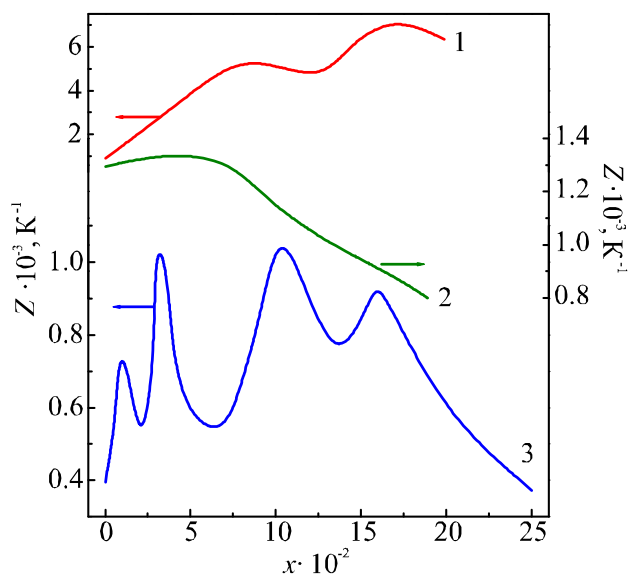


Рис. 4. Залежності термоелектричної добротності  $Z$  від складу  $x$  монокристалів (криві 1 і 2) і полікристалів (крива 3) твердих розчинів  $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$  при температурах 300 К (криві 2 і 3) і 60 К (крива 1). Криві 1 і 2 – дані роботи [21], крива 3 – дані даної роботи.

При  $x > 0.1$  настільки чітко виражених екстремумів на залежностях  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ , і  $R_H(x)$  не спостерігається. Можна бачити, що на кривій  $S(x)$  поблизу складу  $x = 0.12$  відзначається максимум, після чого  $S$  монотонно знижується при зростанні  $x$  з деяким перегином в околі  $x = 0.15$ . Що стосується електропровідності, то після складу  $x = 0.1$  електропровідність падає до  $x \sim 0.14$ , потім незначно зростає до  $x \sim 0.16$  і знову знижується (рис. 2в). Таким чином, в околі складу  $x = 0.15$  спостерігаються мінімуми на залежностях  $\lambda(x)$  і  $R_H(x)$ , максимум на залежності  $\sigma(x)$  і перегин на кривій  $S(x)$ .

На основі отриманих значень  $\sigma$ ,  $S$  і  $\lambda$  були розраховані значення ТЕ добротності. На рис. 4 представлена залежність  $Z(x)$ , отримана в даній роботі для кімнатної температури, з якої видно, що в досліджуваному інтервалі концентрацій на кривій  $Z(x)$  спостерігаються чотири максимуми, відповідно до складів  $x \cong 0.01, 0.03, 0.1$  і  $0.16$ . Максимальне значення  $Z$  відповідає складам  $x = 0.03$  і  $x = 0.1$  ( $Z = 1.05 \pm 0.05$ ). Для порівняння на рис. 4 наведені залежності  $Z(x)$ , отримані в роботі [19] для монокристалів при температурах 60 К і 300 К.

## Обговорення результатів

1. Якщо подумки провести монотонні складові залежностей  $S(x)$ ,  $R_H(x)$ ,  $\sigma(x)$  і  $\lambda(x)$ , то можна сказати, що залежності  $S(x)$  і  $R_H(x)$  являють собою криві з максимумом в околі складу  $x = 0.12$ , а криві  $\sigma(x)$  і  $\lambda(x)$  показують, що з ростом вмісту сурми  $\sigma$  і  $\lambda$  падають. Такий характер залежності різних властивостей від складу твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  в основному узгоджується з наявними в літературі відомостями (див. вище).

Що стосується падіння  $\sigma$  і  $\lambda$  при збільшенні  $x$ , то подібний характер залежностей властивий твердим розчинам і легко може бути пояснений тим, що введення домішкової компоненти в матрицю приводить до викривлень кристалічної ґратки й хімічних зв'язків і, відповідно, до появи додаткових центрів розсіювання електронів і фононів, зменшення рухливості носіїв заряду й довжини вільного пробігу фононів.

З іншого боку, при збільшенні вмісту  $Sb$  зменшується величина перекриття діркової  $T$  й електронної  $L_s$  зон, що приводить до зменшення концентрації носіїв заряду, а, отже, до росту  $S$  і  $R_H$ . Після переходу напівметал – вузькозонний напівпровідник ріст ширини забороненої зони з ростом  $x$  до  $x \sim 0.12 - 0.15$  також приводить до падіння концентрації носіїв заряду, а, отже, до росту  $S$  і  $R_H$ . При збільшенні концентрації  $x > 0.12 - 0.15$  ширина забороненої зони зменшується, відбувається ріст концентрації носіїв заряду й спостерігається падіння  $S$  і  $R_H$ .

2. Розглядаючи отримані в даній роботі залежності кінетичних коефіцієнтів від складу твердого розчину  $Bi_{1-x}Sb_x$ , у широкій області концентрацій ( $x = 0 - 0.25$ ) і враховуючи отримані нами раніше дані, можна побачити, що основна відмінність цих результатів від численних робіт інших авторів по дослідженню концентраційних залежностей властивостей у системі  $Bi_{1-x}Sb_x$ , – це виявлений нами вперше складний, осцилюючий характер залежностей  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  і  $\lambda(x)$ . Априорі важко було передбачити такий хід ізотерм властивостей, беручи до уваги ту обставину, що подібні за структурою, хімічним зв'язком, будовою енергетичного спектра вісмут і сурма утворюють неперервний ряд твердих розчинів при всіх температурах. Однак пояснити такий характер залежностей, принаймні, якісно можна, ґрунтуючись на експериментальних даних, багаторазово підтверджених, прийнявши до уваги специфіку вихідних компонент і встановлені на сьогоднішній день дані по характеру перебудови електронного енергетичного спектра при зміні складу твердого розчину  $Bi_{1-x}Sb_x$ . Згідно з роботами [46 – 55], спостережувані концентраційні аномалії кінетичних коефіцієнтів вказують на існування в твердих розчинах  $Bi_{1-x}Sb_x$  при певних концентраціях  $Sb$  фазових переходів, супроводжуваних критичними явищами: переходу перколяційного типу від розведених твердих розчинів до концентрованих, переходу в безщілинний стан і переходу напівметал – напівпровідник.

Характер залежностей  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  і  $\lambda(x)$  при кімнатній температурі в інтервалі складів  $x < 0.1$  – наявність явно виражених екстремумів при певних сполуках – збігається з тим, що ми спостерігали раніше [46 – 55] для литих і пресованих зразків, приготованих за різними методиками (в основному – різний час відпалу після синтезу).

З отриманих результатів випливає, що й більш детальне дослідження залежностей властивостей від складу (використання великої кількості сплавів різного складу) і використання як об'єктів дослідження литих полікристалічних зразків, приготованих у строго ідентичних умовах, підтверджує наявність трьох концентраційних аномалій, які ми пов'язуємо з електронними фазовими переходами.

Однак наявність більшої кількості сплавів з різними складами дало можливість виявити на залежності  $R_H(x)$ , крім піка поблизу  $x = 0.06$ , додатковий пік поблизу  $x = 0.08$ , наявність якого можна пояснити, беручи до уваги особливості зонної структури  $Bi_{1-x}Sb_x$  і, зокрема, існування зон «легких» і «важких» дірок (рис. 1).

Дійсно, коли при збільшенні концентрації  $Sb$  стеля валентної  $H$ -зони й дно  $L$ -зони провідності встановлюються на одному рівні, відбувається електронний перехід напівметал-непрямозонний напівпровідник. При подальшому збільшенні  $x$  по мірі опускання по енергії стелі  $H$ -зони досягається ситуація, коли стеля  $H$ -зони встановлюється на одному рівні зі стелею валентної  $L$ -зони й напівпровідник стає прямозонним. Характер зміни кінетичних властивостей, у тому числі термоелектричних, в області переходу від непрямозонного до прямозонного напівпровідника ( $x = 0.06 - 0.09$ ) досить складний, оскільки супроводжується зміною внеску «легких»  $L$  і «важких»  $T$  дірок у кінетичні коефіцієнти, зміною ширини забороненої зони, ефективної маси, фактора Холла й інших параметрів. По мірі збільшення  $x$  і подальшого зниження по енергії зони  $T$ , зростає внесок у кінетичні коефіцієнти «легких» дірок і знижується внесок «важких». У той же час збільшується ширина забороненої зони, що повинно приводити до зниження концентрації носіїв заряду, тобто до росту  $R_H$ . Вплив цих факторів на різні кінетичні коефіцієнти не буде ідентичним. Слід вказати також на сильну непараболічність зони легких дірок і пов'язану із цим сильну залежність зонних параметрів в  $L$ -точках зони Бріллюена від температури, складу й технології приготування зразків. Усі ці особливості зонної структури  $Bi_{1-x}Sb_x$  ускладнюють аналіз транспортних властивостей і визначення електронних параметрів по кінетичних властивостях.

Коефіцієнт Холла дуже чутливий до зміни типу й концентрації носіїв заряду. Наявність гострих піків  $R_H$  при складах, що відповідають переходу системи в безщілинний стан і переходу напівметал-непрямозонний напівпровідник (рис. 2б) свідчить про високу чутливість цього кінетичного коефіцієнта до якісних змін у зонній структурі. Очевидно, що зміна  $R_H$  буде не настільки значною, коли зонна структура не змінюється так радикально, наприклад, у ситуації, коли здійснюється перехід від непрямозонного напівпровідника до прямозонного, як це має місце при  $x \sim 0.08 - 0.09$ . Складний характер залежності  $R_H(x)$  в інтервалі сполук  $x = 0.05 - 0.1$ , де спостерігаються дві ділянки аномального зниження  $R_H$ , ми зв'язуємо з наявністю двох електронних переходів у цьому інтервалі сполук: переходу напівметал-непрямозонний напівпровідник (з'являється енергетична щілина між зонами  $T$  і  $L_s$ ) при  $x \sim 0.06 - 0.07$  і переходу від непрямозонного напівпровідника до прямозонного (з'являється енергетична щілина між  $L_s$  і  $L_a$  зонами) при  $x \sim 0.08 - 0.09$  (рис. 1). На залежностях  $\sigma(x)$  і  $S(x)$  «розрізнити» по концентрації ці два переходи не вдається через меншу чутливість  $\sigma$  і  $S$  (у порівнянні з  $R_H$ ) до змін відносного внеску носіїв різного типу в кінетичні коефіцієнти, а також через близькість концентрацій, при яких ці переходи відбуваються, що приводить до перекриття аномальних ділянок на залежностях  $\sigma(x)$  і  $S(x)$  в інтервалах концентрацій  $x = 0.05 - 0.10$ .

3. Відповідно до зонної структури твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  при 0 К (рис. 1), в інтервалі  $x = 0.1 \div 0.25$  наявність особливостей на залежностях  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  і  $\lambda(x)$  можна було б очікувати при критичних складах, що відповідають встановленню на одному рівні стель



«важкої»  $H$  і «легкої»  $L_s$  валентних зон, коли ширина забороненої зони максимальна ( $x = 0.15 - 0.17$ ), а також торкання стелі «важкої»  $H$ -зони й дна  $L_a$ -зони провідності (при  $x = 0.22$ ). При підвищенні температури критичні склади можуть зміщуватися в ту або іншу сторону залежно від температурних залежностей кінетичних коефіцієнтів, ширини забороненої зони, ефективних мас і т.д. Виходячи з отриманих залежностей  $\sigma(x)$ ,  $S(x)$ ,  $R_H(x)$  і  $\lambda(x)$ , можна припустити, що аномалії на цих кривих в області складів поблизу  $x = 0.14 - 0.16$  пов'язані з торканням стель «важкої»  $H$  і «легкої»  $L_s$  валентних зон, коли досягається максимальне значення енергетичної щільності й відбувається перехід від прямозонних напівпровідників до непрямозонних, з перерозподілом носіїв заряду з  $L_s$  валентної зони в  $H$ -зону. Мала кількість досліджених складів в інтервалі  $x = 0.16 \div 0.25$  не дає можливості зафіксувати перехід напівпровідник – напівметал.

4. Як відзначалося вище, автори робіт [21, 25] повідомили про спостереження ними при низьких температурах у нелегованих твердих розчинах  $Bi_{1-x}Sb_x$  двох максимумів на залежності  $Z(x)$  поблизу сполук  $x = 0.09$  і  $x = 0.16$ , зв'язавши їх наявність зі збігом при зазначених складах екстремумів «важких»  $T$  і  $H$  валентних зон з максимумами «легких» діркових  $L$  зон. Зниження  $Z$  за межами концентраційного інтервалу  $x = 0.09 \div 0.16$  трактувалося як результат зменшення термічної щільності. З рисунка, наведеного в роботі [21], видно, що при підвищенні температури до 120 К на залежності  $Z(x)$  спостерігається один розмитий максимум поблизу  $x = 0.12$ , а при кімнатній температурі  $Z = 1.3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  до  $x \sim 0.07$ , а потім з ростом  $x$  знижується до  $Z = 0.8 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при  $x = 0.2$ .

Автори [21, 25] висловили припущення, що в інтервалі  $x = 0.09 \div 0.16$  вершина валентної зони складається з «легких» рухливих дірок, наявність яких негативним чином впливає на величину  $Z$ . Оскільки «важкі» дірки, що відповідають додатковим зонним максимумам, мають суттєво більш низькі рухливості, то наближення одного із цих максимумів до головного  $L$ -екстремуму зменшує концентрацію «легких» дірок, одночасно збільшуючи концентрацію електронів. Якщо концентрація не оптимальна, це може привести до збільшення  $Z$ . З іншого боку, ще одним фактором, що сприяє росту  $Z$ , може бути міжзонне розсіювання внаслідок переходів між зонами «легких» і «важких» дірок, яке може суттєво знизити рухливість «легких» дірок і, відповідно, збільшити  $Z$  у напівпровідниках  $n$ -типу. З погляду авторів [21, 25], мінімум між двома максимумами поблизу сполук  $x = 0.09$  і  $x = 0.16$  може зникати, коли температура росте, оскільки з ростом температури величина  $kT$  швидко наближається до величини енергетичної щільності між валентними зонами.

Однак, як впливає з рис. 4, нам удалося навіть при кімнатній температурі на залежності  $Z(x)$  виявити чотири максимуми поблизу складів, що відповідають  $x = 0.01, 0.03, 0.1$  і  $0.16$ . Автори [21, 25] повідомляли лише про наявність двох останніх екстремумів, які спостерігалися ними тільки при низьких температурах. Відзначимо також, що отримані в нашій роботі для литих полікристалічних зразків величини  $Z$ , що відповідають екстремумам поблизу сполук  $x = 0.1$  і  $0.16$ , практично збігаються зі значеннями  $Z$  отриманими авторами [21, 25] для монокристалічних зразків при кімнатній температурі.

## Висновки

Проведено детальне дослідження при кімнатній температурі концентраційних залежностей гальваномагнітних і ТЕ властивостей полікристалічних литих зразків  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $x = 0 - 0.25$ ), приготовлених шляхом загартування розплаву на повітрі й наступного гомогенізуючого

відпалу протягом 720 годин при температурі  $(520 \pm 5)$  К. Аналіз отриманих результатів дозволив сформулювати наступні висновки.

1. Підтверджена наявність аномалій на залежностях електропровідності, коефіцієнта Зеебека, коефіцієнта Холла й теплопровідності від складу сплавів  $Bi_{1-x}Sb_x$ , які спостерігалися нами раніше поблизу  $x = 0.01$ ;  $x = 0.03$  і  $x = 0.07$  на литих зразках після інших термічних обробок і на пресованих зразках, і зв'язувалися із проявом критичних явищ при фазовому переході перколяційного типу, переході в безщілинний стан і переході напівметал-напівпровідник, відповідно.
2. Вперше виявлений складний характер залежності  $R_H(x)$  в інтервалі сполук  $x = 0.05 - 0.1$ , котрий проявляється в наявності двох ділянок аномального зниження  $R_H$ . Спостережуваний ефект інтерпретується як послідовний прояв переходів напівметал – непрямозонний напівпровідник і непрямозонний напівпровідник – прямозонний напівпровідник.
3. Показано, що при  $x > 0.1$  концентраційні залежності властивостей також носять немонотонний характер. Складний характер залежностей при  $x > 0.1$  пояснюється якісними змінами в структурі енергетичного спектра  $Bi_{1-x}Sb_x$  при певних критичних складах, зміною відносного внеску в провідність носіїв заряду з різних енергетичних зон при зміні концентрації сурми, а також високою чутливістю електронного спектра й фізичних властивостей  $Bi_{1-x}Sb_x$  до зовнішніх впливів.
4. На залежності ТЕ добротності  $Z$  від складу твердих розчинів  $Bi_{1-x}Sb_x$  при кімнатній температурі виявлено чотири максимуми поблизу складів, що відповідають  $x = 0.01, 0.03, 0.1$  і  $0.16$ . Наявність екстремумів на кривій  $Z(x)$  пов'язується з якісними змінами енергетичного спектра носіїв заряду при деяких критичних складах у системі  $Bi_{1-x}Sb_x$ , які визначають існування електронних концентраційних фазових переходів, супроводжуваних критичними явищами.
5. Показано, що при кімнатній температурі на литих полікристалічних зразках, приготовлених шляхом загартування на повітрі й наступного відпалу протягом 720 год. при температурі  $(520 \pm 10)$  К, можна досягти значень ТЕ добротності  $Z$ , які не поступаються значенням  $Z$ , отриманим на полікристалах, що зазнали більш тривалого відпалу, а також на монокристалічних зразках.

## Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев, 1979. 768 с.
2. B. Lenoir, H. Scherrer, and T. Caillat, An Overview of Recent Developments for  $BiSb$  Alloys, Chapter 4, In: *Tritt T.M. (ed.) Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research I, Vol. 69* (San Diego, Academic Press, 2001), p. 101 –137.
3. V.M. Grabov and O.N. Uryupin,  $Bi-Sb$  Alloys: Thermopower in Magnetic Field, Chapter 28. In: *Rowe D.M. (Ed.) Thermoelectrics Handbook: Macro To Nano* (Boca Raton, CRC Press), 2006.
4. Ya.A. Ugay, Ye.G. Goncharov, G.V. Semenova, and V.B. Lazarev, *Phase Equilibria Between Phosphorus, Arsenic and Bismuth* (Moscow: Nauka, 1989), 233 p.
5. L. Fu, C.L. Kane, and E.J. Mele, Topological Insulators in Three Dimensions, *Phys. Rev. Lett.* 98, 106803 (2007).
6. D. Hsieh, D. Qian, L. Wray, Y. Xia, Y.S. Hor, R.J. Cava, and M.Z. Hasan, A Topological Dirac Insulator in a Quantum Spin Hall Phase, *Nature* 452, 970 – 974 (2008).
7. P. Ghaemi, R.S.K. Mong, and J. Moore, In-Plane Transport and Enhanced Thermoelectric Performance in Thin Films of the Topological Insulators  $Bi_2Te_3$  and  $Bi_2Se_3$ , *Phys. Rev. Lett.* 105, 166603 (2010).

8. N.B. Brandt, R. Hermann, G.I. Golyshva, L.I. Devyatkova, D. Kusnik, D. Kraak, and Ya.G.Ponomarev, Electron Fermi Surface of Semimetallic Alloy  $Bi_{1-x}Sb_x$ , *Sov. Phys. JEPT* **56** (6), 1247 – 1256 (1982).
9. A.L. Jain, Temperature Dependence of the Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Rev.*, 114 (6). – 1959. - p. 1518-1528.
10. T. Yazaki, Thermal Conductivity of Bismuth-Antimony Alloy Single Crystals, *J. Phys. Soc. Jpn.* **25** (4), 1054 – 1060. (1968)
11. T. Yasaki and Y. Abe, Galvanomagnetic Investigations of the  $Bi_{1-x}Sb_x$  ( $0 < x < 0.15$ ) System at 77 K, *J. Phys. Soc. Jpn.* **24** (2), 290 – 295 (1968). Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys, *Phys. Rev.* **114** (6), 1518 – 1528 (1959).
12. Иванов Г.А. и Регель А.Р. Электрические свойства сплавов висмута. Растворимость примесей и характер их воздействия на электрические свойства висмута. *ЖТФ*. 1955. 25, №1. С. 39 – 48.
13. Иванов Г.А., Попов А.М. Электрические свойства сплавов висмут-сурьма. *ФТТ*. 1963. 5, №9. С. 2409 – 2419.
14. Иванов Г.А., Колпачников Г.Н., Налетов В.Л. и Яковлева Т.А. Электрические и гальваномагнитные свойства сплавов  $Bi-Sb$  в интервале температур 77-293 К. *Полуметаллы: Уч. зап. Л.: ЛГПИ*. 1968. 384, №4. С. 39 – 47.
15. Налетов В.Л., Иванов Г.А., Яковлева Т.Я., Николаев В.И. О явлениях переноса в сплавах  $Bi-Sb$ . *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1971. 7, №8. С. 1321 – 1324.
16. N. Wagner, O. Brümmer, and H.R. Prietzsch, Untersuchungen zur Wärmeleitfähigkeit von  $Bi-Sb$ -einkristallen, *Kristall und Technik* **9**(10), 1153 – 1165 (1974).
17. W.M. Yim and A. Asmith,  $Bi-Sb$  Alloys for Magneto-Thermoelectric and Thermomagnetic Cooling, *Solid State Electronics* **15**(10), 1141 – 1165 (1972).
18. S.D. Probert and C.B. Thomas, Transport Properties of Some Bismuth-Antimony Alloys, *Applied Energy* **5**(2), 127 – 140 (1979).
19. B. Lenoir, M. Cassart, Yu. Ravich, and H. Scherrer, Highest Figure of Merit in Undoped  $Bi_{1-x}Sb_x$  Alloys, *Proc. 15th Int. Conf. on Thermoelectrics (St. Petersburg, 1995)*, p.96 – 99.
20. B. Lenoir, M. Cassart, J.-P. Michenaud, H. Scherrer, and S. Scherrer, Transport Properties of Bi-rich  $Bi-Sb$  Alloys, *J. Phys. Solids* **57**(1), 89 – 99 (1996).
21. B. Lenoir, A. Dauscher, M. Cassart, Y.I. Ravich, and H. Scherrer, Effect of Antimony Content on the Thermoelectric Figure of Merit of  $Bi_{1-x}Sb_x$  Alloys, *J. Phys. Chem. Solids* **59**(1), 129 – 134 (1998).
22. L.A. Kirakozova, A. Krapf, W. Kraak, M.Yu. Lavrenyuk, and N.Ya. Minin, Energy Gap Structure in Semiconducting  $Bi_{1-x}Sb_x$  Alloys, *Phys. Stat. Sol. (b)* **169**, 417 – 427 (1992).
23. V.S. Zemskov, A.D. Belaya, U.S. Beluy, and G.N. Kozhemyakin, Growth and Investigation of Thermoelectric Properties of  $Bi-Sb$  Alloy Single Crystals, *J. Cryst. Growth* **212**, 161 – 166 (2000).
24. Бондарев Ю.М., Гончаров Е.Г., Миллер И.В. Экстремумы свойств в системе висмут-сурьма. *Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология. Фармация*. 2004. №1. С. 16 – 20.
25. V.M. Grabov, G.A. Ivanov, V.L. Naliorov, and A.F. Panarin, Interband Scattering of Charge Carriers and Thermoelectric Figure of Merit of Bismuth-Antimony Alloys, *Soviet Seminar of Semiconductor Materials for Thermoelectric Conversion (Leningrad, 1985)*, p. 30 – 31.
26. Иванов Г.А., Попов А.М., Чистяков Б.И. Электрические свойства двойных сплавов висмута в широком температурном интервале. I твердые растворы  $Sn$ ,  $Sb$  и  $Te$  в висмуте (поликристаллы) *ФММ*. 1963. 16, №2. С. 184 – 192.
27. S. Tanuma, Semiconducting Properties of  $Bi-Sb$  Alloys, *J. Phys. Soc. Jpn.* **14**, 1246 (1959).

28. S. Tanuma, Concentration Dependence of Electrical Properties of Bismuth-Antimony Alloys, *J. Phys. Soc. Jpn.* 16, 2349 (1961).
29. S. Tanuma, Thermoelectric Power of Bismuth-Antimony Alloys, *J. Phys. Soc. Jpn.* 16, 2354–2355 (1961).
30. V.M. Grabov, O.N. Uryupin, and V.A. Komarov, Thermoelectric Properties of Polycrystalline *Bi* and *Bi-Sb* Alloys, *Proc. 17th Int. Conf on Thermoelectrics (Nagoya, Japan, 1998)*, p. 78–81.
31. T.K. Dey and S.K. Ghatak, Temperature Dependence of Electrical Conductivity and Thermoelectric Power of *Bi-Sb* Tapes Prepared by Liquid Quenching, *J. Phys.* **32**(2), 161–166 (1989).
32. H. Kitagawa, H. Noguchi, M. Itoh, and Y. Noda, Thermoelectric Properties of Semiconducting *Bi*-rich *Bi-Sb* Alloys, *Proc. 22nd Int. Conf. on Thermoelectrics*, 2003, 290–293.
33. H. Kitagawa, H. Noguchi, T. Kiyabu, M. Itoh, and Y. Noda, Thermoelectric Properties of *Bi-Sb* Semiconducting Alloys Prepared by Quenching and Annealing, *J. Phys. Chem. Solids* 65, 1223–1227 (2004).
34. K. Malik, D. Das, D. Mondal, D. Chattopadhyay, A.K. Deb, S. Bandyopadhyay, and A. Banerjee, *Sb* Concentration Dependent Structural and Resistive Properties of Polycrystalline *Bi-Sb* Alloys, *J. Appl. Phys.* **112**(12), 083706 (2012).
35. S. Dutta, V. Shubha, T.G. Ramesh, and F. D'Sa, Thermal and Electronic Properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  Alloys, *J. Alloy Compd.* 467, 305–309 (2009).
36. S. Dutta, V. Shubha, and T.G. Ramesh, Effect of Pressure and Temperature on Thermopower of *Bi-Sb* Alloys, *Physica B* **405**(5), 1239–1243 (2010).
37. Иванов Г.А., Налетов В.А., Фадеева И.И., Яковлева Т.А. О некоторых свойствах поликристаллических образцов висмута и его сплавов с сурьмой. *Полуметаллы: Уч. зап. Л.: ЛГПИИ.* 1968. 384, №4. С. 21–29.
38. X. Devaux, F. Brochin, A. Dauscher, B. Lenoir, R. Martin-Lopez, H. Scherrer, and S. Scherrer, Observation of the Grain Size Influence on the Thermoelectric Properties of Polycrystalline Bismuth-Antimony Alloys, *Proc. 16th Int. Conf on Thermoelectrics*, 199–201 (1997).
39. X. Devaux, F. Brochin, R. Martin-Lopez, and H. Scherrer, Study of the Microstructure Influence on the Transport Properties of  $Bi_{86.5}Sb_{13.5}$  Polycrystalline Alloy, *J. Phys. Chem. Solids* 62, 119–125 (2002).
40. R. Martin-Lopez, A. Dauscher, H. Scherrer, J. Hejtmanek, H. Kenzari, and B. Lenoir, Thermoelectric Properties of Mechanically Alloyed *Bi-Sb* Alloys, *Appl. Phys. A* 68, 597–602 (1999).
41. G. Cochrane and W.V. Youdelis, Transport and Thermoelectric Properties of Bismuth and *Bi-12 at.pct Sb* Alloy Powder Compacts, *Metal. Trans.* 3, 2843–2850 (1972).
42. D. Cadavid and J.E. Rodrigues, Thermoelectric Properties of *Bi-Sb* Samples Grown by Mechanical Alloy, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**(10), 3677–3680 (2005).
43. H.J. Liu and L.F. Li, Thermoelectric Properties of  $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$  Alloys Prepared by High Press Method, *AIP Conf. Proc.* 824, 43–50 (2006).
44. H.J. Liu, Y.L. Wu, R.J. Huang, Ch. Song and L.F. Li, Thermoelectric Properties of  $Bi_{0.9}Sb_{0.1}$  Prepared by High Pressure, *J. Phys. Chem. Solids* **67**(7), 1492–1495 (2006).
45. H.J. Liu, Ch.M. Song, S.T. Wu, and L.F. Li, Processing Method Dependency of Thermoelectric
46. Properties of  $Bi_{85}Sb_{15}$  Alloys in Low Temperature, *Cryogenics* **47**(1), 56–60 (2007).
47. E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova, and M.S. Dresselhaus, Anomalies in the Isotherms of the Thermoelectric Properties of *Bi-Sb* Solid Solutions, *Proc. 25th Int. Conf. on Thermoelectrics*, 2006 (p. 107–110).
48. E.I. Rogacheva and A.A. Drozdova, Thermoelectric Properties of Polycrystalline Bismuth-

- Antimony Solid Solutions, *J. Thermoelectricity* 2, 22 – 28 (2006).
49. E.I. Rogacheva, A.A. Yakovleva (A.A. Drozdova), V.I. Pinegin, and M.S. Dresselhaus, Concentration Anomalies of Properties in *Bi-Sb* Semimetallic Solid Solutions, *J. Phys. Chem. Solids* **69**(2 – 3), 580 – 584 (2008).
50. E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova, O.N. Nashchekina, M.S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, Transition into a Gapless State and Concentration Anomalies in the Properties of  $Bi_{1-x}Sb_x$  Solid Solutions, *Appl. Phys. Lett.* **94**(20), 202111 (2009).
51. A.A. Drozdova, E.I. Rogacheva, M.V. Dobrotvorskaya, and P.V. Mateichenko, Influence of Specimen Preparation Technique on Isotherms of Properties in Bismuth-Antimony Solid Solutions, *J. Thermoelectricity* 2, 76 – 83 (2009).
52. E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova, and O.N. Nashchekina, Percolation Effects in Semimetallic *Bi-Sb* Solid Solutions, *Phys. Stat. Sol. (a)* **207**(2), 344 – 347 (2010).
53. E.I. Rogacheva, A.N. Doroshenko, O.N. Nashchekina, and Yu.V. Men'shov, Thermal Conductivity in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Solid Solutions, *J. Electron. Mater.* **42**(7), 2098 – 2102 (2013).
54. E.I. Rogacheva, A.N. Doroshenko, V.I. Pinegin, and M.S. Dresselhaus, Electronic Phase Transitions and Structural Instability in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Solid Solutions, *J. Thermoelectricity* 6, 13 – 20 (2013).
55. E.I. Rogacheva, A.N. Doroshenko, O.N. Nashchekina, and M.S. Dresselhaus, Specific Heat Critical Behavior in  $Bi_{1-x}Sb_x$  Solid Solutions, *Appl. Phys. Lett.* 109(13), 131906 (2016).
56. E.I. Rogacheva, A.A. Drozdova, I.I. Izhnin, and M.S. Dresselhaus, Magnetic Field Dependences of Galvanomagnetic Properties of Polycrystalline *Bi-Sb* Solid Solutions, *Phys. Stat. Sol. (a)* **206** (2), 298 – 302 (2009).
57. Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Ленингр. отд-ние, Энергия. 1973. 143 с.

Надійшла до редакції 10.09.16

Алієв Ф.Ф.<sup>1</sup>, Юзбашов Є.Р.<sup>1</sup>, Махаррамов А.Б.<sup>1</sup>, Агаєва У.М.<sup>2</sup>,  
Зарбалієв М.М.<sup>2</sup>, Велієва Б.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики НАН Азербайджану, Баку, проспект Гусейна Джавіда 131,  
AZ1143, Азербайджан;

<sup>2</sup>Сумгаїтський державний університет, Махалла 43, Сумгаїт, AZ5008, Азербайджан

### ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНА ДОБРОТНІСТЬ $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ ( $0 \leq x \leq 0.10$ )

*Виходячи з температурних залежностей електропровідності  $\sigma$ , коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  і загальної теплопровідності  $\chi_{\text{заг}}$  у твердих розчинах  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ), термоелектрична добротність  $Z$  розрахована в температурному діапазоні 80 – 1000 К. Встановлено, що максимальна термоелектрична добротність  $Z \approx 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  досягається при 800 К для твердого розчину  $TlIn_{0,9}Yb_{0,1}Te_2$ . Показано, що ріст  $Z$  викликаний головним чином збільшенням діркової рухливості й концентрації дефектів у зразках.*

**Ключові слова:** термоелектрична добротність, термоЕРС, твердий розчин, термоелектрична ефективність, теплопровідність.

*On the basis of the temperature dependences of the electrical conductivity  $\sigma$ , the Seebeck coefficient  $\alpha$  and total thermal conductivity  $\chi_{\text{tot}}$  in the solid solutions  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) thermoelectric figure of merit  $Z$  have been calculated in the temperature range of 80 – 1000 K. It was established that the maximum thermoelectric figure of merit  $Z \approx 3 \text{ K}^{-1}$  reaches at 800 K for the solid solution of  $TlIn_{0,9}Yb_{0,1}Te_2$ . It is shown that the growth of  $Z$  is mainly due to increasing of the hole mobility and concentration of defects in the samples.*

**Key words:** thermoelectric figure of merit, thermopower, solid solution, thermoelectric efficiency, thermal conductivity.

### Вступ

Досить інтенсивні дослідження електричних і термоелектричних властивостей твердих розчинів  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  [1 – 6] пов'язані, насамперед, із застосуванням цих матеріалів у цілому ряді перетворювачів енергії й, зокрема, при виготовленні термоелектричних перетворювачів, що працюють при високих температурах.

Згідно [1], область розчинності  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  в  $TlInTe_2$  при кімнатній температурі становить до 10 %. Перехід від  $TlInTe_2$  до  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  супроводжується збільшенням концентрації дірок. Збільшення концентрації дірок пов'язане з виникненням різних дефектів структури, вакансій і антиструктурних дефектів у цих сплавах; нові власні дефекти, головним чином, вакансії, є електроактивними.

### Синтез зразків

Синтез твердих розчинів  $TlInTe_2 - TlYbTe_2$  проводився шляхом плавлення вихідних компонентів, узятих у стехіометричному співвідношенні. Для синтезу були використані

матеріали високої чистоти (99.999 – 99.992 %). Згідно з діаграмою стану [1] незначне відхилення від стехіометрії в будь-якому напрямку може привести до гетерофазних зразків. Тому до партії матеріалу додавали до 0.05 % (по масі) телуру по стехіометричній умові. Синтез проводився в відкачаних до  $10^{-2}$  Па й запаяних ампулах у такий спосіб: температура нагрівача з кварцовими ампулами, що містять речовину, підвищувалася зі швидкістю 20 – 25 К/год до 750 К. Зразки витримувалися протягом 3 – 4 годин при цій температурі, а потім нагрівалися до 1100 К й витримувалися протягом ще 4 годин. Після гомогенізації, що тривала 20 – 25 годин при 1250 К, ампула переміщалася зі швидкістю 2 – 3 мм/год через зону з температурним градієнтом 50 К/см.

Отримані злитки повільно охолоджувалися (2 К/год) до 1000 К, а потім до 500 К зі швидкістю 4 К/год, після чого пічка відключалася. У результаті були отримані монокристали й великоблочні полікристалічні  $p$ - $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ . Виміри проводилися на полікристалічних зразках.

### Результати й обговорення

Згідно А.Іоффе [7], збільшення значення  $\mu / \chi_{фон}$  ( $\chi_{фон}$  – фононна частина теплопровідності,  $\mu$  – рухливість носіїв заряду) приводить до росту  $Z$ . Це означає, що кількісне зниження фононного розсіювання повністю компенсується ростом розсіювання на дефектах [8]. Оскільки довжина хвилі електронів більше, ніж фононів, це приводить до загального підвищення  $\mu / \chi_{фон}$ . Термоелектричні особливості твердих розчинів  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  показують, що ці матеріали можуть забезпечити досить високу термоелектричну добротність.

Відомо, що ефективність термоелектричного перетворювача визначається за наступною формулою:

$$Z = \alpha^2 \sigma / \chi_{заг}, \quad (1)$$

де  $\alpha^2 \sigma$  – фактор потужності,  $\chi_{заг}$  – загальна теплопровідність.

Температурні залежності вимірної електропровідності  $\sigma$  і коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$  для твердих розчинів  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  ( $0 \leq x \leq 0.10$ ) у діапазоні температур 80 – 1000 К показані на рис. 1 і 2, відповідно.

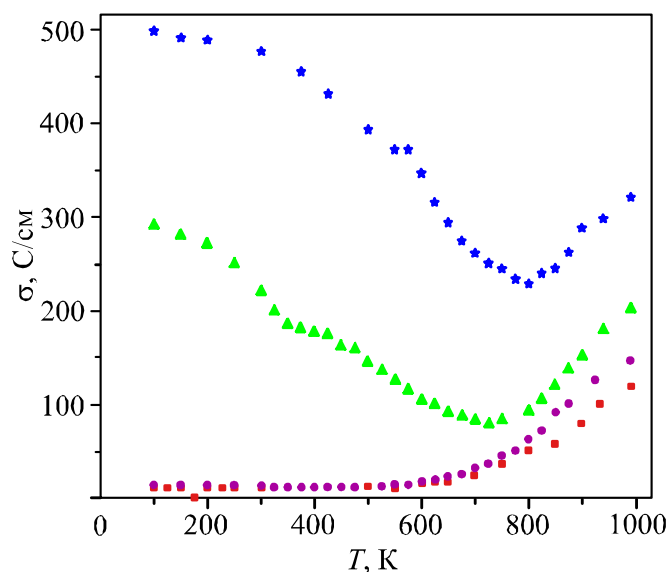


Рис. 1. Температурні залежності електропровідності в  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$   
■ – ( $x = 0$ ), ● – ( $x = 0.02$ ), ▲ – ( $x = 0.05$ ), ★ – ( $x = 0.10$ ).

Як видно з рис. 1, залежності  $\sigma(T)$  для різних сполук твердих розчинів суттєво відрізняються. Область власної провідності для вихідної сполуки  $TlInTe_2$  починається при температурі  $\sim 700$  К, і зміщується до більш високих температур з ростом відносного вмісту ітербія у твердих розчинах  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$

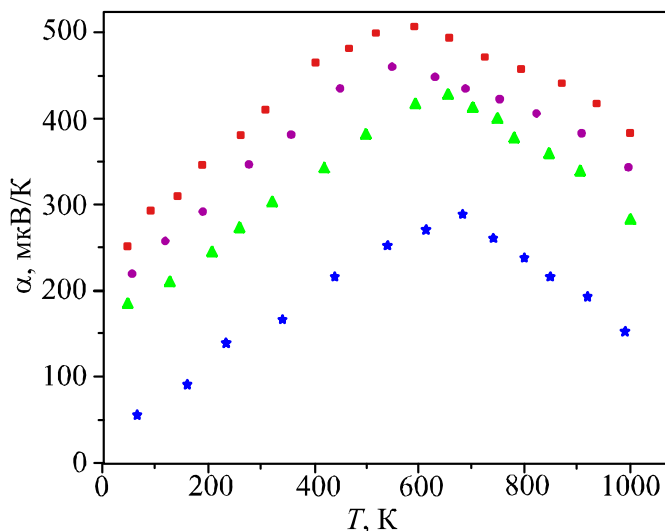


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС в  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ .  
 Маркери, що описують експериментальні точки, відповідають значенням  $x$  на рис. 1.

Як видно з рис. 2, залежності  $\alpha(T)$  мають аналогічний характер.  $\alpha(T)$  лінійно зростає до  $T \sim 650$  К, а потім знижується в області власної провідності. Для всіх сполук знак коефіцієнтів термоЕРС у досліджуваному температурному діапазоні є позитивним, що підтверджує діркову провідність у твердих розчинах  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ .

Загальна теплопровідність визначається як сума фоновної  $\chi_{фон}$  й діркової  $\chi_{дир}$  теплопровідностей. Враховуючи, що  $\chi_{дир} = L_0 \cdot \sigma \cdot T$ , де  $L_0 = (\pi^{2/3}) \cdot (k/e)^2 = 2.44 \cdot 10^{-8}$  Вт·Ом / К (ми припускаємо пружне розсіювання дірок [9]), одержимо

$$\chi_{заг} = \chi_{фон} + L_0 \sigma T. \quad (2)$$

Згідно з теоретичними розрахунками Г.І. Лейбфріда й Е. Шльоманна [10], при температурах  $T > \theta$  фоновна провідність визначається як

$$\chi_{фон} = \frac{12}{5} \cdot \left(\frac{k}{h}\right)^3 \cdot \frac{\bar{M} \delta \theta^3}{\gamma_0^2 T} = 5.7 \frac{\bar{M} \delta \theta^3}{\gamma_0^2 T}, \quad (3)$$

де  $\gamma_0$  – константа Грюнайзена; для більшості напівпровідникових матеріалів вона звичайно становить величину порядку 2;  $\theta$  – температура Дебая,  $\bar{M}$  – середня маса складених атомів,  $\delta$  – корінь кубічний з об'єму на атом. Для твердих розчинів  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$   $\bar{M}$  можна розрахувати з  $\bar{M} = [(1-x)\bar{M}_{TlInTe_2} + x\bar{M}_{TlInTe_2}] / 2$ , де  $\bar{M}_{TlInTe_2} = 143.60$ ,  $\bar{M}_{TlInTe_2} = 158.15$ ;  $\theta = 200$  К [11];  $\delta = \sqrt[3]{\Omega_0 / N}$ , де  $\Omega_0 = a^2 c$  – об'єм тетрагональної елементарної комірки,  $N$  – число атомів на одиницю об'єму [12]. Підставивши дані в рівняння (3), одержимо значення для  $\chi_{фон}$ , які представлені в таблиці. Також у таблиці представлені значення  $\chi_{заг}$ , розраховані на основі



рівняння (2). Маючи значення  $\chi_{заг}$ , можна розрахувати значення  $Z$  згідно з рівнянням (1) (див. таблицю).

*Таблиця*

*Основні параметри, що впливають на добротність твердих розчинів  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$*

Зразки	$T$	$m_n^*$	$m_p^*$	$\chi_{фон}$	$\chi_{заг}$	$\Delta w_i$	$\Gamma$
$x = 0$	100	0.040	0.55	0.98	0.98		
	300	0.040	0.53	0.95	0.95		
	500	0.040	0.53	0.79	0.80		
	600	0.039	0.52	0.73	0.78		
	700	0.038	0.51	0.68	0.75		
	800	0.037	0.51	0.62	0.76		
	900	0.036	0.50	0.60	0.78		
$x = 0.02$	100	0.036	0.52	0.86	0.87	14	2.9
	300	0.036	0.52	0.82	0.83	16	
	500	0.035	0.51	0.64	0.67	29	
	600	0.035	0.51	0.60	0.66	50	
	700	0.034	0.50	0.58	0.68	58	
	800	0.033	0.49	0.54	0.70	69	
	900	0.032	0.48	0.47	0.74	78	
$x = 0.05$	100	0.034	0.48	0.76	0.83	29	7.1
	300	0.034	0.47	0.63	0.78	35	
	500	0.033	0.47	0.58	0.72	49	
	600	0.032	0.46	0.56	0.70	58	
	700	0.031	0.45	0.55	0.72	69	
	800	0.030	0.45	0.51	0.74	76	
	900	0.029	0.44	0.46	0.78	84	
$x = 0.10$	100	0.031	0.47	0.66	0.78	49	12.3
	300	0.031	0.47	0.42	0.75	133	
	500	0.030	0.46	0.37	0.76	143	
	600	0.029	0.46	0.32	0.78	183	
	700	0.028	0.46	0.30	0.85	200	
	800	0.027	0.45	0.29	0.88	237	
	900	0.026	0.45	0.24	0.94	255	

Тут  $m_n^*$  і  $m_p^*$  – ефективні маси електронів і дірок, відповідно [16];  $\chi_{фон} \cdot 10^{-2}$  (Вт·см<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) – коефіцієнт фононної теплопровідності;  $\chi_{заг} \cdot 10^{-2}$  (Вт·см<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>) – коефіцієнт загальної теплопровідності;  $\Delta w_i$  (см·К·Вт<sup>-1</sup>) – коефіцієнт теплового опору;  $\Gamma \cdot 10^3$  – параметр розупорядкування.

Щоб взяти до уваги вплив розупорядкування в ґратковій теплопровідності, ми використовували теорію Клеменса [13], яка враховує розсіювання фононів на точкових дефектах на додаток до процесів перекидання

$$\chi_{фон} = \chi(\omega_0 / \omega_d) \arctg(\omega_d / \omega_0), \quad (4)$$

де  $(\omega_0 / \omega_d) = k / (2\pi^2 \chi_v \omega_d A)$  і  $A = (1/4V^2N)\Gamma$ . Тут  $\chi_v$  – теплопровідність стехіометричної сполуки під час відсутності впливу дефектів,  $\omega_d = \theta \cdot k / \hbar$  – максимальна частота в моделі Дебая (частота Дебая),  $\omega_0$  – частота, при якій значення часів релаксації, викликані процесами перекидання й розсіюванням на дефектах, рівні,  $v$  – середня швидкість звуку в кристалі,  $N$  – число атомів в одиниці об'єму,  $\Gamma$  – параметр розупорядкування, який рівний

$$\Gamma = x(1-x) \left[ (\Delta\bar{M} / \bar{M})^2 + \varepsilon(\Delta\delta/\delta)^2 \right], \quad (5)$$

і враховує одночасний вплив локальної зміни густини й пружних властивостей,  $\varepsilon$  – характеризує пружні властивості середовища, а  $\Delta\bar{M} / \bar{M}$  – відносна зміна маси, коли основні атоми замінюються домішковими атомами, що можна виразити як:

$$\Delta\bar{M} / \bar{M} = \frac{\bar{M}_{TlYbTe_2} - \bar{M}_{TlInTe_2}}{(1-x)\bar{M}_{TlInTe_2} + x\bar{M}_{TlYbTe_2}}.$$

Згідно [14], значення  $\Delta\delta/\delta$  можна обчислити з різниці параметрів елементарної комірки матриці  $a_{mat}$  і домішки  $a_{дом}$  як:

$$\frac{\Delta\delta}{\delta} = \left( \frac{a_{TlInTe_2} - a_{TlYbTe_2}}{a_{TlInTe_2}} \right) \frac{\eta}{1+\eta}, \quad (6)$$

де,  $\eta = (1+v) / [2(1-2v)]$ ,  $v$  – коефіцієнт Пуассона. Усі параметри, необхідні для розрахунків ( $v$ ,  $\varepsilon$ ,  $\nu$ ,  $\theta$ ,  $N$ , і т.д.) були взяті з [5, 11 – 12; 15] і лінійно екстрапольовані для твердих розчинів  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  як  $P = (1-x) P_{TlInTe_2} + x P_{TlYbTe_2}$ , де  $P$  – необхідний параметр для розрахунків теплопровідності твердих розчинів.

Слід зазначити, що значення  $\chi_{фон}(T)$ , розраховані за допомогою рівнянь (3) і (4), різняться незначно. Значення параметра  $\Gamma$  для різних  $x$  в  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  представлені в таблиці. Порівняння стехіометричної сполуки  $TlYbTe_2$  із твердими розчинами  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  показує, що параметр розупорядкування  $\Gamma$  змінюється майже в 4.3 рази при кімнатній температурі. Тобто, що при інших рівних параметрах тепловий опір, що виникає у твердих розчинах внаслідок розупорядкування, повинен бути набагато вищим, ніж в  $TlInTe_2$ . Це пояснює, що знайдені значення  $\Gamma$  є дійсним відображенням основних факторів, відповідальних за додаткове розсіювання фононів на точкових дефектах. Це приводить до додаткового теплового опору, як в [14]:

$$\Delta W_i = 1 / \chi_{фон} - 1 / \chi_v.$$

Обчислені дані для  $\Delta w_i$  також представлені в таблиці.

Необхідний набір даних у таблиці дозволяє нам точніше проаналізувати термоелектричні особливості твердих розчинів  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  для одержання досить високої термоелектричної добротності. Залежність  $Z$  від вмісту  $Yb$  у твердих розчинах  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  при фіксованих температурах 300, 500 і 800 К описана на рис. 3. Як видно з рисунка,  $Z$  зростає з температурою й вмістом  $Yb$  у твердих розчинах;  $Z$  має мінімальне значення для  $x=0$  при  $T=300$  К і максимальне значення для  $x=0.1$  при 800 К.

Очевидно, що збільшення  $\alpha$ ,  $\sigma$  і зниження  $\chi_{заг}$  приводить до росту значень термоелектричної потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) і термоелектричної добротності ( $Z$ ). Сильний вплив вмісту атомів  $Yb$  на  $Z$  у досліджуваних твердих розчинах пов'язаний з високим вмістом власних дефектів у матеріалах [8].

Особливості температурної залежності  $\chi_{фон}$ , також можна пояснити високою концентрацією дефектів у матеріалах [8]. Слід зазначити, що для твердих розчинів  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  завжди  $\chi_{фон} > \chi_{дір}$ , незважаючи на те, що  $\chi_{дір}$  зростає, а  $\chi_{фон}$  знижується з температурою в діапазоні температур, де матеріал зберігає свій твердий стан.

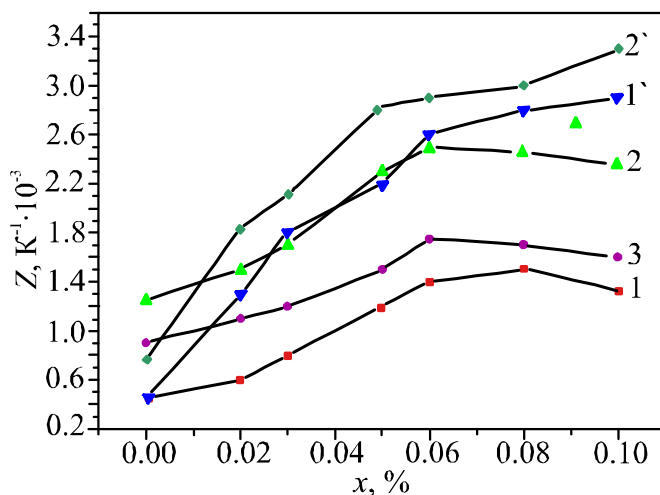


Рис. 3. Залежність термоелектричної добротності від вмісту  $Yb$  у твердих розчинах  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  при температурі ■ – 300 K, ● – 500 K і ▲ – 800 K.

Як видно з рис. 1 і 2,  $\sigma$  зменшується, а  $\alpha$  зростає в температурному діапазоні 300 – 700 K. Отже, зниження  $\sigma$  з температурою у вищезгаданому температурному діапазоні зв'язане зі зниженням рухливості дірок. Зниження рухливості дірок з температурою відбувається головним чином через розсіювання дірок на теплових коливаннях ґратки й на дефектах згідно  $\mu_{дір} \sim T^{-0.7}$  [1, 4]. Дефекти виникають у твердих розчинах  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  головним чином через вакансії  $In$  і  $Yb$ , і вакансії атомів  $Yb$  виявляють більш сильний ефект, ніж вакансії атомів  $In$ . Останнє зв'язане зі значним розсіюванням атомів  $Yb$  («кристалічні» іонні радіуси  $R(Yb^{3+}) = 100.8$  пм,  $R(In^{3+}) = 94$  пм [16]) в  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ . У той же час, ефекти фонон-фононного розсіювання й розсіювання дефектів на фонах приводять до зниження  $\chi_{фон}$  з температурою у вигляді  $\chi_{фон} \sim T^{-1.2}$ . З ростом вмісту атомів  $Yb$  у твердих розчинах, значення  $\chi_{фон}$  і індексу  $n$  у виразі для  $\chi_{фон} \sim T^{-n}$  також знижуються. У результаті, для  $x \geq 0.05$  ми маємо відношення  $\mu_{дір}/\chi_{фон} \sim T^{0.5}$ . Таким чином, збільшення  $Z$  до  $\sim 700$  K викликане лінійним збільшенням  $\alpha(T)$  (рис. 2).

Як видно з таблиці, для температур  $T > 700$  K ріст  $x$  приводить до збільшення  $\chi_{заг}(T)$ . Це пов'язане з більшим внеском біполярної теплопровідності ( $\chi'$ ) у загальну теплопровідність. Так, для температур  $T > 700$  K її внесок у загальну теплопровідність становить більше 40 %. Таким чином, у цьому випадку вираз (2) можна переписати як  $\chi_{заг} = \chi_{фон} + \chi'$ , де  $\chi' = (\sigma_n + \sigma_h) L_0 T$ .

## Висновки

Показано, що тверді розчини  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  при  $x \geq 0.05$  є перспективними матеріалами для практичного застосування в термоелектричних перетворювачах, що працюють при висо-

ких температурах. Встановлені наступні особливості цих матеріалів:

- довжина хвилі дірок більша, ніж довжина хвилі фононів, і це приводить до більш високих значень  $Z$ ;
- у зв'язку з особливою структурою дефектів твердих розчинів  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  виконується умова  $\mu_{дир}/\chi_{фон} \gg 1$  для носіїв заряду і фононів, що приводить до більш високих значень  $Z$ ;
- підвищення рівня заміщення атомів  $In$  атомами  $Yb$  приводить до підвищення значень фактора
- потужності ( $\alpha^2\sigma$ ) і термоелектричної добротності ( $Z$ );
- максимальна термоелектрична добротність  $Z \approx 3 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  досягається при 800 К для твердого розчину  $TlIn_{0,9}Yb_{0,1}Te_2$ .

## Література

1. Зарбалиєв М.М. Твердые растворы замещения в системе  $TlInTe_2 - TlYbTe_2$ . *Неорганические материалы*. 1999. №35. С. 560 – 564.
2. Оруджев Г.С., Годжаев Е.М., Керимова Р.А., Аллахиєв Р.А. Зонная структура и оптические свойства цепочечного соединения  $TlInTe_2$ . *ФТТ*. 2006. 48, №1. С. 40 – 43.
3. Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина [и др]. Материалы с градиентом концентрации носителей для термоэлектрических охладителей. *Неорганические материалы*. 2007. 43, №12. С. 1291 – 1296.
4. Зарбалиєв М.М., Теплопроводность твердых растворов системы  $TlInTe_2 - TlNdTe_2$ . *Физика. Известия НАН Республики Азербайджан*. 1997. 3, №3. С. 35 – 38.
5. Годжаев Е.М., Керимова Р.А. Термоэлектрические свойства кристаллов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$  ( $0.01 \leq x \leq 0.09$ ). *Неорганические материалы*. 2004. 40, №11. С. 1153 – 1155.
6. Зарбалиєв М.М., Ахмедова А.М., Зарбалиєва У.М. Термоэлементы на основе твердых растворов  $TlIn_{1-x}Yb_xTe_2$ . *Вестник Бакинского госуниверситета*. 2011. №1. С. 176 – 181.
7. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. Москва, 1960. 188 с.
8. Оскотский В.С., Смирнов И.И. Дефекты кристаллов и теплопроводность. *Наука*. Ленинград, 1972. 160 с.
9. Алієв Ф.Ф., Джафаров М. Б., Садінова А.А., Годжаєв Е.М. Підвищення термоелектричної ефективності за допомогою добавки  $Ag$  і  $Se$  в  $Ag_2Se$ . *Термоелектрика*. 2010. №2. С. 41 – 47.
10. Leibfried. G.I. and Schlömann, E., Wärmeleitung in elektrisch isolierenden Kristallen. *Nachr. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Physik. Klasse* 1954. II a(4). P. 71 – 74.
11. Годжаев Е.М., Зарбалиєв М.М., Курбанов М.М. [и др.]. *Сер. Неорганические материалы. Известия АН СССР*. 1987. №23. С. 163 – 166.
12. Хаджиев В.А., Курбанов М.М. [и др.]. *Неорганические материалы*. 1990. 26, №6. С. 1325 – 1328.
13. Klemens P.G. Thermal Resistance due to Point Defects at High Temperatures. *Phys. Rev.* 1960. 119 (2). P. 507 – 509.
14. Abeles B. Lattice Thermal Conductivity of Disordered Semiconductor Alloys at High Temperatures, *Phys. Rev.* 1963. 131 (5), P. 1906 – 1911.
15. Керимова Е.М. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. Баку, 2012. 708 с.
16. Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Halcogenides. *Acta Cryst.* 1979. A32. P. 751 – 767.

Надійшла до редакції 22.08.2016

Ромака В.А.<sup>1,2</sup>, Ромака Л.П.<sup>3</sup>, Стадник Ю.В.<sup>3</sup>,  
Крайовський В.Я.<sup>2</sup>, Ромака В.В.<sup>2</sup>, Горинь А.М.<sup>3</sup>

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

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

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

## ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ *n*-ZrNiSn, ЛЕГОВАНОГО Ga

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого опору, коефіцієнта термоЕРС та магнітної сприйнятливості термоелектричного матеріалу  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  у діапазонах:  $T = 8 - 400$  К,  $x = 0.01 - 0.15$ . Встановлено механізми електропровідності  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , які визначають одночасно генеровані структурні дефекти донорної та акцепторної природи (донорно-акцепторні пари) у кристалографічній позиції 4b атомів Sn. Одночасне генерування донорно-акцепторних пар забезпечує електронейтральність та стійкість структури термоелектричного матеріалу, а також стабільність та відтворюваність його характеристик.

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

*The crystalline and electronic structures, the temperature and concentration dependences of resistivity, the Seebeck coefficient and magnetic susceptibility of  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  thermoelectric material were investigated in the ranges:  $T = 80 - 400$  K,  $x = 0.01 - 0.15$ . The electrical conductivity mechanisms of  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  were established which determine the simultaneously generated structural defects of both donor and acceptor nature (donor-acceptor pairs) in 4b crystallographic position of Sn atoms. The simultaneous generation of donor-acceptor pairs assures electrical neutrality and structural stability of thermoelectric material, as well as stability and reproducibility of its characteristics.*

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

### Вступ

Термоелектричні матеріали, отримані шляхом сильного легування інтерметалічних напівпровідників *n*-TiNiSn, *n*-ZrNiSn та *n*-HfNiSn акцепторними і/або донорними домішками, виявили високі значення термоелектричної добротності, мають високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну і є сьогодні одними з найбільш досліджуваних. Зокрема, у матеріалах  $Ti_{1-x}Zr_xHf_yNiSn$  ( $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ) [1] та  $Ti_{0.5}Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ti_{0.5}NiSn_{0.998}Sb_{0.002}$

[2] значення  $ZT$  за температури  $T = 800$  К становить  $\sim 1.4$ , що відповідає кращим показникам матеріалів на основі телуридів, клатратів, скутерудитів тощо.

Однак, на заваді широкого впровадження цих матеріалів є не до кінця вивчені процеси трансформації кристалічної та електронної структур при оптимізації характеристик шляхом легування базового напівпровідника, що супроводжується непрогнозованим генеруванням структурних дефектів, які змінюють електронну структуру матеріалу та його властивості. Так, при легуванні  $n\text{-ZrNiSn}$  акцепторними домішками  $M = Cr, Mn, Fe, Co$ , уведеними у структуру шляхом заміщення атомів  $Ni$ , з'являються донори невідомого походження [3 – 5]. Логічним виглядало генерування у  $ZrNi_{1-x}M_xSn$  лише структурних дефектів акцепторної природи, оскільки число  $3d$ -електронів  $Ni$  переважає таке у  $Cr, Mn, Fe$  та  $Co$ . Однак електрокінетичні та гальваноманітні дослідження виявили появу значного числа донорів, концентрація яких росте поряд із збільшенням числа акцепторів. У термоелектричному матеріалі  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ , отриманому легуванням  $n\text{-TiNiSn}$  атомами  $Ga$  ( $4s^24p^1$ ) шляхом заміщення  $Sn$  ( $5s^25p^2$ ), також встановлено одночасне генерування як дефектів акцепторної природи ( $Ga$  має менше число  $p$ -електронів, ніж  $Sn$ ), так і донорної невідомого походження, концентрація яких зростає з вмістом  $Ga$  [6].

Як відомо, термоелектричні матеріали на основі інтерметалічних напівпровідників синтезують шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів з подальшим охолодженням розплаву, а це, за визначенням Н. Мотта [7], є одним із способів отримання аморфних твердих тіл і породжує значні структурні дефекти. Окрім того, оптимізація характеристик шляхом контрольованого легування напівпровідника додатково генерує дефекти донорної, акцепторної чи нейтральної природи, а в забороненій зоні з'являються відповідні енергетичні стани, які і визначають його властивості. Отже, за способом отримання такий термоелектричний матеріал є сильнолегованим та сильнокомпенсованим напівпровідником (СЛСКН) [8]. Непрогнозована поява у матеріалах дефектів донорної і/або акцепторної природи як при синтезі, так і в процесі оптимізації їхніх характеристик неконтрольовано змінює ступінь компенсації (відношення донорів та акцепторів), що ускладнює технологію отримання матеріалів із заданими характеристиками.

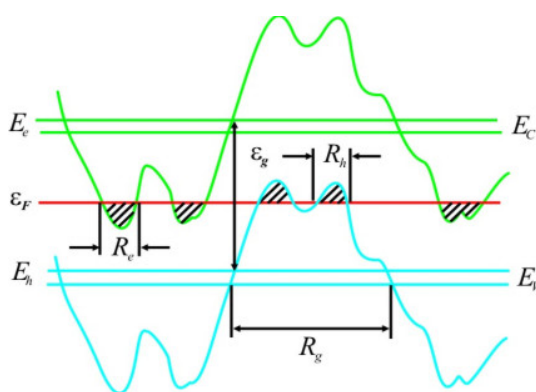


Рис. 1. Енергетична схема повністю компенсованого напівпровідника [10]. Верхня та нижня прямі – незбурені стани дна зони провідності  $E_c$  та вершини валентної зони  $E_v$ , середня – рівень Фермі  $\epsilon_f$ ,  $E_e$  та  $E_h$  – рівні зони провідності та валентної зони. Хвилясті лінії – межа зон, модульованих електростатичним потенціалом заряджених дефектів. Зайняті області (крапці) заштриховані.  
 $R_e, R_h$  та  $R_g$  – розміри електронних, діркових крапель та флуктуації.

Б. Шкловський та А. Ефрос показали, що за наявності у напівпровіднику значного числа різних заряджених дефектів, розташування яких носить флуктуаційний характер, радикально змінюється його електронна структура, що приводить до флуктуації потенціального рельєфу і

модуляції зон неперервних енергій [9, 10]. За низьких температур сильнолегований кристалічний напівпровідник – це неупорядкована система, яка нагадує аморфні системи. Окрім того, автори [10] запропонували схему повністю компенсованого напівпровідника як модель аморфного напівпровідника (рис. 1). Електрон розглядається не у періодичному полі кристала, а у хаотичному полі дефектів, причому потенціальну енергію такого поля не можна вважати малою.

Використовуючи підходи [9, 10] для опису неупорядкованих систем, якими є термоелектричні матеріали на основі інтерметалічних напівпровідників, зроблена спроба дослідити механізми генерування донорів у термоелектричному матеріалі  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , отриманому легуванням  $n$ - $ZrNiSn$  атомами  $Ga$  шляхом заміщення  $Sn$  (рис. 2), що робить напівпровідниковий матеріал СЛСКН. Отримані результати дозволять керувати оптимізацією характеристик термоелектричних матеріалів шляхом відповідного легування [11].

## Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл густини електронних станів (DOS), електрокінетичні, енергетичні та магнітні характеристики  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ . 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 [12] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури походились методами Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [13] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [14] та лінійної МТ орбіталі (Linear Muffin-Tin Orbital) у рамках теорії функціонала густини DFT. Точність розрахунку положення рівня Фермі  $\epsilon_F$  становить  $\pm 8$  меВ. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ), коефіцієнта термоЕРС ( $\alpha$ ) стосовно міді та магнітної сприйнятливості ( $\chi$ ) (метод Фарадея) зразків  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  у діапазонах:  $T = 80 - 400$  К,  $N_A^{Ga} \approx 1.9 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.01$ ) –  $2.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.15$ ) і напруженості магнітного поля  $H \leq 10$  кЕ.

## Дослідження структурних особливостей $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи показали, що дифрактограми зразків включно до складу  $x = 0 - 0.15$  індексуються у структурному типі  $MgAgAs$  (пр. група [15]) і не містять слідів інших фаз.

Термодинамічні розрахунки у наближенні гармонійних коливань атомів у рамках теорії функціоналу густини DFT показали, що зміна значень вільної енергії  $\Delta G(x)$  (потенціал Гельмгольца) проходить через мінімум у районі концентрації  $x \approx 0.4$  за температури гомогенізуючого відпалу зразків  $T = 1073$  К (рис. 3а), вказуючи на межу розчинності атомів  $Ga$  у структурі сполуки  $ZrNiSn$ . Таким чином, склади досліджуваних зразків  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x = 0 - 0.15$ , знаходяться у межах розчинності, про що також свідчить відсутність у них сторонніх фаз.

У [16] показано, що кристалічна структура  $ZrNiSn$  є неупорядкованою (локальна аморфізація) внаслідок часткового, до  $\sim 1\%$  ( $z \approx 0.01$ ), зайняття атомами  $Ni$  ( $3d^8 4s^2$ ) позиції  $4a$

атомів  $Zr$  ( $4d^25s^2$ ), що генерує у напівпровіднику структурні дефекти донорної природи («апріорне легування»), оскільки у  $Ni$  більше  $d$ -електронів, а в забороненій зоні з'являються донорні стани  $\varepsilon_D^1$ . Формула сполуки набирає вигляду  $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$ . Структурні дослідження також показали, що уведення атомів  $Ga$  упорядковує кристалічну структуру («заліковує» структурні дефекти): атоми  $Ni$  покидають позицію  $4a$  атомів  $Zr$ , а значення  $z \rightarrow 0$ .

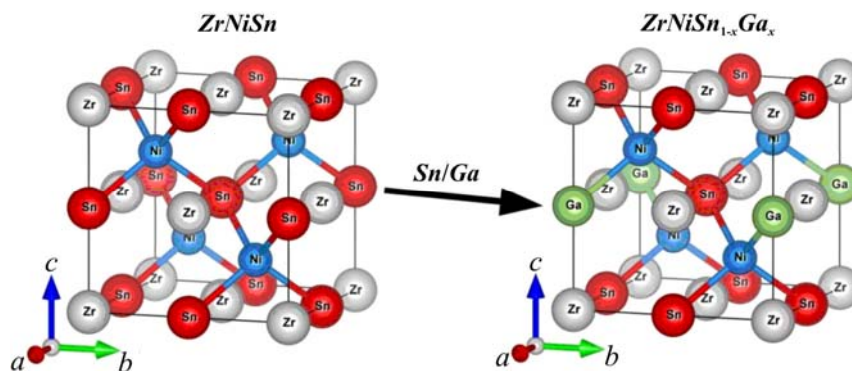


Рис. 2. Модель трансформації кристалічної структури  $ZrNiSn$  в  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Враховуючи менший атомний радіус  $Ga$  ( $r_{Ga} = 0.141$  нм) у порівнянні зі  $Sn$  ( $r_{Sn} = 0.162$  нм), логічно було очікувати зменшення значень періоду елементарної комірки  $a(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ . Однак, як видно на рис. 3б, зміна значень  $a(x)$  не є монотонною, відображаючи процеси структурних перетворень, спричинених домішковими атомами  $Ga$ . Детально розберемо ці зміни, так як вони також викликають зміни в електронній структурі та впливають на властивості термоелектричного матеріалу. Привертаємо увагу до характеру зміни значень  $a(x)$  на ділянці  $0 \leq x \leq 0.03$  (рис. 3б).

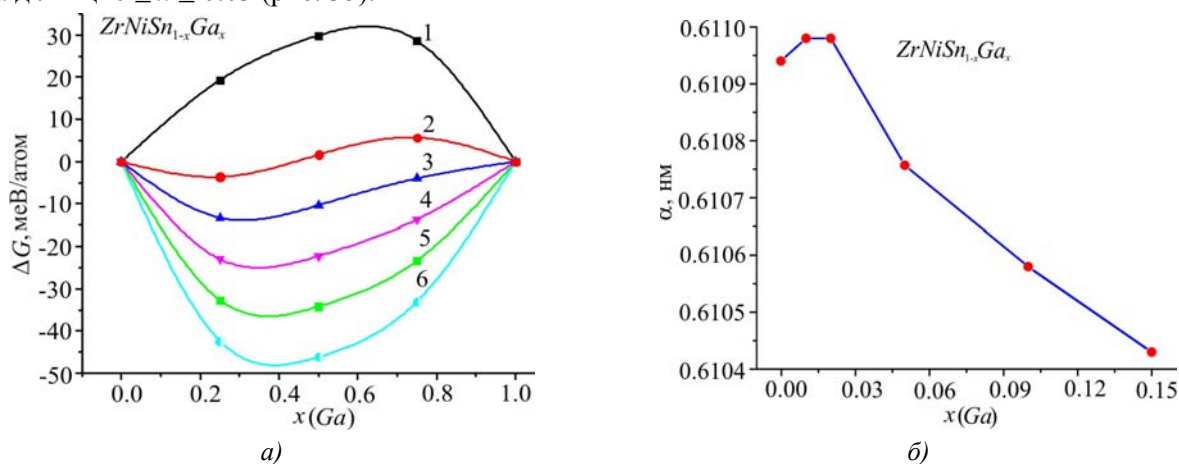


Рис. 3. Зміна значень термодинамічного потенціалу  $\Delta G(x)$  за різних температур (а): 1 –  $T = 0$  K; 2 –  $T = 473$  K; 3 –  $T = 673$  K; 4 –  $T = 873$  K; 5 –  $T = 1073$  K; 6 –  $T = 1273$  K та періоду елементарної комірки  $a(x)$  (б)  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ .

Як показали структурні дослідження, у процесі введення атомів  $Ga$  у структуру  $ZrNiSn$  на ділянці концентрацій  $0 \leq x \leq 0.01$  відбувається її упорядкування шляхом витіснення невеликих атомів  $Ni$  ( $r_{Ni} = 0.124$  нм) з позиції  $4a$  більшими атомами  $Zr$  ( $r_{Zr} = 0.160$  нм) (рис. 3б). Поряд із витісненням атомів  $Ni$  відбувається процес заміщення у позиції  $4b$  великих атомів  $Sn$  на менші  $Ga$ . Враховуючи, що різниця атомних радіусів  $Zr$  та  $Ni$  становить  $(r_{Zr} - r_{Ni}) = 0.036$  нм, а  $Sn$  та  $Ga$  ( $r_{Sn} - r_{Ga}) = 0.021$  нм, зміну значень  $a(x)$  на ділянці концентрацій  $0 \leq x \leq 0.01$  буде визначати процес витіснення  $Ni$  з позиції  $4a$  великими атомами  $Zr$ , що зумовить ріст залежності  $a(x)$  (рис. 3б). Після того, як атоми  $Ni$  будуть витіснені з позиції  $Zr$  (упорядкування структури) зміну



значень  $a(x)$  визначатиме зайняття атомами  $Ga$  позиції  $Sn$  ( $4b$ ) і вони зменшуються на ділянці концентрацій  $0.02 \leq x \leq 0.15$ . Зазначимо, що упорядкування структури термоелектричного матеріалу  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  робить стабільними його експлуатаційні характеристики при термоциклах нагрів-охолодження.

Зміни у кристалічній структурі  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  при її упорядкуванні неодмінно приведуть до відповідної трансформації електронної структури. Зокрема, якщо в  $n$ - $ZrNiSn$  у забороненій зоні існують донорні стани  $\epsilon_D^1$ , сформовані у результаті витіснення  $\sim 1\%$  атомів  $Zr$  атомами  $Ni$  [16], то упорядкування структури (витіснення  $Ni$  з позиції  $Zr$  ( $4a$ )) має привести до зменшення числа структурних дефектів донорної природи, а донорні стани  $\epsilon_D^1$  повинні зникнути.

З іншого боку, оскільки атом  $Ga$  володіє на один  $p$ -електрон менше, ніж  $Sn$ , то заміщення атома  $Sn$  на  $Ga$  генерує у позиції  $4b$  дефект акцепторної природи, що спричинить появу у забороненій зоні домішкових акцепторних станів  $\epsilon_A$ . Наявність значного числа акцепторів та донорів вплине на зонну структуру  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , що має проявитися при дослідженні електрокінетичних та енергетичних характеристик.

### Дослідження електронної структури $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі  $\epsilon_F$ , ширини забороненої зони  $\epsilon_g$  та кінетичних характеристик  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  проведено розрахунок густини електронних станів (DOS) (рис. 4). Беручи до уваги, що згідно результатів структурних досліджень кристалічна структура  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x \geq 0.01$ , упорядкована, розрахунок DOS проведено для випадку упорядкованого варіанту структури. Як видно з рис. 4, при уведенні в  $n$ - $ZrNiSn$  найменш досяжних в експерименті концентрацій акцепторної домішки  $Ga$  рівень Фермі  $\epsilon_F$  (пунктирна лінія) починає дрейфувати від зони провідності  $\epsilon_C$ , на відстані  $\sim 97.6$  меВ від якої він розташовувався [3], до середини забороненої зони  $\epsilon_g$  і далі до валентної зони  $\epsilon_V$ , яку перетне при певних концентраціях  $Ga$ .

При перетині рівнем Фермі  $\epsilon_F$  середини забороненої зони ( $x \approx 0.025$ ) і подальшому русі у напрямі валентної зони, зміниться тип провідності напівпровідника, а основними носіями струму стануть дірки. Зазначимо, що окрім дрейфу рівня Фермі  $\epsilon_F$ , викликаного зміною ступеню компенсації напівпровідника, має місце і зменшення значень ширини забороненої зони.

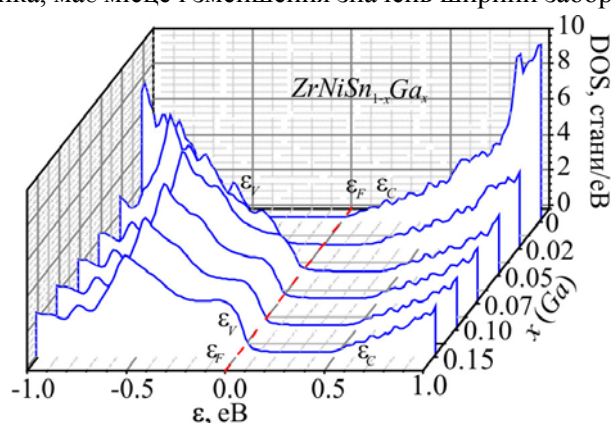


Рис. 4. Розрахунок густини електронних станів DOS  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ .

Таким чином, результати розрахунку густини електронних станів  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , виконані на основі результатів структурних досліджень, підтверджують прогнозовану акцепторну природу структурних дефектів. Результати експериментальних досліджень, наведені нижче, покажуть відповідність результатів розрахунків реальним процесам у термоелектричному матеріалі.

## Дослідження електрокінетичних, енергетичних та магнітних характеристик $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору  $\rho$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  наведені на рис. 5, 6. Залежності  $\ln\rho(1/T)$  та  $\alpha(1/T)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  (рис. 5) є типовими для СЛСКН, а наявні активаційні ділянки вказують на кілька механізмів переносу заряду [3, 7, 8]. Залежності  $\ln\rho(1/T)$  апроксимуються за допомогою відомого співвідношення [8]:

$$\rho^{-1}(T) = \rho_1^{-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_1^p}{k_B T}\right) + \rho_3^{-1} \left(-\frac{\varepsilon_3^p}{k_B T}\right), \quad (1)$$

де перший високотемпературний доданок описує активацію носіїв струму  $\varepsilon_1^p$  з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на рівень зон неперервних енергій, а другий, низькотемпературний, – стрибкову провідність  $\varepsilon_3^p$ . У свою чергу, температурні залежності коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  можуть бути апроксимовані за допомогою наступної залежності [7]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left( \frac{\varepsilon_i^\alpha}{k_B T} - \gamma + 1 \right), \quad (2)$$

де  $\gamma$  – параметр, що залежить від природи розсіювання. З високотемпературної ділянки залежності  $\alpha(1/T)$  обчислено значення енергії активації  $\varepsilon_1^\alpha$ , які, як показано у [3], пропорційні амплітуді великомасштабної флуктуації зон неперервних енергій (рис. 1), а з низькотемпературної – значення енергії активації  $\varepsilon_3^\alpha$ , пропорційне амплітуді модуляції дрібномасштабної флуктуації СЛСКН [8 – 10].

Наявність на залежностях  $\ln\rho(1/T)$  для всіх складів  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  високотемпературних активаційних ділянок свідчить, що рівень Фермі  $\varepsilon_F$  розташований у забороненій зоні, з якого відбувається термічна активація носіїв струму на рівні протікання. Однак отриманий результат суперечить результатам розрахунків DOS  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  (рис. 4), які прогнозували перетин рівнем Фермі  $\varepsilon_F$  валентної зони за концентрації  $Ga$   $x \approx 0.04$  і переходом провідності діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [7].

Якщо припустити, що у  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , як очікувалося, генеруються лише дефекти акцепторної природи, то за концентрації  $Ga$ , наприклад,  $x = 0.15$  ( $N_A^{Ga} \approx 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ), рівень Фермі  $\varepsilon_F$  давно мав би перетнути валентну зону. Однак за високих температур не відбувається металізації провідності, що можливе лише за умови одночасного генерування, поряд з акцепторами, донорів невідомого походження, які компенсують акцептори, що змусить рівень Фермі  $\varepsilon_F$  залишатися у зоні заборонених енергій, відображаючи ступінь компенсації  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ .

Прогнозувалося, що заміщення атомів  $Sn$  на  $Ga$  буде супроводжуватися генеруванням у позиції  $4b$  структурних дефектів акцепторної природи та появи домішкових акцепторних станів  $\varepsilon_A$ . За концентрації атомів  $Ga$ , коли рівень Фермі  $\varepsilon_F$  перетне середину забороненої зони і почне наближатися до рівня валентної зони, основними носіями струму будуть вільні дірки. Такі припущення є логічними, адже за концентрації  $Ga$ ,  $x > 0.01$ , число генерованих акцепторів  $\varepsilon_A$  вже перевищує число донорів з енергією  $\varepsilon_D^1$  у  $n$ - $ZrNiSn$  (число атомів  $Ni$  у позиції  $Zr$  ( $4a$ )).

З іншого боку, якщо припустити, що у  $ZrNiSn$  відсутні структурні дефекти донорної природи і напівпровідник є власним (відсутні донорні стани  $\varepsilon_D^1$ ), то при уведенні атомів  $Ga$  значення питомого електроопору  $\rho(x)$  будуть зменшуватися за усіх температур та концентрацій через появу та збільшення числа вільних дірок у валентній зоні при іонізації акцепторів  $\varepsilon_A$ . Зрозуміло, що знак коефіцієнта термоЕРС у такому випадку буде додатним.

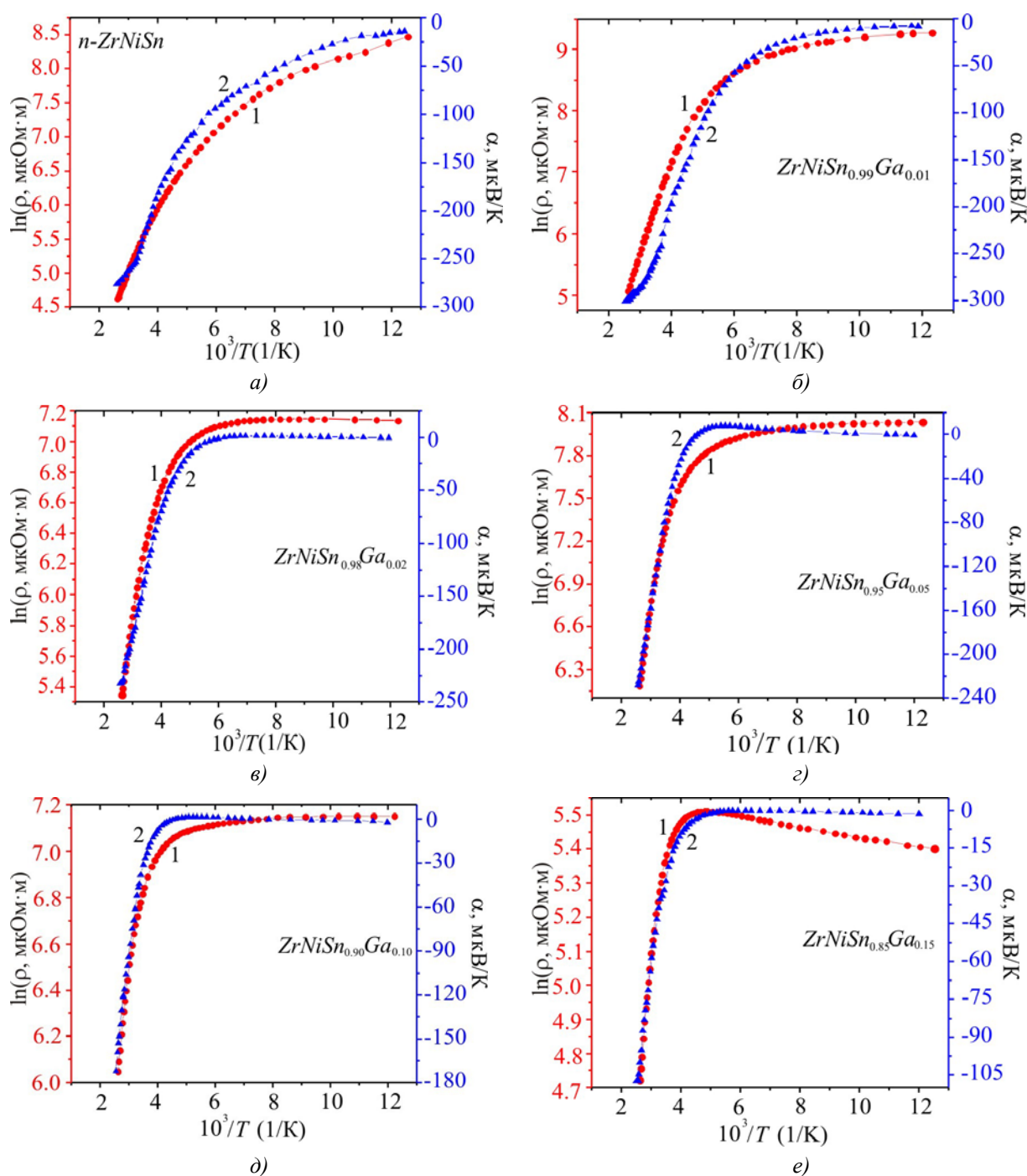


Рис. 5. Температурні залежності питомого електроопору  $\ln(\rho)$  (1) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$  (2)  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$

Те, що атоми *Ga*, введені в *n*-ZrNiSn, генерують структурні дефекти акцепторної природи показують залежності зміни значень питомого опору  $\rho(x, T)$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x, T)$  в усьому концентраційному та температурному діапазонах (рис. 6). Спочатку проаналізуємо залежності  $\rho(x)$  та  $\alpha(x)$  за температури 80 К. Так, введення найменшої в експерименті концентрації *Ga* стрімко збільшує значення питомого опору  $\rho(x)$  за  $T = 80$  К від значень  $\rho(x = 0) = 4751.1$  мкОм·м до  $\rho(x = 0.01) = 10677.7$  мкОм·м. Можемо припустити, що зразок з концентрацією  $x = 0.01$  є сильно компенсованим, оскільки число генерованих акцепторів є близьким до числа донорів у *n*-ZrNiSn [16]. Стрімкий ріст залежності  $\rho(x)$  на ділянці  $x = 0 - 0.01$  визначають два процеси:

– зменшення числа донорних станів  $\epsilon_D^1$  при упорядкуванні структури  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , коли атоми  $Zr$  витісняють з позиції  $4a$  атоми  $Ni$ , «заліковуючи» структурні дефекти донорної природи;

– «виморожування» вільних електронів у заборонену зону на домішкові акцепторні стани  $\epsilon_A$ , утворені при заміщенні  $Sn$  на  $Ga$ .

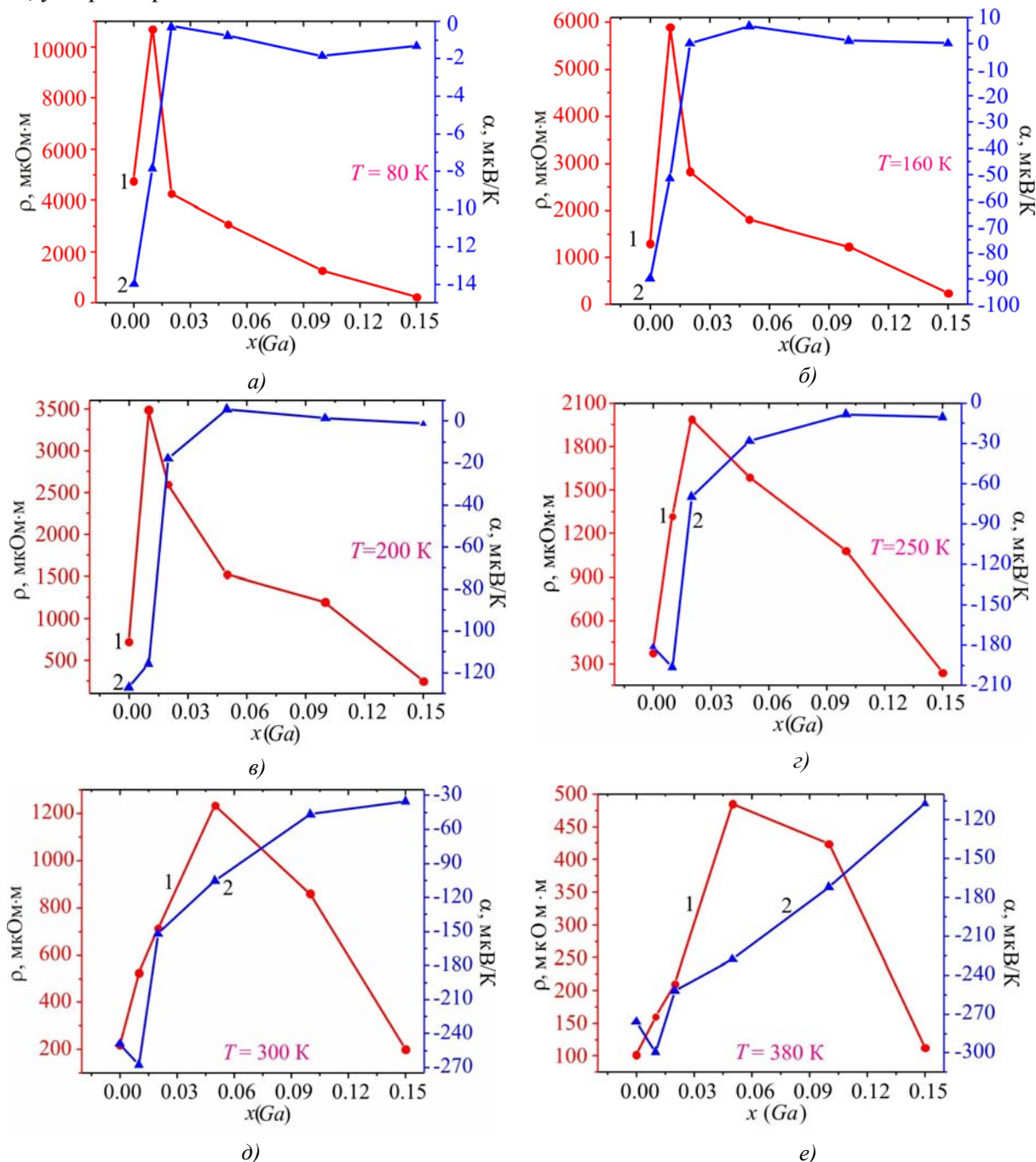


Рис. 6. Зміна значень питомого електроопору  $\rho(x)$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  за різних температур.

Однак, за концентрації  $x > 0.01$  та  $T = 80$  К значення питомого опору  $\rho(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  так само стрімко зменшуються від  $\rho(x = 0.02) = 4255.89$  мкОм·м до  $\rho(x = 0.05) = 3079.7$  мкОм·м та  $\rho(x = 0.10) = 1275.7$  мкОм·м, вказуючи на збільшення числа вільних носіїв струму. Максимум на залежності  $\rho(x)$  при уведенні у напівпровідник електронного типу провідності акцепторної домішки  $Ga$  відображає урівноваження конкуруючих процесів, які визначають механізми

провідності. Дослідимо тип та природу походження носіїв струму, які зумовлюють спад залежності  $\rho(x)$  (рис. 6).

Як видно з рис. 5 та 6, за температури 80 К знак коефіцієнта термоЕРС  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  залишається від'ємним для усіх концентрацій, а електрони є основними носіями струму. І це при тому, що концентрація генерованих структурних дефектів акцепторної природи у зразку, наприклад,  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x = 0.10$ , на порядок перевищує концентрацію донорів у  $n$ - $ZrNiSn$ . Це є можливим лише за умови такої глибини залягання акцепторних станів, що температура 80 К є недостатньою для іонізації акцепторів (подолання діркою енергетичного бар'єру між рівнем валентної зони та акцепторним рівнем  $\epsilon_A$ ).

При підвищенні температури ( $T > 80$  К) залежність  $\rho(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  трансформується, відображаючи зміни в електронній структурі напівпровідника. На залежності  $\rho(x)$  за температури  $T = 160$  К у районі концентрації  $x \approx 0.06$  спочатку з'являється сходитка, яка поступово переростає в екстремум ( $T = 300$  К), який з ростом температури  $T = 380$  К зміщується в область вищих концентрацій  $x \approx 0.08$ . При цьому зникає максимум на залежності  $\rho(x)$  у районі  $x \approx 0.01$ .

Отже, за малих концентрацій акцепторної домішки  $Ga$  максимум на залежності  $\rho(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  за концентрації  $x \approx 0.01$  (рис. 6) пов'язаний з існуванням у забороненій зоні донорних станів  $\epsilon_D^1$  (атоми  $Ni$  у позиції  $4a$  атомів  $Zr$ ). За концентрації акцепторів, яка відповідає концентрації генерованих донорів ( $x \approx 0.01$ ), відбувається виснаження донорів, значення питомого електроопору максимальні, а напівпровідник є сильно компенсованим. Оскільки значення коефіцієнта термоЕРС за температури 80 К залишаються від'ємними за усіх концентрацій, то дана температура є недостатньою для повної іонізації акцепторів.

Зазначимо, що у  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x = 0.01$ , концентрація донорів з енергією  $\epsilon_D^1$  насправді буде набагато меншою, ніж число генерованих акцепторів з енергією  $\epsilon_A$ , бо за найменших концентрацій  $Ga$  структура упорядковується, зменшуючи число донорів з енергією  $\epsilon_D^1$ .

За концентрацій  $x \geq 0.02$ , коли число генерованих акцепторів переважає число донорів у  $n$ - $ZrNiSn$ , при підвищенні температури від  $T = 80$  К до  $T = T_1^{inv}$  знак коефіцієнта термоЕРС змінюється з від'ємного на додатний (рис. 7). Тобто, для зразків  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x \approx 0.02$  та  $x \approx 0.05$ , температура  $\sim 93$  К є достатньою для іонізації акцепторів  $\epsilon_A$ .

Однак, при подальшому підвищенні температури у зразках  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x \approx 0.02$  та  $x \approx 0.05$ ,  $0.10$ , за температур  $T \approx 156$  К та  $T \approx 216$  К, відповідно, знак коефіцієнта термоЕРС неочікувано змінюється з додатного на від'ємний за  $T_2^{inv}$  (рис. 7), а електрони знову стають основними носіями струму. І це при тому, що концентрація генерованих акцепторів в  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ ,  $x > 0.01$ , перевищує число донорів з енергією  $\epsilon_D^1$  у  $n$ - $ZrNiSn$  (число  $Ni$  у позиції  $Zr$  ( $4a$ )). Така поведінка коефіцієнта термоЕРС в  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  за  $T = T_2^{inv}$  є можливою за умови, що у напівпровіднику, поряд з домішковими акцепторними станами  $\epsilon_A$ , генеруються донорні стани  $\epsilon_D^2$ , енергетичні рівні яких глибші, ніж  $\epsilon_D^1$ , а для іонізації донорів  $\epsilon_D^2$  та подолання бар'єру до рівня зони провідності потрібні більші енергії. Виглядає так, що у напівпровіднику одночасно генеруються донорно-акцепторні пари, енергетичні рівні яких розташовані у забороненій зоні.

До такого ж висновку приводить аналіз поведінки  $\rho(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  за різних температур. Оскільки екстремум на залежності  $\rho(x)$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  є результатом урівноваження конкуруючих процесів в електронній структурі напівпровідника, то при підвищенні температури зникнення максимуму  $\rho(x)$  за малих концентрацій  $Ga$  ( $x \approx 0.01$ ) і поява нового екстремуму  $\rho(x)$  у районі концентрацій  $x \approx 0.06$  однозначно вказує на існування донорних станів  $\epsilon_D^2$ , глибина залягання



яких є більшою, ніж  $\epsilon_D^1$ . І дійсно, за концентрацій  $x \geq 0.02$  та температур, значення яких є недостатніми для іонізації донора  $\epsilon_D^2$ , концентрація акцепторів в  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  переважає концентрацію донорів і знак коефіцієнта термоЕРС є прогнозовано додатним. Однак, при підвищенні температури за  $T \geq T^{inv}$  починається іонізація донорів  $\epsilon_D^2$ , стрімко наростає число вільних електронів, які стають основними носіями струму, на що вказують від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС (рис. 7).

З іншого боку, чим більше число акцепторів генерується у  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , тим потрібно більші енергії (вищі температури), щоб число іонізованих донорів  $\epsilon_D^2$  переважало число іонізованих акцепторів  $\epsilon_A$ . Можемо припустити, що в  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  для забезпечення стійкості структури та принципу електронейтральності у позиції  $4b$  одночасно генеруються як структурні дефекти акцепторної природи, так і донорної у вигляді вакансій, концентрація яких росте при збільшенні вмісту  $Ga$ . У такому випадку, формула напівпровідникового термоелектричного матеріалу має вигляд  $(Zr_{1-z}Ni_z)Ni Sn_{1-x-y}Ga_x$ , де  $y$  – концентрація вакансій у позиції  $4b$  атомів  $Sn$ .

Аналіз поведінки енергетичних характеристик  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , зокрема, зміни значень енергії активації  $\epsilon_1^p(x)$  та амплітуди модуляції зон неперервних енергій  $\epsilon_1^a$  також показує, що у напівпровіднику одночасно генеруються акцептори та донори (рис. 8).

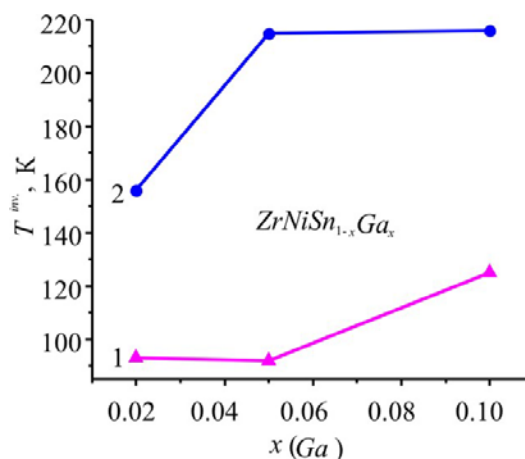


Рис. 7. Зміна значень температури інверсії  $T^{inv}$  знаку коефіцієнта термоЕРС: 1 –  $T_1^{inv}$  (зміна знаку з від'ємного на додатний); 2 –  $T_2^{inv}$  (зміна знаку з додатного на від'ємний).  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ .

Аналіз поведінки енергетичних характеристик  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ , зокрема, зміни значень енергії активації  $\epsilon_1^p(x)$  та амплітуди модуляції зон неперервних енергій  $\epsilon_1^a$  також показує, що у напівпровіднику одночасно генеруються акцептори та донори (рис. 8). Так, у  $n$ - $ZrNiSn$  значення енергії  $\epsilon_1^p(x=0) = 97.6$  меВ відображає енергетичну щілину між положенням рівня Фермі  $\epsilon_F$  та рівнем протікання зони провідності. Легування напівпровідника  $n$ -типу акцепторною домішкою  $Ga$  збільшує ступінь компенсації, а рівень Фермі  $\epsilon_F$  заглиблюються у заборонену зону на відстані  $\epsilon_1^p(x=0.01) = 138.8$  меВ та  $\epsilon_1^p(x=0.02) = 153.2$  меВ. Враховуючи, що за високих температур знак коефіцієнта термоЕРС залишається від'ємним, можемо зробити висновок, що значення енергій активації  $\epsilon_1^p(x=0.01)$  та  $\epsilon_1^p(x=0.02)$  відображають енергетичний бар'єр до рівня протікання зони провідності. Нагадаємо, значення енергії активації  $\epsilon_1^p(x)$  обчислюється саме з високотемпературної активаційної ділянки залежності  $\ln p(1/T)$  (рис. 5).

Від’ємні значення коефіцієнта термоЕРС та зменшення значень  $\varepsilon_1^p(x)$  за концентрацій  $x > 0.02$  від  $\varepsilon_1^p(x = 0.05) = 139.5$  меВ до  $\varepsilon_1^p(x = 0.10) = 111.2$  меВ та  $\varepsilon_1^p(x = 0.15) = 91.3$  меВ засвідчують, що рівень Фермі  $\varepsilon_F$  здійснив реверс та рухається знову у напрямі до зони провідності. Це означає, що у *ZrNiSn*<sub>1-x</sub>*Ga*<sub>x</sub> з’являються електрони невідомого походження, а це при легуванні напівпровідника *n*-типу акцепторною домішкою можливе лише за умови одночасного генерування донорів  $\varepsilon_D^2$ , концентрація яких є не меншою, ніж акцепторів.

З іншого боку, одночасне генерування у *ZrNiSn*<sub>1-x</sub>*Ga*<sub>x</sub> донорів та акцепторів змінює ступінь компенсації та значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛСКН [3, 8]. На рис. 8 показана зміна значень енергії активації  $\varepsilon_1^a(x)$ , яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій *ZrNiSn*<sub>1-x</sub>*Ga*<sub>x</sub>. Можемо бачити, що у випадку *n*-ZrNiSn амплітуда модуляції становить  $\varepsilon_1^a(x = 0) = 83.8$  меВ. Уведення у напівпровідник електронного типу провідності найменшої концентрації акцепторної домішки Ga ( $x = 0.01$ ) стрімко збільшує ступінь компенсації, на що вказує ріст значень амплітуди модуляції до  $\varepsilon_1^a(x = 0.01) = 101.6$  меВ.

Подальше збільшення концентрації акцепторів у напівпровіднику, де електрони є основними носіями струму завдяки одночасному генеруванню донорів, збільшує ступінь компенсації та амплітуду модуляції зон неперервних енергій від  $\varepsilon_1^a(x = 0.02) = 127.3$  меВ до  $\varepsilon_1^a(x = 0.05) = 149.8$  меВ та  $\varepsilon_1^a(x = 0.10) = 186$  меВ. Спад залежності  $\varepsilon_1^a(x)$  за концентрацій *ZrNiSn*<sub>1-x</sub>*Ga*<sub>x</sub>,  $x > 0.10$ , показує, що число іонізованих донорів збільшується швидше, ніж акцепторів, тому ступінь компенсації зменшується. При значних концентраціях генерованих донорно-акцепторних пар *ZrNiSn*<sub>1-x</sub>*Ga*<sub>x</sub>,  $x = 0.15$ , коли хвильові функції локалізованих станів  $\varepsilon_D^2$  перекриваються, відбувається металізація провідності (відсутність низькотемпературної активаційної ділянки на залежності  $\ln\rho(1/T)$  (рис. 5).

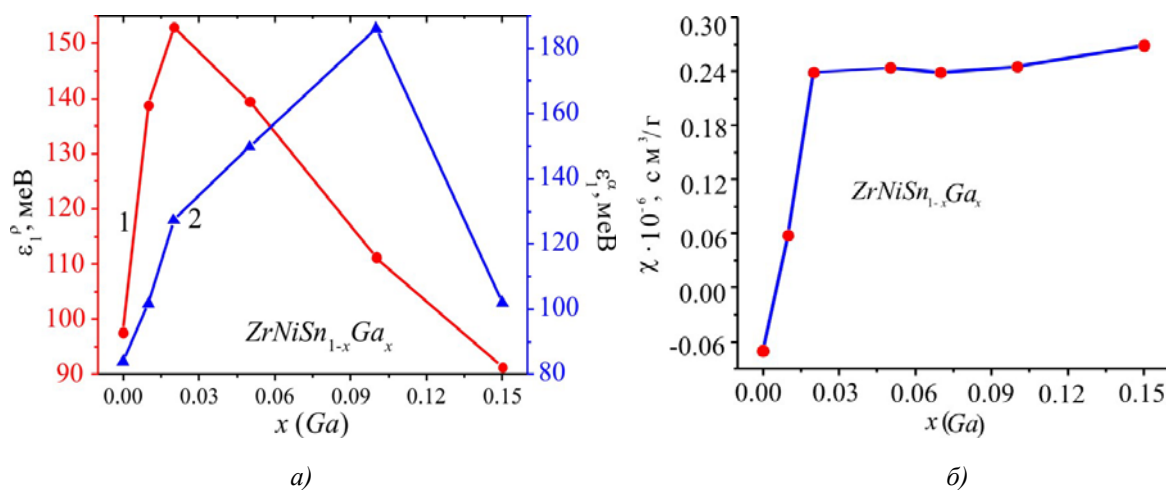


Рис. 8. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_1^p(x)$  (1) і  $\varepsilon_1^a(x)$  (2) (а) та магнітної сприйнятливості  $\chi(x)$  (б) *ZrNiSn*<sub>1-x</sub>*Ga*<sub>x</sub>.

Цікавими є результати досліджень магнітної сприйнятливості  $\chi$  *ZrNiSn*<sub>1-x</sub>*Ga*<sub>x</sub> (рис. 8б), які підтверджують зроблений висновок про одночасне генерування дефектів акцепторної та донорної природи. Дослідження показали, що зразки *ZrNiSn*<sub>1-x</sub>*Ga*<sub>x</sub>,  $x > 0.01$ , є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливість  $\chi$  визначається виключно електронним газом і пропорційна густині станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$ . Як видно з рис. 8б, залежність  $\chi(x)$  за  $x > 0.03$  стрімко змінює нахил, виходить на плато і практично не змінюється до  $x = 0.15$ . Тобто, збільшення концентрації акцепторної домішки і можливе збільшення концентрації вільних дірок практично не змінює значень  $g(\varepsilon_F)$ . Така поведінка  $\chi(x)$  ( $\chi \sim g(\varepsilon_F)$ ) можлива лише за умови

появи у  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  носіїв струму протилежного знаку близької до дірок концентрації як результат генерування донорно-акцепторних пар, що зумовить незмінність густини станів на рівні Фермі  $g(\varepsilon_F)$ . Зазначимо, що напівпровідник  $n\text{-ZrNiSn}$  не є парамагнетиком Паулі, а слабким діамагнетиком, про що свідчать від'ємні значення магнітної сприйнятливості:  $\chi(x=0) = -0.07 \text{ см}^3/\text{г}$ . Тому ріст залежності  $\chi(x)$  на ділянці концентрацій  $x = 0 - 0.01$  ми не можемо приписувати збільшенню значень  $g(\varepsilon_F)$ .

Таким чином, результати структурних, електрокінетичних, енергетичних та магнітних досліджень  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  дозволяють говорити про складний механізм одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, робити припущення щодо їхньої природи, однак не здатні однозначно довести існування того чи іншого механізму генерування донорно-акцепторних пар. Нижче буде запропоновано такий механізм.

### Уточнення кристалічної та електронної структур $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Виходячи з того, що наведені вище результати досліджень  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  не дали відповіді стосовно механізмів генерування структурних дефектів різної природи, вирішимо обернену задачу. Відомо, що для розрахунку енергії електрона у першій зоні Бріллюена необхідно знати просторове розташування атомів (або їхню відсутність – вакансії) у вузлах елементарної комірки. З іншого боку, найменші структурні зміни змінюють локальну симетрію та густину електронних станів. У такому разі адекватність результатів розрахунку розподілу густини електронних станів та результатів експериментальних досліджень енергетичних характеристик напівпровідникового матеріалу передбачає, що модель його кристалічної структури є адекватною просторовому розташуванню атомів у реальному матеріалі. Саме тому результати розрахунку електронної структури у співставленні з результатами, наприклад, електрокінетичних чи енергетичних характеристик, дають можливість отримати інформацію про реальну структуру кристала, яка недоступна рентгенівським методам дослідження.

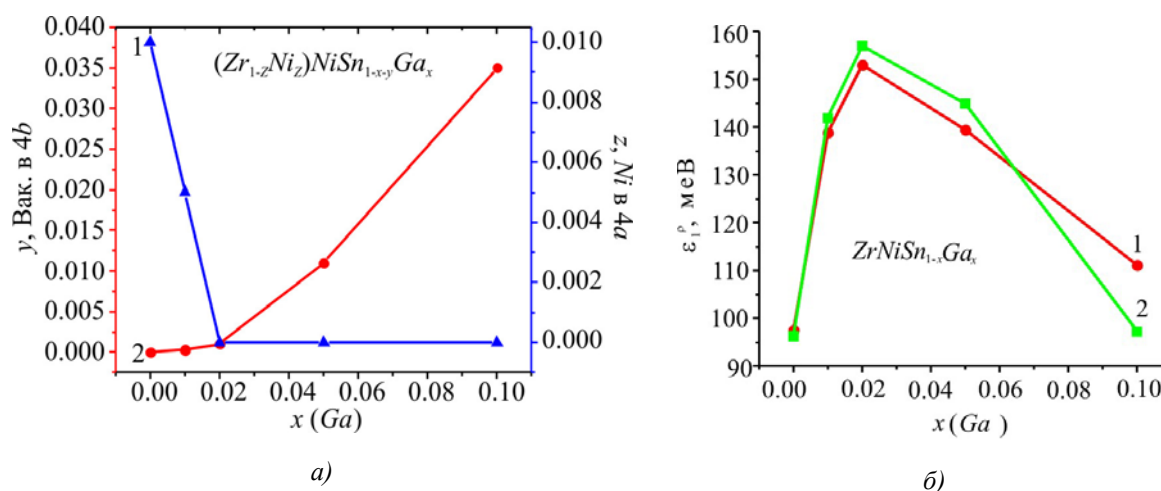


Рис. 9. Динаміка зміни концентрації атомів Ni ( $z$ ) в позиції 4a атомів Zr (1) і вакансій ( $y$ ) в позиції 4b атомів Sn (2) (а) та експериментально отримана (1) і розрахована (2) залежність енергії активації  $\varepsilon_1^p$  (б)  $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$

Маючи експериментальні результати швидкості дрейфу рівня Фермі як енергії активації  $\varepsilon_1^p(x)$   $\text{ZrNiSn}_{1-x}\text{Ga}_x$  (рис. 8а, крива 1), шукали ступінь компенсації (співвідношення донорів та акцепторів), яка задасть швидкість руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  максимально близькою до  $\varepsilon_1^p(x)$  (рис. 9).



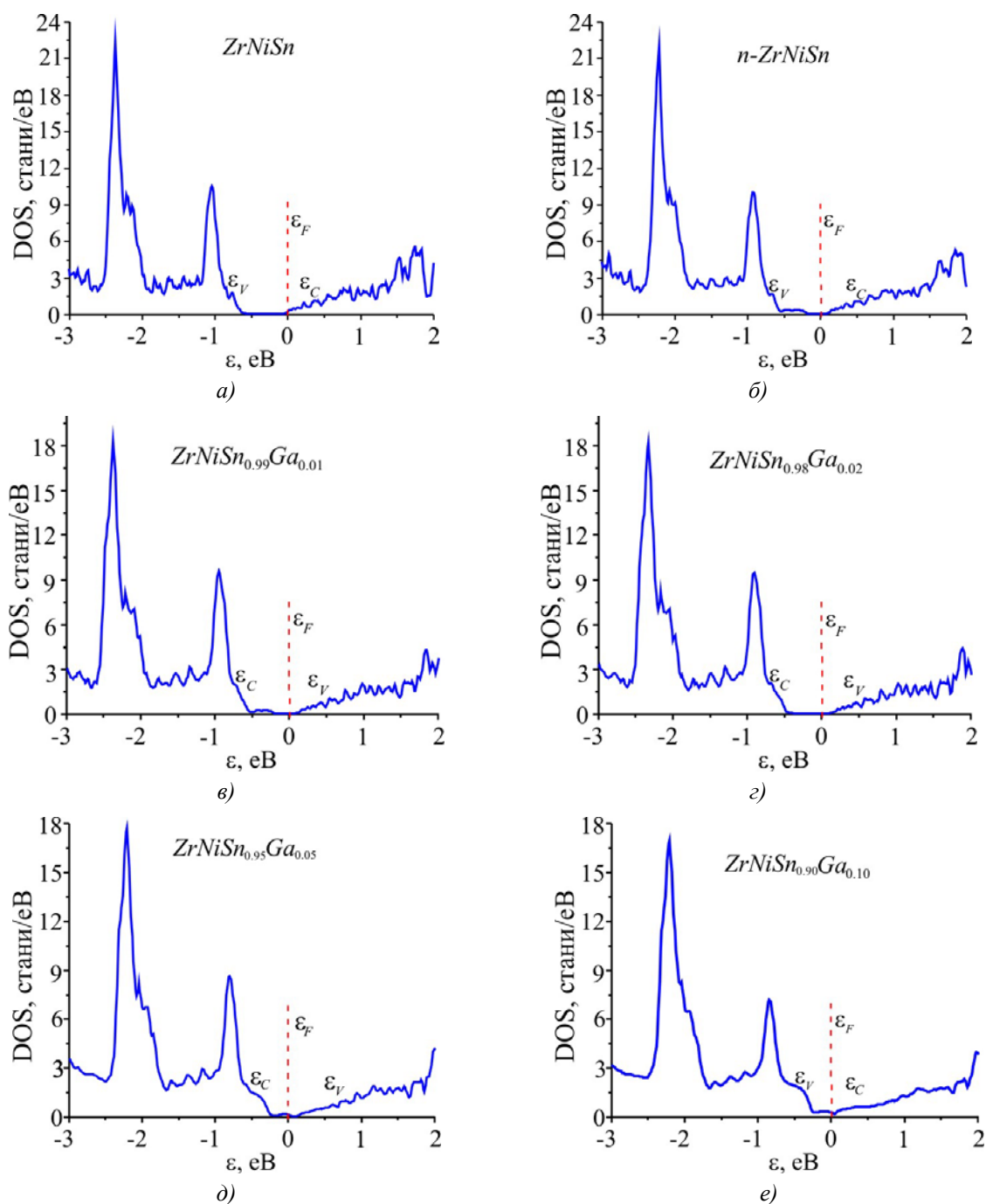


Рис. 10. Розрахунок густини електронних станів DOS для різних концентрацій  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ .

Розрахунки розподілу густини електронних станів DOS проведені практично для всіх варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості всіх позицій власними і/або чужими атомами, а також наявністю у них вакансій. Виявилось, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів в упорядкованій, однак деформованій структурі, в якій відбулися наступні зміни:

a) кристалічна структура  $n$ -ZrNiSn є неупорядкованою (локальна аморфізація) через часткове зайняття, до  $\sim 1\%$  ( $z \approx 0.01$ ), атомами Ni позиції 4a атомів Zr, що генерує у напівпровіднику структурні дефекти донорної природи (формула напівпровідника  $(Zr_{1-z}Ni_z)NiSn$ );

- б) уведення атомів  $Ga$  упорядковує структуру та зменшує число дефектів донорної природи: атоми  $Ni$  покидають позицію  $4a$  атомів  $Zr$  ( $z \rightarrow 0$ ), а формула напівпровідника набирає вигляду  $(Zr_{1-z}Ni_z)Ni Sn_{1-x}Ga_x$ ;
- в) зайняття домішковими атомами  $Ga$  кристалографічної позиції  $4b$  атомів  $Sn$  генерує структурні дефекти акцепторної природи;
- г) генерування та збільшення числа вакансій ( $y$ ) в позиції  $4b$  атомів  $Sn$  (кінцева формула трансформується у  $(Zr_{1-z}Ni_z)Ni Sn_{1-x-y}Ga_x$ ).

Пункт г), будучи результатом формальних математичних розрахунків, містить глибоку фізичну сутність, оскільки одночасне генерування донорно-акцепторних пар забезпечує принцип електронейтральності у позиції  $4b$  та стійкість структури термоелектричного матеріалу.

На рис. 9а показані результати розрахунку динаміки зміни всіх структурних дефектів при сильному легуванні  $n$ - $ZrNiSn$  акцепторною домішкою  $Ga$ , що забезпечує у межах похибки обчислень близькість розрахованої швидкості руху рівня Фермі  $\varepsilon_F$  (рис. 9б, крива 2) та отриманої з високотемпературних ділянок залежностей  $\ln p(1/T)$  (рис. 9б, крива 1).

На основі отриманих результатів просторового розташування атомів в  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  проведено розрахунок розподілу густини електронних станів DOS, яка адекватно відображає ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу (рис. 10). Зокрема, можемо бачити відмінності у ширині забороненої зони та положенні рівня Фермі  $\varepsilon_F$  для упорядкованого варіанту структури  $ZrNiSn$  та за наявності «локальної аморфізації» у напівпровіднику  $n$ - $ZrNiSn$ .

З рис. 10 також видно, що рівень Фермі  $\varepsilon_F$   $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  за усіх концентрацій акцепторної домішки  $Ga$  незначно змінює своє розташування відносно рівня зони провідності, що відповідає від'ємним значенням коефіцієнта термоЕРС (рис. 5, 6) та узгоджується з результатами електрокінетичних характеристик матеріалу.

## Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження кристалічної та електронної структури, кінетичних та магнітних характеристик термоелектричного матеріалу  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  встановлено механізми одночасного генерування структурних дефектів акцепторної та донорної природи (донорно-акцепторні пари), які змінюють ступінь компенсації і визначають механізми електропровідності матеріалу. Досліджений напівпровідник  $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$  є перспективним термоелектричним матеріалом, а упорядкованість кристалічної структури є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик.

Робота виконана у рамках грантів МОН України, № 0115U003257 і № 0114U005464.

## Література

1. M. Gurth, G. Rogl, V.V. Romaka, E. Bauer, and P. Rogl, Thermoelectric High ZT Half-Heusler Alloys  $Ti_{1-x-y}Zr_xHf_yNiSn$  ( $0 \leq x \leq 1$ ;  $0 \leq y \leq 1$ ), Acta Materialia 104, 210 – 222 (2016).
2. Schwall M., Balke B. Phase separation as a key to a thermoelectric high efficiency. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. № 6. P. 1868 – 1872.
3. Ромака В.А., Ромака В.В., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування Львів, 2011. 488 с.
4. V.A. Romaka, V.V. Romaka, and Yu.V. Stadnyk, Intermetallic Semiconductors: Properties and Application (Lviv: Lvivska Polytechnika, 2011), 488 p.
5. V.A. Romaka, M.G. Shelyapina, Yu.K. Gorelenko, D. Fruchart, Yu.V. Stadnyk, L.P. Romaka, and

- V.F. Chekurin, Special Features of Conductivity Mechanisms in Heavily Doped  $n$ -ZrNiSn Intermetallic Semiconductors, Semiconductors 40(6), 655 – 661(2006).
6. Ромака В.А., Роголь П., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Качаровський Д., Горинь А.М. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу  $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ . *Термоелектрика*. 2016. № 3. С. 24 – 33.
  7. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Электронные свойства легированных полупроводников. Москва, 1979. 416 с.
  8. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. Киев, 1979. 768 с.
  9. Мотт Н., Дэвис Т. Электронные процессы в некристаллических веществах Москва, 1982. 368 с.
  10. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках. *ЖЭТФ*. 1971. 61. Вып. 2. С. 816 – 825.
  11. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Полностью компенсированный кристаллический полупроводник как модель аморфного полупроводника. *ЖЭТФ*. 1972. 62. Вып. 3. С. 1156 – 1165.
  12. T. Roisnel, J.Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows Tool for Powder Diffraction Patterns Analysis, Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7 378-381, 118 – 123 (2001).
  13. M. Schrueter, H. Ebert, H. Akai, P. Entel, E. Hoffmann, and G.G. Reddy, First-Principles Investigations of Atomic Disorder Effects on Magnetic and Structural Instabilities in Transition-Metal Alloys, Phys. Rev. B 52, 188 – 209 (1995).
  14. V.L. Moruzzi, J.F. Janak, and A.R. Williams, Calculated Electronic Properties of Metals (NY: Pergamon Press, 1978), 348 p.
  15. Ромака В.В., Ромака Л.П., Ромака, Крайовський В.Я., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів. Львів, 2015. 224 с.
  16. V. Romaka, P. Rogl, L. Romaka, Yu. Stadnyk, A. Grytsiv, O. Lakh, and V. Krayovsky, Peculiarities of Structural Disorder in Zr- and Hf- Containing Heusler and Half-Heusler Stannides, Intermetallics 35, 45 – 52 (2013).

Надійшла до редакції 02.09.2016

УДК 537.32



Шафранюк В.П.

**Шафранюк В.П.**

Вищий державний навчальний заклад України  
«Буковинський державний медичний університет»,  
Театральна площа, 2, Чернівці, 58000, Україна

**ДОСЛІДЖЕННЯ ГЛИБИНИ ПОШКОДЖЕНОГО ШАРУ  
В ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛАХ МЕТОДОМ  
РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКЦІЙНОЇ ІНТЕРФЕРОМЕТРІЇ**

---

*Представлені результати дослідження глибини пошкодженого шару після механічної обробки поверхні термоелектричних матеріалів алмазно-абразивними порошками різного розміру. Уточнена модель пошкодженого шару, яка складається з: а) зони рельєфу з полікристалічною структурою, від якої спостерігається кінематичне розсіювання величиною  $(0.2 - 0.5 d)$ ,  $d$  – розмір зерна абразиву); б) зони мікротріщин, дефектів пакування і дислокаційних ансамблів  $(3 - 4 d)$ ; в) зони пружної деформації, область якої становить  $(4 - 5 d)$ . Ця зона пружних деформацій є досить протяжною, навіть під час видалення перших двох зон, залишкові напруження у кристалів все ж таки залишаються.*

**Ключові слова:** рентгенівський інтерферометр, муарові картини, рентгенівські топограми, термоелемент порушений шар.

*The results of investigation of the damaged layer depth after machining of the surface of thermoelectric materials with diamond abrasive powders of different size are presented. A refined model of the damaged layer consisting of: a) a relief zone with polycrystalline structure, from which the kinematic scattering as large as  $(0.2 - 0.5 d)$ ,  $d$  – abrasive material grain size) is observed; b) a zone of microcracks, packing defects and dislocation ensembles of  $(3 - 4 d)$ ; c) an elastic deformation zone with an area of  $(4 - 5 d)$ . This elastic deformation zone is quite long, even during the removal of the first two zones the residual stresses in the crystals still remain.*

**Key words:** X-ray interferometer, moire patterns, X-ray topograms, thermoelement.

**Вступ**

Одним із найважливіших напрямків розвитку сучасної термоелектрики є мікромініатюризація термоелектричних модулів, яка пов'язана із суттєвим зменшенням висоти віток. Для досягнення високих теплових та електричних параметрів модулів при зменшеній висоті віток необхідно забезпечити мінімальний контактний опір та високу адгезію металевого покриття на термоелектричному матеріалі. Тому формування кремнієвих пластин з покращеними властивостями в тонкому приповерхневому шарі є актуальним завданням. Глибина пошкодженої поверхні (глибина порушеного шару) напівпровідникових матеріалів є важливим параметром, який необхідно контролювати в технологічних процесах розмірної обробки. Знання глибини пошкодженого шару дозволяє оптимізувати процеси обробки напівпровідникових матеріалів і вибрати найкращі з них, що, у свою чергу, підвищить їх вихід. Під час механічної обробки поверхонь напівпровідникових кристалів у зоні контакту із зернами

алмазно-абразивного матеріалу відбувається руйнування вихідної досконалої структури і утворення приповерхневого зруйнованого шару. Залежно від технологічних умов обробки у приповерхневому шарі можуть виникати пружна і пластична деформації, мікротріщини, крихке руйнування, локальна термічна обробка і навіть поліморфне перетворення [1 – 6]. Природно, що фізико-механічні властивості пошкодженого шару істотно відрізняються від властивостей вихідного монокристала. Дослідження структури та глибини пошкодженого шару, як правило, проводяться за допомогою методів рентгенівської топографії, оптичної та електронної мікроскопії.

У результаті проведених досліджень було запропоновано безліч моделей пошкодженого шару, які в основному можна звести до такого: пошкоджений шар складається з полікристалічної зони, зони мікротріщин і дислокаційних скупчень, дислокаційної зони та області пружної деформації [1, 2]. Зазначимо, що у багатьох працях розміри зазначених зон істотно різняться і, як правило, залежать від точності вибраних авторами методів досліджень.

Метод рентгенівського дифракційного муару (РДМ), який має високу чутливість до спотворень кристалічної ґратки [7 – 10], може у значній мірі доповнити і розширити відомості про структуру і ступінь досконалості пошкодженого шару, а також для дослідження однорідності таких термоелектричних матеріалів на основі  $Bi - Te$ , або  $Ge - Si$  з використанням фазової муарової топографії. Саме тому в роботі методом РДМ проведено дослідження структури пошкодженого шару, що виникає при механічній обробці поверхні  $Si$ .

## Методи дослідження

Дослідження проводилось на моноблочних рентгенівських ЛЛЛ-інтерферометрах, виготовлених з високодосконалих бездислокаційних монокристалів  $Si$ , вирощених методом Чохральського у напрямку  $[111]$ . Вхідні поверхні інтерферометрів відповідали кристалографічним площинам  $(111)$ . Механічна обробка поверхонь  $(111)$ ,  $(\bar{1}10)$ ,  $(1\bar{1}\bar{2})$  аналізатора інтерферометра, проводилась корундовими порошками М5, М10, М28, і після абразивної різки з внутрішньою ріжучою кромкою диска. Рентгенівські інтерферограми і топограми отримані в  $CuK\alpha$  – випромінюванні з використанням відбивання  $(\bar{2}20)$ . Відпал інтерферометрів проводився у вакуумі  $10^{-2}$  Па за температури 700 – 1173 К.

## Результати дослідження

Відомо, що при обробці поверхні вільним абразивом структура та глибина пошкодженого шару визначається фізико-механічними властивостями кристала, що обробляється, та абразивних зерен. Дослідження дефектів структури, що виникають на різних поверхнях напівпровідникових монокристалів, проводилося неодноразово за допомогою методів оптичної та електронної мікроскопії, а також рентгенівської дифракційної топографії [1 – 6]. Відмічено, що під час полірування поверхні переважно виникає пластична деформація, а під час різання і шліфування – крихке руйнування.

Інтерферометри попередньо досліджувались. Інтерферометр, який використовувався для надрізу і прорізу кристал-аналізатора, мав ротаційний муар, який відповідає нижній частині рис. 1, 2б. Експериментальні дифракційні муарові картини, одержані від інтерферометра з надрізом і прорізом, який був зроблений внутрішньою стороною алмазного диску, перпендикулярно до площини аналізатора  $(111)$ , представлені на рис. 1, 2, які отримані в  $CuK\alpha$

–випромінюванні з використанням відбивань ( $\bar{2}20$ ). Муарові картини представляють собою переважно ротаційний муар.

На поверхні кристала після різки виникають мікротріщини глибиною 30–40 мкм. Ширина прорізу була приблизно 235 мкм. Передня ріжуча кромка круга має гострі виступи, які будуть концентраторами механічних напруг і мікротріщин.

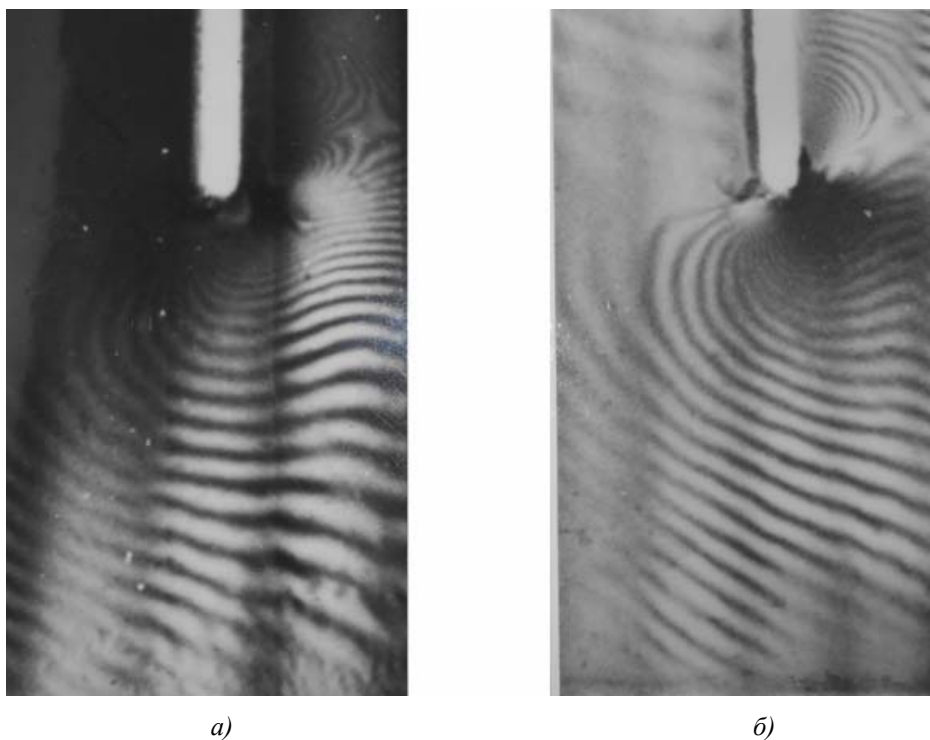


Рис. 1. Муарові картини надрізу кристал-аналізатора, відбивання ( $\bar{2}20$ ) :  
а) до травлення; б) після травлення  $\times 12$ .

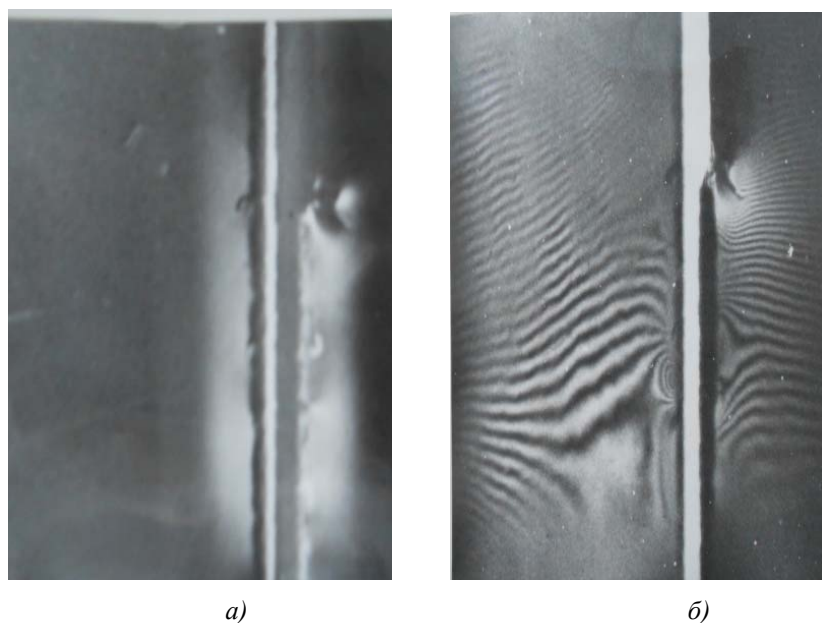


Рис. 2. Топограма і муарова картина прорізу кристал-аналізатора.  
Відбивання ( $\bar{2}20$ ) а) топограма від прорізу кристал-аналізатора;  
б) муарова картина від прорізу кристал-аналізатора  $\times 12$ .

Відомо, що найбільші пошкодження поверхні кристала виникають у процесі різання алмазним диском. Внаслідок ударного навантаження, як виникає у процесі різання, на поверхні виникають нерівності, сліди пластичної деформації і крихкого руйнування. На дифракційних муарових картинах розрізняють три характерних залежності періоду муарових смуг від величини деформації:  $\Lambda_d = \frac{d_0 d}{|d - d_0|} = \frac{1}{\Delta g}$  – дилатаційний муар, ротаційний муар –  $\Lambda_r = \frac{1}{\Delta g_r} = \frac{d_0}{\theta}$ , змішаний муар –  $\frac{1}{\Lambda} = \sqrt{\left(\frac{1}{\Lambda_d}\right)^2 + \left(\frac{1}{\Lambda_r}\right)^2}$ , ( $\Delta g_r$  – зміна вектора дифракції,  $g$  – вектор дифракції,  $d_0$  – міжплощинна віддаль ґратки,  $d$  – міжплощинна віддаль деформованої ґратки). Вимірюючи періоди муарових смуг і їх нахил відносно відбиваючих площин за допомогою співвідношень

$$d = \Lambda \left[ 1 + \left( \frac{\Lambda}{d_0} \right)^2 + 2 \frac{\Lambda}{d_0} \cos \varphi \right]^{\frac{1}{2}}, \quad \theta = \frac{\sin \varphi}{\frac{\Lambda}{d_0} + \cos \varphi}$$

розраховані відносні деформації  $\frac{\Delta d}{d_0}$  і повороти атомних площин  $\theta$  в кристал-аналізаторі.

Відносні деформації змінюються від  $3 \times 10^{-6}$  до  $0.17 \times 10^{-6}$  а повороти атомних площин від 0.0032 до 0.25 кутових секунди.

З муарових картин і топограм (рис. 1) видно, що область, у якій відсутні муарові смуги, становить – 125 мкм від краю прорізу, внаслідок порушення когерентності інтерферуючих хвиль. На муаровій картині на відстані більше 125 мкм помітна область великих спотворень, у якій є дислокації і муарові смуги не спостерігаються, бо відстань між ними досить мала на межі роздільної здатності фотоплівки (рис. 1, 2б). За цією зоною видні дислокації, які проявляються у вигляді додаткових муарових смуг.

З аналізу величин відносних деформацій і повороту атомних площин випливає, що поля пружних деформацій розповсюджуються на відстань близько 700 – 1000 мкм. В доповнення до рентгенінтерферометричних досліджень були проведені рентгенопографічні з використанням трикристального спектрометра по Лауе (один з інтерферуючих променів перекритий непрозорим екраном). На рис. 2а представлена топограма, одержана в схемі трикристального спектрометра по Лауе. З інтерферограм і топограм випливає, що дефектна структура, яка виникає під час різки кристала, в основному складається з сильно деформованої області кристалічної матриці. Ці області проявляються у вигляді чорно-білих пелюсток (рис. 1, 2). Такі поля розповсюджуються на велику глибину – сотні мікрон.

У роботі запропоновано метод для визначення знаку деформації. Для цього використовувався термоелемент, за допомогою якого створювався температурний градієнт вздовж атомних площин ( $\bar{1}10$ ) у напрямку  $[11\bar{2}]$ , величина якого становила 1.2 К/см, як це показано в роботі [9]. Однорідний температурний градієнт визначає стабільність роботи термоелемента, так як час експозиції одержання муарових картин тривав майже 5 годин. Температурний градієнт призведе до збільшення міжплощинних відстаней в аналізаторі. Аналіз інтерферограм свідчить про те, що деформація в області прорізу кристала є деформацією розтягу. Збільшення періодів також свідчить про нерівномірний розподіл полів пружних деформацій.



При частковій обробці вихідної поверхні (111) аналізатора інтерферометра корундовими порошками розміром зерен 5 мкм, на топограмі (рис. 3а) (топограма отримана у схемі трикристального ЛЛЛ-спектрометра) спостерігаються подряпини, сколи з гострими краями, мікротріщини та ін. У деяких місцях, де поверхня не пошкоджена абразивом, помітні зони пониженої інтенсивності (на рис. 3а обернений контраст відносно фотопластинки), які свідчать про наявність в кристалі знерелаксованих пружних спотворень.

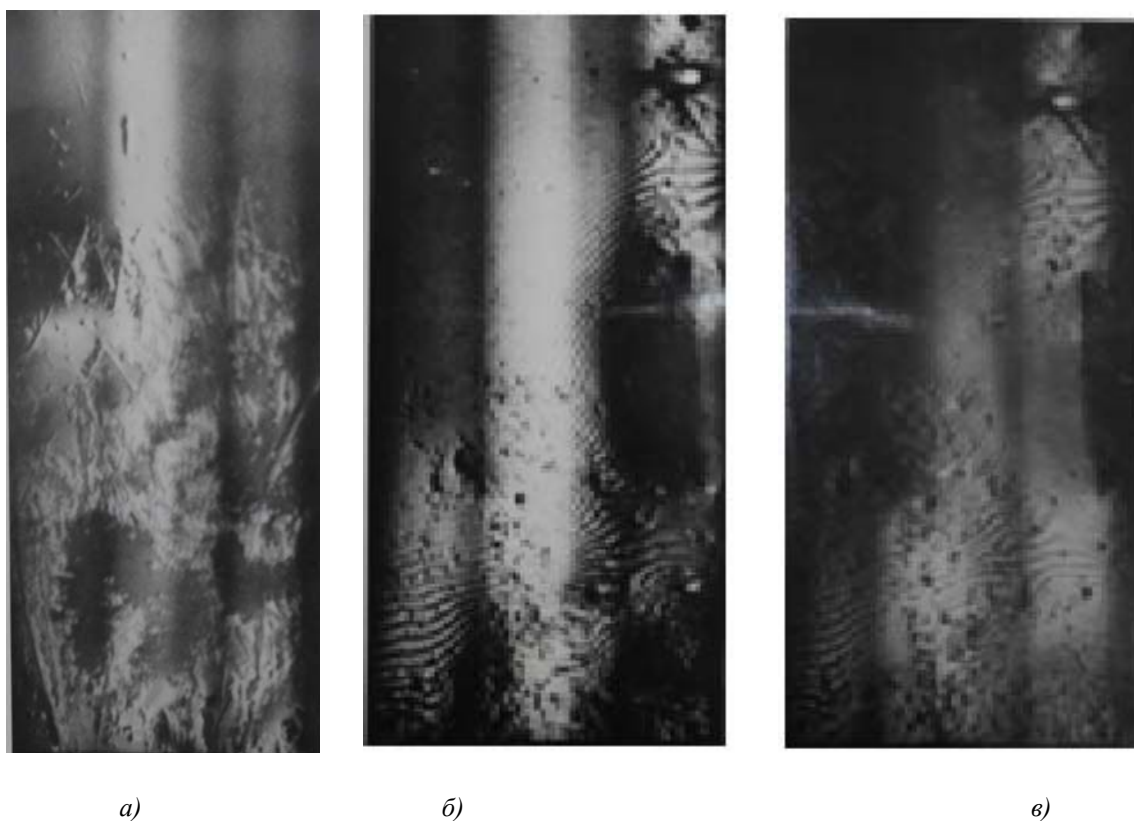


Рис. 3. Інтерферограми і топограма частково обробленої поверхні кристал-аналізатора: а) топограма, відбивання ( $\bar{2}20$ ); б) інтерферограма в напрямку дифрагованого променя; в) в напрямку падаючого променя  $\times 12$ .

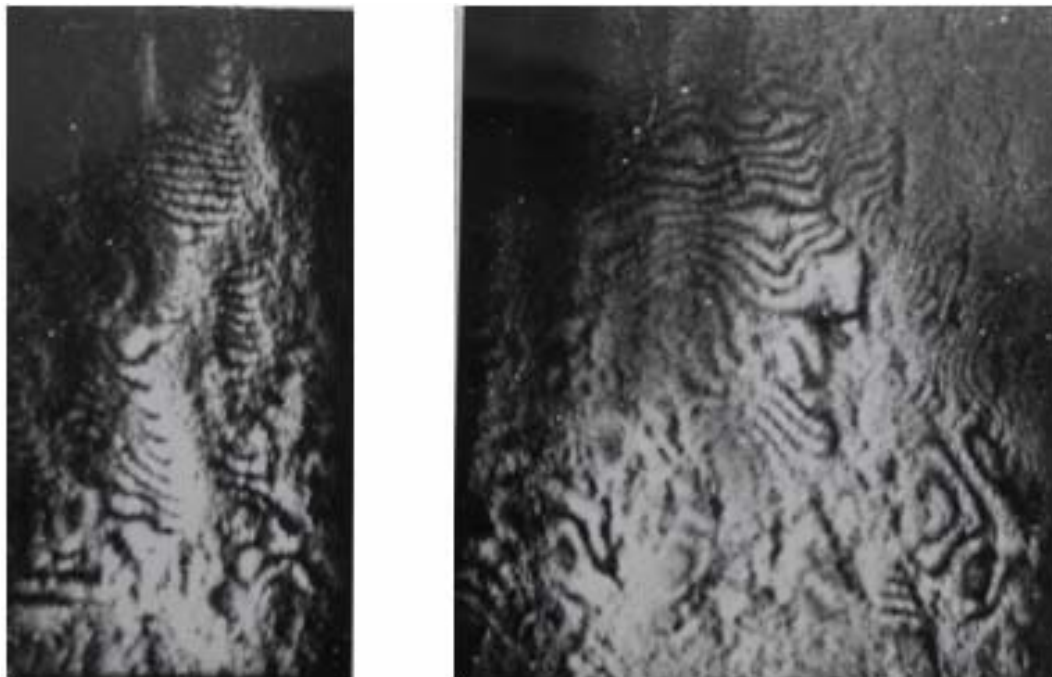
З муарових картин (рис. 3б, в), одержаних за допомогою трикристального інтерферометра, видно, що мікропошкодження поверхні суттєво спотворює їх. Періоди та нахил муарових смуг змінюються у широких інтервалах, а також їх зникнення в окремих областях, свідчить про нерівномірний розподіл напруг по площі пластини. В окремих місцях з'являються області зниженої інтенсивності (як на рис. 3а), де деформація  $= 10^{-5}$ . Для даних областей характерне доповнення контрасту в напрямку падаючих променів (рис. 3б) та дифрагованих (рис. 3в).

При рівномірному шліфуванні поверхні (111) аналізатора спроба отримати муарову картину була безуспішною. Висока густина дефектів та значні напруги в кристалі повністю руйнують інтерференційну взаємодію рентгенівських хвиль. Зазначимо, що низькотемпературний відпал при 700 К теж не дав позитивних результатів. Після відпалу інтерферометра при температурі 1123 К була отримана муарова картина, яка зображена на рис. 4.

Аналіз муарових картин показує, що розподіл напруг стає більш рівномірним. Деформація в кристалі змінюється від  $10^{-5}$  до  $10^{-6}$ . На муарових картинах виявляються



практично всі нерегулярності в періодах муарових смуг: додаткові муарові смуги, вилки, перемички між смугами, зсуви декількох смуг тощо. Це швидше всього зв'язано з перебудовою пошкодженого шару і виникненням дислокацій, про що свідчать наявність додаткових муарових смуг. Більшість дислокацій є прямолінійними, які лежать у площинах  $\{111\}$ . Низькотемпературна стадія релаксації напруг у механічних пошкоджених шарах супроводжується консервативним рухом дислокацій. Аналогічні дефекти спостерігалися раніше під час механічної обробки кристалів [6, 11]. Після стравлювання пошкодженого шару товщиною – 10 мкм, спостерігались більш чіткі муарові смуги.



а)

б)

Рис. 4. Муарові картини, отримані від різних місць кристала, після відпалу при температурі 1123 К. Відбивання  $(\bar{2}20) \times 12$ .

Отже, у приповерхневому шарі є дислокаційні диполі, дефекти пакування та інші. Штрихові лінії дифракційного контрасту, переважно орієнтовані у напрямку  $[11\bar{2}]$  (рис. 4а, б), поля пружних деформацій призводять до згину муарових смуг. Штрихові лінії відповідають, очевидно, дислокаціям, орієнтованим вздовж цього напрямку  $[11\bar{2}]$ . Дислокації такого типу спостерігались методом електронної мікроскопії в [1, 2, 11]. На представлених інтерферограмах помітні також окремі мікротріщини у вигляді темних ліній, зорієнтованих у різних напрямках, від яких виходять короткі муарові смуги (рисунок подібний до гілок ялинки). З муарових картин можна визначити деформації безпосередньо поблизу залишкових мікротріщин.

Особливий інтерес представляють дослідження глибини пошкодженого шару, який суттєво залежить від величини абразивних зерен. Для цього шліфування різними абразивами проводилося на торцевій поверхні пластини аналізатора, яка відповідає кристалографічній площині  $(11\bar{2})$ . Оцінки глибини пошкодженого шару проводилися також методом оптичної мікроскопії. Рентгенівські топограми та інтерферограми, отримані при дифракції від площин  $(220)$ , представлені на рис. 5 а, б, в, г, д, е. При шліфуванні абразивом М-5 (рис. 5а, б) на

топограмах видно окремі мікротріщини та область підвищеної інтенсивності розсіювання; на інтерферограмах, крім звичайного топографічного зображення, виявляється зміна вихідної муарової картини, що свідчить про виникнення області пружних деформацій. Глибина пошкодженого шару – 15 – 20 мкм (разом з областю пружних деформацій).

Якщо розмір абразиву дорівнює 10 мкм (рис. 5в, г), на топограмах починають з'являтися чорно-білі пелюстки розеток деформацій, а також достатньо значна область пружних деформацій, а в муарових картинах видно додаткові смуги чи їх роздвоєння, а також значна область пружних деформацій на великих відстанях. Глибина пошкодженого шару – 35 – 40 мкм. При розмірах абразиву 28 мкм (рис. 5д, е) кількість розеток деформацій і нерегулярностей у муарових картинах збільшується. Глибина пошкодженого шару дорівнює приблизно 120 – 140 мкм. З точки зору рентгенівської дифракції променів пошкоджений шар можна розділити на дві зони: кінематичного і динамічного розсіювання. Кінематичне розсіювання спостерігається від полікристалічної частини пошкодженого шару, динамічне – від зон дислокаційних ансамблів і пружних деформацій.

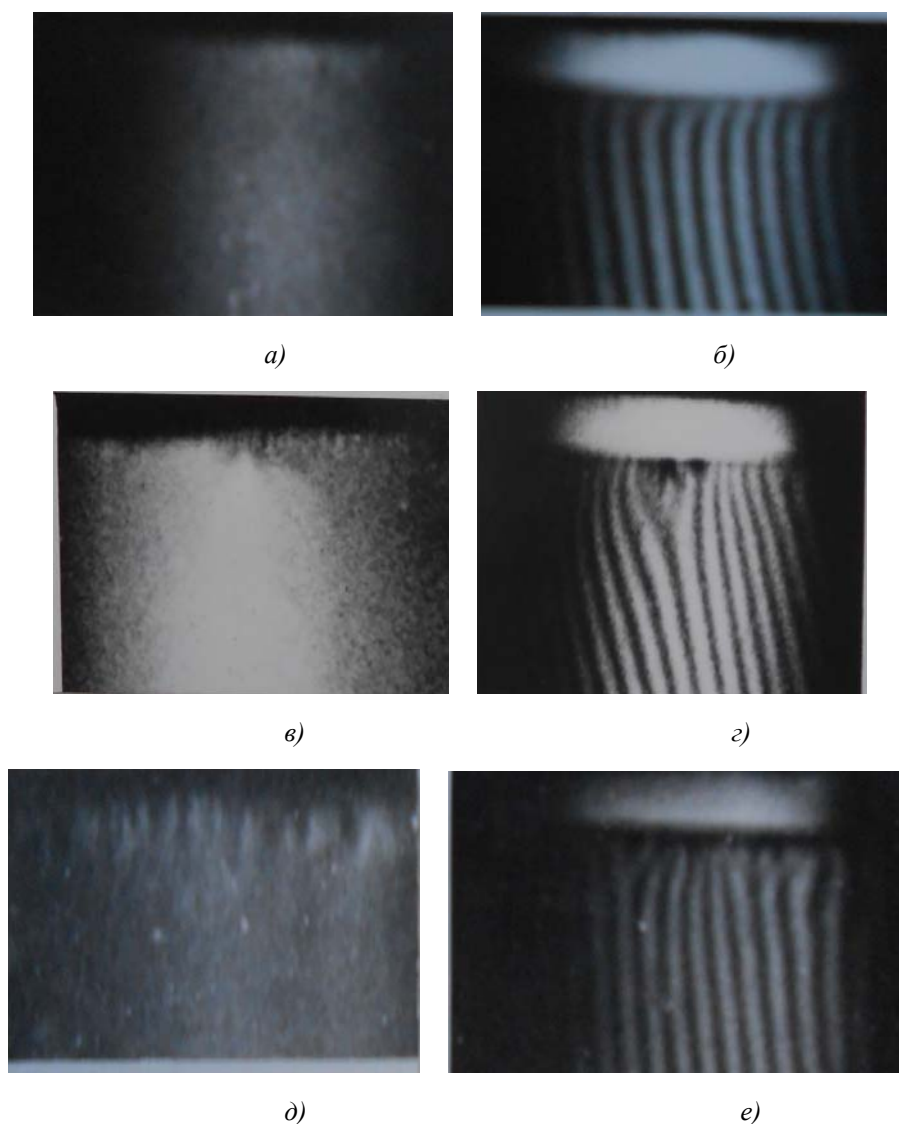


Рис. 5. Топографічні і муарові зображення глибини пошкодженого шару. Відбивання ( $\bar{2}20$ ), а), б) обробка поверхні ( $11\bar{2}$ ) порошком M5; в), г) порошком M10; д), е) порошком M28  $\times$  12.

У результаті досліджень, проведених методами оптичної мікроскопії, рентгенівської топографії і рентгенівського дифракційного муару, модель пошкодженого шару можна представити в такому вигляді: *а*) зона рельєфу з полікристалічною структурою, від якої спостерігається кінематичне розсіювання; ця зона найкраще визначається методом оптичної мікроскопії, розміри якої приблизно дорівнюють  $0.2 - 0.5d$  ( $d$  – розмір зерна абразиву); *б*) зона мікротріщин, дефектів пакування і дислокаційних ансамблів, яка добре визначається методами електронної мікроскопії, рентгенівського дифракційного муару і рентгенівської топографії (методи оптичної мікроскопії тут не застосовані), глибина зони коливається в межах  $3 - 4 d$ ; *в*) зона пружної деформації, в даній області метод рентгенівського дифракційного муару має переваги перед всіма іншими досі відомими методами, оскільки чутливість метода РДМ до спотворень решітки у 10 разів буде вища від електронного дифракційного муару, глибина пошкодженої області становить  $4 - 5 d$ . Величини деформацій і напруг у другій і третій зонах можуть бути надійно визначені методом рентгенівського дифракційного муару. Розбіжність одержаних в роботі даних із визначення глибини пошкодженого шару останньої зони найбільш суттєві у порівнянні з відомими в літературі вимірюваннями [1, 2].

## Висновки

Запропоновано новий метод визначення глибини пошкодженого шару в монокристалах кремнію з використанням рентгенівського дифракційного муару. Уточнена модель пошкодженого шару, яка складається з: *а*) зони рельєфу з полікристалічною структурою, від якої спостерігається кінематичне розсіювання ( $0.2 - 0.5 d$ ); *б*) зони мікротріщин дефектів пакування і дислокаційних ансамблів ( $3 - 4 d$ ); *в*) зони пружної деформації, область якої становить ( $4 - 5 d$ ). Ця зона пружних деформацій є досить протяжною, навіть під час видалення перших двох зон, залишкові напруги у кристалів все ж таки залишаються.

## Література

1. Карбань В.И., Кой П., Рогов В.В., Хофман Х. Обработка полупроводниковых материалов. Под. ред. Новикова Н.В., Бертольди В. Киев, 1982. 256 с.
2. Концевой О.А., Литвинов Ю.М., Фаттахов Е.А. Пластичность и прочность полупроводниковых материалов и структур. Москва, 1982. 240 с.
3. Когут И.В, Хрупа В.И., Прокопенко И.В., Даценко Л.И. Влияние дефектов, возникающих при абразивной обработке поверхности, на рассеяние рентгеновских лучей тонкими кристаллами в случае лауе-дифракции. *Металлофизика*. 1985. 7, №1. С. 81 – 84.
4. Солодуха В.А., Белоус А.И., Чигирь Г.Г. Измерение глубины нарушенного слоя на поверхности кремниевых пластин методом оже-спектроскопии. *Наука и техника*. 2016. 15, № 4. С 329 – 334.
5. Николаев В.В., Хрупа В.И., Скороход М.Я., Григорьев Д.О. Влияние поверхностных нарушений структуры на отражающую способность тонких кристаллов. *Металлофизика*. 1989. 11, №2. С. 68 – 73.
6. Мельвидский М.Г., Фомин В.Г., Хацкевич М.М., Павлов Н.М., [и др.]. Комплексное рентгенодифракционное исследование нарушенных слоев, обусловленных резкой кремния. *ФХОМ*. 1986. №2. С. 122 – 125.
7. N.D. Raransky, Ya.M. Struk, I.M. Fodchuk, V.P. Shafranyuk, and A.N. Raransky, Applied Possibilities of X-Ray Diffraction Interferometry, *Proc.SPIE -Bellingham* 2647, 457 – 467 (1995).

8. Шафранюк В.П. Возможности метода рентгеновской дифракционной интерферометрии у вивченні релаксації локальних механічних напруг в приповерхневих шарах монокристалів. *Фізика. Науковий вісник ЧНУ*. 1998. Вип. 32. С. 122 – 127.
9. Shafranyuk V.P. Determination of structural changes and temperature distribution within crystals, *Thermoelectricity*. 1998. №3. P. 89 – 94.
10. Раранський Н.Д., Шафранюк В.П. Изображение дефектов упаковки в рентгеновском дифракционном муаре. *УФИС*. 1982. 27, №6. С. 901 – 904.
11. Дороничева Н.И., Ладочкин А.А., Мейлер Б.Л., Мильвидский М.Г., Фомин В.Г., Юшков Ю.В. Релаксация механических напряжений при термообработке пластин кремния. *Кристаллография*. 1984. 29, №2. С. 337 – 342.

Надійшла до редакції 30.08.2016

УДК 537.32



Кобилянський Р.Р.

Кобилянський Р.Р.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,  
Чернівці, 58029, Україна;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

---

### КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПОКАЗІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО СЕНСОРА МЕДИЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

---

*У роботі наведено результати комп'ютерних досліджень впливу теплової медичної ізоляції на покази термоелектричного сенсора теплового потоку. Побудовано тривимірну фізичну, математичну та комп'ютерну моделі біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться термоелектричний сенсор з тепловою ізоляцією. Встановлено, що наявність медичної теплової ізоляції на термоелектричному сенсорі та біологічній тканині може змінювати покази сенсора до 75 %.*

**Ключові слова:** термоелектричний сенсор, тепловий потік, тепла медична ізоляція, комп'ютерне моделювання.

*This paper presents the results of computer research on the impact of thermal medical insulation on the readings of thermoelectric heat flux sensor. A three-dimensional (3D) physical, mathematical and computer model of biological tissue having on its top a thermoelectric sensor with thermal insulation was constructed. It was established that the presence of medical thermal insulation on thermoelectric sensor and biological tissue can change sensor readings up to 75 %.*

**Key words:** thermoelectric sensor, heat flow and thermal insulation medical, computer modeling.

#### Вступ

Загальна характеристика проблеми. Відомо, що своєчасна та якісна діагностика є запорукою успішного лікування різноманітних захворювань людини [1 – 5]. Для її проведення важливою є інформація про тепловиділення людини, оскільки саме густина теплового потоку найбільш адекватно відображає ступінь виразності запальних процесів організму людини [6, 7]. Тому для діагностики захворювань на ранніх стадіях ефективним є вимірювання теплового потоку тіла людини. Перспективними для таких вимірювань є термоелектричні сенсори [8 – 11], які мають високу чутливість, точність, швидкодію, стабільність параметрів у широкому інтервалі робочих температур і узгоджуються із сучасною реєструючою апаратурою. Поєднання мініатюрності та високої чутливості напівпровідникових термоелектричних сенсорів дозволяє отримати високу локальність і точність теплотричних вимірювань при медико-біологічних дослідженнях. Вказані переваги дають можливість використовувати термоелектричні сенсори для локальної діагностики організму людини, виявлення на ранніх стадіях запальних процесів, онкозахворювань, аномалій кровообігу та аналізу стану організму в екстремальних умовах.

Важливим також є контроль тепловиділення на ділянках тіла людини, де мало місце

операційне втручання. При нормальному загоєнні ран тепловиділення хоч і збільшене, однак знаходиться у відповідних межах. Однак, якщо загоєння супроводжується істотними запальними процесами (наприклад від порушення стерильності ран), то про такі процеси, в першу чергу, може інформувати термоелектричний сенсор шляхом реєстрації локальних теплових аномалій. Таким чином, моніторинг тепловиділення організму людини є надзвичайно важливим, оскільки може дати інформацію як про протікання загострення хвороби, так і навпаки про процеси реабілітації.

При дослідженні тепловиділення людини у післяопераційному періоді важливу роль відіграє наявність теплової ізоляції (наприклад медичний бинт) на термоелектричному сенсорі, що може істотно спотворювати температурне поле досліджуваної ділянки тіла людини та впливати на покази такого сенсора. Вплив таких сенсорів на об'єкт дослідження вивчався аналітично в роботі [12] та для випадку живих об'єктів за допомогою комп'ютерного моделювання для спрощених фізичних моделей у роботах [13 – 16].

Тому метою даної роботи є створення вдосконаленої комп'ютерної моделі та визначення впливу медичної теплової ізоляції на покази термоелектричного сенсора теплового потоку.

### Фізична модель біологічної тканини з термоелектричним сенсором та тепловою медичною ізоляцією

Згідно фізичної моделі (рис. 1) ділянка біологічної тканини тіла людини представляє собою структуру із трьох шарів шкіри (епідерміс 1, дерміс 2, підшкірний шар 3) і четвертого шару – внутрішньої тканини 4 та характеризується теплопровідністю  $\kappa_i$ , питомою теплоємністю  $C_i$ , густиною  $\rho_i$ , швидкістю перфузії крові  $\omega_b$ , густиною крові  $\rho_b$ , теплоємністю крові  $C_b$  і питомим тепловиділенням  $q_{met}$  внаслідок процесів метаболізму (табл. 1). Відповідні шари біологічної тканини 1 – 4 розглядаються як об'ємні джерела тепла  $q_i$ , де:

$$q_i = q_{met} + \rho_b C_b \omega_b (T_b - T), \quad i=1..4. \quad (1)$$

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

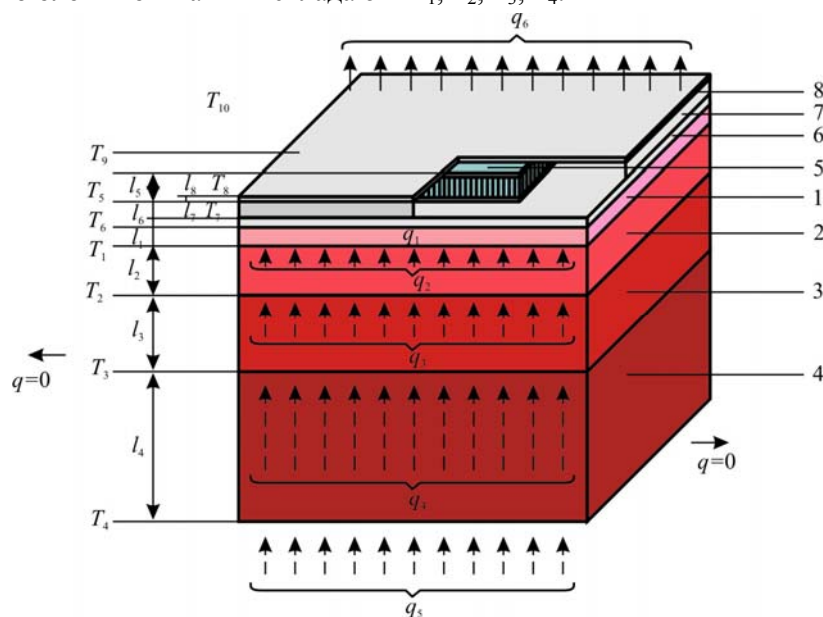


Рис. 1. Фізична модель біологічної тканини з термоелектричним сенсором та тепловою медичною ізоляцією: 1 – епідерміс, 2 – дерміс, 3 – підшкірний шар, 4 – внутрішня тканина, 5 – термоелектричний сенсор теплового потоку, 6, 7, 8 – тепла медична ізоляція.

Термоелектричний сенсор теплового потоку 5 представляє собою прямокутний брусок з геометричними розмірами  $a_5$ ,  $b_5$ ,  $l_5$ , що складається з великої кількості кристалів  $n$ - і  $p$ - типу провідності на основі термоелектричного матеріалу  $Bi-Te$ . З теорії відомо [8, 12], що термоелектрорушійна сила (ЕРС) термоелектричного градієнтного сенсора визначається наступним чином:

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

де  $\alpha$  – коефіцієнт термоЕРС,  $N$  – кількість віток термоелектричного матеріалу,  $\Delta T$  – перепад температури між верхньою та нижньою гранями термоелектричного сенсора теплового потоку.

*Таблиця*

*Теплофізичні властивості біологічної тканини тіла людини [17 – 21]*

Шари біологічної тканини	Епідерміс	Дерміс	Підшкірний шар	Внутрішня тканина
Товщина, $l$ (мм)	0.08	2	10	30
Питома теплоємність, $C$ (Вт·с·кг <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	3590	3300	2500	4000
Теплопровідність, $\kappa$ (Вт·м <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	0.24	0.45	0.19	0.5
Густина, $\rho$ (кг·м <sup>-3</sup> )	1200	1200	1000	1000
Густина тепла метаболізму, $q_{met}$ (Вт·м <sup>-3</sup> )	368.1	368.1	368.3	368.3
Швидкість перфузії крові тканини, $\omega_b$ (м <sup>3</sup> ·с <sup>-1</sup> ·м <sup>-3</sup> )	0	0.00125	0.00125	0.00125
Температура крові, $T_b$ (К)	310	310	310	310
Густина крові, $\rho_b$ (кг·м <sup>-3</sup> )	1060	1060	1060	1060
Теплоємність крові, $C_b$ (Дж·кг <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup> )	3770	3770	3770	3770

Поверхневий шар ділянки шкіри (епідерміс 1) з температурою  $T_6$  перебуває в стані теплообміну з тепловою медичною ізоляцією 6 з геометричними розмірами  $a_6$ ,  $b_6$ ,  $l_6$  та температурою на поверхні контакту  $T_5$ . На поверхні теплової ізоляції 6 розміщено термоелектричний сенсор теплового потоку 5 з геометричними розмірами  $a_5$ ,  $b_5$ ,  $l_5$  та температурою на поверхні контакту  $T_8$ . За відсутності теплової ізоляції 6, 7, 8 теплообмін поверхні шкіри з навколишнім середовищем з температурою  $T_{10}$  враховано коефіцієнтом теплообміну  $\alpha_1$  та коефіцієнтом випромінювання  $\varepsilon_1$ . Теплообмін шкіри шляхом потовиділення не враховується.

На поверхні та з боків термоелектричного сенсора 5 розміщено додаткову теплову медичну ізоляцію 7, 8 геометричними розмірами  $a_7$ ,  $b_7$ ,  $l_7$  та  $a_8$ ,  $b_8$ ,  $l_8$ . Вільна поверхня теплової ізоляції 8 з температурою  $T_9$  перебуває в стані теплообміну з навколишнім середовищем з температурою  $T_{10}$ , що враховано коефіцієнтом теплообміну  $\alpha_2$  та коефіцієнтом випромінювання

$\varepsilon_2$ . Питомий тепловий потік з поверхні теплової ізоляції 8 у навколишнє середовище складає  $q_6$ , а питомий тепловий потік внутрішніх органів людини –  $q_5$ .

Оскільки фізична модель представляє ділянку біологічної тканини із чотирьох шарів, причому в інших сусідніх шарах відбуваються однакові біохімічні процеси, то можемо вважати, що перетікання тепла вздовж біологічної тканини не відбувається ( $q = 0$ ).

### Математичний опис та комп'ютерна модель

В загальному вигляді рівняння теплообміну в біологічній тканині має наступний вигляд [17 – 21]:

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa \nabla T) + \rho_b C_b \omega_b (T_b - T) + q_{met}, \quad (3)$$

де  $\rho$  – густина відповідного шару біологічної тканини,  $C$  – питома теплоємність шару біологічної тканини,  $\kappa$  – коефіцієнт теплопровідності біологічної тканини,  $\rho_b$  – густина крові,  $C_b$  – питома теплоємність крові,  $\omega_b$  – швидкість перфузії крові,  $T_b$  – температура крові,  $q_{met}$  – густина тепла метаболізму.

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

Для розв'язання поставленої у даній роботі задачі достатньо розглянути тривимірну стаціонарну модель. Тоді рівняння (3) набуде вигляду (4):

$$\kappa \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) + \rho_b C_b \omega_b (T_b - T) + q_{met} = 0. \quad (4)$$

Стаціонарне рівняння теплообміну для термоелектричного сенсора теплового потоку з врахуванням впливу термоелектричних явищ та температурної залежності матеріалу матиме наступний вигляд (5):

$$\kappa(T) \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = -\alpha^2(T) \sigma(T) \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right)^2. \quad (5)$$

Відповідне стаціонарне рівняння теплообміну для теплової медичної ізоляції матиме вигляд (6):

$$\kappa \left( \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) = 0. \quad (6)$$

Стаціонарну систему рівнянь (4 – 6) для відповідних шарів фізичної моделі (рис. 1) необхідно розв'язувати з відповідними граничними умовами (7 – 8):

$$\begin{cases} q|_{x=0} = 0, \\ q|_{x=a} = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} q|_{y=0} = 0, \\ q|_{y=a} = 0, \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} T|_{z=0} = 310.15 \text{ K}, \\ q|_{z=b, c, d} = \alpha(T_0 - T) + \varepsilon \sigma(T_0^4 - T^4), \end{cases} \quad \begin{cases} q|_{x=e, f} = 0, \\ q|_{y=e, f} = 0, \end{cases} \quad (8)$$

де  $q$  – густина теплового потоку,  $T$  – абсолютна температура,  $T_0$  – температура оточуючого середовища,  $\alpha$  – коефіцієнт теплообміну,  $\varepsilon$  – коефіцієнт випромінювання,  $\sigma$  – стала Больцмана.



З метою визначення впливу теплової медичної ізоляції на покази термоелектричного сенсора теплового потоку було створено тривимірну комп'ютерну модель біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться термоелектричний сенсор з тепловою ізоляцією. Для цього було використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [22], що дає можливість проводити моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині з врахуванням кровообігу та метаболізму.

Розрахунок розподілів температур та густини теплових потоків в біологічній тканині та термоелектричному сенсорі здійснювався методом скінчених елементів (рис. 2), суть якого полягає в тому, що досліджуваний об'єкт розбивається на велику кількість скінчених елементів і в кожному з них шукається значення функції, яке задовольняє заданим диференціальним рівнянням другого порядку з відповідними граничними умовами. Точність розв'язання поставленої задачі залежить від рівня розбиття і забезпечується використанням великої кількості скінчених елементів [22].

### Результати комп'ютерного моделювання

За допомогою комп'ютерного моделювання було отримано розподіли температури та ліній густини теплового потоку в біологічній тканині тіла людини та термоелектричному сенсорі теплового потоку (рис. 3 – 5), а також побудовано ізотермічні поверхні в біологічній тканині (рис. 6, 7) з врахуванням крайових ефектів у тривимірній комп'ютерній моделі.

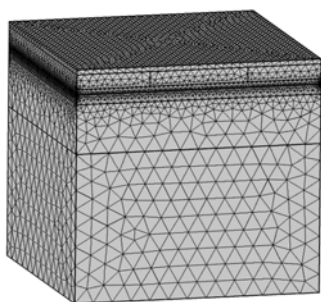


Рис. 2. Сітка методу скінчених елементів.

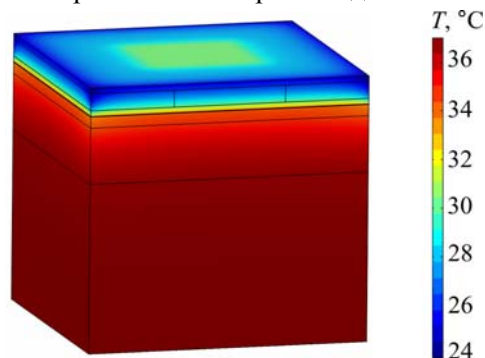


Рис. 3. Розподіл температури в біологічній тканині, на поверхні якої знаходиться термоелектричний сенсор з тепловою медичною ізоляцією.

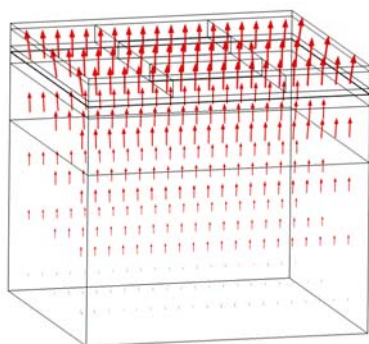


Рис. 4. Розподіл ліній густини теплового потоку в біологічній тканині, на поверхні якої знаходиться термоелектричний сенсор з тепловою медичною ізоляцією.

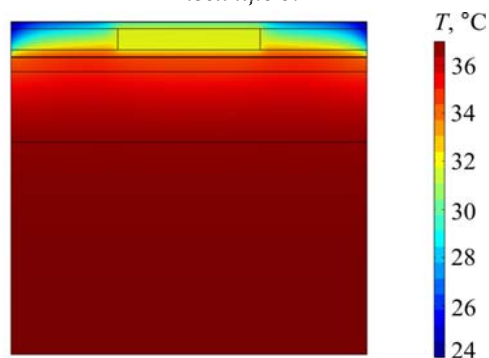


Рис. 5. Розподіл температури в розрізі біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться термоелектричний сенсор з тепловою ізоляцією.

Для визначення перепаду температур між гранями термоелектричного сенсора було виконано усереднення отриманих розподілів температури на верхній та нижній поверхнях сенсора, оскільки такі розподіли є нерівномірними.

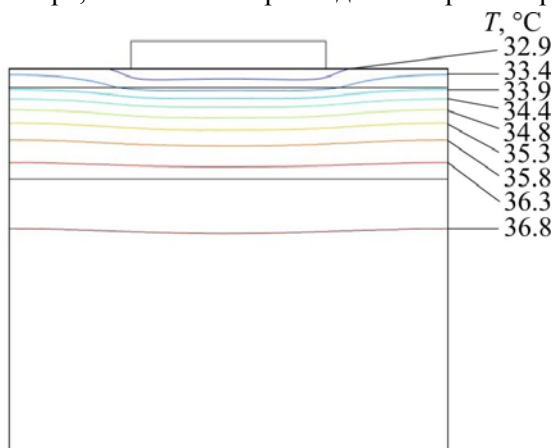


Рис. 6. Ізотермічні поверхні в біологічній тканині, на поверхні якої знаходиться термоелектричний сенсор без теплової медичної ізоляції.

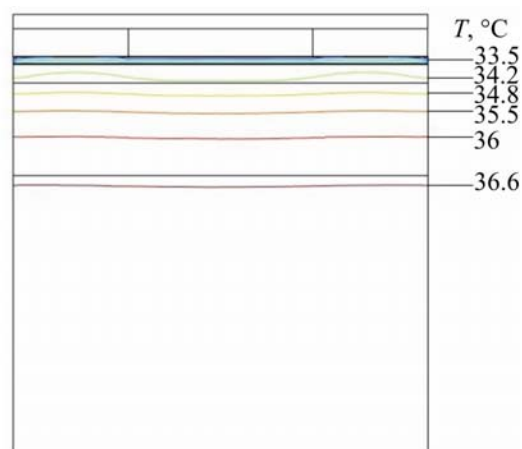
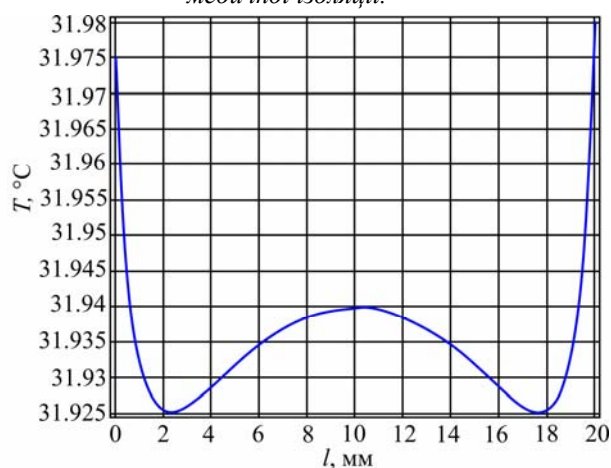
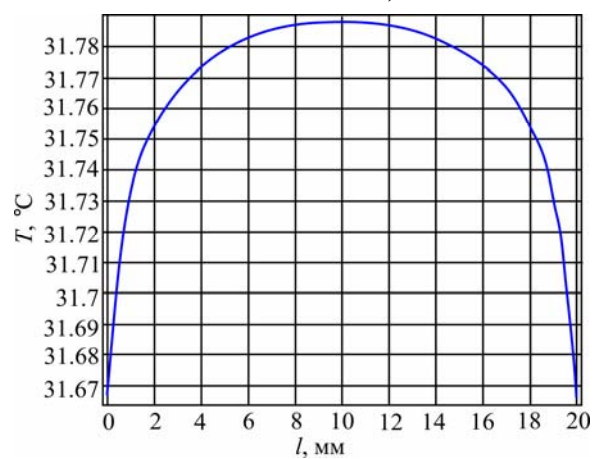


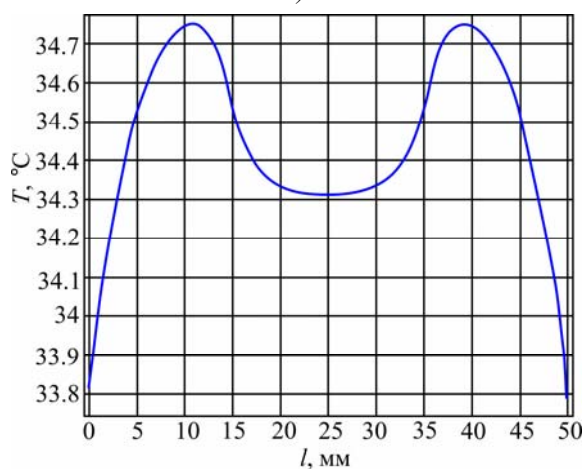
Рис. 7. Ізотермічні поверхні в біологічній тканині, на поверхні якої знаходиться термоелектричний сенсор з тепловою медичною ізоляцією.



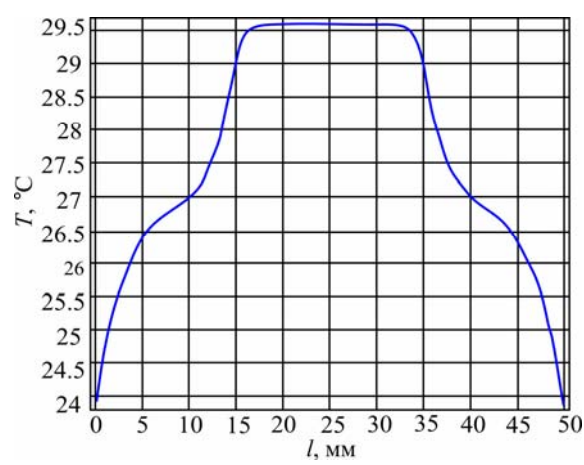
а)



б)



в)



г)

Рис. 8. Розподіл температури термоелектричного сенсора з тепловою ізоляцією, що знаходиться на термоелектричному сенсорі а) на нижній поверхні, б) на верхній поверхні, в) на поверхні біологічної тканини, г) на поверхні теплової ізоляції.

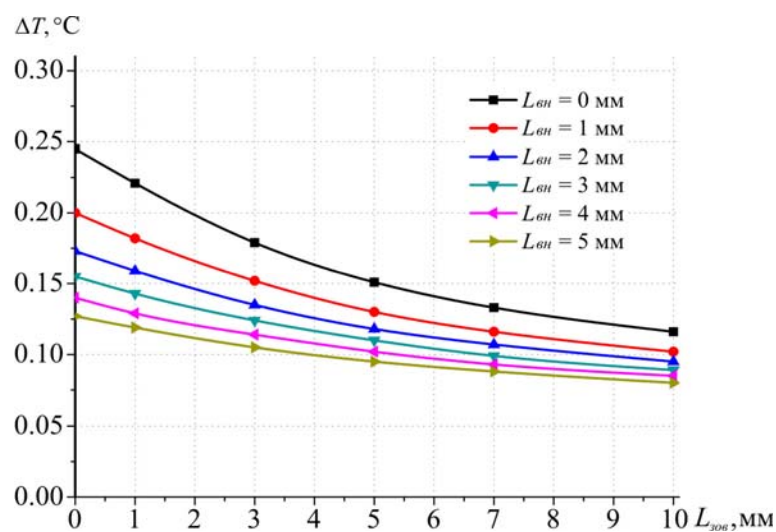


Рис. 9. Залежність перепаду температур на термоелектричному сенсорі теплового потоку від товщини теплової медичної ізоляції на сенсорі (зовнішній шар бинту  $L_{\text{зов}}$ ) при різній товщині теплової ізоляції між біологічною тканиною та сенсором (внутрішній шар бинту  $L_{\text{вн}}$ ).

З рис. 9 видно, що збільшення товщини теплової ізоляції між біологічною тканиною і термоелектричним сенсором теплового потоку, а також збільшення товщини зовнішньої ізоляції на сенсорі однозначно приводить до зменшення перепаду температур між гранями такого сенсора. Зменшення показів термоелектричного сенсора теплового потоку може сягати 75 % у порівнянні з випадком відсутності теплової медичної ізоляції. Це, у свою чергу, необхідно враховувати при діагностуванні післяопераційних запальних процесів організму людини шляхом створення тотожних умов при повторних вимірюваннях тепловиділення.

## Висновки

1. Розроблено комп'ютерні методи моделювання теплових та температурних процесів у системі «термоелектричний сенсор – поверхня тіла людини» з врахуванням теплофізичних властивостей біологічної тканини, кровообігу та процесів метаболізму. Встановлено, що запропоновані методи є істотно ефективніші у порівнянні з відомими аналітичними способами, що ґрунтуються на розв'язанні наближених крайових задач.
2. За допомогою комп'ютерного моделювання досліджено вплив теплової медичної ізоляції на покази термоелектричного сенсора медичного призначення. Встановлено, що наявність теплової ізоляції на термоелектричному сенсорі теплового потоку та біологічній тканині може змінювати покази сенсора до 75 %. Цю обставину необхідно враховувати при вимірюванні теплових потоків тіла людини шляхом створення тотожних умов при повторних вимірюваннях.

Автор статті висловлює щире подяку академіку НАН України Анатичуку Л.І. за постановку актуальної задачі та конструктивне обговорення результатів роботи.

## Література

1. Анатичук Л.І., Іванущак О.І., Кобилянський Р.Р., Постевка І.Д., Бодяка В.Ю., Гушул І.Я.

- Термоелектричний прилад для вимірювання температури і густини теплового потоку "АЛТЕК-10008". *Термоелектрика*. 2016. № 1. С. 76 – 84.
2. Гищук В.С., Кобилянський Р.Р., Черкез Р.Г. Багатоканальний прилад для вимірювання температури і густини теплових потоків *Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка*. 2014. Т.3. Вип.1. С. 96 – 100.
  3. Кобилянський Р.Р., Бойчук В.В. Використання термоелектричних тепломірів у медичній діагностиці *Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка*. –2015. Т.4, Вип.1. С. 90 – 96.
  4. Демчук Б.М., Кушнерик Л.Я., Рубленик І.М. Термоелектричні датчики для ортопедії. *Термоелектрика*. 2002. №4. С. 80 – 85.
  5. Ащеулов А.А., Кушнерик Л.Я. Термоэлектрический прибор для медико-биологической экспресс-диагностики. *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. 2004. №4. С. 38 – 39.
  6. Ладыка Р.Б., Москаль Д.Н., Дидух В.Д. Полупроводниковые тепломеры в диагностике и лечении заболеваний суставов. *Медицинская техника*. 1992. №6. С. 34 – 35.
  7. Ладыка Р.Б., Дакалюк О.Н., Булат Л.П. [и др.] Применение полупроводниковых тепломеров в диагностике и лечении. *Медицинская техника*. 1996. №6. С. 36 – 37.
  8. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства Справочник. Киев. 1979. 766 с.
  9. Анатичук Л.И., Лозинский Н.Г., Микитюк П.Д. [и др.] Термоэлектрический полупроводниковый тепломер. *Приборы и техника эксперимента*. 1983. №5. С. 236.
  10. Анатичук Л.И., Булат Л.П., Гуцал Д.Д. [и др.]. Термоэлектрический тепломер. *Приборы и техника эксперимента*. 1989. №4. С. 248.
  11. Анатичук Л.И. Кобилянський Р.Р., Константинович І.А. Градування термоелектричних сенсорів теплового потоку. *Труди XV Міжнародної науково-практичної конференції «Сучасні інформаційні та електронні технології» 26 30 травня 2014 року*. Т. 2. Одеса, Україна. 2014. С. 30 – 31.
  12. Геращенко О.А. Основы теплотрии. Киев. 1971. 192 с.
  13. Анатичук Л.И., Кобилянський Р.Р. Дослідження впливу термоелектричного тепломіра на визначення тепловиділення людини. *Термоелектрика*. 2012. № 4. 2012. С. 60 – 66.
  14. Анатичук Л.И. 3D-модель для визначення впливу термоелектричного тепломіра на точність вимірювання тепловиділення людини *Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка*. 2012. Т.2, Вип. 1 С. 15 – 20.
  15. Анатичук Л.И., Кобилянський Р.Р. Комп'ютерне моделювання показів термоелектричного тепломіра в умовах реальної експлуатації. *Термоелектрика*. 2013. № 1. С. 53 – 60.
  16. Анатичук Л.И., Гіба Р.Г., Кобилянський Р.Р. Про деякі особливості використання медичних тепломірів при дослідженні локальних тепловиділень людини. *Термоелектрика*. 2013. № 2. С. 67 – 73.
  17. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries. *Burns*. 2002. 28. P. 713 – 717.
  18. Cetingul M.P., Herman C. Identification of skin lesions from the ransient thermal response using infrared imaging technique. *IEEE*. 2008. P. 1219 – 1222.
  19. Ciesielski M., Mochnacki B., Szopa R. Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose. *Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science*. 2011. 1(10). P. 11 – 20.

20. Florin Filipoiu, Andrei Ioan Bogdan, Iulia Maria Carstea. Computer-aided analysis of the heat transfer in skin tissue Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite Differences - *Finite Elements - Finite Volumes – Boundary Elements*. 2010. P. 53 – 59.
21. Daniela Carstea, Ion Carstea, Iulia Maria Carstea. Interdisciplinarity in computer-aided analysis of thermal therapies. *WSEAS Transactions on Systems and Control*. 2011. V.6.(4). P. 115 – 124.
22. COMSOL Multiphysics User's Guide *COMSOLAB*. 2010. 804 p.

Надійшла до редакції 11.08.2016



Прибила А.В.

**Прибила А.В.**

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

## **ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ КОНДИЦІОНЕР ДЛЯ ЛЮДИНИ З РІВНОМІРНО РОЗПОДІЛЕНИМИ МОДУЛЯМИ**

*В роботі представлено результати розрахунків конструкції термоелектричного кондиціонера з рівномірно розподіленими модулями. Розроблені фізична, математична та комп'ютерна моделі кондиціонера. Визначено його ефективність для різних значень термічного опору і умов його експлуатації.*

**Ключові слова:** термоелектричний модуль, комп'ютерне моделювання, кондиціонування одягу.

*The results of computations of a thermoelectric (TE) conditioner with the uniformly distributed modules design are presented in this paper. The physical, mathematical and computer models of the TE conditioner were developed. Its efficiency for different thermal resistance values and conditions for its exploitation were determined.*

**Key words:** thermoelectric module, computer simulation, clothing TE conditioning.

### **Вступ**

*Загальна характеристика проблеми.* Перебування людини в різних температурних умовах оточуючого середовища часто супроводжується перегрівом або переохолодженням, що негативно впливає на її фізіологічний стан [1]. Це, в першу чергу, стосується людей, які змушені знаходитися у таких умовах протягом тривалого часу, виконуючи свої професійні обов'язки. Зокрема, до такої групи людей слід віднести військових, робітників в гарячих цехах, спортсменів тощо.

Вирішення проблеми забезпечення комфортних умов функціонування людини в різних умовах можливе шляхом створення спеціальних кондиціонерів для одягу. В роботі [2] наведено їх детальну класифікацію та виділено найбільш перспективні для реалізації фізичні моделі таких кондиціонерів. Особливий інтерес викликають кондиціонери для одягу, що використовують термоелектричне охолодження та нагрів [3]. Це пов'язано із їх перевагами – можливістю забезпечення як охолодження, так і нагріву, надійністю у роботі, екологічністю (відсутні шкідливі холодоагенти), високою ефективністю та низькими масогабаритами [4, 5].

Найбільш простою і наочною моделлю термоелектричного кондиціонера для людини є модель із рівномірно розподіленими по поверхні одягу термоелектричними модулями. Однак оскільки розміри модулів значно менші від поверхні теплообміну, то в таких кондиціонерах слід використовувати теплопідводи і розсіювачі тепла. Такий кондиціонер запропоновано в роботі [4] (рис. 1). З рис. 1а видно, що кондиціонер містить 22 термоелектричні модулі, а зі схеми зображеної



на рис. 1б зрозуміло, що в ньому використані теплопідводи і теплорозсіюючі пластини. На жаль, в роботі [4, 6] не приводяться енергетичні характеристики такого кондиціонера. Тому, для визначення ефективності такої моделі були проведені її комп'ютерні дослідження, що є предметом даної роботи.

Отже, метою даної роботи є перевірка можливостей застосування термоелектричного кондиціонера для одягу із рівномірно розподіленими модулями шляхом комп'ютерного моделювання його конструкції.

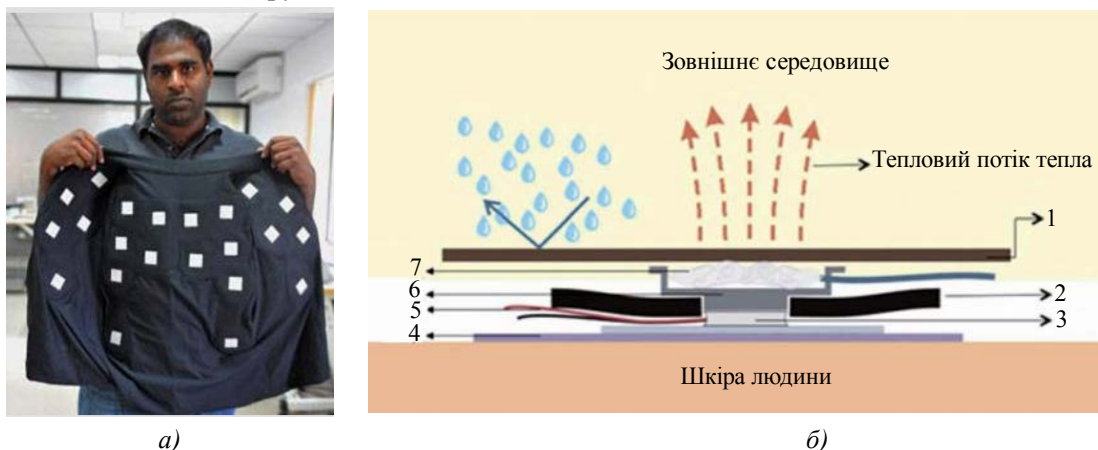


Рис. 1. Зовнішній вигляд а) та фізична модель б) термоелектричного кондиціонера для одягу компанії Dhama Innovations [6]: 1 – теплорозсіююча тканина; 2 – ізоляція; 3 – термоелектричні модулі; 4 – теплопровідна тканина; 5 – провoda; 6 – теплові концентратори; 7 – теплопровідний матеріал.

### Фізична модель термоелектричного кондиціонера для одягу

Для проведення розрахунків індивідуального кондиціонера для бронежилета була використана фізична модель, представлена на рис. 2.

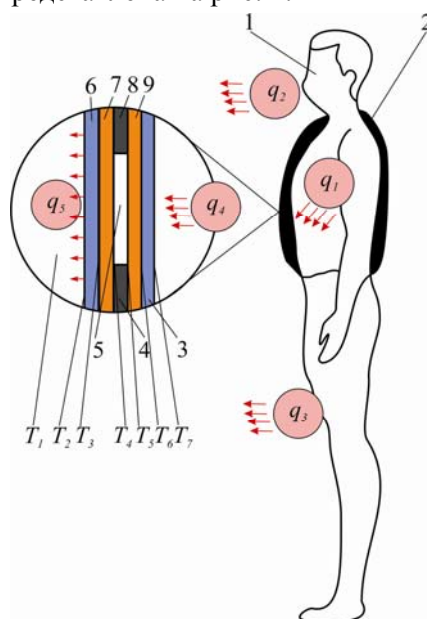


Рис. 2. Фізична модель термоелектричного кондиціонера для одягу із рівномірно розподіленими модулями: 1 – тіло людини; 2 – жилет з кондиціонером; 3 – тканина, що проводить тепловий потік від тіла людини та теплового колектора 9; 4, 8 – теплоізоляційні прошарки; 5 – термоелектричний модуль; 6 – тканина, через яку тепловий потік відводиться у оточуюче середовище, 7 – теплопровідна пластина.

Вона побудована на основі моделі зображеної на рис. 1б і складається з тіла людини 1, яке виділяє тепловий потік  $q_1$ . В залежності від стану, в якому перебуває організм (спокій, фізичні навантаження різної інтенсивності, тощо), він виробляє тепловий потік від 100 до 800 Вт [7]. Цей потік відводиться у оточуюче середовище за допомогою механізмів терморегуляції (теплопровідність, конвекція, випромінювання та випаровування води (з поверхні шкіри та слизових оболонок)) через дихання ( $q_2$ ), теплову ізоляцію (одяг) ( $q_4$ ) та незахищені ділянки організму ( $q_3$ ). В залежності від умов навколишнього середовища та теплового опору одягу процентний внесок кожного із цих механізмів теплообміну різний (рис. 3) [8].

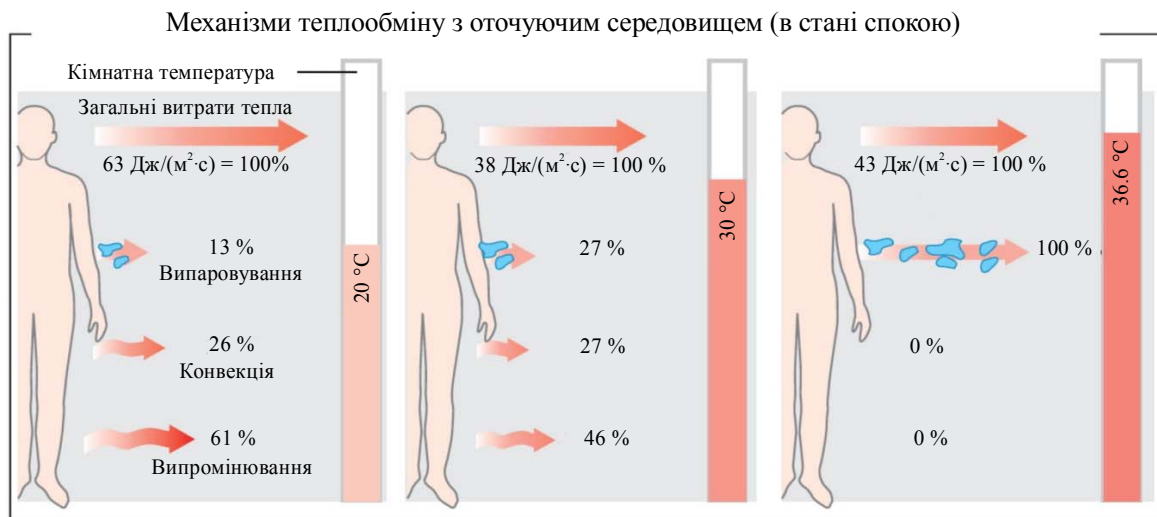


Рис. 3. Типова залежність співвідношення між механізмами теплообміну людини від температури оточуючого середовища [7].

На тіло одягнений жилет з кондиціонером 2 та нижній одяг 3, через який тепловий потік  $q_4$  передається до теплозбирального колектора 9, а від нього до термоелектричних модулів 5. Поверхня колектора, що не закрита термоелектричними модулями, теплоізольована 4, 8. Тепловий потік від термоелектричних модулів  $q_5$  відводиться у оточуюче середовище через металеву теплопровідну пластину 7 та тканину 6. Зрозуміло, що тепловий опір матеріалів жилета впливає на енергетичні властивості термоелектричного кондиціонера та теплові умови в ньому. Тому важливою задачею є розрахунок енергетичних властивостей термоелектричного кондиціонера в залежності від теплового опору матеріалу жилета і умов навколишнього середовища.

### Математична та комп'ютерна моделі термоелектричного кондиціонера для бронезилета

Система рівнянь для розрахунку енергетичних характеристик термоелектричного кондиціонера в залежності від параметрів елементів фізичної моделі визначається із рівнянь теплового балансу:

$$\begin{cases} Q_c = \chi_1(T_7 - T_6) \\ Q_c = \chi_2(T_6 - T_5) \end{cases}, \quad (1)$$

$$\begin{cases} Q_h = \chi_3(T_3 - T_4), \\ Q_h = \chi_4(T_2 - T_3), \\ Q_h = hS(T_1 - T_2), \end{cases} \quad (2)$$



$$Q_h = Q_c + W_{TE}. \quad (3)$$

Тут  $\chi_1$  – тепловий опір матеріалу жилета 6,  $\chi_2$  – тепловий опір пластини 7,  $\chi_3$  – тепловий матеріалу 9,  $\chi_4$  – тепловий опір тканини 3,  $Q_c$  – холодопродуктивність кондиціонера,  $Q_h$  – його теплопродуктивність,  $W_{TE}$  – електрична потужність живлення термоелектричних модулів 5,  $h$  – коефіцієнт тепловіддачі,  $S$  – площа, з якої відбувається тепловіддача.

Із врахуванням (1)–(3), вираз для холодильного коефіцієнта термоелектричного кондиціонера наступний:

$$\varepsilon = \frac{Q_c}{W_{TE}} = \frac{\alpha I(T_c + Q_c N_1) - 0.5 I^2 R - \lambda(T_h - T_c - (Q_h N_2 + Q_c N_1))}{W_{TE}}, \quad (4)$$

де  $N_1 = \frac{(\chi_1 + \chi_2)}{\chi_1 \chi_2}$ ,  $N_2 = \frac{(\chi_3 + \chi_4 + hS)}{\chi_3 \chi_4 hS}$ ,  $I$  – сила струму,  $R$  – електричний опір,  $\alpha$  – коефіцієнт термоЕРС термоелемента,  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності термоелемента.

Опалювальний коефіцієнт в такому випадку матиме вигляд:

$$\mu = \frac{Q_h}{W_{TE}} = \frac{\alpha I(T_h + Q_h N_2) + 0.5 I^2 R - \lambda(T_h - T_c - (Q_h N_2 + Q_c N_1))}{W_{TE}}. \quad (5)$$

Для розрахунків в роботі використані комп'ютерні методи об'єктно-орієнтованого моделювання та чисельні методи для пошуку значень цільових функцій – холодильного та опалювального коефіцієнтів термоелектричного кондиціонера. Це функції нелінійні, що залежать від сукупності параметрів, які в свою чергу виражені неявно, за допомогою множини емпіричних рівностей. Тому немає можливості використання методів пошуку екстремуму першого та другого порядків (через неможливість визначення похідних). Для реалізації пошуку оптимального значення холодильного коефіцієнта був застосований безградієнтний метод нульового порядку – модифікований метод Хука-Дживса [9].

На кожній ітерації головного циклу програми розв'язується система нелінійних рівнянь (1 – 3) та визначається холодопродуктивність. У програмі розраховуються коефіцієнти апроксимуючих поліномів, за допомогою яких визначаються емпіричні співвідношення між фізичними параметрами задачі оптимізації. Детально методика моделювання описана в [10].

## Результати моделювання

Отже, вхідними параметрами моделі є: теплова потужність, що необхідно відвести від організму людини через термоелектричні модулі і яка є функцією від температури оточуючого середовища (рис. 3) і фізіологічного стану організму (використано значення тепловідлень людини  $Q = 100$  Вт, що відповідає спокійному стану людини); температура оточуючого середовища  $T_1 = 20, 30, 36.6, 40$  °С; площа зовнішньої поверхні жилета, з якого відбувається теплообмін  $S = 0.5$  м<sup>2</sup>; параметри термоелектричних перетворювачів на основі *Bi-Te* [11] –  $20 \times 20$  мм з розмірами кристалів  $2.0 \times 2.0 \times 1.5$  мм, кількість термоелектричних модулів – 50 шт.

В результаті моделювання розраховано залежність електричної потужності, що необхідна для забезпечення постійної температури тіла людини ( $T = 36.6$  °С), від температури оточуючого середовища і теплового опору матеріалів жилета (рис. 4).

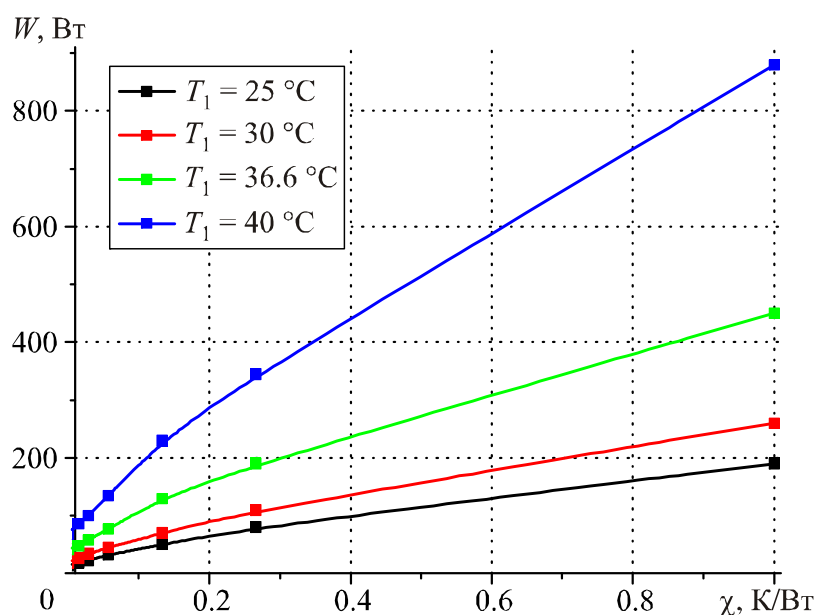


Рис. 4. Залежність електричної потужності термоелектричних модулів від теплового опору матеріалів жилета і для різних температур оточуючого середовища.

Із рис. 4 видно, що потужність, необхідна для забезпечення постійної температури тіла людини ( $T = 36.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), сильно залежить від теплового опору матеріалу одягу. Так, наприклад, для живлення кондиціонера з тепловим опором матеріалів жилета на рівні  $\chi = 0.4\text{ К/Вт}$ , що відповідає використанню тканин на основі хлопку (коефіцієнт теплопровідності  $\kappa \approx 0.05\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ) та при температурі оточуючого середовища  $T_1 = 36.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ , що відповідає нормальній температурі поверхні тіла людини, необхідна потужність  $W = 250\text{ Вт}$ . Зменшення теплового опору жилета в 5 разів, що відповідає використанню тканин з підвищеною теплопровідністю ( $\kappa \approx 0.01\text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ ) [12], веде до підвищення його ефективності в 2.5 рази і зменшення потужності термоелектричних модулів до  $W = 100\text{ Вт}$ .

Проте із проведених досліджень видно, що використана модель термоелектричного кондиціонера для людини із рівномірно розподіленими модулями є недостатньо ефективною і потребує подальшого вдосконалення, зокрема, шляхом інтенсифікації теплообміну примусовим обдувом повітряними вентиляторами, тощо.

Крім того, для зменшення енергетичних затрат при використанні індивідуальних кондиціонерів для людини важливим залишається пошук і розробка нових матеріалів із підвищеною теплопровідністю.

## Висновки

1. Підтверджено можливість створення термоелектричного кондиціонера для людини на основі моделі із рівномірно розподіленими модулями, проте її використання є недостатньо ефективним і потребує подальшого вдосконалення.
2. Розраховано залежність електричної потужності, що необхідна для забезпечення постійної температури тіла людини ( $T = 36.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), від температури оточуючого середовища і теплового опору матеріалів жилета.
3. Визначено, що для живлення кондиціонера для людини з тепловим опором матеріалів жилета на рівні  $\chi = 0.4\text{ К/Вт}$ , що відповідає використанню тканин на основі хлопку, та при

температурі оточуючого середовища  $T_1 = 36.6$  °С необхідна електрична потужність  $W = 250$  Вт.

4. Зменшення теплового опору матеріалів жилета в 5 разів, що відповідає використанню тканин з підвищеною теплопровідністю ( $\kappa \approx 0.01$  Вт/м·К) [13], веде до зростання його ефективності в 2.5 рази.

## Література

1. Белов С.В., Ильницкая А.В., Козьяков А.Ф. [и др.] Безопасность жизнедеятельности. Учебник для вузов под общ. ред. С.В. Белова. Москва. 1999.
2. Прибила А.В. Фізичні моделі індивідуальних кондиціонерів для людини (частина перша) *Термоелектрика*. 2016. № 1. С. 16 – 41.
3. Анатычук Л.И., Прибыла А.В. Сравнительный анализ термоэлектрических и компрессионных тепловых насосов для индивидуальных кондиционеров. *Термоэлектричество*. 2016. № 2. С. 35 – 44.
4. Pat. US 2010/0107657 A1. – Apparel with heating and cooling capabilities / Kranthi K. Vistakula. – Pub. Date: May. 6, 2010.
5. Pat. US 2002/0156509 A1. Thermal control suit / John A. Baker. Pub. Date: Oct. 24, 2002.
6. <http://dhamainnovations.com/>.
7. Витте Н.К. Тепловой обмен человека и его гигиеническое значение. К.: Госмедиздат, 1956. 148 с.
8. Despopoulos A., Silbernagl S. Color Atlas of Physiology. Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1986. 356 p.
9. Вержбицкий В.М. Численные методы (линейная алгебра и нелинейные уравнения). Учеб. пособие для вузов. М.: «Издательский дом «ОНИКС 21 век», 2005. – 432 с.
10. Анатычук Л.И., Кузь Р.В., Прибыла А.В. О влиянии системы теплообмена на эффективность термоэлектрического кондиционера. *Термоэлектричество*. 2013. №1. С. 76 – 83.
11. <http://www.ite.inst.cv.ua>.
12. Назарова М.В., Бойко С.Ю. Исследование теплозащитных свойств неразрезной двухполотной основоворсовой ткани. *Современные проблемы науки и образования*. 2009. № 5. С. 113 – 117.

Надійшла до редакції 05.09.2016

УДК 62-69

Анатичук Л.І.<sup>1,2</sup>, Михайловський В.Я.<sup>1</sup>, Максимук М.В.<sup>1</sup>, Андрусак І.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України, вул. Науки, 1,  
Чернівці, 58029, Україна;

<sup>2</sup>Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,  
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

---

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО АВТОМОБІЛЬНОГО ПЕРЕДПУСКОВОГО НАГРІВАЧА НА ДИЗЕЛЬНОМУ ПАЛИВІ

---

*Наведено результати експериментальних досліджень енергетичних характеристик термоелектричного автомобільного нагрівача на дизельному паливі вихідною електричною потужністю 75 – 90 Вт для передпускового підігріву двигуна в умовах понижених температур навколишнього середовища.*

**Ключові слова:** передпусковий нагрівач, термоелектричний генератор.

*The results of experimental research on the energy characteristics of 75 – 90 W thermoelectric automobile heater operated with diesel fuel for start heating of engine under low ambient temperatures are presented.*

**Key words:** starting pre-heater, thermoelectric generator.

### Вступ

На сьогоднішній день проблема запуску двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) транспортних засобів в умовах понижених температур навколишнього середовища вирішується використанням передпускових нагрівачів, які серійно виробляються рядом фірм – Eberspacher, Webasto, Truma (Німеччина), Ateso (Чехія), Теплостар (Росія), Mikuni (Японія). Такі нагрівачі працюють на різних видах палива і використовуються в легкових, вантажних автомобілях, автобусах, яхтах і катерах.

Багаторічний досвід експлуатації транспортних засобів показує, що передпусковий підігрів не лише забезпечує надійний запуск двигуна, але й дозволяє збільшити його моторесурс на 50 – 60 тис.км. за рік та зменшити викиди токсичних речовин в 5 раз, економлячи при цьому 90 – 150 л палива за один зимовий сезон. Крім того комфортні умови, які забезпечуються передпусковим підігрівом повністю виключають можливість виникнення аварій через вплив холоду на водія [1].

Проте, незважаючи на широкі можливості, передпускові нагрівачі все ще не знайшли масового використання. Однією з основних причин цього є необхідність у електричній енергії для живлення компонентів обігрівача: паливного насосу, вентилятора для подачі повітря у камеру згорання, циркуляційного насосу для прокачування рідкого теплоносія. Попередні дослідження показали, що при роботі рідинного обігрівача тепловою потужністю 4 кВт і споживаною електричною потужністю 40 Вт, акумулятор ємністю 60 А·год за 4.5 години втрачає

50 % ємності. Це призводить до розрядки акумулятора і створює суттєві труднощі при запуску двигуна. Щоб уникнути розрядки акумуляторної батареї під час передпускового підігріву, як джерело електрики для таких нагрівачів раціонально використовувати термоелектричний генератор [2 – 4].

В роботі [5] проведено аналіз технічних характеристик передпускових нагрівачів для різних видів транспортних засобів та визначено електричні параметри термогенераторів, необхідні для автономної роботи таких нагрівачів та додаткового живлення іншого автомобільного обладнання, в тому числі і підзарядки акумулятора.

На основі проведених в [6] комп'ютерних розрахунків в Інституті термоелектрики, Україна створено зразок термоелектричного нагрівача на дизельному паливі вихідною електричною потужністю 70 – 90 Вт для передпускового підігріву транспортних засобів з об'ємом двигуна до 4 л.

Метою даної роботи є дослідження теплових та електричних характеристик розробленої конструкції нагрівача та перевірка його роботи на автомобілі.

### Будова та принцип роботи термоелектричного передпускового нагрівача

На рис. 1 наведено схему та зовнішній вигляд передпускового автомобільного нагрівача з термоелектричним джерелом живлення.

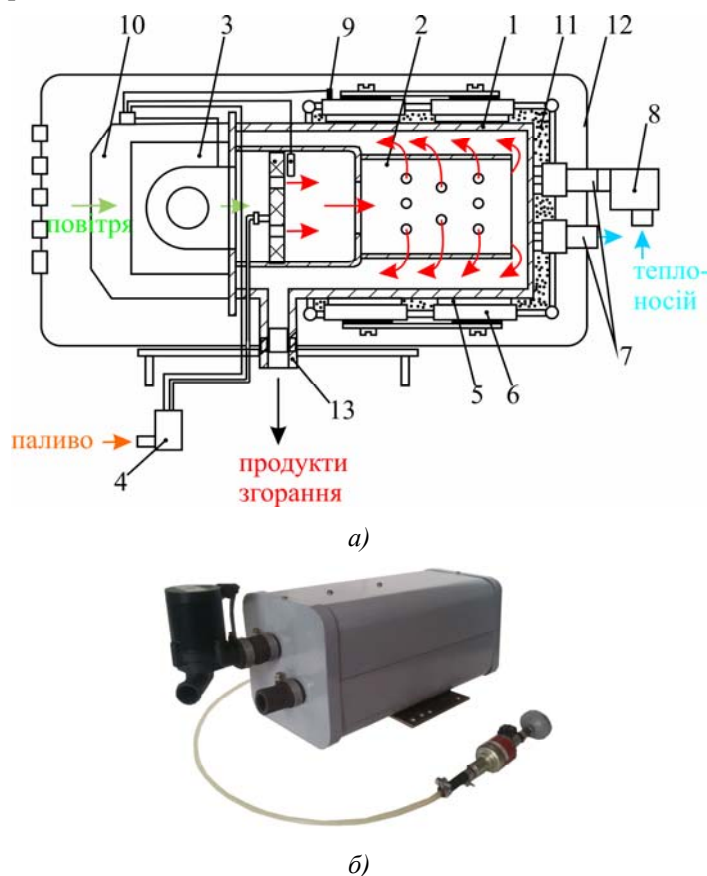


Рис. 1. Схема (а) та зовнішній вигляд (б) автомобільного передпускового нагрівача з термоелектричним джерелом живлення: 1 – гарячий теплообмінник; 2 – джерело тепла; 3 – вентилятор; 4 – паливний насос; 5 – термоелектрична батарея; 6 – холодний теплообмінник; 7 – вхідний і вихідний штуцера; 8 – циркуляційний насос; 9 – датчик перегріву; 10 – електронний блок; 11 – теплова ізоляція; 12 – корпус; 13 – вихлопна труба.

Термоелектричний нагрівач складається з гарячого теплообмінника **1**, у внутрішньому об'ємі якого розташовано джерело тепла **2**. Подача палива та повітря до джерела тепла здійснюється вентилятором **3** і паливним насосом **4**. На зовнішній поверхні гарячого теплообмінника знаходяться термоелектрична батарея **5**, тепло від якої відводиться теплообмінниками **6**.

Холодні теплообмінники об'єднані в один гідравлічний контур з системою охолодження двигуна штуцерами **7**. Циркуляція рідкого теплоносія в контурі «нагрівач-двигун» здійснюється насосом **8**. Для контролю температури теплоносія на одному з холодних теплообмінників розташовано датчик перегріву **9**.

Запуск та керування роботою всіх пристроїв нагрівача (вентилятора, паливного та циркуляційного насосів) здійснюється електронним блоком **10**.

Вільний об'єм між гарячим та холодними теплообмінниками заповнено тепловою ізоляцією **11**.

Автомобільний нагрівач з вентилятором, електронним блоком, теплообмінниками, і термоелектричною батареєю поміщений у корпус **12**. Продукти згоряння палива відводяться у навколишнє середовище вихлопною трубою **13**.

Термоелектрична батарея складається з 12 генераторних стандартних модулів «АЛТЕК-1061» [7], електрично з'єднаних між собою послідовно-паралельно. Комутація модулів підбиралась таким чином, щоб вихідна напруга нагрівача відповідала напрузі на акумуляторі автомобіля.

В конструкції нагрівача за джерело тепла використано дизельний пальник марки Ersatzbrenner D TT-C MB, в якості паливного та циркуляційного насосів – імпульсний насос BTL.DP30.02.12V DAEMPFLER E-TEIL та рідинну помпу 12V U4847 TT C/E передпускового обігрівача «Thermo Top Evo 4» (Webasto) [8].

Нагрівач працює наступним чином. Теплова енергія отримана внаслідок згоряння палива нагріває гарячий теплообмінник, проходить через термоелектричний перетворювач і відводиться рідким теплоносієм, який циркулює у теплообмінниках нагрівача і системі охолодження двигуна. Внаслідок різниці температур між гарячою і холодною сторонами термоперетворювач генерує електричний струм. Таким чином, відведена від термоперетворювача тепла енергія використовується для прогріву двигуна і опалення салону автомобіля, а електрична – для живлення компонентів обігрівача і підзарядки акумулятора автомобіля.

### **Експериментальні стенди для досліджень термоелектричного нагрівача**

Дослідження енергетичних характеристик розробленого термоелектричного дизельного нагрівача проводились на експериментальних стендах, схематичне зображення яких наведено на рис. 2 та 3.

Для підбору оптимальних режимів роботи нагрівача та відпрацювання алгоритму його запуску і виходу в режим максимальної потужності, живлення компонент (вентилятора **1**, електроду запалювання дизельного пальника **2**, паливного насосу **3**, циркуляційної помпи **4**) здійснювалось від окремого джерела електричної енергії **5**. Витрату палива змінювали за допомогою регулятора імпульсів **6**, фіксуючи осцилографом **7** період імпульсу. При цьому диференційними термopарами **8** вимірювали температури на гарячому та холодному теплообмінниках, а також температуру газів на виході з вихлопної труби. Зовнішнє навантаження задавали реостатом **13**, знімаючи струм та напругу з термоелектричних модулів.

Дослідження роботи термоелектричного нагрівача в парі з автомобільним акумулятором проводилось на експериментальному стенді № 2 (рис. 3). В цьому випадку керування роботою компонент здійснювалося не вручну, від блоків живлення, а електронним блоком 5.

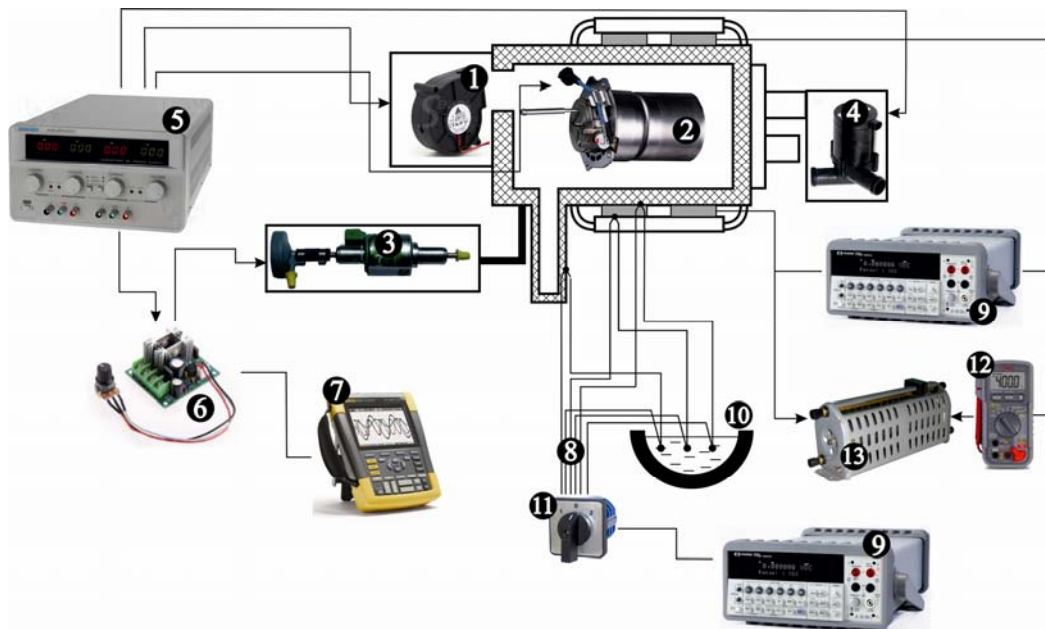


Рис. 2. Схема експериментального стенду №1: 1 – повітряний вентилятор; 2 – дизельний пальник; 3 – паливний насос; 4 – циркуляційна помпа; 5 – блок живлення; 6 – регулятор імпульсів; 7 – осцилограф; 8 – терморари; 9 – мультиметр; 10 – дюар з льодом; 11 – галетний перемикач; 12 – цифровий амперметр; 13 – реостат.

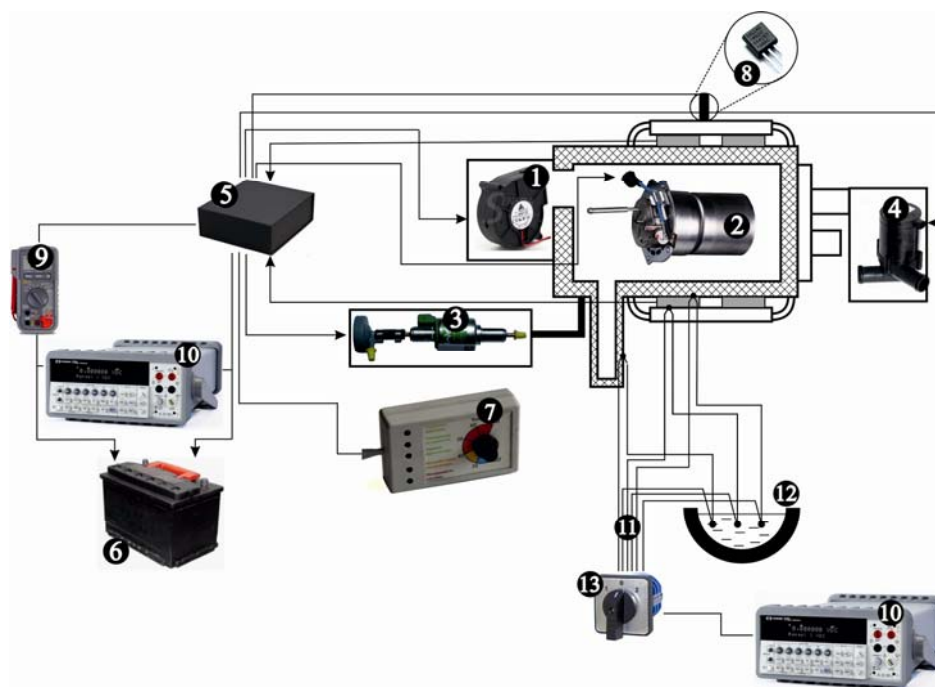


Рис. 3. Схема експериментального стенду №2: 1 – повітряний вентилятор; 2 – дизельний пальник; 3 – паливний насос; 4 – циркуляційна помпа; 5 – електронний блок керування; 6 – акумуляторна батарея; 7 – панель керування; 8 – датчик перегріву; 9 – цифровий амперметр; 10 – мультиметр; 11 – терморари; 12 – дюар з льодом; 13 – перемикач.

Ступінь підзарядки акумуляторної батареї (АКБ) оцінювали шляхом визначення струму в колі «акумулятор - генератор» та напруги на акумуляторі. Температура теплоносія задавалась з панелі керування 7, контроль за встановленою температурою здійснюється датчиком 8.

Для оцінки швидкості прогріву теплоносія систему тепловідводу нагрівача об'єднували в один гідравлічний контур з термостатом.

### Результати стендових досліджень

Результати дослідження характеристик передпускового автомобільного нагрівача з термоелектричним генератором наведено на рис. 4.

З наведених даних видно, що за дві години роботи нагрівача холодний теплоносій, в даному випадку вода, прогривається до  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температуру теплоносія вважали рівною температурі холодного теплообмінника  $T_{хол}$ ). При цьому вже на 20 хв. роботи температури гарячого теплообмінника  $T_{гар}$  та вихідних абгазів  $T_{газ}$  знаходяться на рівні  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  та  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  і в подальшому не змінюються – генератор виходить в стаціонарний режим. В таких умовах електрична напруга  $U$  термоелектричного перетворювача в режимі максимальної потужності знаходиться в межах  $13 - 12\text{ В}$  при  $T_{хол} = 30 - 70\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Стаціонарний режим роботи нагрівача (режим IV) забезпечується при тепловій потужності джерела тепла  $Q$  на рівні  $2.3\text{ кВт}$  та витраті холодного теплоносія  $g_T = 0.3\text{ м}^3/\text{год}$ . Проте для надійного запуску та стабільної роботи обігрівача в електронному блоці керування реалізовано схему плавного виходу на режим, при якому теплова потужність пальника та витрата паливо-повітряної суміші збільшуються поступово (таблиці).

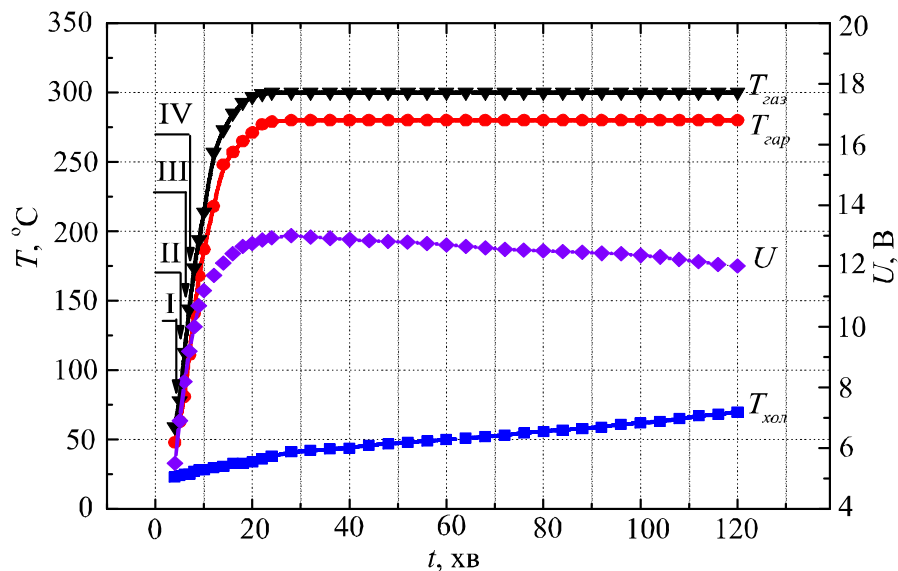


Рис. 4. Залежність температур холодного  $T_{хол}$ , гарячого теплообмінників  $T_{гар}$ , температури продуктів згорання  $T_{газ}$  та вихідної електричної напруги  $U$  нагрівача від часу роботи.

Слід зазначити, що подальше нарощування теплової потужності пальника веде до перегріву гарячої сторони модулів ( $T_{гар} \sim 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і тому такі режими в роботі нагрівача не використовуються.

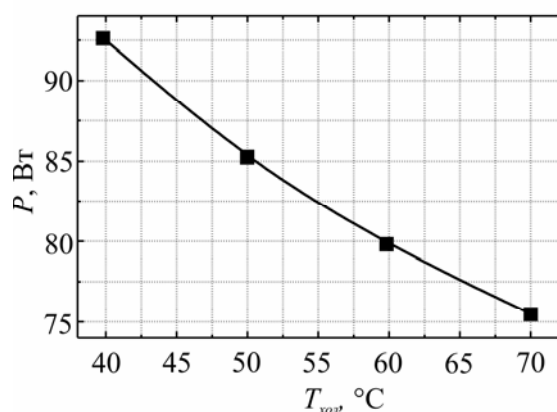
На рис. 5 наведено залежності максимальної електричної потужності  $P$  і ККД  $\eta$  нагрівача від температури холодного теплоносія.



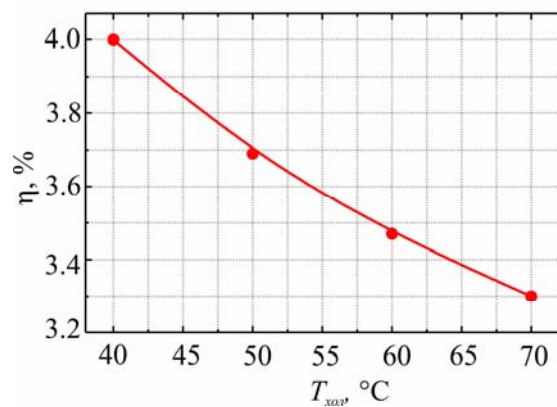
Таблиця

Режими роботи передпускового термоелектричного нагрівача

Режим	Теплова потужність $Q$ , Вт	Витрата палива $g_n$ , г/год	Витрата повітря $g_{лов}$ , м <sup>3</sup> /год	Витрата теплоносія $g_T$ , м <sup>3</sup> /год
I	935	79	3.26	0.3
II	1190	100	3.5	
III	1570	132	3.65	
IV	2330	195	4.57	



а)



б)

Рис. 5. Залежність максимальної електричної потужності  $P$  (а) та ККД  $η$  (б) від температури холодного теплоносія.

З рис. 5 випливає, що вихідна електрична потужність термоелектричного передпускового нагрівача становить 90 – 75 Вт в інтервалі температур циркулюючого теплоносія 40 – 70 °С. ККД термоелектричного перетворення складає 4 % при  $T_{хол} = 40$  °С і по мірі прогріву теплоносія зменшується до 3.3 % при  $T_{хол} = 70$  °С.

Результати досліджень роботи термоелектричного передпускового нагрівача в парі з автомобільним акумулятором наведено на рис. 6.

Як видно з рис. 6 після запуску нагрівача живлення його компонент здійснюється від

акумулятора (0 – 7 хв). Причому на циркуляційну помпу, паливний насос та вентилятор в залежності від режиму роботи витрачається 15 – 25 Вт електрики, на живлення електроду розжарення пальника – 60 – 70 Вт. Режим розрядки акумуляторної батареї триває до моменту, коли вихідна потужність генератора не буде рівною споживаній потужності компонент. Після цього електронний блок керування відключає живлення компонент від акумулятора – нагрівник переходить в автономний режим роботи. По мірі збільшення вихідної електричної потужності генератора електронний блок спрямовує надлишок електричної енергії на підзарядку акумулятора (7 – 120 хв). Наведені на рис. 6 дані показують, що максимальна потужність, яка використовується для зарядки становить 50 Вт і в подальшому дещо знижується, до рівня 45 Вт, внаслідок прогріву холодного теплоносія.

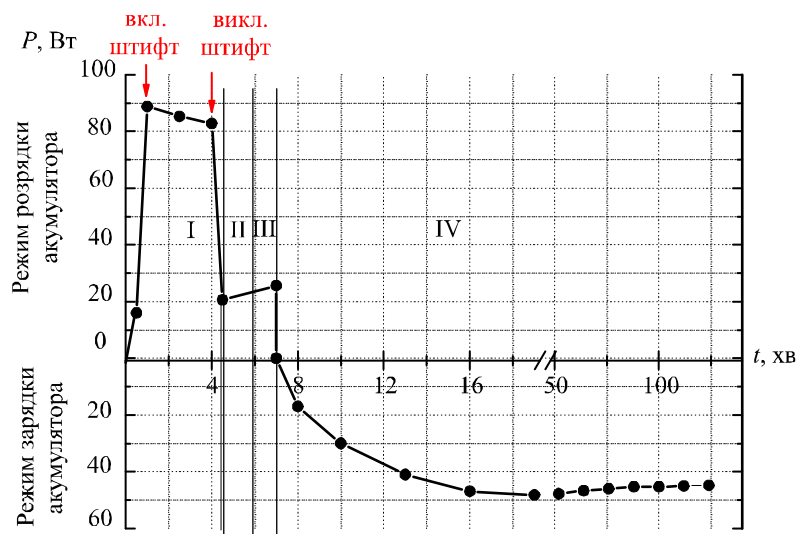


Рис. 6. Залежність потужності зарядки і розрядки акумулятора від часу роботи термоелектричного нагрівника. Латинськими цифрами позначено режими роботи нагрівника (таблиця).

## Результати досліджень на автомобілі

Схему підключення нагрівника до гідравлічного контуру автомобіля наведено на рис. 7.

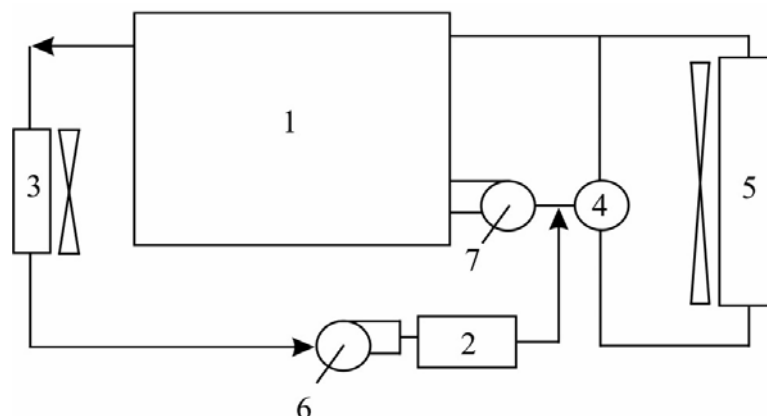


Рис. 7. Схема підключення нагрівника до гідравлічного контуру автомобіля: 1 – двигун; 2 – термоелектричний нагрівник; 3 – пічка; 4 – термостат; 5 – радіатор; 6 – циркуляційна помпа нагрівника; 7 – штатний насос автомобіля.

В гідравлічному контурі автомобіля термоелектричний нагрівник 2 доцільно розташовувати між двигуном 1 та пічкою 3 таким чином, щоб рідкий теплоносій, який рухається по малому контуру охолодження («двигун-пічка-штатний насос») з виходу нагрівника попадав на вхід в двигун.

Дослідження роботи термоелектричного передпускового нагрівача проводились на автомобілі «Mercedes» об'ємом двигуна 2.8 л (рис. 8).



Рис. 8. Термоелектричний передпусковий нагрівник на автомобілі «Mercedes».

Дизельне паливо в нагрівач подавалося з окремої ємності, яку разом з паливним насосом розміщували в багажному відділенні автомобіля (рис. 9а). За допомогою електро- та паливо проводів паливний насос підключався до встановленого під капотом автомобіля нагрівника (рис. 9б).



Рис. 9. Розміщення паливної ємності та паливного насосу (а), електро- та паливо проводів (б).

Результати експериментальних досліджень передпускового нагрівника на автомобілі наведено на рис. 10.

Як слідує з наведених даних, за час своєї роботи термоелектричний нагрівник забезпечує передпусковий прогрів двигуна до  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 10а), що є хоч і не оптимальною, проте достатньою температурою для запуску автомобіля. Включення штатної системи опалення призводить до зниження температури двигуна  $T_d$  на рівень  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при цьому температура в салоні  $T_{сал}$  піднімається до  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  (рис. 10б). В цих умовах кількість затраченого нагрівником дизельного палива  $m_{нал}$ , як в першому, так і в другому випадку становить  $\sim 400\text{ г}$ .

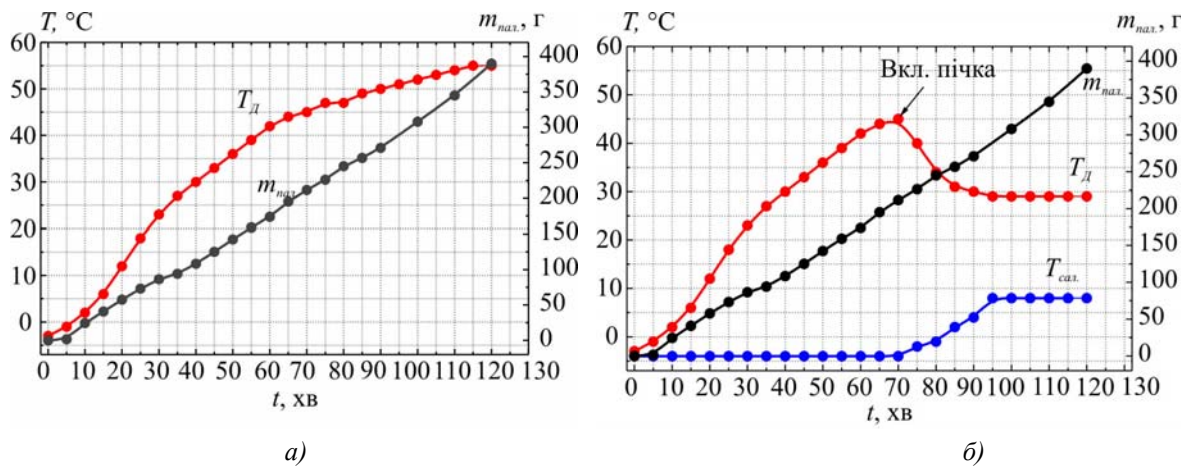


Рис. 10. Результати експериментальних досліджень термоелектричного нагрівника на автомобілі: а) прогрів двигуна; б) прогрів двигуна і опалення салону. Температура навколишнього середовища  $T_o = -5$  °C.

Режим зарядки акумуляторної батареї (рис. 11) вмикався на 7 хв. роботи нагрівника, причому на 20 хв. струм зарядки  $I$  досягнув свого максимуму 1.9 А і в подальшому практично не змінювався. При цьому напруга на акумуляторі  $U_{акум}$  від моменту виходу нагрівника в автономний режим роботи до включення вентилятора штатної системи опалення знаходилась на рівні 13 В, потім різко просідала до 12 В.

Таким чином, за період роботи нагрівника на автомобілі надлишок електричної потужності генератора, який використовується для зарядки акумулятора складає 20 – 25 Вт.

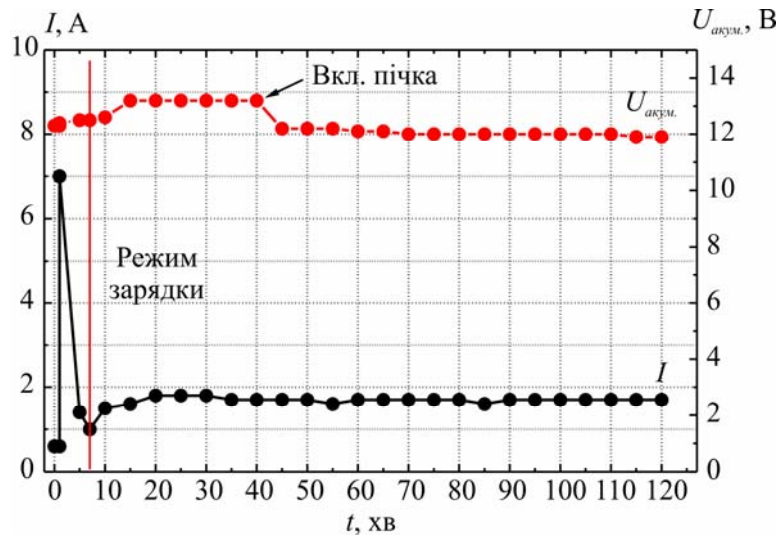


Рис. 11. Залежність напруги на акумуляторі та струму в режимі зарядки від часу роботи нагрівника.

Слід зауважити, що така розбіжність результатів вимірювань на автомобілі з стендовими дослідженнями (рис. 6) пов'язана з тим, що в обох випадках акумуляторні батареї були заряджені по різному. Тому струм зарядки для кожного конкретного випадку визначатиметься насамперед ступенем зарядки акумулятора автомобіля [9].

Аналогічні дослідження з метою визначення витрати пального та температур на двигуні і в салоні автомобіля проводилися при прогріві двигуна на «холостому ході». Результати вимірювань подано на рис. 12.



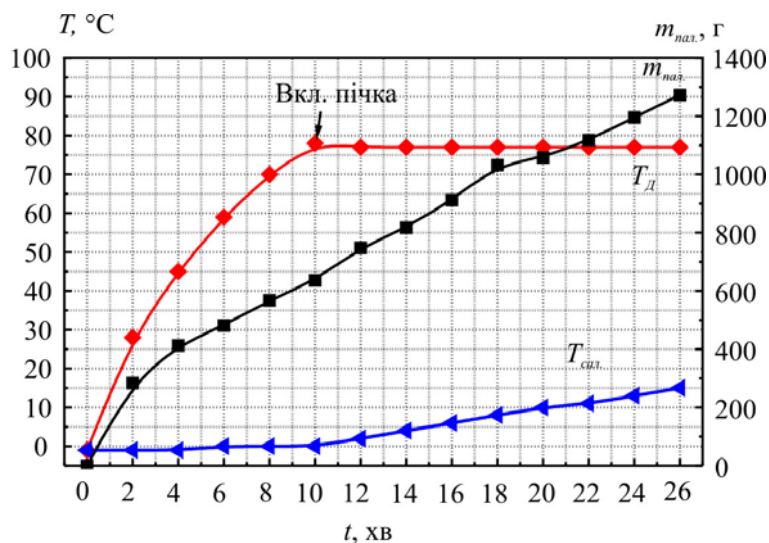


Рис. 12. Результати експериментальних досліджень прогріву автомобіля на «холостому ході». Температура навколишнього середовища  $T_o = -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В порівнянні з прогрівом за допомогою термоелектричного нагрівача, «холостий хід» вже на 10 хв. забезпечує оптимальну для старту автомобіля температуру на двигуні  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  та дозволяє підняти температуру в салоні до  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Проте, в цьому випадку, маса спаленого палива  $m_{\text{пал}}$  на момент включення штатної системи опалення складає 700 г, що майже в 2 рази перевищує кількість затраченого палива при передпусковому підігріві.

Таким чином, якщо врахувати, що за один зимовий сезон (90 – 110 днів) автомобіль здійснює в середньому 4 холодних пуски в день, то економія дизельного палива для автомобіля з двигуном об'ємом 2.8 л складатиме 120 – 150 л (~ 40 %).

## Висновки

1. Встановлено, що вихідна електрична потужність розробленого термоелектричного передпускового нагрівача становить 75 – 90 Вт при температурі гарячого теплообмінника  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  та температурі холодного теплоносія в межах  $70 - 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ . За цих умов максимальний ККД генератора складає 4 %.
2. Визначено, що режим максимальної потужності нагрівача досягається при тепловій потужності джерела тепла на рівні 2.3 кВт, витраті палива 195 г/год та повітря 4.57 м<sup>3</sup>/год. При цьому витрата холодного теплоносія становить 0.3 м<sup>3</sup>/год.
3. Встановлено, що на живлення компонент нагрівача витрачається близько 90 Вт електричної енергії акумулятора. При виході нагрівача в автономний режим роботи електронний блок керування відключає живлення компонент від акумулятора і по мірі збільшення вихідної електричної потужності генератора спрямовує надлишок електричної енергії на підзарядку акумулятора. При цьому струм зарядки визначається індивідуальним ступенем зарядки акумулятора.
4. Встановлено, що за дві години роботи термоелектричний нагрівач забезпечує попередній прогрів двигуна автомобіля до температури  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Включення штатної системи опалення автомобіля призводить до зниження температури двигуна на рівень  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при цьому температура в салоні піднімається до  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

5. Показано, що використання термоелектричного передпускового нагрівача для автомобілів з об'ємом двигуна 2.8 л дозволяє за один зимовий сезон зекономити ~ 40 % палива в порівнянні з прогрівом на «холостому ході».

## Література

1. Найман В.С. Все о предпусковых обогревателях и отопителях. Москва: АСТ, 2007. 213 с.
2. Михайловський В.Я., Максимук М.В. Режимы работы автомобилей при пониженных температурах. Необходимость использования нагревателей та рациональность застосування термогенераторів для їх роботи. *Термоелектрика*. 2015. №3. С. 20 – 31.
3. Автомобільний обігрівач з термоелектричним джерелом живлення: пат. 02055 Україна: МПК F01N 5/00, H01L35/00. № 72304; заявл. 23.02.12; опубл. 10.08.12, бюл. № 15.
4. Термоелектричне джерело живлення для автомобіля: пат. 13957 Україна: МПК F01N 5/00 H01L 35/00. № 102303; заявл. 28.11.11; опубл. 25.06.13, бюл. № 12.
5. Михайловський В.Я., Максимук М.В. Рациональні потужності термогенераторів для передпускових нагрівачів транспортних засобів. *Термоелектрика*. 2015. №4. С. 65 – 74.
6. Михайловський В.Я., Максимук М.В. Комп'ютерне проектування термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі. *Термоелектрика*. 2016. №1. С. 52 – 66.
7. <http://www.inst.cv.ua>
8. <http://www.webasto.com.ua>
9. Бубнов Ю.И., Орлов С.Б. Герметичные химические источники тока: Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации. Справочник. Санкт-Петербург: ХИМИЗДАТ. 2005. 264 с.

Надійшла до редакції 16.08.2016

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

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

В редакцію направляють електронну версію статі.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

#### **До статті додається:**

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

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

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

- заява автора такого змісту:

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

Дата Підписи