

ФЕДЕРАЛЬНОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФБГУН ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ИМ. А.Ф. ИОФФЕ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
РОССИЙСКОЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО ПРОБЛЕМЕ "МЕТОДЫ ПРЯМОГО
ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ВИДОВ ЭНЕРГИИ"

ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ
И
ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

ТЕРМОЭЛЕКТРИКИ
И
ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Доклады
XV Межгосударственной конференции
15-16 ноября 2016г., Санкт-Петербург

Санкт-Петербург
2017

Санкт-Петербург
2017

ОРГКОМИТЕТ

XV Межгосударственной конференции
"Термоэлектрики и их применения 2016"

А.Т. Бурков – председатель Оргкомитета,
ФТИ им. А. Ф. Иоффе, С.-Петербург
О.Н. Урюпин - зам. председателя Оргкомитета,
ФТИ им. А. Ф. Иоффе, С.-Петербург
Л.Н. Лукьянова-секретарь, ФТИ им. А. Ф. Иоффе,
С.-Петербург
Л.П. Булат, НИУ ИТМО, С.-Петербург
С.А. Немов, СПбГПУ С.-Петербург
Г.Н. Исаченко, ФТИ им. А. Ф. Иоффе, С.-Петербург
С.В. Новиков, ФТИ им. А. Ф. Иоффе, С.-Петербург

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

А.Т. Буркова, Л.Н. Лукьяновой

Межгосударственная конференция 2016
"Термоэлектрики и их применения"

поддержана грантом РФФИ, Фонд инфраструктурных и образовательных
программ РОСНАНО (ФИОП), АО «Интерактив Корпорэйшн», Япония,
ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН



Санкт-Петербург
2017

АННОТАЦИЯ

XV Межгосударственная конференция "Термоэлектрики и их применения 2016" является продолжением межгосударственных семинаров, которые регулярно проводились в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург в течение трех десятилетий [1-13]. Конференция проводилась 15 и 16 ноября 2016 г. в ФТИ им. А.Ф. Иоффе. В конференции приняли участие более 130 ученых из Армении, Белоруссии, Молдовы, России, Украины, Узбекистана и Японии. Было представлено около 60 устных докладов и около 80 стендовых презентаций. Впервые организована специальная молодежная сессия, на которой было представлено 16 устных докладов. Лучшие молодежные доклады были отмечены грамотами и денежными призами.

Часть докладов, представленных на конференции, опубликована в журнале *Физика и техника полупроводников*, 2017, выпуски 6-8, которые доступны на сайте журнала journals.ioffe.ru/ftp/

Сборник докладов конференции состоит из разделов, посвященных исследованиям наноструктурированных термоэлектриков, физическим свойствам, материаловедению, измерительным методикам и термоэлектрическим преобразователям энергии.

В сборник также включен исторический обзор, посвященный вкладу члена-корреспондента РАН Н.С. Лидоренко в развитие термоэлектричества в России.

Организаторы конференции выражают искреннюю благодарность партнерам и спонсорам конференции: Фонду инфраструктурных и образовательных программ РОСНАНО, Российскому Фонду Фундаментальных Исследований РФФИ, Российскому представительству японской корпорации Interactive Corporation и Физико-Техническому институту им. А.Ф. Иоффе РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полупроводниковые материалы для термоэлектрических преобразователей. Тезисы докладов Всесоюзного семинара (октябрь 1985г.), Ленинград, 1985, ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 168с.
2. Материалы для термоэлектрических преобразователей. Тезисы докладов II Всесоюзного семинара (октябрь 1987г.), Ленинград, 1987, ФТИ им. А.Ф. Иоффе АН СССР, 167с.

3. Материалы для термоэлектрических преобразователей. Тезисы докладов III Межгосударственного семинара (ноябрь 1992г.), Санкт-Петербург, 1993, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 90с.
4. Материалы для термоэлектрических преобразователей. Тезисы докладов IV Межгосударственного семинара (ноябрь 1994г.), Санкт-Петербург, 1995, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 196с.
5. Термоэлектрики и их применения. Доклады V Межгосударственного семинара (ноябрь 1996г.), Санкт-Петербург, 1997, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 252с.
6. Термоэлектрики и их применения. Доклады VI Межгосударственного семинара (октябрь 1998г.), Санкт-Петербург, 1999, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 329с.
7. Термоэлектрики и их применения. Доклады VII Межгосударственного семинара (ноябрь 2000г.), Санкт-Петербург, 2000, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 498с.
8. Термоэлектрики и их применения. Доклады VIII Межгосударственного семинара (ноябрь 2002г.), Санкт-Петербург, 2002, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 515с.
9. Термоэлектрики и их применения. Доклады IX Межгосударственного семинара (ноябрь 2004г.), Санкт-Петербург, 2004, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 474с.
10. Термоэлектрики и их применения. Доклады X Межгосударственного семинара (ноябрь 2006г.), Санкт-Петербург, 2006, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 454с.
11. Термоэлектрики и их применения. Доклады XI Межгосударственного семинара (ноябрь 2008г.), Санкт-Петербург, 2008, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 500с.
12. Термоэлектрики и их применения. Доклады XII Межгосударственного семинара (ноябрь 2010г.), Санкт-Петербург, 2010, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 540с.
13. Термоэлектрики и их применения. Доклады XIII Межгосударственного семинара (ноябрь 2012г.), Санкт-Петербург, 2013, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 587с.
14. Термоэлектрики и их применения. Доклады XIV Межгосударственной конференции (ноябрь 2014г.), Санкт-Петербург, 2015, ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 564с.

Содержание

1. Терекоев А.Я.
Вклад члена-корреспондента РАН Н.С. Лидоренко.....14
в развитие термоэлектричества в России
ОАО «Гиредмет», Москва, Россия

I. Наноструктурированные термоэлектрики

2. Иванов Ю. В.
Термоэдс латтинжероевской жидкости одномерных.....37
проводников
²ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия,
3. Соколов А.А., Харламов В.Ф.
Термоэлектрические явления в нано- и
микроструктурированных материалах.....43
Орловский ГУ, Орел, Россия
4. Коржубев М.А., Катин И.В., Кретеова М.А., Авилов Е.С.
Об устойчивости «искусственных» и «естественных»
наноструктур термоэлектрических материалов на основе Bi_2Te_3 52
ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия

II. Физические свойства термоэлектриков

5. Коржубев М.А., Катин И.В., Кретеова М.А., Авилов Е.С.
Особенности зонной структуры слоистых кристаллов
семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$
($m, n = 0, 1, 2, \dots$).....58
ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва, Россия
6. Грабов В.М.¹, Бочеоев В.И.², Парахин А.С.³
Расчет термоэлектрических параметров материалов
 Bi_2Te_3 р-типа.....65
¹РГПУ им. А.И.Герцена, С.-Петербург, ²Курганский ГУ,
Курган, ³Тюменский государственный медицинский
университет, Тюмень, Россия
7. Бархалов Б.Ш.¹, Тагиев М.М.^{1,2}, Багиева Г.З.¹,
Алиев Р.Ю.¹, Абдинова Г.Д.¹

- Теплопроводность экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с различными размерами зерен.....73
¹Институт Физики НАН Азербайджана, Баку,
²Азербайджанский Государственный Экономический Университет, Баку, Азербайджан
8. Бархалов Б.Ш.¹, Тагиев М.М., Алиев Р.Ю.¹, Алиева Т.Д.¹, Ахундова Н.М.^{1,2}, Магеррамова К.И.¹
 Электрические свойства контакта сплава (Bi-Sn) с экструдированными образцами твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с различными размерами зерен.....78
¹Институт Физики НАН Азербайджана,
²Азербайджанский Государственный Экономический Университет, Баку, Азербайджан
9. Степанов Н.П.
 Оптические свойства теллуридов висмута и сурьмы в видимой области спектра.....84
 Забайкальский государственный университет, Чита, Россия
10. Исаченко Г.Н.^{1,2}, Самунин А.Ю.¹, Гуриева Е.А.¹, Константинов П.П.¹, Касьянов А.А.², Усенко А.А.³
 Влияние включений $\text{MnSi}_{1,73}$ на термоэлектрические свойства р- $\text{Mg}_2\text{Si}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}$90
¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург Россия,
²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия,
³НИТУ МИСиС, Москва, Россия
11. Марченко А.В.¹, Раснюк Е.Н.¹, Бобохужаев К.У.², Серегин П.П.¹, Киселев В.С.¹
 Электронный обмен между примесными U-минус центрами олова в сплавах $\text{PbS}_2\text{Se}_{1-z}$ 95
¹РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия,
²Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан
12. Марченко А.В.¹, Бобохужаев К.У.², Раснюк А.Н.¹, Серегин П.П.¹, Шалденкова А.В.¹
 Электронный обмен между примесными центрами олова в PbS и PbSe101
¹РГПУ им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия,
²Национальный университет Узбекистана, Ташкент, Узбекистан
13. Новиков В.В., Жемоедов Н.А., Матовников А.В., Кузнецов С.В.
 Исследование теплоемкости и теплового расширения икосаэдрического борида гольмия HoB_{50} при 2-300 К.....107
 Брянский ГУ им. И.Г. Петровского, Брянск, Россия
14. Матухин В.Л.¹, Погорельцев А.И.¹, Гавриленко А.Н.¹, Гарькавый С.О.¹, Шмидт Е.В.¹, Бабаева С.Ф.², Суханова А.А.², Теруков Е.И.³
 ЯМР-исследование минерала-термоэлектрика CuFeS_2 из гидротермальных отложений океанского рифта.....114
¹Казанский Государственный Энергетический Университет, Казань, Татарстан, ²ФГУП ВНИИ геологии и минеральных ресурсов мирового океана “ВНИИ Океангеология им. И.С. Грамберга”, ³ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
15. Ерофеев Р. С.
 Механизм формирования дополнительного межатомного взаимодействия в Ge, Si и их сплавах.....118
 АО «НПП «Квант», Москва, Россия
16. Гурин В.Н.¹, Волков М.П.¹, Иванова Е.В.¹, Деркаченко Л.И.¹, Лапшин А.Е.², Кузаян А.А.³, Кузаян А.С.³, Данилович Д.П.⁴, Несмелов Д.Д.⁴, Орданьян С.С.⁴
 Особенности структуры и магнитных свойств полиэлементных гексаборидов РЗМ.....121
¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия,
²Институт химии силикатов, Санкт-Петербург, Россия,
³Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения, ⁴Технологический университет, Санкт-Петербург, Россия

III. Термоэлектрическое материаловедение

17. Коржуев М.А., Михайлова А. Б., Кретьова М.А., Авилов Е.С.
 Щели Ван дер Вальса в слоистых кристаллах семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$).....128
 ФГБУН ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия

18. Коржуев М.А., Катин И.В.
Вырождение фазы «фононное стекло – электронный кристалл» (ФСЭК) в слоистых кристаллах семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$).....135
ФГБУН ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
19. Коржуев М.А., Кретова М.А., Михайлова А.Б., Авилов Е.С.
Микротвердость H_μ слоистых кристаллов семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$).....141
ФГБУН ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
20. Коржуев М.А., Катин И.В., Кретова М.А., Авилов Е.С.
Термоэлектрические свойства и магнитотворная способность термопар на основе «естественных» неструктур- слоистых кристаллов семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$).....147
ФГБУН ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия
21. Любушкин Р.А., Япринцев М.Н., Соклакова О.Н., Иванов О.Н.
Получение термоэлектрического материала на основе Bi_2Te_3 , допированного лантаноидами Er, Tm, Yb и Lu.....153
НИУ «БелГУ», Белгород, Россия
22. Абдуллаев Н.А., Кахраманов К.Ш., Кахраманов С.Ш., Мурсакулов Н.Н.
Формирование диссипативных структур в легированных слоистых кристаллах типа $\text{A}_2\text{V}_3\text{B}_3^{\text{VI}}$ 159
Институт физики НАН АР, Баку, Азербайджан
23. Годжаев Э.М.¹, Абдуррагимов А.А.¹, Гусейнов А.Г.¹, Кахраманов С.Ш.¹, Кахраманов К.Ш.²
Тепловое расширение легированных кристаллов теллурида висмута.....165
¹Азербайджанский технический университет, Баку,
²Институт физики НАН АР, Баку, Азербайджан
24. Бублик В.Т.¹, Лаврентьев М.Г.², Освенский В.Б.², Панченко В.П.^{1,2}, Сорокин А.И.², Табачкова Н.Ю.¹
Влияние температуры, скорости нагрева и частоты следования импульсов при искровом плазменном спекании на формирование структуры и свойств твердых растворов $(\text{Bi}, \text{Sb})_2\text{Te}_3$169
¹НИТУ «МИСиС», Москва, ²ГНЦ ОАО «Гиредмет», Москва, Россия
25. Новицкий А.П.¹, Воронин А.И.¹, Шванская Л.В.^{1,2}, Московских Д.О.¹, Ховайло В.В.¹, Васильев А.Н.^{1,2}
Оптимизация процессов искрового плазменного спекания оксиселенидов химического состава BiCuSeO , легированных Nd.....175
¹НИТУ «МИСиС», Москва, ²МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
26. Булат Л.П.¹, Новотельнова А.В.¹, Освенский В.Б.², Тукмакова А.С.¹, Ережеп Д.¹, Бочков Л.В.³
Исследование процессов спекания ультрадисперсных порошков термоэлектрических материалов.....180
¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, ²ОАО ГИРЕДМЕТ, Москва, ³ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт Петербург, Россия
27. Порохин С.В.¹, Ховайло В.В.¹, Шванская Л.В.², Васильев А.Н.²
Исследование морфологии и термоэлектрических свойств $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, легированного NaF.....186
¹НИТУ «МИСиС», Москва, ²МГУ им. Ломоносова «МГУ», Москва, Россия
28. Щедров Е. Р., Инглизьян П. Н., Новиньков В. В., Захарян Л. А., Белова Н. Т.
Повышение стабильности термоэлектрических характеристик селенида меди.....188
ООО «ЭРА-ИСТОК» АН Абхазии, Сухум, Абхазия
29. Лазба Б. А., Квициния Р. Ч., Инглизьян П. Н., Новиньков В. В., Щедров Е. Р.
Исследование причин нестабильности селенида меди Cu_{2-x}Se194
ООО «ЭРА-ИСТОК» АН Абхазии, Сухум, Абхазия
30. Повзнер А.А., Волков А.Г., Ноговицына Т.А.
Термоэлектрические эффекты в FeSi199
Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

IV. Измерительные методики

31. Рыжков В. В., Федосеев О. Б., Пошехонов Р. А., Осипков А. С., Михалёв П. А., Янович С. В. Динамический одночастотный метод исследования термоэлектрических свойств полупроводниковых гетероструктур.....206
МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва, Россия
32. Самусевич К.Л.¹, Смирнов С.А.¹, Константинов П.П.², Асач А.В.¹, Исаченко Г.Н.²
Измерение теплопроводности прямым и косвенным методом на примере твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ 216
¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, ²ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

V. Термоэлектрические преобразователи

33. Новотельнова А.В., Асач А.В., Тукмакова А.С., Ережеп Д., Когай В., Гамова К.А.
Моделирование термомеханических процессов при эксплуатации термоэлектрических устройств.....221
Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия
34. Коржув М.А.
Использование правила Ленца для экспресс расчетов тепловых и электрических цепей термоэлектрических модулей.....227
ФГБУН ИМЕТ им. А.А. Байкова, Москва, Россия
35. Охрем В.Г.
Влияние эффекта Томсона на глубину охлаждения анизотропного холодильного элемента.....233
Национальный технический университет «ХПИ», Черновицкий факультет, Черновцы, Украина
36. Охрем В.Г.
Новые аспекты физики холодильного элемента Пельтье.....239
Национальный технический университет «ХПИ», Черновицкий факультет, Черновцы, Украина

37. Инглизьян П.Н., Лазба Б.А., Гречко Н.И., Снапьян А.Х., Судак Н.М., Новиньков В.В., Щедров Е.Р., Квициния Р.Ч., Захарян Л.А.
Разработка и испытания ТЭБ с ветвью термоэлемента р-типа из селенида меди.....245
ООО «ЭРА-ИСТОК»
38. Дударев Ю.И.
Нестационарный режим работы термопирогенератора.....251
Сухумский физико-технический институт, ГНПО «Эра-Исток», Сухум, Абхазия
39. Дударев Ю.И.
Исследование динамических режимов работы термоэлектрических датчиков.....255
Сухумский физико-технический институт, ГНПО «Эра-Исток», Сухум, Абхазия
40. Марков О. И.
Влияние теплового излучения на эффективность термоэлемента.....258
Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева, Орел, Россия
41. Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Абдулхакимов У.И., Евдулов Д.В.
Термоэлектрическая система для проведения тепловых косметологических процедур.....264
Дагестанский ГТУ, Махачкала, Россия
42. Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Евдулов Д.В.
Возможности утилизации теплоты, выделяемой РЭА, с использованием термоэлектрических преобразователей энергии.....268
Дагестанский ГТУ, Махачкала, Россия
43. Исмаилов Т.А., Казумов Р.Ш., Миспахов И.Ш., Рамазанова Д.К.
Исследование температурных режимов работы

термоэлектрического теплообменного аппарата.....	274
ФГБОУ ВО Дагестанский ГТУ, Махачкала, Россия	
44. Исмаилов Т.А., Казумов Р.Ш., Рамазанова Д.К. Моделирование теплофизических процессов теплообменных аппаратов рекуперативного типа.....	280
ФГБОУ ВО Дагестанский ГТУ, Махачкала, Россия	
45. Исмаилов Т.А., Хазамова М.А., Хуламагомедова З.А. Модернизация термоэлектрического реанимационного комплекса для неонатологии.....	286
ФГБОУ ВО Дагестанский ГТУ, Махачкала, Россия	
46. Рагимова Т.А., Хазамова М.А., Рамазанова Д.К. Устройство для теплового воздействия на шейно-воротниковую зону на базе термоэлектрических преобразователей энергии.....	290
ФГБОУ ВО Дагестанский ГТУ, Махачкала, Россия	
Авторский указатель.....	294

1 ВКЛАД ЧЛЕНА-КОРРЕСПОНДЕНТА РАН Н.С. ЛИДОРЕНКО В РАЗВИТИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В РОССИИ

Тереков А.А.
ОАО «Гиредмет», Москва, Россия
E-mail: 5676@mail.ru

Возглавляемый свыше трех десятилетий Николаем Степановичем Лидоренко Всесоюзный научно-исследовательский институт источников тока - ВНИИТ (в настоящее время ОАО «НПП «Квант») являлся в стране ведущим предприятием по созданию автономных источников электрической энергии космического и наземного применения и, в частности, термоэлектрических преобразователей тепловой энергии в электрическую с рабочей температурой по горячему спаю от 100 до 1000⁰С.

В этой связи, необходимо отметить роль и значение Н.С. Лидоренко, не только как крупного ученого в области прямого преобразования различных видов энергии в электрическую (д.т.н., профессора, члена-корреспондента РАН), но и как выдающегося организатора науки. Н. С. Лидоренко возглавил институт в самый разгар «холодной» войны, когда для всех видов военной техники потребовались надежные автономные источники электрической энергии, причем особенно жесткие требования предъявлялись к ним в области ракетно- космической техники. Это было непростое время, когда от Н.С. Лидоренко требовалось создание новых научных направлений в автономной энергетике, реализация смелых инженерных решений, поиск талантливых ученых, умелое руководство большим коллективом работников института и опытного производства.

Запущенный 4 октября 1957 г. первый искусственный спутник Земли был оснащен блоком электропитания, состоящим из разработанных и созданных во ВНИИТе под руководством Н.С. Лидоренко аккумуляторных серебряно-цинковых батарей повышенной емкости. Тогда весь мир, затаив дыхание, слушал «энергичный» голос первого спутника, и Н.С. Лидоренко вполне заслуженно получил ученую степень доктора технических наук.

В это время им был создан коллектив из талантливых ученых (А.П. Ландсман, М.Б. Каган и др.), которые начали работать над созданием качественно новых источников электрической энергии, и уже на третьем спутнике, выведенном на орбиту 15мая 1958г., были установлены солнечные батареи, которые затем работали на всех выводимых в космос объектах.

Системы энергообеспечения, разработанные под руководством Н. С. Лидоренко, находились и на космическом корабле «Восток», на котором 12 апреля 1961 г. совершил полет Ю.А. Гагарин. В 1960-70-х гг. ВНИИТ представлял собой огромную научно-производственную организацию, состоящую из нескольких сотен лабораторий, более десятка филиалов, работавших по всей стране, где выполнялись исследования по десяткам направлений и тематик. Только на московской территории института трудились 11 тысяч сотрудников, в том числе около 5 тысяч ученых и инженеров. Многие работы института были отмечены государственными премиями, большое количество сотрудников института и его филиалов успешно защитили кандидатские и докторские диссертации.

В дальнейшем объем выполняемых институтом научных работ шел по возрастающей. Были начаты работы по реализации идеи Н. С. Лидоренко об использовании энергии двойного электрического слоя в гетерогенных системах, что привело к созданию нового электротехнического устройства - молекулярного конденсатора, занявшего промежуточное место между аккумуляторной батареей и традиционным конденсатором. Сегодня эти устройства, получившие название «суперконденсаторов» широко используются во всем мире.

Не менее впечатляющих результатов удалось достичь Н.С. Лидоренко и при создании электрохимических генераторов, которые были установлены к Московской Олимпиаде на нескольких микроавтобусах вместо бензиновых двигателей внутреннего сгорания. Однако научный и творческий портрет Н.С. Лидоренко был бы неполным, если бы мы не отметили его вклад в становление и развитие работ по термоэлектричеству, и его внедрению в оборонную отрасль и народное хозяйство.

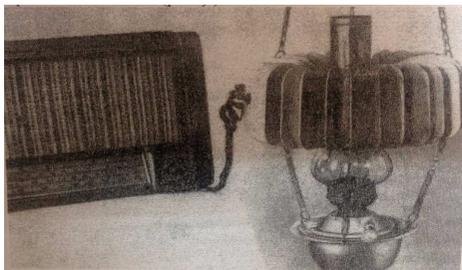


Рис. 1. (ТЭГ) с нагревом от керосиновой лампы.

Интенсивное развитие радиосвязи в первой половине XX века

потребовало создания новых автономных источников электропитания. Одним из них стал, разработанный в годы Великой Отечественной войны сотрудниками Ленинградского Физико-технического института, руководимого А.Ф. Иоффе, автономный переносной термоэлектрический источник питания для партизанских радиостанций, получивший известность как «партизанский котелок». В этом источнике горячие спаи термоэлементов нагревались от пламени костра, а холодные спаи охлаждались кипящей водой.

В 1948 г. сотрудник Ленинградского Физтеха Ю.П. Маслаковец создал источник электропитания, работающий от тепла керосиновой лампы. В то же время сдерживающим фактором на пути дальнейшего развития термоэлектричества стало его промышленное освоение. Академик А.Ф. Иоффе, предвидевший большие перспективы для практического использования термогенераторов в народном хозяйстве, смог убедить в этом руководителя страны И.В. Сталина во время личной встречи, состоявшейся в 1951 г. В этот же день М.Г.Первухин, заместитель председателя Совета Министров СССР и председатель бюро по химии и электростанциям при Совете Министров СССР, вызвал к себе в кабинет Николая Степановича Лидоренко, незадолго до этого назначенного директором Элементно-электроугольного института (НИЭИ) и поручил ему наладить промышленный выпуск источников питания на основе термоЭЛЕМЕНТОВ. Рассказывая об этой истории, Николай Степанович вспоминал: «Я стал возражать, объяснять, что институт занимается совсем другими элементами!», но тут из-за бокового столика, стоявшего в кабинете М.г. Первухина, встал академик А.Ф. Иоффе и сказал: «Николай Степанович! В этом кабинете не говорят слова нет!» На следующий день Н.С Лидоренко и А.Ф. Иоффе поехали в подмосковный поселок Правдинский, где находилась мастерская по выпуску керосиновых ламп. Все новое тогда внедрялось быстро.

Мощности ТЭГ хватало для питания домашних радиоприемников в районах, где отсутствовала электрификация, а также для небольших колхозных радиостанций. Благодаря организаторским способностям Н.С. Лидоренко и его умению подбирать кадры керосиновая мастерская быстро превратилась в завод «Термогенератор», выпускавший термоэлектрические генераторы в количестве, которое удовлетворяло потребности огромной страны. Этому в немалой степени также способствовали талант и организаторские способности главного инженера завода М.Г. Эпштейна. Вскоре продукция завода «Термогенератор» получила широкое распространение не только в нашей стране, но и за рубежом. По инициативе Н.С. Лидоренко здесь был начат выпуск и

второго изделия - усовершенствованного «партизанского котелка», который продолжался в течение нескольких десятков лет.

Со временем Н.С. Лидоренко при поддержке руководства страны был создан во ВНИИТе (Москва) большой научный центр с термоэлектрическими филиалами в Ленинграде, Кишиневе, выполнявшими работы по следующим направлениям: материаловедение полупроводниковых материалов, элементная база термоэлектричества, технология термоэлектрических материалов, термоэлементов и термобатарей, разработка конструкций термоэлектрических генераторов и испытания на срок службы, дальнейшее развитие получила теория термоэлектрических явлений.

Коллективом ученых термоэлектрического направления ВНИИТ, которые последовательно возглавлялись д.т.н. проф. А.С. Охотиным, д.т.н. М.А Ханиным, д.т.н. проф. Н.В. Коломойцем, создавалась промышленная технология изготовления металлокерамических термоэлементов и термобатарей, решались вопросы физико- химической совместимости полупроводниковых материалов с коммутационными слоями и токовыми шинами, разрабатывались различные типы антисублимационных покрытий для термоэлементов. Одновременно с материаловедческими и технологическими подразделениями и опытным производством (не считая завод «Термогенератор») было создано конструкторское подразделение, которым последовательно руководили д.т.н., проф. В.Ф. Лебедев, д.т.н., проф. В.Л. Проценко, д.т.н., проф. АЗ. Кулиев.

На предприятии велась большая научная работа по исследованию новых термоэлектрических материалов, при этом молодые ученые имели все условия для плодотворной творческой работы, а руководство института приобретало современное оборудование, как в нашей стране, так и за рубежом для выполнения исследовательских и технологических работ и их метрологического обеспечения. Для развития работ по созданию термоэлементов на основе силицидов и сплавов кремний-германий были приобретены высоковакуумные установки с высокочастотным нагревом до 1200°C , высокотемпературный электронный микроскоп с возможностью фиксации исследуемых процессов на кино- и фотопленку.

В 1962 г. коллективом ученых ВНИИТа была создана высокопроизводительная технология получения металлокерамических термоэлементов и термобатарей с температурой эксплуатации по горячему теплоносителю около 300°C . Также были разработаны антидиффузионные барьеры, исключаящие взаимодействие полупроводника термоэлементов с медными токовыми шинами, присоединяемыми к ветвям

термоэлементов с помощью припоя, не содержащего свинец.

Эти технологические успехи позволили институту и его опытному производству создать уникальную, даже по сегодняшнему уровню, термоэлектрическую бортовую электростанцию -- ТЭГ-150 с атомно-реакторным нагревом мощностью 150 кВт для атомной подводной лодки.

На рис. 3 представлен вид одного из «многоэтажных» блоков этой уникальной термоэлектрической бортовой электростанции. На одном «этаже» устанавливалось 16 термобатарей, которые в рабочем температурном режиме вырабатывали электрическую энергию суммарной мощностью 0,5 кВт. Мощность всего пакета составляла несколько кВт и зависела от количества «этажей».



Рис.2. Блок термобатарей для ТЭГ-150 мощностью 5 кВт.

Эти гигантские по масштабам инновационные работы успешно выполнялись во ВНИИТе параллельно с не менее масштабными проектами по космической фотоэнергетике, отцом которой заслуженно считается Н.С. Лидоренко. После создания во ВНИИТе первой солнечной батареи, установленной уже на третьем спутнике, они стали основой энергоустановок для подавляющего количества космических аппаратов. Безусловно, всё это потребовало от Н.С. Лидоренко напряжения всех сил, предельного использования его творческих возможностей, его таланта учёного и организатора науки. В 1963г. во ВНИИТе началось выполнение большого объёма научно-исследовательских работ по созданию среднетемпературных термоэлементов и термобатарей с температурой эксплуатации $650-700^{\circ}\text{C}$. В качестве перспективных исследовались свойства термоэлектрических материалов на основе PbSe , PbTe , GeTe .

Были определены термоэлектрические характеристики полупроводниковых материалов в зависимости от состава и количества легирующих компонентов, от температуры, разрабатывались варианты коммутации полупроводниковых ветвей термоэлементов с токовыми шинами, изготовленными из серебра, меди, никеля, железа кобальта, молибдена, вольфрама и других металлов и сплавов на их основе. Были разработаны материалы и технологии для антисублимационных покрытий термоэлементов термобатарей, технологии компактирования ветвей методом порошковой металлургии. Исследовались скорости сублимации материалов среднетемпературных термоэлементов в различных температурах и средах (вакуум, аргон, гелий), взаимодействие полупроводниковых материалов с анти-сублимационными покрытиями в зависимости от состава и технологии нанесения.

В процессе этой работы был введен в строй парк установок для проведения имитационных ресурсных испытаний, в котором стало возможным создание условий испытаний максимально приближенных к реальным по температурным условиям горячему и холодному спаю, по скорости нагрева и охлаждения, по окружающей среде (вакуум, инертные газы), усилию поджима термоэлемента к теплопроводам, по внешнему механическому воздействию (удар, вибрация) и т.д.

В результате реализации ряда новаторских технологических и конструкторских решений сотрудников термоэлектрического направления были разработаны и внедрено серийное производство на заводе «Термогенератор» новые гермогенераторы (ТЭГ) УГМ-80 мощностью 80 Вт с напряжением на нагрузке 24-26 В, работающие на природном газе.

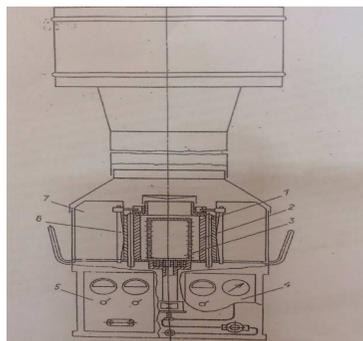


Рис.3. Термоэлектрический генератор УГМ 80. Общий вид.
1 – батарея термоэлектрическая герметизированная;
2 – теплоприёмник;
3 – газогрелочное устройство;
4, 5 – панели; 6 – пружина; 7 – радиатор.

ТЭГ УГМ-80 использовались в качестве автономных источников электропитания радиорелейных линий магистральных трубопроводов,

расположенных в районах Крайнего Севера, Сибири, в труднодоступных районах центра России и пустынях Средней Азии. Необходимо отметить, что успеху технологов и конструкторов при создании УГМ-80 немалой степени способствовала работа коллектива расчетчиков: к.т.н. Р.В. Ковальского, Ю.М. Ржевской, М.Н. Селиверовой и др., разработавших методику расчета газовых генераторов с переменной нагрузкой, радиаторов охлаждения с естественной циркуляцией геометрических размеров термоэлементов и др. параметров и узлов генератора.

Были получены аналитические выражения, позволяющие рассчитать основные параметры термогенератора, исходя из конкретных конструктивных решений и свойств полупроводника. На предприятии были проведены исследования, результатом которых явилась разработка технологии получения мелкодисперсных (тогда не было термина наноразмерных) порошкообразных термоэлектрических материалов методом сверхбыстрого охлаждения или, как это сейчас принято называть, методом закалки из жидкого состояния ЗЖС. К перспективной работе были привлечены молодые учёные. Так, в диссертационной работе К.Н. Кошкина, одного из учеников Н.С. Лидоренко, посвященной разработке этого метода была достигнута добротность на халькогениде висмута (р-тип) равная 4,2 при комнатной температуре, при этом наряду с повышением термоэлектрических свойств наблюдалось увеличение механической прочности скомпактированного материала в 4-5 раз. Аналогичные результаты были достигнуты зарубежными и отечественными исследователями спустя 25 лет.

Результатом большой научной и практической деятельности ВНИИТа и его филиалов стало избрание Н.С. Лидоренко членом-корреспондентом Академии Наук СССР (1966г.), он стал председателем многих научных советов и комиссий при Академии Наук, главным редактором журнала «Новые методы получения электроэнергии» и ряда других специализированных изданий. Еще в середине 1950-х годов С.П. Королев подключил Н.С. Лидоренко и ВНИИТ к космическим делам. Как вспоминал Николай Степанович: «Связь с Королевым у нас была непрерывная. Обсуждали проекты и идеи; ругались, когда культурно проваливали сроки. Но никто не помнил никаких обид. Дело было впереди!».

Н.С. Лидоренко прекрасно понимал, что прогресс в космонавтике неразрывно связан с состоянием бортовых систем электропитания. Действительно, анализируя более чем полувековой опыт освоения космического пространства, следует отметить, что история развития космонавтики неразрывно связана с поиском новых источников

электроэнергии, совершенствованием технологических и конструктивных решений обеспечением возрастающих требований к их КПД, сроку службы, удельной мощности.

Академик РАН Б.Е. Черток один из пионеров отечественной космонавтики и заместитель С.П. Королева вспоминал: «Между Н.С. Лидоренко и руководителем Совета часто возникали жаркие споры!» Н.С. Лидоренко умел отстаивать свою точку зрения на технические проблемы космической энергетики в споре с руководителями любого уровня.

Начиная с 1965 г. в космической энергетике наступил период, который характеризовался активными дискуссиями ведущих ученых Академии Наук СССР, руководителей предприятий и специалистов о том, по какому направлению следует развивать космическую энергетику, солнечному или ядерному. К этому периоду относится и первый в стране опыт космического применения изотопных термоэлектрических бортовых источников электрической энергии «Орион» на полонии Po^{210} . Установленные на двух искусственных спутниках земли «Стрела-Г» они успешно отработали гарантийный срок.

В результате, для создания бортового источника электропитания мощностью несколько киловатт было отдано предпочтение ядерной энергетической установке. По заданию правительства, возглавляемый Н.С. Лидоренко коллектив термоэлектрического направления приступил к созданию термоэлектрического генератора с атомно-реакторным нагревом для космического аппарата радиолокационной разведки системы МКРЦ (морской космической разведки и целеуказания). Энергоустановка состояла из малогабаритного ядерного реактора на быстрых нейтронах с тепловой мощностью 100 кВт. Для нагрева горячих спаев термобатарей до температуры $650-670^{\circ}C$ был использован жидкометаллический теплоноситель, который с более низкой температурой $350-400^{\circ}C$ применялся и для охлаждения холодных спаев, отвод тепла с них был затруднен возможностью его сброса в космическое пространство только за счет излучения. Температура горячих спаев была обусловлена предельными возможностями термоэлектрических материалов на основе халькогенидов свинца, германия, олова, селена, их механическими свойствами, скоростью сублимации. Коллективу ученых и инженеров технологического подразделения, возглавляемого талантливым физиком д.т.н. М.А. Ханиным, предстояло решить непростую техническую задачу по созданию термоэлектрического генератора большой мощности в столь жестких температурных условиях. Не менее сложная задача была поставлена и перед конструкторами (руководитель д.т.н., проф. В.Ф. Лебедев).

К этому времени был полностью введен в эксплуатацию технологический корпус, в котором опытное производство заняло целый этаж. Было создано подразделение для круглосуточных испытаний термобатарей, которое возглавил к.т.н. В.М. Ржевский, будущий заместитель Н.С. Лидоренко по всему термо-фотоэлектрическому комплексу. Для обеспечения требуемого стандарта испытаний была приобретена вычислительная управляющая машина «МАРС» и другое современное оборудование.

Изготовленный во ВНИИТе термоэлектрический генератор «4Я20» электрической мощностью 2,8 кВт состоял из плоских термобатарей, выполненных на основе полупроводниковых материалов - халькогенидов свинца и германия и размещенных внутри герметичного цилиндрического контейнера с горячим и холодным теплопроводами, заполненного инертным газом.

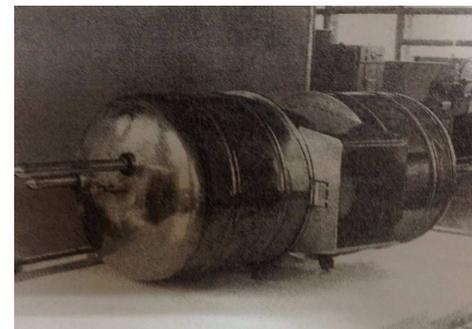


Рис.4. Термоэлектрический генератор с реакторным нагревом.

При проведении работ по изготовлению термогенератора «4Я20» получила дальнейшее развитие технологическая база предприятия, был выполнен большой объем научно-исследовательских работ по термоэлектрическому материаловедению, разработан эффективный антидиффузионный барьер для решения проблемы коммутации каскадной р- ветви на основе халькогенида германия с токоведущими металлическими шинами, внедрена высоко-производительная технология получения методом порошковой металлургии термоэлементов и термобатарей путем их компактирования с последующим прессованием на воздухе.

Успеху этих работ в немалой степени способствовало умение Н.С. Лидоренко подбирать и расставлять ученые кадры. К этому времени он добился перевода во ВНИИТ из Института Полупроводников АН СССР (ИПАН) ученика А.Ф. Иоффе, к тому времени уже известного специалиста-термоэлектрика Н.В. Коломойца, который стал при поддержке Н.С. Лидоренко доктором технических наук, профессором, всемирно известным ученым, который в самый разгар «холодной войны» ездил в составе научных делегаций за рубеж, его приглашали читать лекции в ведущих университетах США. При нём термоэлектрическое направление в работе ВНИИТ достигло наивысших научных и экономических результатов.



Рис.5. ТЭГ УГМ-200, Север.

Опыт работ над термогенератором «4Я20» в дальнейшем послужил основой для создания более эффективных (по сравнению с УГМ-80) среднетемпературных, с температурой эксплуатации до 650 °С, термоэлектрических генераторов типа УГМ-200, ГТГ- 150. Используемые в них термобатареи обеспечивали генерацию электрической энергии с одного см² рабочей поверхности 0,9-1,0 Вт. Одновременно удалось увеличить срок службы низкотемпературных генераторов типа УГМ-80М до 25 лет, а температуру эксплуатации поднять до 380 °С. В результате экспериментальных и научно-исследовательских работ, выполненных коллективом ученых под руководством д.т.н. Л.Д. Дудкина по разработке более эффективной п-ветви в термоэлементе для низкотемпературного диапазона мощность генератора увеличится на 25% при сохранении показателей по сроку службы.

Одновременно с изделием «4Я20» был разработан термоэлектрический сильнотоочный источник питания ТЭГ «КЗ» мощностью 0,5 кВт (ток 1500 А) выполненный по безизоляционной схеме.

Ветви р-типа проводимости имели размеры 40x40мм и их сопротивление составляло $40 \cdot 10^{-6}$ Ом при 650 °С для коммутации таких ветвей с плоскими контактами (с теплопроводами, которые являлись частью электрической цепи) были разработаны разъемные контакты из материалов, находящихся при рабочей температуре в твердоточном состоянии, при этом сопротивление контакта не превышало 1-2% от сопротивления ветви и оно было стабильным в процессе длительных ресурсных испытаний, проведенных в 1966 г. Термоэлектрический сильнотоочный ТЭГ «КЗ» использовался для питания электромагнитного насоса, который осуществлял прокачку жидкометаллических теплоносителей реакторных систем, например, NaK сплава эвтектического состава. Этот насос обеспечивал функционирование системы в штатном режиме и осуществлял расхолаживание реактора при аварийном отключении бортового электропитания. Отсутствие электрической изоляции и, следовательно, термических потерь, позволяет получить в конструкции термогенератора кпд практически равный кпд термоэлектрического материала и предельно высокую удельную мощность (Вт/кг), что особенно важно для космических аппаратов (рис.6). Авторами разработки были А.Х. Черкасский и Л.Л. Силян.

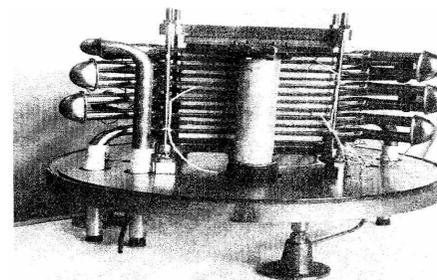


Рис.6. Термоэлектрический источник питания электромагнитного насоса для прокачки жидкометаллического теплоносителя.

При разработке конструкций термоэлектрических генераторов Н.С. Лидоренко уделял особое внимание их надежности. Далеко не все вопросы, связанные с деградацией энергетических характеристик ТЭГ и его ТЭБ, можно решить расчетным путем, поэтому Н.С. Лидоренко увеличил отдел ресурсных испытаний термоэлементов и термобатарей до 75 экспериментальных установок с централизованной системой управления и измерений. Отдел работал в круглосуточном режиме (без

остановок на выходные и праздники) и проводил экспериментальную проверку всех технологических, материаловедческих и конструкторских решений, выполнял самостоятельные исследовательские задачи. Так, например, в 1972-75 годах инженерами отдела Л.Д. Сарычевой и г.А. Колбневой был выполнен цикл работ по экспериментальному определению влияния различных внешних условий на энергетику ТЭБ. Ими было установлено, что важным фактором, влияющим на ресурсные и энергетические характеристики ТЭБ, является усилие их одностороннего сжатия, т.е. усилие поджатия к теплоприемнику и радиатору (Р), см. табл. 1.

Таблица 1.

Электрическая мощность ТЭБ	Напряжение холостого хода	Внутреннее сопротивление ТЭБ	Сопротивление изоляции	Усиление одностороннего сжатия
W (Вт)	U _{хх} (В)	R (ом)	R _{из} (ом)	P кг/см ²
8,23	5,05	0,775	100	4
15,06	6,55	0,699	100	35

Из табл. 1 видно, что при изменении усилия одностороннего сжатия с 4 до 35 кг/см², мощность меняется почти в два раза для одной и той же ТЭБ, увеличивается и напряжение холостого хода при одновременном уменьшении внутреннего сопротивления. Этот вывод справедлив для всех ТЭБ плоской «сэндвичевой» конструкции. Н.С. Лидоренко поставил перед конструкторами ТЭГ задачу резкого увеличения усилия поджатия ТЭБ к теплоприемнику и радиаторам, которая была успешно решена высококвалифицированным конструктором Э.А. Семенковым, его прижимные устройства используются три десятилетия во всех ТЭГах, разработанных НИИ «Квант», в том числе и современном генераторе ГТГ - 150Н.

В начале 1970-х годов директору ВНИИТ Н.С. Лидоренко правительство страны поручает создание термостатирующего устройства для саркофага В.И. Ленина в Мавзолее. Для решения этой задачи потребовалось создать надежные и эффективные термоэлектрические батареи, обеспечивающие однородность температурного поля в конструкции саркофага в пределах 0,1-0,2⁰С. Решением этой сложной конструкторской и технологической задачи под руководством Н.С. Лидоренко занимался большой коллектив ученых, технологов и конструкторов во главе с д.т.н. С.В. Рябиковым. С этой целью на заводе «Термогенератор» в крайне сжатые сроки было налажено производство

новых холодильных модулей, и в 1975 г. после длительных испытаний вся система термостатирования саркофага была принята в эксплуатацию. В дальнейшем система термостатирования саркофага подверглась существенной модернизации: была разработана безвентиляторная система термостатирования с использованием в тепловой цепи эффективных теплопередающих элементов на основе низкотемпературных двухфазных термосифонов. В 1977 г. безвентиляторная система термостатирования саркофага В.И. Ленина была запущена в штатную эксплуатацию. Аналогичная система была установлена в мавзолеях Г. Димитрова (Болгария), Агостиньо Нето (Ангола) и Хо Ши Мина (СРВ), в последнем из них она успешно эксплуатируется до настоящего времени.

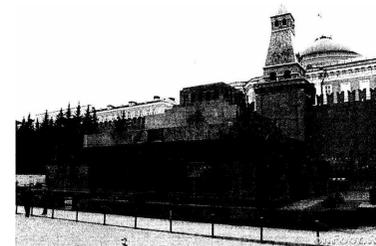


Рис.7. Мавзолей В.И. Ленина в Москве.

Логическим шагом в развитии предприятия стало создание термоэлектрических генераторов наземного и космического базирования, работающих за счет нагрева от использования солнечной энергии. Солнечный термоэлектрический генератор является возобновляемым источником электрической энергии, который не наносит вреда экологии и представляет новый этап развития автономной энергетики. Человечество заинтересовано в получении максимально приближенных к потребителю и простых в обращении надежных рассредоточенных источников электропитания, не подверженных пагубному влиянию земных катаклизмов (ураганы, землетрясения, снегопады, гололед и т.д.).

Солнечный термоэлектрический генератор был впервые испытан в СССР в наземных условиях в 1955 г. и в космосе в 1961 г. Один из конструктивных вариантов солнечных ТЭГ с использованием концентратора был продемонстрирован Н.С. Лидоренко во время посещения ВНИИТа председателем Совета Министров СССР АН. Косыгиным.



Рис. 8. Посещение ВНИИТ А.Н. Косыгиным (крайний справа) на переднем плане солнечный ТЭГ с концентратором.

К этому времени коллективом ученых и инженеров, руководимых к.т.н. М.А. Маркманом, была разработана технология изготовления низкотемпературных трубных модулей с температурой эксплуатации 320°C (по теплоносителю) и сроком службы 25 лет. Нагрев горячих спаев осуществлялся с помощью тепловых труб различного конструктивного исполнения. Продемонстрированный АН. Косыгину солнечный термоэлектрический генератор (СТЭГ) имел мощность 40 Вт и был выполнен в виде одиночного трубного модуля с тепловой трубой, снабженной пористым фитилем и тепловым аккумулятором на основе гидрида лития. Каскадированные термоэлементы изготавливались методом порошковой металлургии, состояли из тройных сплавов на основе халькогенидов висмута и сурьмы. Коэффициент концентрации энергии СТЭГ имел кпд преобразования 3,8-4% при сроке службы 25 лет, удельную электрическую мощность 62 Вт/кг. По последнему показателю трубный модуль М.А. Маркмана (сотрудника ВНИИТ) превосходил аналогичный модуль фирмы Westinghouse.

В немалой степени столь высоким показателям способствовало то обстоятельство, что в качестве р-ветви использовался материал $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$, который был впервые синтезирован аспирантом Г.И. Шмелевым в 1946 г. в Институте Полупроводников Академии Наук СССР (ИПАН), который ко времени создания СТЭГ работал во ВНИИТе (по инициативе Н.С. Лидоренко). С тех пор (с 1949 г.) этот материал используется во всем мире в миллионах модулей Пельтье и в несколько более скромных количествах в генераторных модулях, и никто из исследователей пока не смог получить промышленный материал с более высокими термоэлектрическими свойствами.

Следует особо отметить, что частыми гостями во ВНИИТе были выдающиеся личности из числа ученых, например, академики Н.Н. Семенов, П.Л. Капица, Е.О. Патон и президент Академии Наук СССР академик АЛ. Александров, который активно интересовался успехами в области автономной энергетики и особенно в термоэлектричестве. Н.С. Лидоренко были представлены президенту АН, например, результаты разработок высокотемпературных термоэлементов с высокими энергетическими и ресурсными характеристиками с температурой эксплуатации 1270 К, вариант коммутации которых был разработан квалифицированным металлургом и технологом к.т.н. П.Ф. Квином.



Рис.9. Посещение ВНИИТ А.Л. Александровым.

Разработанные во ВНИИТе трубные модули нашли еще одно интересное применение - они использовались для утилизации тепла геотермальных источников в Долине гейзеров на Камчатке и питания научной аппаратуры, установленной там же на склоне действующего вулкана. Термоэлектрический генератор работал по тепловой схеме, предложенной талантливым сотрудником термоэлектрического подразделения В.Т. Каменским, который являлся одним из основных разработчиков трубного модуля. Горячая вода из пробуренной им в склоне вулкана скважины поступала в горячий контур и обеспечивала нагрев горячих спаев термоэлементов, а по холодной стороне тепло отводилось проточной водой из ближайшего незамерзающего ручья. Водозабор осуществлялся выше уровня расположения трубного модуля, поэтому вода по холодному контуру шла самотеком. Учитывая насыщенность воды химически активными элементами, все детали, контактирующие с водой, изготавливались из титана, что обеспечило работу геотермального ТЭГ, установленного вблизи кратера вулкана для электроснабжения научной

аппаратуры института Вулканологии АН СССР в течение многих лет. К счастью, за все время эксплуатации ни один из камней, которые постоянно выбрасывались вулканом, не попал в термогенератор, хотя камнепад был частым явлением.



Рис.10. Геотермальный термо-электрический генератор
Напряжение – 24; Мощность – 320; Вт
Срок службы – 10 лет;
Температура воды – 300⁰С.

Дальнейшим развитием работ по созданию трубных термоэлектрических модулей стали исследования по созданию установки «Гамма». Во ВНИИТе были изготовлены модули мощностью 210 Вт, которые снабжались высокопрочным наружным титановым корпусом, способным выдержать погружение на дно океана на глубину до 6000 м. Длительные стендовые испытания во ВНИИТе такого модуля, снабженного тепловой гравитационной трубой, показали стабильность его энергетических характеристик при температуре эксплуатации по горячей стороне, равной 320⁰С. Холодные спаи, через титановый корпус, охлаждались неподвижной водой бассейна.

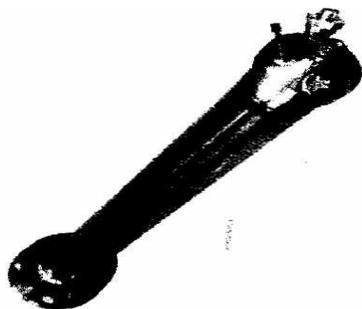


Рис. 11. Глубоководный трубный модуль.

Под руководством Н.С Лидоренко также активно велись работы по утилизации тепла двигателей внутреннего сгорания. Наиболее успешной разработкой в этой области стал компактный утилизационный термогенератор (УТЭГ) мощностью 500 Вт с напряжением 220В, который устанавливался на выхлопной трубе дизельной судовой установки. Охлаждение холодных спаев ($T_x=40^0\text{C}$) осуществлялось заборной водой. Для решения ряда технических задач возникла необходимость в разработке термоэлектрического источника тока, у которого внутреннее сопротивление стремится к нулю, насколько это технически возможно. Как показали исследования, выбор термоэлектрических материалов для такого преобразователя с помощью критерия А.Ф. Иоффе не является оптимальным. Н.С. Лидоренко с сотрудниками термоэлектрического направления д.т.н. проф. Н.В. Коломойцем и инж. В.В. Типикиным была разработана теория, позволившая оптимизировать выбор термоэлектрических материалов для термоэлемента – источника тока. В результате большой аналитической работы было получено, что отношение плотности электрического тока к удельному тепловому потоку зависит только от свойств термоэлектрических материалов и средней температуры термоэлемента. Это отношение может быть названо коэффициентом тока, поскольку оно характеризует способность термоэлектрической пары генерировать электрический ток, и определяет максимальную величину тока, генерируемого термоэлектрической парой единичной площади при поступлении на ее горячий спай единицы теплового потока. Таким образом, коэффициент тока:

$$k_t = \frac{j}{q} = \frac{2 \cdot (\alpha_n + \alpha_p)}{(\sqrt{\rho_n \cdot X_n} + \sqrt{\rho_p \cdot X_p})^2 + (\alpha_n + \alpha_p)^2 \cdot T}, \quad [1]$$

где α_n и α_p – коэффициент термоэдс n и p ветвей термоэлемента,

ρ_n и ρ_p электропроводность n и p ветвей термоэлемента, X_n и X_p – теплопроводность ветвей термоэлемента

$$T = \frac{T_r + T_x}{2} - \text{средняя температура термоэлемента}$$

Для того чтобы иметь возможность оценивать свойства отдельно каждого термоэлектрического материала с точки зрения его эффективности для преобразования тепла в электрический ток или, что то же самое, в энергию магнитного поля, предположим, что

$$\alpha_n = \alpha_p = \alpha, \rho_n = \rho_p = \rho, X_n = X_p = X.$$

Анализ температурной зависимости k_i удобен при $\Delta T \rightarrow 0$, когда T становится бегущей координатой T . В этом случае:

$$k_i = \frac{\alpha}{\rho \cdot X + \alpha^2 \cdot T} \quad [2]$$

Все удельные величины, входящие в это выражение, как известно, являются сложными функциями температуры и концентрации носителей. Кроме того, эти величин зависят от таких основных физических констант твердого тела, как, например, эффективна масса, механизм рассеяния и т.д. Анализ характерных зависимостей всех этих величин для различных веществ дает возможность провести сравнение их с целью определения максимально возможных значений коэффициента тока.

Таким образом, в работе Н.С. Лидоренко сделаны важные выводы, касающиеся требований предъявляемым к материалам для термоэлементов-источников тока, которые являются по существу преобразователями тепла в магнитное поле:

1. максимальное значение коэффициента тока (k_i)-1, характеризующего магнитотворную способность термоэлектрических материалов, лежит в области среднего вырождения и достигается при больших концентрациях носителей заряда по сравнению с концентрацией, соответствующей максимуму термоэлектрической добротности (критерий Иоффе);

2. токотворная способность металлических сплавов с высокими значениями коэффициента термоэдс или равняется или незначительно хуже, чем у лучших термоэлектрических полупроводниковых материалов, в отличие от термоэлектрической добротности, которая у первых материалов ниже, чем у вторых, более, чем на порядок.

Таким образом, при создании термоэлементов-источников тока требуется специальная оптимизация материалов, которая существенно отличается от выбора материалов по общепринятому критерию Иоффе.

Изготовленные с использованием этой теории термоэлементы из металлических сплавов вырабатывали ток величиной несколько тысяч ампер.



Рис. 12. термоэлектрический источник тока, работающий в потоке высокотемпературной плазмы ($T_{пл}=15000^{\circ}\text{K}$).



Рис. 13. Переносные термоэлектрические источники электропитания: в центре генератор «Искра» - мощностью 500 Вт, для питания войсковых средств связи.

В своей научной деятельности Н. С. Лидоренко значительное внимание уделял вопросам повышения эффективности метода прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. Были разработаны комбинированные термоэмиссионно-термоэлектрические установки с КПД 35%, которые успешно прошли стендовые испытания. В области термоэлектрического преобразования были созданы мультикаскадные термоэлементы с КПД 12% и внедрены в серийное производство. Были проведены лабораторные исследования по созданию четырёх и пятикаскадных термоэлементов, в последнем случае КПД (по расчётам) мог достигать 26% при температуре по горячей стороне 1500°C , были получены и исследованы термоэлектрические материалы для высокотемпературного диапазона (1100°C).

Все научные и производственные успехи ВНИИТа являлись несомненной заслугой как лично Н.С. Лидоренко, так и созданного им термоэлектрического отделения, команды ближайших помощников. Здесь необходимо отметить особую роль заместителя директора по термофотоэлектрическому направлению к.т.н., лауреата Государственной премии В.М. Ржевского. Благодаря его организаторскому и научному таланту работы по термоэлектричеству во ВНИИТе занимали ведущие позиции в стране, а в последние годы удалось не только сохранить это

направление, но и закончить ряд важных исследований, разработать более эффективные модули ассиметричной конструкции, наладить серийный выпуск кондиционеров к термоэлектрической станции контейнерного типа.

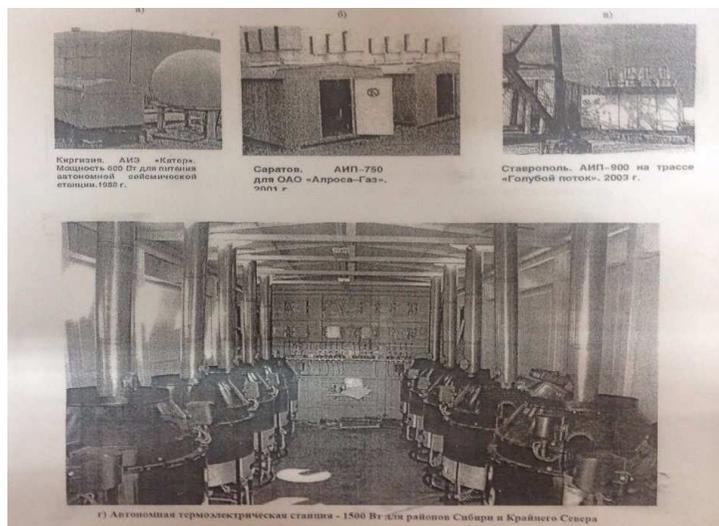


Рис. 14 (а,б,в,г). Термоэлектрические электростанции.

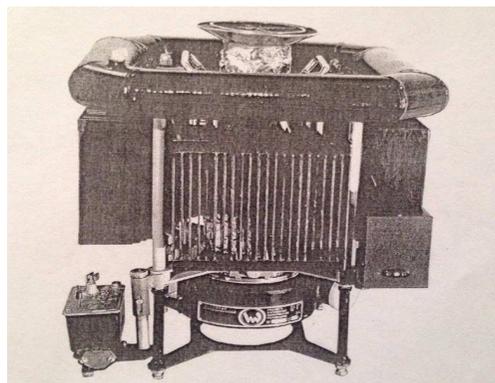


Рис. 15. Источник тепловой и электрической энергии ИТЭ-1700-30.

Источник предназначен для освещения и обогрева небольших помещений, питания находящейся в них теле- и радиоаппаратуры, а также возможности приготовления пищи. Источником тепла служит горелка, работающая на жидком топливе. Часть вырабатываемого тепла поступает непосредственно потребителю, другая через термоэлектрический преобразователь превращается в электричество и низкопотенциальное тепло, служащее для обогрева. Отсутствие движущихся частей и механизмов и простота конструкции преобразователя делают его удобным и надёжным в эксплуатации. Относительно небольшой вес, габариты и прочность конструкции обеспечивают любую транспортную перевозку и ручную переноску.

Технические характеристики			
Мощность тепловая, Вт	1700	Емкость топливного бочка, л	6
Мощность электрическая, Вт	30	Время выхода на рабочий режим, ч	0,5
Напряжение постоянного тока, В	9/14	Габаритные размеры	450x450x600
Нагрев воды до температуры кипения, л/ч	1,5	Вес, кг	30
Топливо	керосин	Срок службы, лет	10
Расход топлива, л/ч	0,15		

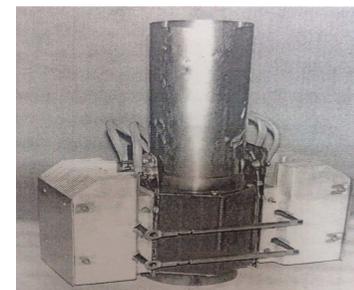


Рис. 16. Термоэлектрический печной ТЭГп. Мощность 15-30 Вт.

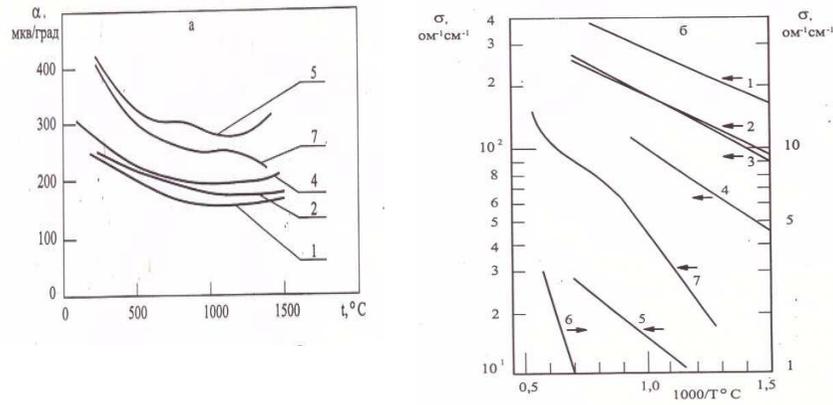


Рис. 17. Температурные зависимости термоэдс и электропроводности. (б) для SmS (1), YbS (6) и сплавов на основе SmS, содержащих 10 (2), 25 (3), 33 (4) 67мол.%, YbS (5) и 33мол.% EuS(7).

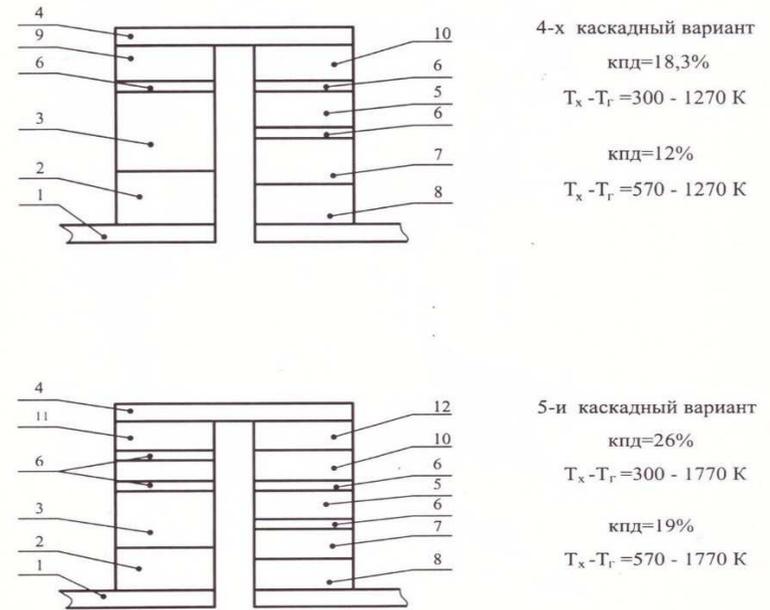
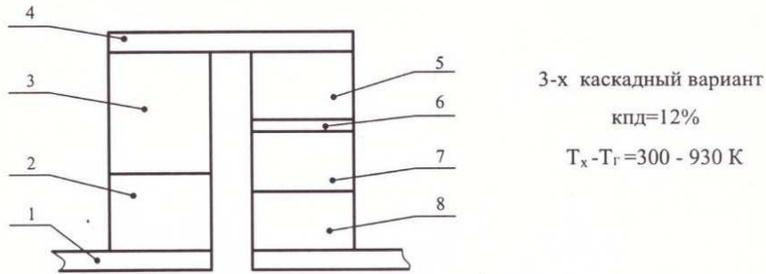


Рис. 18. Перспективные термоэлементы с каскадными ветвями.

1 – холодная коммутационная шина; 2,3 – двух каскадная n-ветвь на основе RbTe; 4 – горячая коммутационная шина; 5,6,7 – 3-х каскадная p-ветвь на основе халькогенидов олова, германия, висмута; 6 – антидиффузорный барьер; 9,10 – кремний-германиевый каскад; 11,12 – сульфид самария, сульфид иттербия.

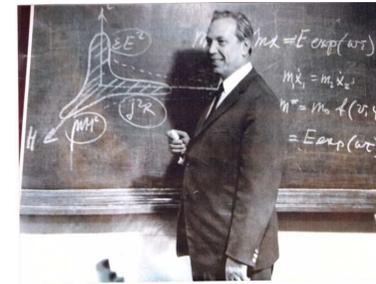


Рис. 19 Н.С. Лидоренко на НТС в «Кванте».

I. Наноструктурированные термоэлектрики

2 ТЕРМОЭДС ЛАТТИНЖЕРОВСКОЙ ЖИДКОСТИ ОДНОМЕРНОГО ПРОВОДНИКА

Иванов Ю.В.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия
E-mail: yu.ivanov@mail.ioffe.ru

В одномерных многоэлектронных системах, благодаря электрон-электронному взаимодействию, образуется особое сильно коррелированное состояние [1,2], названное латтинжеровской жидкостью (ЛЖ). Электронный транспорт в латтинжеровской жидкости в изотермических условиях исследован достаточно подробно [2]. Значительно меньше внимания уделяется изучению термоэдс ЛЖ. В настоящее время достоверно неизвестно, приводит ли электрон-электронное взаимодействие к увеличению или уменьшению термоэдс ЛЖ по сравнению с термоэдс ферми-газа.

При баллистическом электронном транспорте термоэдс однородной ЛЖ равна нулю [3]. Учет нелинейности одночастичного спектра не приводит к появлению конечной термоэдс [4]. Появление отличной от нуля термоэдс возможно в неоднородной ЛЖ, содержащей потенциальные барьеры (примеси, сужения, микротрещины). В работе [5] методом Ландауэра рассчитана термоэдс ЛЖ с потенциальным барьером и сделан вывод о резком возрастании термоэдс квазиодномерной проволоки при увеличении межэлектронного взаимодействия. Однако более строгий квантово-механический расчет коэффициента Зеебека ЛЖ с потенциальным барьером привел к обратному результату: термоэдс оказалась меньше термоэдс ферми-газа и уменьшалась по мере роста электрон-электронного взаимодействия [6,7].

В указанных работах предполагалось, что параметры связи гамильтониана электрон-электронного взаимодействия не зависят от величины передаваемого импульса, т.е. рассматривалось короткодействующее взаимодействие с характерным пространственным масштабом $r \rightarrow 0$. Такой подход существенно упрощает задачу. К сожалению, он некорректен. Кулоновское взаимодействие является дальнедействующим. Более того, предельный переход $r \rightarrow 0$ приводит к неправильным результатам [8,9], например, при расчете функций Грина.

В данной работе в рамках модели Латтинжера рассчитана термоэдс квазиодномерной проволоки, содержащей сильный потенциальный барьер. В расчете использован туннельный гамильтониан (с модифицированными матричными элементами Бардина [10]), который не содержит феноменологических параметров и учитывает зависимость вероятности прохождения электрона через барьер от его волнового числа. Эта зависимость ответственна за появление ненулевой термоэдс рассматриваемой системы. В гамильтониане, описывающем электрон-электронное взаимодействие, явно учтена зависимость параметров связи от передаваемого импульса. Показано, что учет этой зависимости приводит к радикальному изменению величины и температурной зависимости термоэдс ЛЖ.

Рассмотрим простейшую систему, состоящую из одномерного проводника конечной длины $2L$ с единственным прямоугольным потенциальным барьером посередине, имеющим высоту U_0 и ширину $2b$. Ограничимся рассмотрением системы с высоким и узким потенциальным барьером, удовлетворяющим условиям

$$k / \kappa_0 \ll 1, \quad b k^2 / \kappa_0 \ll 1, \quad (1)$$

где $\kappa_0 = \sqrt{2mU_0} / \hbar$, k – волновое число, определяющее энергию электрона. Конечная длина проволоки позволяет использовать модель Латтинжера с открытыми граничными условиями [11], при которых значения волновых функций на концах проволоки равны нулю. Спин электронов в расчетах учитываться не будет.

Результат расчета термоэдс рассматриваемой системы сильно зависит от выбора туннельного гамильтониана. Обычно используемый гамильтониан с постоянной амплитудой туннелирования приводит к нулевой термоэдс [6]. Поэтому будем использовать туннельный гамильтониан, учитывающий зависимость вероятности прохождения частицы через потенциальный барьер от ее энергии [12]

$$H_T = -\frac{\hbar^2}{m} \kappa_0 \exp(-2b\kappa_0) \psi_R^+(\delta) \psi_L(-\delta) + H. c., \quad (2)$$

где $\psi_{R(L)}^+$ и $\psi_{R(L)}$ – полевые операторы рождения и уничтожения электрона в правой (левой) относительно барьера потенциальной яме (эти ямы появляются из-за использования открытых граничных условий). Для полевых операторов справедливо разложение

$$\psi_R(x') = \sum_k c_{Rk} \phi_k^R(x'), \quad \psi_L(x'') = \sum_k c_{Lk} \phi_k^L(x''), \quad (3)$$

где c_{Rk} и c_{Lk} – операторы уничтожения в импульсном представлении, а собственные функции $\phi_k^{R(L)}(x)$ имеют вид

$$\phi_k^R(x') = i\sqrt{\frac{2}{L}} \sin kx', \quad \phi_k^L(x'') = i\sqrt{\frac{2}{L}} \sin kx''. \quad (4)$$

Каждая из волновых функций (4) определена не только в пределах своей потенциальной ямы, но и продолжена внутрь барьера до ближайшего узла. Этот узел функции расположен на расстоянии $\delta = \kappa_0^{-1}$ от границы барьера, причем, величина параметра δ в линейном по малому параметру k/κ_0 приближении не зависит от волнового числа k . Координаты в каждой яме отсчитываются от этих узлов, поэтому полевые операторы в гамильтониане (2) берутся на границах потенциального барьера, а вероятность туннелирования электрона в принятых приближениях пропорциональна его энергии. Полевые операторы (3) можно представить в виде суммы двух слагаемых, например: $\psi_R(x) = \psi_{R+}(x) + \psi_{R-}(x)$, где

$$\psi_{R\pm}(x) = \frac{\pm 1}{\sqrt{2L}} \sum_k c_{Rk} \exp(\pm ikx). \quad (5)$$

Знаки плюс и минус соответствуют фермионам, движущимся вдоль оси x в положительном и отрицательном направлениях. Операторы этих фермионов связаны соотношением

$$\psi_{R(L)-}(x) = -\psi_{R(L)+}(-x), \quad (6)$$

поэтому достаточно рассматривать только один тип возбуждений. Более того, операторы (5) удовлетворяют периодическим граничным условиям на интервале $-L \leq x \leq L$, и к ним применима обычная процедура бозонизации фермионов [11].

Полный гамильтониан одномерной проволоки с барьером кроме слагаемого (2) включает операторы кинетических энергий и электрон-электронных взаимодействий частиц в правой и левой потенциальных ямах. Они хорошо известны и могут быть преобразованы в гамильтонианы свободных бозонных возбуждений [11]. Приводить их здесь не имеет смысла. Следует лишь отметить, что в данной работе (в отличие от более ранних расчетов термоэдс ЛЖ [6,7]) будет учитываться зависимость параметров связи $g_2(q)$ и $g_4(q)$ модели Латтинжера от передаваемого при взаимодействии фермионов импульса q . При этом в дальнейшем предполагается, что $g_2(q) = g_4(q) \propto \exp(-r|q|)$, где r – параметр, ограничивающий передаваемый импульс значением $\sim 1/r$. Кроме этого параметра при бозонизации операторов (5) появляется второй параметр

обрезания $\alpha^{-1} > r^{-1}$, ограничивающий ширину зоны проводимости. В модели Латтинжера $\alpha \rightarrow 0$. Коэффициент термоэдс ЛЖ можно найти из уравнения $I = 0$, где I – электрический ток в рассматриваемой системе, имеющей справа и слева от потенциального барьера, соответственно, электрохимические потенциалы μ_R, μ_L и температуры T_R, T_L . Следуя процедуре, описанной в работе [12], ток можно записать в виде

$$I = \frac{2\lambda^2}{\hbar^2} \operatorname{Re} \int_{-\infty}^0 dt \exp(-\frac{i}{\hbar} eVt) \{g_R^>(\delta, t; \delta, 0) g_L^<(-\delta, -t; -\delta, 0) - g_R^<(\delta, t; \delta, 0) g_L^>(-\delta, -t; -\delta, 0)\}, \quad (7)$$

где $G_{R(L)}^{>(<)}(x, t; x', 0) = \exp(-i\mu_{R(L)}t/\hbar) g_{R(L)}^{>(<)}(x, t; x', 0)$ – «большая» («меньшая») одночастичная функция Грина для правой (левой) потенциальной ямы, $V = (\mu_R - \mu_L)/e$, $\lambda = -\hbar^2 \kappa_0 \exp(-2b\kappa_0)/m$. Бозонизация полевых операторов (5) [11] позволяет рассчитать необходимые функции Грина, например,

$$g_R^>(\delta, t; \delta, 0) = -\frac{2i\delta^2}{\pi\alpha} \{[k_F - A_R(t)]^2 + B_R(t)\} \exp[D_R(t)], \quad (8)$$

где $A_R(t) = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} n_B(q, T_R) e^{-\alpha|q|} e^{iqvt} dq$, (9)

$$B_R(t) = \int_{-\infty}^{\infty} n_B(q, T_R) e^{-\alpha|q|} e^{iqvt} K(q) q dq, \quad (10)$$

$$D_R(t) = \mathcal{P} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{n_B(q, T_R) e^{-\alpha|q|} (e^{iqvt} - 1)}{qK(q)} dq, \quad (11)$$

k_F – волновое число электрона на уровне Ферми; $K(q) = [1 + (K_0^{-2} - 1) \exp(-r|q|)]^{-1/2}$ – параметр Латтинжера, определяющий величину электрон-электронного взаимодействия (выбрано экспоненциальное обрезание передаваемого при взаимодействии импульса; $K_0 = K(0)$); $v = v_F / K(q)$ – скорость элементарных бозонных возбуждений (плазмонов); $n_B(q, T_R)$ – функция распределения Бозе для плазмонов. Интегралы (9), (11) берутся в смысле главного значения. Функция $g_R^<(\delta, t; \delta, 0)$ отличается от (8) комплексным сопряжением и знаком плюс перед интегралом A_R . «Левые» функции Грина отличаются от «правых» только температурами в функциях Бозе $n_B(q, T_{R(L)})$.

Подставляя функции Грина (8) в интеграл (7) и раскладывая подынтегральное выражение по малым параметрам V и $\Delta T = T_R - T_L$, в линейном приближении получим

$$I = GV - GS\Delta T, \quad (12)$$

где
$$G = \frac{e}{\hbar} \int_{-\infty}^0 \text{Im}\{[k_F^2 + A^2 + B]^2 - 4k_F^2 A^2\} e^{2D} dt, \quad (13)$$

$$GS = 2k_F \int_{-\infty}^0 \text{Re}\{[(k_F^2 - A^2 + B)\partial_T A - A\partial_T B]e^{2D}\} dt. \quad (14)$$

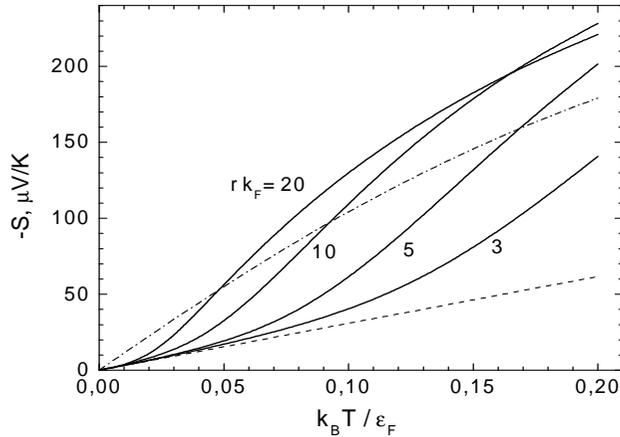


Рис.1. Зависимости термоэдс одномерной проволоки от приведенной температуры для четырех значений параметра r ($K_0 = 0.2$, $\alpha k_F = 0.1$, $\epsilon_F = \hbar v_F k_F$). Штриховая линия – зависимость (15), штрихпунктирная кривая – термоэдс ферми-газа ($K_0 = 1$).

В выражениях (13) – (14) у интегралов A , B и D нижние индексы $R(L)$ опущены, так как температуры могут быть любыми. Коэффициент Зеебека одномерной проволоки S находится из условия равенства нулю тока (12). Этот коэффициент, очевидно, будет равен отношению интегралов (14) и (13). К сожалению, аналитическое решение задачи удастся получить только при условии постоянства параметра Латтинжера, т.е. при условии $K(q) = K_0 = const$, которое, в свою очередь, выполняется при $r \rightarrow 0$. Это приближение соответствует δ -образному электрон-электронному

взаимодействию в координатном пространстве, а термоэдс в этом случае имеет вид [12]

$$S = -\frac{k_B}{e} \frac{4\pi^2 k_B T}{\hbar k_F v_F} \frac{K_0}{2 + K_0} \quad (15)$$

и уменьшается с ростом взаимодействия (с уменьшением K_0).

В общем случае рассчитать термоэдс удастся только численно. На рис.1 представлены зависимости термоэдс от приведенной температуры для нескольких значений безразмерного параметра $r k_F$ и $K_0 = 0.2$. При малых температурах (меньших характерного размера псевдощели в туннельной плотности состояний ЛЖ вблизи уровня Ферми) термоэдс мала и описывается зависимостью (15). При повышении температуры термоэдс быстро растет и может превысить термоэдс ферми-газа.

Таким образом, термоэдс ЛЖ квазиодномерной проволоки сильно зависит от характерного радиуса электрон-электронного взаимодействия в координатном пространстве. При достаточно далекодействующем взаимодействии (при больших r) коэффициент Зеебека ЛЖ может быть больше термоэдс ферми-газа.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 15-08-01143-а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Voit J. *Rep. Prog. Phys.*, 1995, vol.58, p.977-1116.
2. Giamarchi T. *Quantum Physics in One Dimension*, Oxford University Press, 2003.
3. Kane C.L., Fisher M.P.A. *Phys. Rev. Lett.*, 1996, vol.76, p.3192.
4. Ivanov Y.V. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2010, vol.22, 245602.
5. Krive I.V., Bogachek E.N., Scherbakov A.G., and Landman U. *Phys. Rev. B*, 2001, vol.63, 113101.
6. Krive I.V., Romanovsky I.A., Bogachek E.N., Scherbakov A.G., and Landman U. *Low Temp. Phys.*, 2001, vol.27, p.821.
7. Romanovsky I.A., Krive I.V., Bogachek E.N., and Landman U. *Phys. Rev. B*, 2002, vol.65, 075115.
8. Grest G.S. *Phys. Rev. B*, 1976, vol.14, p.5114.
9. Theumann A. *Phys. Rev. B*, 1977, vol.15, p.4524.
10. Bardeen J. *Phys. Rev. Lett.*, 1961, vol.6, p.57.
11. Fabrizio M., Gogolin A.O. *Phys. Rev. B*, 1995, vol.51, p.17827.
12. Иванов Ю.В. *Доклады XIII Межгосударственного семинара "Термо-электрики и их применения"*, ноябрь 2012 г., С.-Петербург, 2013, с.73.

3 ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В НАНО- И МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ

А.А. Соколов, В.Ф. Харламов

Орловский государственный университет, 302026, Орел, Россия
E-mail: vladkharl@rambler.ru

Рассмотрены процессы превращения теплоты в работу электрического поля в случаях: а) спонтанной поляризации мелкодисперсного полупроводника; б) переменного электрического тока в двухслойной пленке «полупроводник – диэлектрик».

Термоэлектрическая эффективность однородных полупроводников ограничена фононной теплопроводностью и рассеянием электронов [1]. Согласно теоретическим оценкам мелкодисперсные полупроводники могут быть эффективными термоэлектриками, если их работа выхода меньше 1 эВ [2, 3].

Цель настоящей работы состоит в теоретическом изучении процессов превращения энергии в явлениях поляризации мелкодисперсных полупроводников.

1. Двухслойная пленка «полупроводник – диэлектрик» в синусоидальном электрическом поле

Пусть между параллельными электродами плоского заряженного конденсатора находятся тонкие плоскопараллельные слои полупроводника и диэлектрика, толщиной d и d_1 соответственно. Обозначим: ϵ и ϵ_1 - относительные диэлектрические проницаемости этих слоев; E и E_1 - напряженности электрического поля в них; $V = sd$ и $V_1 = sd_1$ - их объемы;

$$\beta = 1 + \frac{\epsilon d_1}{\epsilon_1 d}. \quad (1)$$

Используя условия $\epsilon E = \epsilon_1 E_1 = D / \epsilon_0$, находим:
 $u = Ed + E_1 d_1 = \beta Ed$;

$$F + F_1 = \frac{D^2 V}{2\epsilon\epsilon_0} + \frac{D^2 V_1}{2\epsilon_1\epsilon_0} = \frac{\beta D^2}{2\epsilon\epsilon_0} V = \beta F, \quad (2)$$

где D – электрическое смещение; \mathcal{E}_0 – электрическая постоянная; u – напряжение на конденсаторе; F и F_1 – изменение свободной энергии каждого слоя при его поляризации в электрическом поле при постоянных температуре и объеме [4].

В случае изменения u во времени по синусоидальному закону с частотой ω емкостное сопротивление конденсатора X , мощность переменного тока \bar{P} и потери энергии на выделение джоулева тепла \bar{q}_J равны:

$$X = \frac{1}{\omega c} = \frac{\epsilon_1 d + \epsilon d_1}{\epsilon_0 \epsilon \epsilon_1 s \omega} = \frac{\beta d}{\epsilon_0 \epsilon s \omega}. \quad (3)$$

$$\bar{P} = \frac{u_m^2}{2X} = \frac{\beta D_m^2}{4\epsilon_0 \epsilon} V \omega; \quad \bar{q}_J = \frac{\sigma' D_m^2 V}{2(\epsilon_0 \epsilon)^2}, \quad (4)$$

где нижний индекс m обозначает амплитудные значения величин u и D ; σ' – действительная часть электропроводности полупроводника.

Используя формулу $S = -(\partial F / \partial T)_D$ [4] и выражение (2),

находим изменение энтропии пленки S за счет ее поляризации полем ($\bar{q}_J = 0$):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\gamma D_m^2}{4\epsilon_0 \epsilon^2} V \omega; \quad \gamma = \frac{\partial \epsilon}{\partial T} + \frac{\epsilon^2 d_1}{\epsilon_1^2 d} \frac{\partial \epsilon_1}{\partial T}. \quad (5)$$

Если в (5) $\gamma > 0$, например, при выполнении условий $\partial \epsilon / \partial T > 0$ и $\partial \epsilon_1 / \partial T > 0$, тогда $dS > 0$. В этом случае потери энергии в пленке сопровождаются выделением теплоты и увеличением энтропии.

Пусть выполняются условия: $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon'' \approx \epsilon'$; $\epsilon' < 0$, где ϵ' и ϵ'' – вещественная и мнимая части диэлектрической проницаемости полупроводника; $\epsilon'' = \epsilon''_c + 4\pi \nu' / (\epsilon_0 \omega)$; ϵ''_c – мнимая часть диэлектрической проницаемости решетки без учета свободных носителей тока [5, 6]. Эти условия могут выполняться для мелкодисперсных полупроводников с ионизованными донорами на их поверхности. При этом их низкая электропроводность σ' обусловлена незначительной объемной проводимостью частиц порошка и небольшой площадью контактов между ними. Если диэлектрическая проницаемость имеет отрицательное значение: $\epsilon \approx \epsilon' < 0$, тогда в случае появления

низкочастотного электрического поля в полупроводнике условие устойчивого равновесия поля [7]:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial D^2}\right)_{s,v} = \left(\frac{\partial E}{\partial D}\right)_{s,v} = \frac{1}{\epsilon} > 0.$$

не выполняется, поле находится в неустойчивом состоянии.

Используем выражение [5, 6]: $\epsilon' \approx \epsilon_\infty - Bn_e$, где ϵ_∞ – относительная диэлектрическая проницаемость при $\omega \rightarrow \infty$; $B \cong e^2 \tau_e^2 / (\epsilon_0 m_e)$; n_e – концентрация свободных электронов; τ_e – время релаксации импульса электронов. В случае невырожденных электронов [5] имеем:

$$\Phi < E_c, n_e = N_c \exp\left(\frac{\Phi - E_c}{kT}\right); \frac{\partial \epsilon}{\partial T} \approx \frac{\partial \epsilon'}{\partial T} \approx -\frac{n_e B (E_c - \Phi)}{kT^2} < 0,$$

где Φ – уровень Ферми; E_c – уровень дна зоны проводимости. Пусть в (5) производная $\partial \epsilon_1 / \partial T$ относительно мала и выполняется неравенство $\gamma < 0$. Если поляризация двухслойной пленки переменным полем сопровождается ее охлаждением (при условии $-T dS / dt > \bar{q}_J$), тогда в стационарных условиях выполняется равенство [4]:

$$\frac{dS_v}{dt} = \frac{dS}{dt} + \frac{\bar{q}_J}{T} + \frac{1}{T} \int \delta q_n + \frac{1}{T^2} \int \lambda (grad T)^2 dV, \quad (6)$$

где dS_v/dt – изменение энтропии выделенного объема (пленки); $\delta q_n = -I_n ds$ – количество теплоты, которое в 1 с входит в этот объем через элемент поверхности; I_n – плотность потока теплоты; четвертое слагаемое в (6) – изменение энтропии, обусловленное необратимостью процесса теплопроводности внутри выделенного объема. Используем в (6) условие баланса потоков энергии: $T dS/dt + \bar{q}_J + q_n = 0$, где q_n – поток теплоты, втекающей в выделенный объем. С помощью этого баланса и выражений (4) и (5) находим относительное уменьшение работы, совершаемой источником электродвижущей силы при создании переменного тока:

$$\eta_p = \frac{q_n}{P} = \frac{|\gamma| T \epsilon_0 \omega - 2\sigma'}{\beta \epsilon \epsilon_0 \omega}. \quad (7)$$

При этом в (6) $dS_v/dt > 0$ [4]. В случае выполнения условий $\epsilon \approx \epsilon' < 0$, $\beta < 0$ и $\epsilon d_1 \approx \epsilon_1 d$, согласно (1), $|\beta| \ll 1$ и поэтому роль превращения энергии (7) может быть заметной.

Следовательно, в двухслойной пленке «полупроводник – диэлектрик», у материалов которой действительные части диэлектрической проницаемости имеют разные знаки, при протекании переменного электрического тока вместо потерь энергии может происходить превращение теплоты в работу электрического поля.

В случае однослойных пленок ($\beta = 1$) приближение $\epsilon \approx \epsilon' < 0$ не применимо, поскольку в этом случае выражения для X и \bar{P} (3) и (4) не имеют физического смысла.

2. Электродвижущая сила мелкодисперсного полупроводника в состоянии спонтанной поляризации

Пусть между параллельными электродами в контакте с ними расположен слой мелкодисперсного полупроводника, поверхность которого содержит ионизованные мелкие доноры. Наличие электронов проводимости в приповерхностной области частиц порошка и низкая объемная проводимость этих частиц служат причиной самопроизвольного возникновения электрических моментов у частиц порошка. Плотность поверхностных зарядов может быть неравномерной из-за неоднородности поверхности частиц, а также в связи с возникновением контактной разности потенциалов между частицами порошка. В спонтанно поляризованном порошке дипольные моменты его частиц отличны от нуля, поэтому частицы взаимодействуют посредством своих электрических микрополей. При этом не скомпенсированные положительный и отрицательный заряды диполей частиц образованы поверхностными положительно заряженными ионами и скоплениями электронов. Вычислим энергию электростатического взаимодействия частиц самопроизвольно поляризованного порошка.

В поляризованном порошке ориентация дипольных моментов его частиц примерно одинакова. Энергия электростатического взаимодействия N зарядов $+q$ и N зарядов $-q$ диполей поляризованного порошка равна: U_e

$\approx Nq(\phi^+ - \phi^-) / 2$, где N – число частиц порошка; ϕ^+ и ϕ^- – средние потенциалы самосогласованного поля, в котором находятся положительный $+q$ и отрицательный $-q$ заряд соответственно. В непосредственной близости от заряда q преобладают заряды противоположного знака. При этом на расстоянии r от заряда q плотность

заряда равна: $\rho(r) = e(n^+ - n^-)$, где e - заряд электрона; $n^+ = n_0 \exp[-e\varphi / (kT)]$ - концентрация положительно заряженных ионов; $n^- = n_0 \exp[e\varphi / (kT)]$ - концентрация электронов; $n_0 = zn_p$; z - среднее число ионов (электронов), образующих положительный (отрицательный) заряд диполя $q = ez$; $n_p = N/V$ - число частиц порошка в единице его объема V ; φ - потенциал самосогласованного поля, определяемый уравнением Пуассона $\Delta\varphi(r) = -\rho(r) / (\epsilon\epsilon_0)$; k - постоянная Больцмана; ϵ - диэлектрическая проницаемость порошка. Полагая, что выполняется условие $e\varphi \ll kT$, получаем: $\rho(r) \approx -2e^2 n_0 \varphi(r) / (kT)$.

Вследствие сферической симметрии поля вблизи каждого заряда q решение уравнения Пуассона имеет вид: $\varphi(r) \approx (C/r) \exp(-ar)$, где C - постоянная;

$$a = \left[\frac{2en_p q}{\epsilon\epsilon_0 kT} \right]^{1/2}. \quad (8)$$

Потенциал поля, создаваемого всеми зарядами, кроме выделенного заряда q , на расстоянии r от него равен $\varphi_q = (C/r) \exp(-ar) - q / (4\pi\epsilon\epsilon_0 r)$, а в месте нахождения самого заряда при $r = 0$, разлагая $\exp(-ar)$ в ряд, находим:

$$\varphi^+ = \lim_{r \rightarrow 0} \left[C \exp(-ar) - \frac{q}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right] \frac{1}{r} = \lim_{r \rightarrow 0} \left(C - \frac{q}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \right) \frac{1}{r} - Ca = -\frac{qa}{4\pi\epsilon\epsilon_0},$$

где $C = q / (4\pi\epsilon\epsilon_0)$. Используя равенство $\varphi^- = -\varphi^+$, получаем:

$$U_e \approx \frac{Nq(\varphi^+ - \varphi^-)}{2} \approx \frac{-q^2 Na}{4\pi\epsilon\epsilon_0}. \quad (9)$$

Самопроизвольная поляризация порошка, в результате которой его частицы приобретают одинаково направленные дипольные моменты вследствие смещения свободных электронов в их объеме, обусловлена уменьшением его внутренней энергии в изотермическом процессе:

$$U = U_0 + U_e \approx U_0 - \frac{q^2 Na}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \quad (10)$$

где U и U_0 - внутренняя энергия спонтанно поляризованного и неполяризованного порошка соответственно (в одних и тех же условиях). При этом внутренняя энергия уменьшается в связи с возникновением взаимодействия поляризованных частиц порошка посредством своих электрических микрополей.

Используя (10), уравнение Гиббса-Гельмгольца $U = F - T(\partial F / \partial T)_V$ [4], равенство $F = F_0 + F_e$ и условие $F_e \rightarrow 0$ при $z \rightarrow 0$, получаем:

$$\Delta F = F - F_0 \approx -\frac{q^2 Na}{6\pi\epsilon\epsilon_0},$$

где F и F_0 - свободная энергия спонтанно поляризованного и неполяризованного порошка соответственно. Самопроизвольная поляризация порошка сопровождается уменьшением его энтропии в изохорном изотермическом процессе:

$$S = -(\partial F / \partial T)_V = S_0 - \frac{q^2 Na}{12\pi\epsilon\epsilon_0 T}. \quad (11)$$

Следовательно, минимуму внутренней энергии спонтанно поляризованного порошка соответствует не равный нулю вектор поляризации: $\mathbf{P} \approx n_p \mathbf{p}$, где \mathbf{p} - средний дипольный момент частицы порошка. Самопроизвольная поляризация порошка приводит к появлению на противоположных поверхностях слоя порошка положительного и отрицательного поляризованных зарядов. Эти заряды создают макроскопическое электрическое поле. Флуктуации дипольных моментов частиц порошка из-за теплового движения электронов вызывают флуктуации макроскопического поля. В случае выполнения условия $\epsilon \approx \epsilon' < 0$ это поле оказывается в неустойчивом состоянии, его напряженность испытывает стохастические изменения во времени. Неустойчивость поля является причиной его возникновения, поскольку в нелинейной области малые флуктуации приводят систему к ее новому состоянию [4].

Рассмотрим спонтанно поляризованный порошок, помещенный между параллельными электродами, как источник электрического тока. Проведем с ним обратимый цикл, состоящий из двух изотерм и двух адиабат (цикл Карно). Будем использовать координаты G и q' , где $G = W/q'$ - электродвижущая сила источника тока; W - работа сторонних сил;

q' - заряд, прошедший через источник тока. На графике $G(q')$ начальному состоянию порошка соответствуют значения: $q' = 0, G = G_1$. В обратимом изотермическом процессе спонтанной поляризации порошка при температуре T_1 порошок отдает термостату количество теплоты

$$Q_1 = T_1 \Delta S = \Delta U + q' G_1,$$

где $\Delta S = S - S_0 < 0$; $\Delta U = U - U_0 < 0$ (см. (11) и (10)); $q' G_1$ - изотермическая работа при переносе между электродами заряда q' . В последующем адиабатном процессе спонтанной поляризации температура порошка увеличивается до значения T_2 ($T_2 > T_1$) в связи с отсутствием отвода теплоты, поскольку выполняется условие:

$$dU = dU_e + dU_l, \quad (12)$$

где U_l - внутренняя энергия кристаллической решетки, обусловленная тепловым хаотическим движением в ней. В случае невырожденных электронов выполняются условия (см. (8) и (9)):

$$-U_e \propto z^{5/2} \propto n_e^{5/2} \propto \exp\left[-\frac{5(E_c - \Phi)}{2kT}\right].$$

Поэтому в адиабатном процессе $(\Delta U + q' G)_S = 0$ с ростом температуры происходит увеличение $|U_e|$ и G , при этом электродвижущая сила источника тока становится равной G_2 ($G_2 > G_1$).

Замкнем электроды и пропустим электрический ток через внешний проводник в изотермическом, затем адиабатном процессах. Заряды электродов уменьшатся до нулевых значений. При температуре T_2 источник тока получит от нагревателя количество теплоты

$$Q_2 = T_2 \Delta S = \Delta U + q' G_2.$$

В последующем адиабатном процессе температура источника тока уменьшится (согласно (12)), поскольку на разрушение связей между частицами порошка, возникшими при его спонтанной поляризации, затрачивается внутренняя энергия. Поэтому уменьшится также электродвижущая сила G . После завершения цикла система возвращается в исходное состояние $G = G_1$. Находим:

$$\eta = \frac{\Delta W}{Q_2} = \frac{Q_2 - Q_1}{Q_2} = \frac{T_2 - T_1}{T_2} = \frac{q'(G_2 - G_1)}{\Delta U + q' G_2}, \quad (13)$$

где η - коэффициент полезного действия источника тока по отношению к превращению полученной теплоты в работу сторонних сил; $\Delta W = q'(G_2 - G_1)$ - работа сторонних сил за цикл, q' - заряд, прошедший через источник тока. Полагая, что выполняются условия $T_2 - T_1 = dT$ и $G_2 - G_1 = dG$ с помощью последнего равенства в (13) получаем:

$$G = T \frac{\partial G}{\partial T} - \frac{\Delta U}{q'}. \quad (14)$$

Согласно первому началу термодинамики и выражению (14) количество теплоты Q , полученной источником тока извне (от термостата) при перенесении заряда q' равно:

$$Q = \Delta U + q' G = q' T \frac{\partial G}{\partial T}. \quad (15)$$

При выполнении в (15) условия $\partial G / \partial T > 0$ теплоизолированный источник тока охлаждается. Поэтому в случае его теплообмена с термостатом происходит превращение теплоты в работу сторонних сил.

Замыкание электродов источника тока внешним проводником сопровождается возникновением в нем электрического тока. В связи с уменьшением поляризационных зарядов на электродах q' уменьшаются поляризационные заряды дипольных моментов частиц порошка $q = q' / n_s$, где n_s - число частиц порошка, контактирующих с электродом. При этом в адиабатном процессе согласно (12) увеличение U_e (9) обуславливает уменьшение внутренней (тепловой) энергии порошка и его температуры. Уменьшение температуры порошка вызывает появление потока теплоты от термостата. В изотермическом процессе выполняются условия (см. (6)):

$$\frac{dS_v}{dt} = \frac{1}{T^2} \int \lambda (\text{grad} T)^2 dV > 0; \quad \frac{dS}{dt} + \frac{q_n - P}{T} = 0, \quad (16)$$

где P - мощность электрического тока во внешнем проводнике. В этом случае получаемый от термостата поток теплоты q_n обеспечивает сохранение новых значений поляризационных зарядов частиц порошка.

Используем выражения:

$$q' = cU; c = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 s}{d}; q = \frac{q'}{n_s}, \frac{dq'}{dt} = J; P = UJ; n_s \approx \frac{s}{l^2}; N \approx \frac{sd}{l^3},$$

где U - напряжение на внешнем проводнике; J - сила тока в нем; l - средний диаметр частиц порошка; d - расстояние между электродами; s - их площадь. Дифференцируя выражение (11) по времени, находим:

$$-T \frac{dS}{dt} = YP; Y \approx \frac{2^{1/2} 5}{24 \pi} \left(\frac{U}{U_0} \right)^{1/2}; U_0 = \frac{kTd}{el}. \quad (17)$$

С помощью выражений (16) и (17) получаем: $P = q_n / (1 + Y)$.

Следовательно, из-за уменьшения энтропии порошка в изотермическом процессе его самопроизвольной поляризации (11) происходит превращение теплоты в работу электрического поля P (16), (17). В замкнутой системе энтропия возрастает во времени благодаря выделению джоулева тепла и в связи с необратимостью процесса теплопроводности [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. А.В. Дмитриев, И.П. Звягин. УФН, **180** (8), 821 (2010).
2. В.Ф. Харламов. ЖЭТФ, **144** (7), 97 (2013).
3. В.Ф. Харламов, Ф.В. Харламов. Российские нанотехнологии, **10** (9-10), 90 (2015).
4. И.П. Базаров. Термодинамика (М., Высшая школа, 1991) с. 190, 370, 280.
5. В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников (М., Наука, 1990) с. 449, 175.
6. В.В. Макаров, А.Б. Шерман. ФТТ, **44** (11), 2101 (2002).
7. В.К. Семенченко. Избранные главы теоретической физики. (М., Просвещение, 1966) с. 111.

4 ОБ УСТОЙЧИВОСТИ «ИСКУССТВЕННЫХ» И «ЕСТЕСТВЕННЫХ» НАНОСТРУКТУР ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Bi_2Te_3

Коржув М.А., Катин И.В., Кретова М.А., Авилов Е.С.
 ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва,
 E-mail: korzhuev@imet.ac.ru¹

Получение объемных наноструктур (НС), состоящих из наночастиц (НЧ) с характерными размерами $\xi \sim 10^9$ м, является перспективным направлением создания новых термоэлектрических материалов (ТЭМ) [1, 2]. Для практических приложений особый интерес представляют НС ТЭМ с периодами наноиdentичности $\xi \sim 10$ - 20 нм, оптимальными для реализации селективного рассеяния фононов и электронов, и образования фазы фоновое стекло – электронный кристалл (ФСЭК) [3]. Фаза ФСЭК отличается пониженной теплопроводностью κ_{ph} и соответственно повышенной термоэлектрической добротностью $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa > 1$ - 2 (Здесь α - дифференциальная термо-э.д.с., $\sigma = \rho^{-1}$ и $\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e$ - удельные электропроводность и теплопроводность, ρ - удельное сопротивление, κ_e и κ_{ph} – электронная и фоновая (решеточная) составляющие теплопроводности, T – абсолютная температура [1-3]). Однако использованию НС в качестве ТЭМ препятствует термодинамическая неустойчивость НС, связанная с общей неустойчивостью частиц малых размеров. На рис.1 показана схема формирования зонной структуры ТЭМ (полуметаллов (II) и полупроводников (III)) на основе электронных спектров N изолированных атомов (I) при увеличении их числа (N) в конденсированных фазах (КФ) [4].

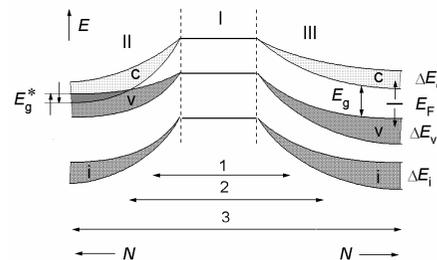


Рис.1. Схема образование зонной структуры полуметаллов (II) и полупроводников (III) из электронных спектров N изолированных атомов (I) при их сближении в конденсированных фазах (КФ). 1 – наночастицы;

На рис.1 отмечены интервалы образования НЧ, НС а также объемных кристаллов в зависимости от числа атомов N в КФ (1 \rightarrow 3). Из рис.1 видно, что электронные спектры НЧ и НС смещены в сторону больших

энергий E , что указывает на их общую пониженную устойчивость по сравнению с кристаллами. Виды неустойчивости, проявляющиеся в НС на практике, весьма разнообразны (структурные, химические и др.), они могут изменяться в зависимости от метода получения НС. В свою очередь, по методам получения НС можно условно подразделить на «искусственные» (прессованная нанодробленка, кристаллы с введенными «квантовыми точками» и др.), «естественные» (слоистые кристаллы типа Bi_2Te_3 и испытавшие распад твердые растворы), а также НС смешанного типа (например, нанодробленка на основе слоистых кристаллов).

Целью настоящей работы было сравнение термодинамической устойчивости и термоэлектрических характеристик «искусственных» [5] и «естественных» НС ТЭМ [6], полученных на основе слоистых кристаллов типа Bi_2Te_3 . [6]

Устойчивость наноспектра НС. Слоистые кристаллы типа Bi_2Te_3 (структурный тип тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{S}$, пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$) являются примером «естественных» НС. Кристаллы обладают дискретным наноспектром $\xi = \xi_1; \xi_2$ (1, рис.2), который сохраняют свою устойчивость вплоть до температуры плавления соединения $T_m = 858 \text{ K}$ (рис.3). (Здесь $\xi_1 \sim 1 \text{ nm}$ – толщина слоевых пакетов (Te-Bi-Te-Bi-Te); $\xi_2 \sim 3 \text{ nm}$ – «большой» период сверхструктуры вдоль тригональной оси $\bar{3}$) [6].

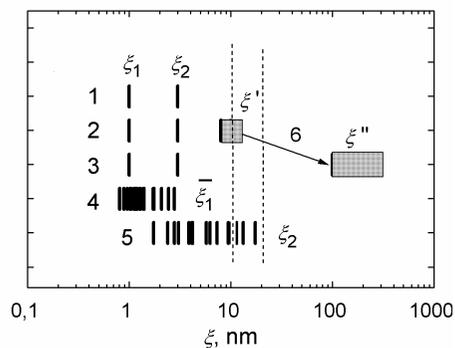


Рис.2. Наноспектры естественных и смешанных НС. 1 - кристаллы Bi_2Te_3 и Sb_2Te_3 ; 2, 3 - нанодробленка $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$ до (2) и после прессования (3); 4, 5 - кристаллы семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$ различного состава; 6 – эффект «выталкивания» ξ'' из области НС при прессовании. Пунктир – область наибольшего ожидаемого роста ZT [5, 6].

В свою очередь, прессованная нанодробленка на основе Bi_2Te_3 является примером НС смешанного типа. Спектр нанодробленки содержит вклады кристаллов Bi_2Te_3 ($\xi_1; \xi_2$), а также дополнительную область спектра ξ' , определяемую размерами НЧ, образующих объемную НС (2, рис.2) [5]. Эта область ξ' обычно сильно размыта из-за трудностей получения наночастиц одинакового размера (2, рис.2) [5].

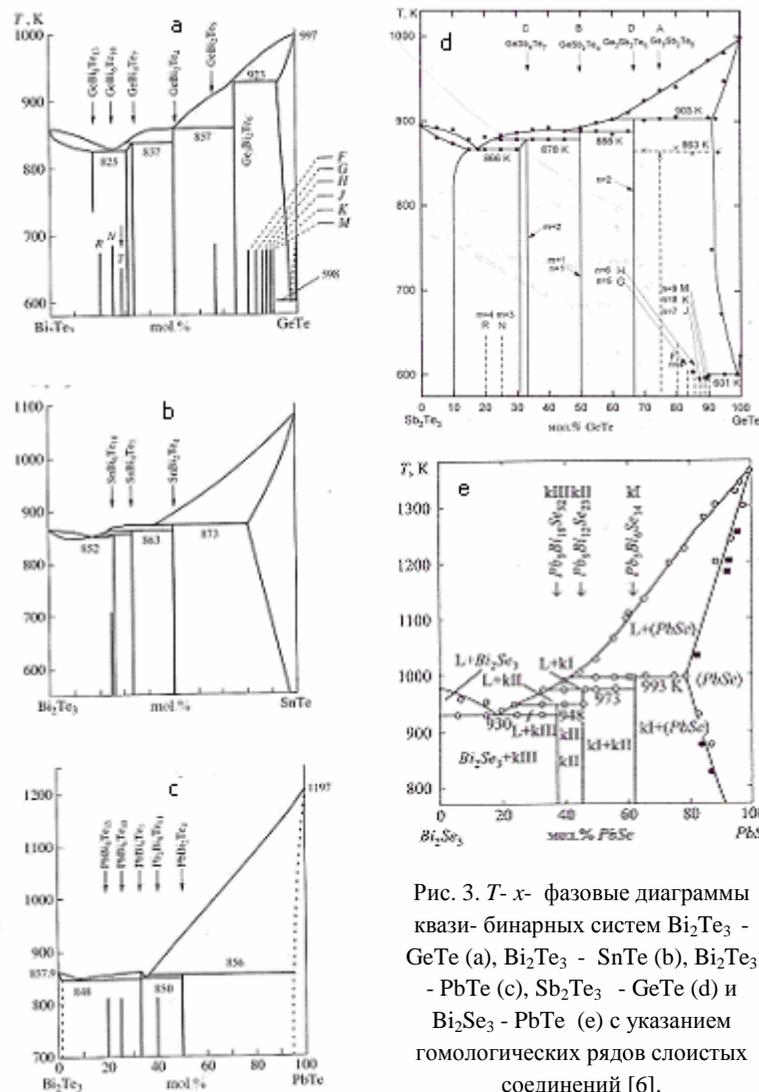


Рис. 3. $T-x$ фазовые диаграммы квази- бинарных систем $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{GeTe}$ (a), $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{SnTe}$ (b), $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{PbTe}$ (c), $\text{Sb}_2\text{Te}_3 - \text{GeTe}$ (d) и $\text{Bi}_2\text{Se}_3 - \text{PbTe}$ (e) с указанием гомологических рядов слоистых соединений [6].

Кроме того, вследствие неустойчивости частиц малых размеров (рис.1) эта область спектра может смещаться в область больших ξ в процессах рекристаллизации и укрупнения зерна в НС. Такие процессы

наблюдали при пластической деформации, сопровождающей прессование НЧ (стрелка б, рис.2) [5], а также при нагреве образцов выше температуры Таммана ($T > T_T \sim 0.4-0.6 T_m \sim 350-500 \text{ K}$) [7]. Соответственно увеличения ZT нанодробленки по сравнению с кристаллами не наблюдается [5].

По этим причинам «естественные» НС типа Bi_2Te_3 с устойчивым спектром (ξ_1 ; ξ_2) имеют существенное преимущество перед «нанодробленкой». В то же время, узкий интервал $\xi_{1,2}$ наноспектра Bi_2Te_3 , полученный в процессе кристаллизации сплава (1, рис.2), не охватывает интервала $\Delta\xi = 10-20 \text{ nm}$, наиболее интересного для термоэлектрических приложений (пунктир). В [6] Шелимовой, Карпинским и др. было показано, что спектральные ограничения, существующие для «естественных» НС типа Bi_2Te_3 , могут быть сняты и спектр $\xi_{1,2}$ расширен при образовании тройных сплавов (ТС) семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) с неизовалентным катионным замещением. При переходе к ТС рост параметров ξ_1, ξ_2 обеспечивает увеличение слойности пакетов s , а также размеров элементарных ячеек сверхструктур [6]. При этом, подобно кристаллам Bi_2Te_3 , наноспектры ТС сохраняют свою устойчивость вплоть до температуры плавления соединений (рис.3) [6]. Протяженность наноспектров ξ_1 (4) и ξ_2 (5) ТС показана на рис.2. (Здесь $\bar{\xi}_1$ - средневзвешенные значения толщины слоевых пакетов в мультипакетных сверхструктурах). Согласно рис.2, наноспектры $\bar{\xi}_1$ и ξ_2 семейства ТС частично накладываются друг на друга и вместе охватывают интервал $\Delta\xi \sim 10-20 \text{ nm}$, который наиболее интересен для термоэлектрических приложений [1, 2]. Это позволяло ожидать роста ZT в ТС [6], подобного росту ZT в НС ТЭМ [1, 2]. Однако, последующие исследования показали, что в ТС развивается концентрационная неустойчивость, препятствующая росту ZT в образцах.

Концентрационная неустойчивость ТС. В ТС семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) наблюдается «концентрационный коллапс» (КК) - резкое увеличение равновесной концентрации носителей тока $n(p)$ до $(2-5) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, которая существенно превышает оптимальные для ТЭМ значения $n(p) = 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ($T = 300 \text{ K}$) [6, 7]. В результате в ТС параметр ZT уменьшается по сравнению с Bi_2Te_3 в 4 – 10 раз (рис.4а и 4б). (Штихами (кресты) на рис.4 отмечены характеристики Bi_2Te_3 , пунктиром показаны статистические линейные тренды зависимостей $ZT = f(\bar{\xi}_1; \xi_2)$ в ТС). Явление КК связано с позиционным разупорядочением гетеровалентных катионов ($\text{Ge}^{+2}, \text{Sn}^{+2}, \text{Pb}^{+2} \leftrightarrow \text{Bi}^{+3}, \text{Sb}^{+3}$) в катионной подрешетке ТС. При разупорядочении изовалентных катионов ($\text{Bi}^{+3} \leftrightarrow \text{Sb}^{+3}$), либо анионов ($\text{Te}^{-2} \leftrightarrow \text{Se}^{-2}$),

явления КК не наблюдается. Из рис.4 видно, что для ТС с большой концентрацией носителей тока $n(p) \sim (2-5) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ параметр ZT не зависит от $\bar{\xi}_1$ и ξ_2 (а и б), что можно связать с вырождением фазы ФСЭК. При этом область периодов наноиентичности $\Delta\xi \sim 10-20 \text{ nm}$, оптимальная для селективного рассеяния фононов и электроном в ТЭМ, никак не проявляет себя в ТС. Для выявления вклада области $\Delta\xi \sim 10-20 \text{ nm}$ в ТМ мы пересчитали зависимости $ZT = f(\bar{\xi}_1; \xi_2)$ (а и б, рис.4) для концентрации носителей тока $n(p) \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, оптимальной для комнатной температуры (с и д).

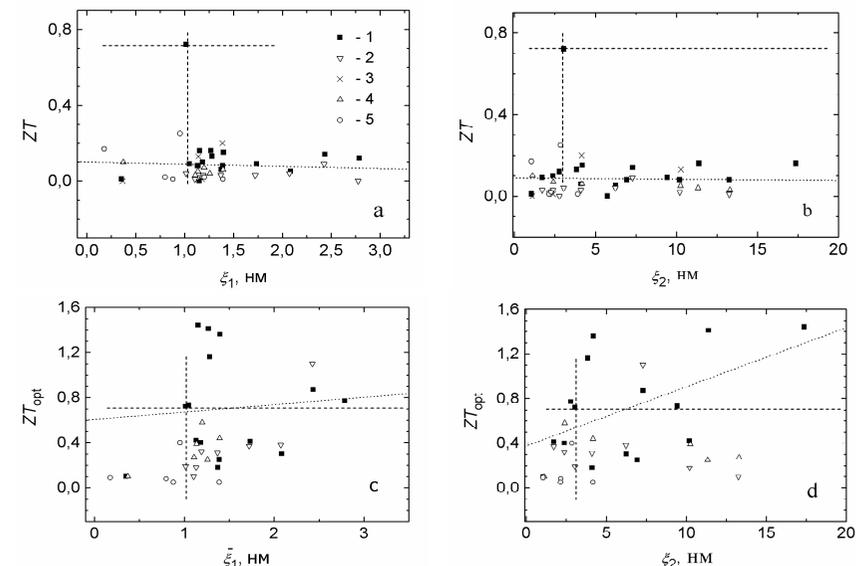


Рис. 4. Зависимости термоэлектрической добротности ZT сплавов ТС: $\text{GeTe} - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ (I), $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ (II), $\text{SnTe} - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ (III), $\text{PbTe} - \text{Bi}_2\text{Te}_3$ (IV) и $\text{PbSe} - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ (V) от параметров наноиентичности $\bar{\xi}_1$ (а, с) и ξ_2 (б, д).

Концентрация носителей тока: а, б – наблюдаемая в ТС ($n(p) \sim (2-5) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$); с, д - пересчет к оптимальной ($n(p) \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) ($T = 300 \text{ K}$).

Пересчет производили по формуле $Z \sim (m_d / m_c) (n, p)^{-2/3} \kappa_{\text{ph}}^{-1} T$ (здесь m_d и m_c – эффективные массы плотности состояний и проводимости) в приближении $m_d, m_c \kappa_{\text{ph}} = \text{const}$ [8]. Согласно рис.4 (с и д), пересчитанные величины ZT_{opt} ТС возрастают с ростом $\bar{\xi}_1$ и ξ_2 , причем наибольшие значения $ZT_{\text{opt}} \sim 1,4$ наблюдаются при $\xi_2 \sim 10-20 \text{ nm}$ (рис.4с) (сплавы $\text{GeTe} - \text{Bi}_2\text{Te}_3$). К сожалению, достижение на практике столь высоких

значении $ZT_{opt} \sim 1,4$ представляется проблематичным из-за трудностей получения ТС с низкой концентрацией носителей тока $n(p) \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Выводы. 1. На примере тройных сплавов (ТС) семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) и прессованной нанодробленки на основе Bi_2Te_3 рассмотрена общая проблема пониженной устойчивости «естественных» и «искусственных» наноструктур ТЭМ, затрудняющая их практическое использование в термоэлементах.

2. Показано, что для нанодробленки на основе Bi_2Te_3 характерна неустойчивость наноспектра, связанная с явлением рекристаллизации, сопровождающим прессование образцов, а также их нагревом до температур выше температуры Таммана ($T > T_T \sim 0,4-0,6 T_m \sim 350-500 \text{ K}$).

3. В отличие от нанодробленки, наноспектр ТС сохраняет свою устойчивость вплоть до температуры плавления соединений $T_m \sim 800-900 \text{ K}$. Однако в ТС развивается явление концентрационной неустойчивости, снижающее добротность сплавов ($ZT = 0,75 \rightarrow 0,1-0,2$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. Science.2002. v. 297. p. 2229.
2. Ventkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. Nature. 2001, v. 413 (6856). p. 597- 602.
3. Sootsman J., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, v. 48 .p. 8616- 8639.
4. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М., Высшая школа, 1973, 656 с.
5. Булат Л.П., Пшеная-Северин Д.А., Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Бланк В.Д., Пивоваров Г.И., Бублик В.Т., Табачкова Н.Ю. Термоэлектричество.2011. № 1.с. 14-19.
6. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авилов Е.С., Кретьова, М.А., Земсков В.С. Неорганические материалы, 2001. **37**. 4, 421- 427.; 2004, **40**, 5, 451-460.
7. Мейер К. Физико- химическая кристаллография. М., Металлургия, 1972, 480 с.
8. Коржув М.А. Высокочистые вещества. 1996. №2. с.74- 89.

II. Физические свойства термоэлектриков

5 ОСОБЕННОСТИ ЗОННОЙ СТРУКТУРЫ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА

$[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$)

Коржув М.А., Катин И.В., Кретьова М.А., Авилов Е.С.

ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва,
E-mail: korzhuev@imet.ac.ru¹

Тройные сплавы (ТС) семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) представляют собой слоистые кристаллы (СК) - «естественные» наноструктуры (НС) с периодами собственной наноидентичности, лежащими в интервале $\xi_{1,2} = 1-18 \text{ нм}$ (здесь $\xi_1 = 1-3 \text{ нм}$ - толщина слоевых пакетов, $\xi_2 = c = 2-18 \text{ нм}$ - «большой» период решетки вдоль тригональной оси $\bar{3}$ кристаллов) [1]. Переход БС \rightarrow ТС (здесь БС бинарные соединения, образующие систему) ведет к позиционному разупорядочению катионных подрешеток сплавов (переход типа «порядок- беспорядок») [2]. В результате для всех сплавов семейства ТС характерны высокие концентрации точечных дефектов ($\sim 10^{21} \text{ см}^{-3}$), а также низкие значения теплопроводности кристаллической решетки k_{ph} , и подвижности электронов (дырок) μ , которые оказываются близкими к соответствующим характеристикам аморфных материалов [3]. Резкое увеличение концентрации носителей тока $n, p = 10^{19} \rightarrow 10^{20} \text{ см}^{-3}$, сопровождающее переход БС \rightarrow ТС [3], объясняется участием в процессе разупорядочения подрешеток ТС катионов с различной валентностью $(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})^{+2}$ и $(\text{Bi}, \text{Sb})^{+3}$.

Целью настоящей работы было исследование особенностей зонной структуры ТС семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$.

Методики исследований. Для исследований было отобрано 5 групп сплавов: I - $(\text{GeTe})_m (\text{BiTe}_3)_n$; II - $(\text{GeTe})_m (\text{SbTe}_3)_n$; III - $(\text{SnTe})_m (\text{BiTe}_3)_n$; VI - $(\text{PbTe})_m (\text{BiTe}_3)_n$ и V - $(\text{PbTe})_m (\text{BiSe}_3)_n$, кристаллическая структура и термоэлектрические свойства которых были изучены ранее [3]. В табл. 1 и на рис.1 представлены различные характеристики зонной структуры сплавов при комнатной температуре ($T = 300 \text{ K}$), рассчитанные с использованием данных [3]. Граничные значения $m = 0$ и $n = 0$ на рис.1 и далее отвечают бинарным сплавам (БС) $(\text{GeTe}; \text{SnTe}; \text{PbTe}; \text{PbSe}$ и $\text{Bi}_2\text{Te}_3; \text{Bi}_2\text{Se}_3; \text{Sb}_2\text{Te}_3)$, образующим ТС.

Ширину запрещенной зоны E_g ТС оценивали по закону Вегарда из соотношения $E_g = (mE_g^A + nE_g^B) / (m + n)$, используя известные значения

$E_g^{A,B}$ для БС (табл.1) [4]. Оценки по закону Вегарда (табл.1) находились в удовлетворительном согласии с оценками E_g , полученными для ряда ТС исходя из положения $(ZI)_{\max}$ на шкале температур. Энергию Ферми E_F определяли методом термо-э.д.с. для случая акустического механизма рассеяния электронов (дырок) ($r=0$) [1]. При расчетах использовали холловские концентрации носителей тока $n, p = A/(eR)$ и соответствующие подвижности электронов $\mu = R\sigma$, которые рассчитывали из холловских данных (здесь R – коэффициент Холла, $A \sim 1$ – холловский фактор). Эффективные массы плотности состояний $m_d/m_0 = \hbar^2 (3\pi^2 n)^{2/3} / (2E_F m_0)$ оценивали из найденных значений n, p и E_F (здесь $\hbar = 1,0542 \cdot 10^{-27}$ эрг/с – постоянная Планка, $m_0 = 9,1 \cdot 10^{-28}$ г – масса электрона). Для расчетов средней длины свободного пробега носителей тока использовали соотношение

$$\lambda_e/a = v_F <\tau> = \hbar(3\pi^2 n/N^*)^{1/3} \mu / (e a). \quad (1)$$

(Здесь v_F и $<\tau> = \tau_0 E^{r-1/2}$ – скорость и среднее по энергии E время релаксации электронов (дырок), r – параметр рассеяния, τ_0 – множитель, не зависящий от энергии, n – концентрация носителей, N^* – число экстремумов в зоне, m_c, m_d и μ – эффективные массы проводимости, плотности состояний и подвижность электронов, e – элементарный заряд, $a = 0,3$ нм – кратчайшее межатомное расстояние). При расчетах полагали, что количество эквивалентных экстремумов в пространстве квазиимпульса $N^* = 6$ в случае кристаллов типа Bi_2Te_3 (модель Драбла - Вольфа) и $N^* = 4$ в случае кристаллов типа $PbTe$ (L- точки) [1, 4]. Гейзенберговскую неопределенность энергии рассчитывали по формуле $\Delta E = \hbar / <\tau>$ (здесь \hbar – постоянная Планка, τ – время релаксации, определенное из соотношения $\mu = <\tau> e / m$).

Полученные результаты и их обсуждение. Результаты расчетов зонных параметров и кинетических коэффициентов сплавов $[(Ge, Sn, Pb)Te]_m [(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3]_n$ $E_F; m_d/m_0; \mu; n(p); \lambda_{e,p}/a; \Delta E$ для БС ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) и ТС ($m, n \neq 0$) приведены в табл.1 и на рис. 1- 2. Штрихами (кресты) на рис.1- 2 показаны параметры кристаллов Bi_2Te_3 , пунктиром – статистические линейные тренды исследуемых зависимостей.

Из рис.1 видно, что при переходе БС \rightarrow ТС величина E_g изменяется монотонно с составом $n/(n+m)$ в соответствии законом Вегарда, использованным в работе для расчетов (а), при этом параметр m_d/m_0 практически не меняется (в). В то же время, параметры ΔE (б) и E_F (с) ТС резко возрастают на 1- 1,5 порядка по сравнению с Bi_2Te_3 , что связано с уменьшением μ и $\lambda_{e,p}/a$, а также с увеличением $n(p)$ в ТС (табл.1). Уменьшение μ и $\lambda_{e,p}/a$ в ТС объясняется разупорядочением катионных

подрешеток и образованием смешанных катионных слоев (СКС), свойственных многокомпонентным системам [2, 3].

Таблица 1

Зонные параметры сплавов $[(Ge, Sn, Pb)Te]_m [(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3]_n$ ($T = 300$ К) [1, 3, 4]

№	Состав	E_g , эВ	E_F , эВ	m_d/m_0	μ , $cm^2/(B \cdot c)$	$n, p \cdot 10^{20}, cm^{-3}$	λ_e/a	ΔE , эВ
1	GeTe (α)	0,1	0,13	0,90	124	3,0	21,20	0,001
2	Ge ₉ Bi ₂ Te ₁	0,11	0,08	1,36	22	2,73	1,12	0,015
3	Ge ₈ Bi ₂ Te ₁	0,11	0,09	1,15	23	2,67	1,16	0,017
4	Ge ₇ Bi ₂ Te ₁	0,11	0,10	1,10	17	2,61	0,85	0,024
5	Ge ₆ Bi ₂ Te ₉	0,11	0,11	0,91	20	2,29	0,96	0,024
6	Ge ₅ Bi ₂ Te ₈	0,11	0,08	1,00	28	1,64	1,20	0,016
7	Ge ₄ Bi ₂ Te ₇	0,11	0,12	0,63	24	1,54	1,01	0,030
8	Ge ₃ Bi ₂ Te ₆	0,12	0,12	0,58	23	1,47	0,95	0,033
9	Ge ₂ Bi ₂ Te ₅	0,13	0,12	0,48	44	0,99	1,60	0,021
10	Ge _{1,2} Bi ₂ Te _{e₄}	0,13	0,07	0,55	15	0,56	0,45	0,054
11	GeBi ₂ Te ₄	0,13	0,12	0,31	24	0,53	0,71	0,060
12	GeBi ₄ Te ₇	0,14	0,11	0,45	24	0,8	0,81	0,042
13	Ge ₂ Bi ₁₀ Te ₁₇	0,14	0,09	1,27	28	2,70	1,42	0,013
14	GeBi ₆ Te ₁₀	0,15	0,09	0,70	48	1,2	1,86	0,013
17	Bi ₂ Te ₃	0,16	-0,02	0,79	510	0,1	8,70	0,001
19	Ge ₄ Sb ₂ Te ₇	0,14	0,13	1,11		4,3		
20	Ge ₃ Sb ₂ Te ₆	0,15	0,15	0,76	62	2,93	3,22	0,009
21	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	0,16	0,16	0,94	50	4,28	2,95	0,009
22	GeSb ₂ Te ₄	0,20	0,15	0,84	52	3,39	2,84	0,010
23	GeSb ₄ Te ₇	0,23	0,15	0,84	62	3,43	3,39	0,008
24	GeSb ₆ Te ₁₀	0,23	0,14	0,75	30	2,7	1,52	0,020
25	GeSb ₈ Te ₁₃	0,26	0,17	0,72	32	3,2	1,71	0,019
26	Sb ₂ Te ₃	0,3	0,07	0,75	312	1,0	11,37	0,002
27	SnTe	0,2	0,19	0,62	300	3,0	15,72	0,002
32	PbTe	0,32	0,03	0,47	840	0,1	18,72	0,001
35	PbBi ₂ Te ₄	0,24	0,12	0,75	24	2,0	1,10	0,025
36	Pb ₂ Bi ₆ Te ₁₁	0,22	0,14	0,55	39	1,55	1,64	0,021
37	PbBi ₄ Te ₇	0,21	0,12	0,82	28	2,4	1,36	0,019

38	PbBi ₆ Te ₁₀	0,20	0,13	0,72	25	2,2	1,18	0,025
39	PbBi ₈ Te ₁₃	0,19	0,14	0,75	24	2,7	1,21	0,025
40	PbSe	0,29	0,03	0,26	1045	0,04	17,21	0,001
42	Pb ₅ Bi ₆ Se ₁	0,27	0,16	0,32	33	0,86	1,14	0,043
44	Pb ₅ Bi ₁₂ Se ₄	0,24	0,16	0,38	20	1,15	0,76	0,059
45	Pb ₅ Bi ₁₈ Se ₂₃	0,22	0,12	0,51	13	1,19	0,50	0,067
47	Bi ₂ Se ₃	0,18	0,07	0,28	600	0,2	12,86	0,003

В свою очередь, резкое увеличение концентрации носителей тока n , $p = 10^{19} \rightarrow 10^{20} \text{ см}^{-3}$ («концентрационный коллапс») и соответственно рост E_F , наблюдавшиеся при переходе БС \rightarrow ТС (табл.1), объясняется участием в процессе разупорядочения подрешеток ТС катионов с различной валентностью [(Ge, Sn, Pb)⁺² и (Bi, Sb)⁺³].

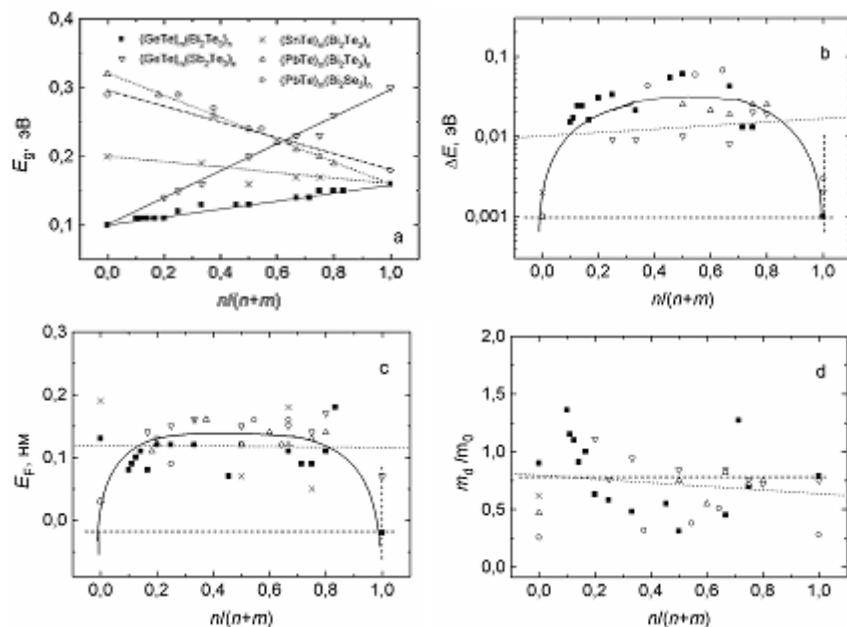


Рис.1. Зависимости параметров зонной структуры E_g (a), ΔE (b), E_F (c), и m_d/m_0 (d) от состава сплавов ТС ($T=300 \text{ K}$).

Зависимости зонных параметров m_d/m_0 и E_F ТС от величины ΔE показаны на рис. 2. Из рис. 2 видно, что с ростом ΔE величины m_d/m_0 (a) и E_g (c) уменьшаются, а величина E_F увеличивается (b). Наблюдавшееся изменение зонных параметров (рис.2) мы связываем с «размытием» зонной структуры вследствие разупорядочения ТС. Указанное «размытием» ведет к ухудшению термоэлектрических характеристик ТС, а именно, к снижению термо-э.д.с. α , термоэлектрической добротности $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ (здесь σ - электропроводность, κ - теплопроводность), а также температуры $T_{\max} \sim (ZT)_{\max} \sim E_g$, определяющей оптимальный рабочий интервал температур термоэлектрических материалов [1].

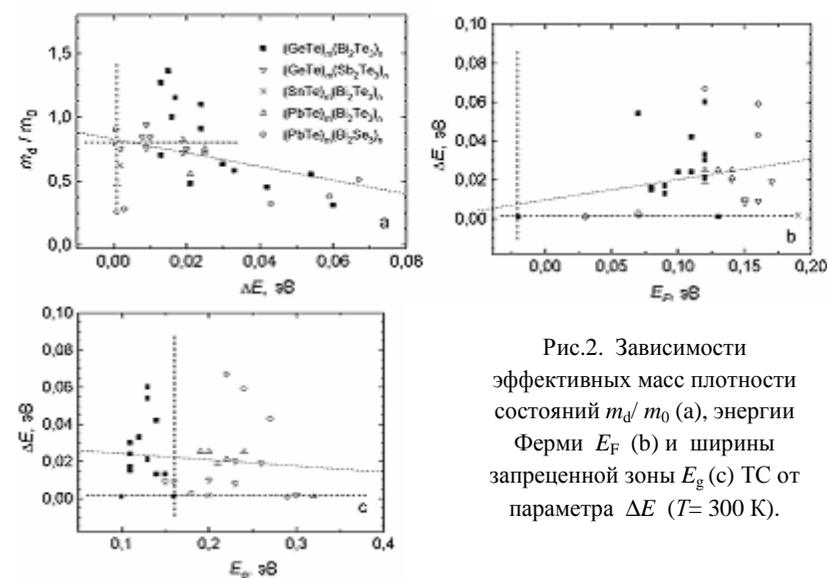


Рис.2. Зависимости эффективных масс плотности состояний m_d/m_0 (a), энергии Ферми E_F (b) и ширины запрещенной зоны E_g (c) ТС от параметра ΔE ($T=300 \text{ K}$).

На рис.3 приведены зависимости E_g (a) и E_F (b) от параметров нанодентичности сверхструктур ζ_1 и ζ_2 , в табл.2 даны статистические линейные тренды для зонных параметров E_g (a), ΔE (b), E_F (c) и m_d/m_0 (d) в зависимости от ζ_1 и ζ_2 . Согласно рис.3а и табл. 2 увеличение параметров сверхструктур ζ_1 и ζ_2 ведет к снижению E_g , увеличению m_d/m_0 и ΔE в ТС, при этом величина E_F меняется незначительно (рис.3б, табл. 2). (Снижение E_g было отмечено ранее при расчетах зонной структуры ТС PьBi₄Te₇ ($\zeta_1 = 1,2 \text{ nm}$; $\zeta_2 = 2, 4 \text{ nm}$) [5]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М., Наука, 1972, 320 с.
2. Бордовский Г.А. Соросовский образовательный журнал, 1996. №4. с. 106- 113.
3. Земсков В.С., Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авилов Е.С., Кретова, М.А., Нихезина И.Ю. Термоэлектричество, 2010. №1. с. 18- 33; 2012. №1. с. 18-29.
4. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. А.В. Новоселовой. М., Наука, 1979, 340 с.
5. Еремеев С. В., Коротеев Ю.М., Чулков Е.В. Письма в ЖЭТФ, 2010. т. 92. №5. с. 183- 188.

Проведенные оценки (рис. 3b и табл. 2) показывают, что разрывы и возмущения в электронных спектрах ТС, вносимые периодами сверхструктур $\zeta_{1, 2}$, изменяют электронный спектр ТС. В то же время, незначительное влияние $\zeta_{1, 2}$ на величину E_F показывает, что на шкале энергий эти возмущения лежат вдали от E_F . По этой причине многоэллипсоидальность ($N^*=6$), свойственная зонной структуре Bi_2Te_3 , сохраняется и в ТС. Соответственно для расчетов зонных параметров ТС семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})\text{Te}]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ можно использовать зонную модель Драбла – Вольфа, разработанную для Bi_2Te_3 . При этом следует учитывать изменения зонных параметров модели, вносимые действием соотношения неопределенности ($\Delta E > 0$) и сверхструктурным упорядочением ТС.

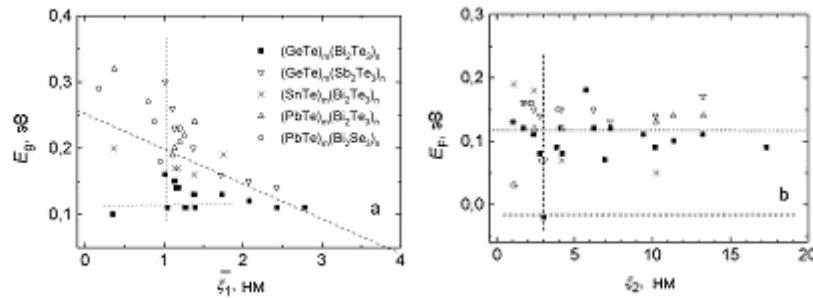


Рис.3. Зависимости ширины запрещенной зоны E_g (a) и энергии Ферми E_F (b) ТС от параметра наноиентичности ζ_1 и ζ_2 ($T=300$ К).

Таблица 2

Линейные тренды параметров $A = E_g; E_F; m_d/m_0; \Delta E = f(\zeta_1, \zeta_2)$ в ТС ($T=300$ К)

A	E_g	E_F	m_d/m_0	ΔE
$\Delta A / \Delta \zeta_1$	- 0,05 эВ/ нм	0,12 эВ/ нм	0,17 нм ⁻¹	0,007 эВ/ нм
$\Delta A / \Delta \zeta_2$	- 0,003 эВ/ нм	0	0,02 нм ⁻¹	0,004 эВ/ нм

Выводы. В рамках модели Драбла – Вольфа определены особенности зонной структуры ТС семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$), которые связаны со сверхструктурным упорядочением и низкой подвижностью носителей тока в образцах.

6 РАСЧЁТ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МАТЕРИАЛОВ
Bi₂Te₃ p-ТИПА

Грабов В.М.¹, Бочегов В.И.², Парахин А.С.³

¹Российский государственный педагогический университет им.
А.И.Герцена, С.-Петербург,

²Курганский государственный университет, Курган

³Тюменский государственный медицинский университете, Тюмень.

E-mail: paskgn@mail.ru

Введение. Приведены результаты расчёта термоэлектрических параметров материалов Bi₂Te₃ p-типа на основе принципов кинетической теории. Результаты позволяют оптимизировать выбор материала для конструирования преобразователей энергии в том или ином температурном интервале. Как было показано в работе [1], детали закона дисперсии носителей заряда нивелируются в процессе интегрирования, поэтому вместо сложных законов дисперсии можно использовать простой – квадратичный.

1. Расчётные формулы. В работе [1] приведены формулы расчёта термоэлектрических параметров материалов Bi₂Te₃ p-типа. В частности, приведены формулы расчёта плотности потоков заряда и энергии:

$$j_i = -\frac{1}{4\pi^3} \iiint_k e\tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left(eE_i - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla_i T \right) v_i^2 d\tau_k \quad (1)$$

$$\omega_i = -\frac{1}{4\pi^3} \iiint_k \varepsilon \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left(eE_i - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla_i T \right) v_i^2 d\tau_k \quad (2)$$

Выразив квадрат скорости носителей заряда через их энергию, для плотности потоков электрического заряда и энергии получим следующие выражения:

$$j_i = -\frac{1}{4\pi^3} \iiint_k e\tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left(eE_i - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla_i T \right) \frac{2\varepsilon}{m_i} d\tau_k \quad (3)$$

$$\omega_i = -\frac{1}{4\pi^3} \iiint_k \varepsilon \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \left(eE_i - \frac{\varepsilon - \mu}{T} \nabla_i T \right) \frac{2\varepsilon}{m_i} d\tau_k \quad (4)$$

Перейдя от интегрирования по k -пространству к интегрированию по энергии и раскрыв скобки под знаками интегралов, получим окончательные формулы плотности потоков:

$$j_i = -e^2 E_i \int_0^\infty \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{2\varepsilon}{m_i} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{e\nabla_i T}{T} \int_0^\infty \tau \varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{2\varepsilon}{m_i} g(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{e\mu\nabla_i T}{T} \int_0^\infty \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{2\varepsilon}{m_i} g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (5)$$

$$\omega_i = -eE_i \int_0^\infty \tau \varepsilon \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{2\varepsilon}{m_i} g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\nabla_i T}{T} \int_0^\infty \varepsilon^2 \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{2\varepsilon}{m_i} g(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{\mu}{T} \nabla_i T \int_0^\infty \varepsilon \tau \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \frac{2\varepsilon}{m_i} g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (6)$$

Здесь $g(\varepsilon)$ – плотность состояний носителей заряда.

Считая, что закон дисперсии квадратичен, эффективную массу можно вынести за знак интеграла.

$$j_i = -e^2 E_i \frac{2}{m_i} \int_0^\infty \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau g(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon + \frac{e\nabla_i T}{T} \frac{2}{m_i} \int_0^\infty \varepsilon^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau g(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{e\mu\nabla_i T}{T} \frac{2}{m_i} \int_0^\infty \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \varepsilon \tau g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (7)$$

$$\omega_i = -eE_i \frac{2}{m_i} \int_0^\infty \varepsilon^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau g(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\nabla_i T}{T} \frac{2}{m_i} \int_0^\infty \varepsilon^3 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau g(\varepsilon) d\varepsilon - \frac{\mu}{T} \nabla_i T \frac{2}{m_i} \int_0^\infty \varepsilon^2 \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau g(\varepsilon) d\varepsilon \quad (8)$$

Введём обозначения кинетических коэффициентов:

$$-\frac{2}{m_i} \int_0^\infty \varepsilon^m \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tau g(\varepsilon) d\varepsilon = K_{mi} \quad (9)$$

через которые можно выразить плотности потоков заряда и энергии:

$$j_i = e^2 E_i K_{1i} + \frac{e\nabla_i T}{T} K_{2i} - \frac{e\mu\nabla_i T}{T} K_{1i} \quad (10)$$

$$\omega_i = -eE_i K_{2i} + \frac{\nabla_i T}{T} K_{3i} - \frac{\mu}{T} \nabla_i T K_{2i} \quad (11)$$

Для двух сортов носителей заряда с противоположными знаками эти формулы преобразуются следующим образом:

$$j_i = e^2 E_i (K_{1i}^n + K_{1i}^p) - \frac{e\nabla_i T}{T} (K_{2i}^n - K_{2i}^p) + \frac{e\nabla_i T}{T (\mu K_{1i}^n + (\mu + \varepsilon_g) K_{1i}^p)} \quad (12)$$

$$\omega_i = eE_i(K_{2i}^n - K_{2i}^p) + \frac{\nabla_i T}{T}(K_{3i}^n + K_{3i}^p) - \frac{\nabla_i T}{T}(\mu K_{2i}^n - (\mu + \varepsilon_g)K_{2i}^p) \quad (13)$$

В данном случае параметр e это элементарный заряд, но с положительным знаком.

Для нахождения проводимости нужно в этих формулах положить градиент температуры равным нулю.

$$j_i = e^2 E_i (K_{1i}^n + K_{1i}^p), \quad (14)$$

Из этой формулы находим проводимость:

$$\sigma_i = e^2 (K_{1i}^n + K_{1i}^p), \quad (15)$$

Для того чтобы найти коэффициент термоэдс, нужно положить плотность электрического тока равной нулю и выразить из получившегося уравнения напряжённость электрического поля:

$$E_i = \frac{\frac{\nabla_i T}{T}(K_{2i}^n - K_{2i}^p) - \frac{\nabla_i T}{T}(\mu K_{1i}^n - (\mu + \varepsilon_g)K_{1i}^p)}{e(K_{1i}^n + K_{1i}^p)}, \quad (16)$$

откуда находим термоэдс:

$$\alpha_{ii} = \frac{K_{2i}^n - K_{2i}^p - \mu K_{1i}^n + (\mu + \varepsilon_g)K_{1i}^p}{eT(K_{1i}^n + K_{1i}^p)}, \quad (17)$$

Чтобы найти теплопроводность, обусловленную носителями заряда, нужно в формуле (13) заменить напряжённость электрического поля формулой (16)

$$\omega_i = \nabla_i T \frac{(K_{2i}^n - K_{2i}^p) - (\mu K_{1i}^n - (\mu + \varepsilon_g)K_{1i}^p)}{T(K_{1i}^n + K_{1i}^p)} (K_{2i}^n - K_{2i}^p) + \frac{\nabla_i T}{T}(K_{3i}^n + K_{3i}^p) - \frac{\nabla_i T}{T}(\mu K_{2i}^n - (\mu + \varepsilon_g)K_{2i}^p). \quad (18)$$

Тогда теплопроводность – это коэффициент при градиенте температуры, взятый с противоположным знаком:

$$\kappa_{ii} = -\frac{(K_{2i}^n - K_{2i}^p) - (\mu K_{1i}^n - (\mu + \varepsilon_g)K_{1i}^p)}{T(K_{1i}^n + K_{1i}^p)} (K_{2i}^n - K_{2i}^p) - \frac{(K_{3i}^n + K_{3i}^p)}{T} - \frac{(\mu K_{2i}^n - (\mu + \varepsilon_g)K_{2i}^p)}{T}. \quad (19)$$

К теплопроводности носителей заряда добавляется теплопроводность решётки. Эта теплопроводность в работе

аппроксимируется квадратным многочленом, коэффициенты которого являются подгоночными параметрами.

2. Время релаксации. Для отыскания кинетических коэффициентов по формулам (9) нужно знать время релаксации носителей заряда τ . Оно определяется вероятностью рассеяния носителей заряда W . В кристаллах с совершенной структурой оно определяется взаимодействием носителей заряда с фононами. Вероятность рассеяния из состояния с энергией ε в состояние с энергией ε' определяется концентрацией фононов, которая пропорциональна плотности фононных состояний с энергией $\varepsilon' - \varepsilon$ и функцией их распределения:

$$N_0 \sim \frac{(\varepsilon' - \varepsilon)^2}{e^{\frac{\varepsilon' - \varepsilon}{k_B T}} - 1}. \quad (20)$$

Вторым фактором, определяющим вероятность рассеяния носителей зарядов, является концентрация носителей заряда, уходящих из состояния с энергией ε в состояние с энергией ε' , а также концентрация носителей заряда, переходящих в обратном направлении, так что полная вероятность рассеяния носителей заряда будет определяться формулой [2]:

$$W \sim \int_0^\infty \frac{(\varepsilon' - \varepsilon)^2}{e^{\frac{\varepsilon' - \varepsilon}{k_B T}} - 1} \frac{1 - f_0(\varepsilon')}{1 - f_0(\varepsilon)} g(\varepsilon') d\varepsilon', \quad (21)$$

а время релаксации будет величиной, обратной к вероятности рассеяния:

$$\tau = \frac{1}{W} \quad (22)$$

При этом, в показателе экспоненты (20) разность энергий берётся по модулю. Это позволяет объединить формулы вероятности испускания и поглощения фононов.

Для оптических фононов плотность состояний является дельта-функцией, отличной от нуля только при определённом значении энергии фононов, так что интеграл по всем энергиям даст выражение:

$$W_{opt} \sim \frac{1}{1 - e^{\frac{\varepsilon_{opt}}{k_B T}}} \frac{f_0(\varepsilon + \varepsilon_{opt})}{f_0(\varepsilon)} g(\varepsilon + \varepsilon_{opt}) \quad (23)$$

Эта формула справедлива для поглощения оптических фононов. Испускание оптических фононов возможно лишь тогда, когда энергия исходного состояния больше энергии фонона ($\epsilon - \epsilon_{опт} > 0$):

$$W_{опт} \sim \frac{1}{1 - e^{-\frac{\epsilon_{опт}}{k_B T}}} \frac{f_0(\epsilon - \epsilon_{опт})}{f_0(\epsilon)} g(\epsilon - \epsilon_{опт}), \quad (24)$$

Для положительных носителей заряда уровень химического потенциала, отсчитываемый от дна зоны проводимости, будет равен:

$$\mu_p = -\mu - \epsilon_g \quad (25)$$

Уровень химического потенциала определялся путём численного решения уравнения нейтральности:

$$\int_0^{\infty} f_{0-}(\epsilon) g_-(\epsilon) d\epsilon = \int_0^{\infty} f_{0+}(\epsilon) g_+(\epsilon) d\epsilon + n_0 \quad (26)$$

В это уравнение, как подгоночный параметр, входит концентрация n_0 носителей заряда, связанных с примесными состояниями.

3. Исследование модели. Для расчёта параметров материала по предложенным формулам была составлена программа на языке программирования Delphi. Эта программа моделирует явления переноса в кристаллах теллуридов висмута и позволяет проанализировать влияние того или иного фактора на величину того или иного параметра переноса.

Для анализа работы модели необходимы были экспериментальные данные по температурным зависимостям удельной проводимости, термоэдс и теплопроводности материала. Такие экспериментальные данные были взяты из работы [3]

Для согласования экспериментальных результатов по измерению термоэдс с расчётными, потребовалось ввести функциональную зависимость массы плотности состояний от температуры. Эта зависимость аппроксимировалась разными функциями, параметры которых подгонялись исходя из минимума среднеквадратичного отклонения расчётных температурных зависимостей коэффициентов переноса от их экспериментальных значений.

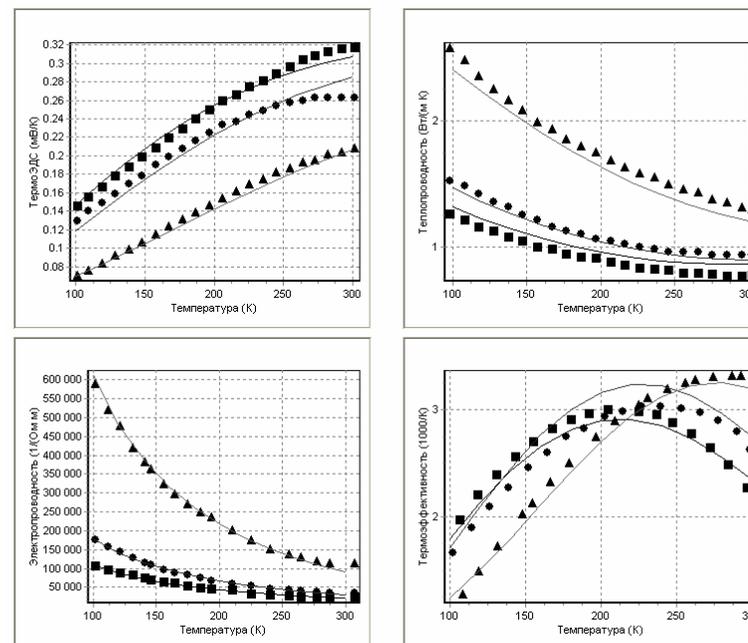


Рисунок 1. Результаты расчёта при минимальном отклонении расчётных кривых от экспериментальных.

Аналогично, температурной зависимостью потребовалось аппроксимировать и время релаксации. В работе время релаксации рассчитывалось по формулам вероятности рассеяния на акустических и оптических фононах с учётом зависимости этой вероятности, в том числе и от энергии. Вероятность рассеяния носителей рассчитывается по формулам (20) (23) и (24). Для согласования расчётных и экспериментальных кривых потребовалось также добавить к теплопроводности, обусловленной носителями заряда, теплопроводность, обусловленную фононами. В работе она аппроксимировалась квадратным трёхчленом.

Таким образом, учёт всех установленных зависимостей параметров материала позволяет добиться согласования расчётов и экспериментальных результатов с погрешностью примерно 5 %. Результаты показаны на рисунке 1. Точками указаны экспериментальные значения величин, сплошными линиями – расчётные. Из этого рисунка

видно, что полное среднеквадратичное отклонение расчётных кривых от экспериментальных равно 4.5 %. При этом для кривых термоэдс это отклонение равно 3.5 %, для кривых проводимости равно 3.3 %, для теплопроводности 5.9 % и для эффективности 4.7 %.

4. Оптимальные параметры материала. По найденным параметрам модели можно найти оптимальную величину концентрации носителей заряда для термоэлектрических параметров материала. При этом оптимальный состав можно подобрать для любой температуры.

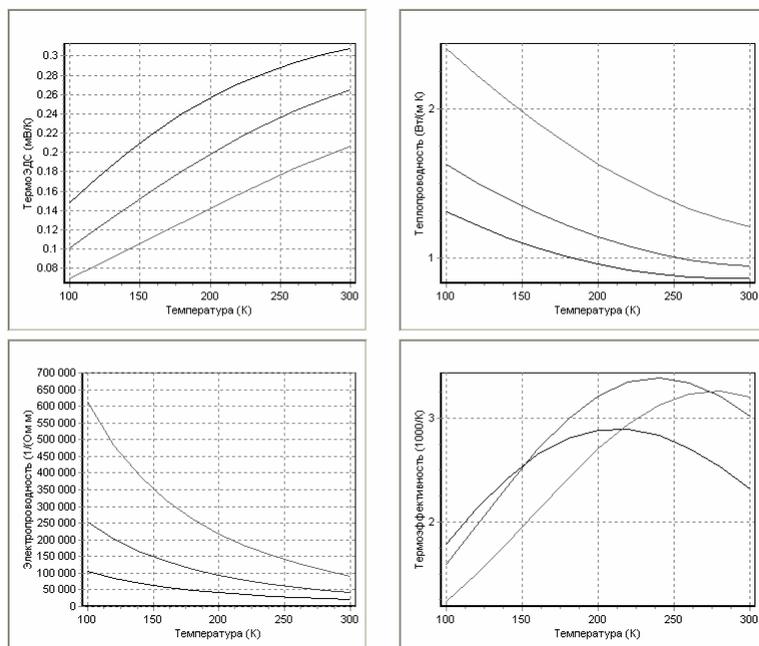


Рисунок 2. Термоэлектрические параметры для трёх значений концентрации носителей заряда.

На рисунке 2 представлены графики температурной зависимости параметров материала для трёх разных значений концентрации носителей заряда, обусловленных вкладом акцепторов: $8.0 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$, $2.0 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, $5.0 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$. Из рисунка видно, что для температурного интервала до 150 К оптимальным будет состав с концентрацией носителей $8.0 \cdot 10^{18} \text{ м}^{-3}$. Для интервала от 150 К до 270 К оптимальный состав $2.0 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$, а для

интервала свыше 270 К лучше использовать материал с концентрацией носителей $5.0 \cdot 10^{19} \text{ м}^{-3}$

5. Заключение. Представленная в работе модель явлений переноса в теллуридах висмута адекватно описывает термоэлектрические процессы в этих материалах. Её использование позволяет определить пути оптимизации состава при выращивании кристаллов данных материалов. Концептуально представленная модель может быть применима к любым полупроводниковым термоэлектрическим материалам при наличии достаточного объема исходных экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Парахин А.С., Бочегов В.И., Сулов М.В. Расчёт термоэлектрических параметров материалов Bi_2Te_3 . Термоэлектрики и их применения, С.-Петербург, 2015 г., с. 257-261.
2. Дыкман И.М., Томчук П.М. Явления переноса и флуктуации в полупроводниках. - Киев: Наукова думка, 1981. - 320 с.
3. Иванова Л.Д. и др. Термоэлектрики и их применения, С.-Петербург, 2008 г., с. 246-251.

7 ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ
ТВЕРДОГО РАСТВОРА $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ С РАЗЛИЧНЫМИ
РАЗМЕРАМИ ЗЕРЕН

Б.Ш. Бархалов¹, М.М. Тагиев^{1,2}, Г.З. Багиева¹,
Р.Ю. Алиев¹, Г.Д. Абдинова¹

¹Институт Физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан,

²Азербайджанский Государственный Экономический Университет,
Баку, Азербайджан
E-mail: bbarhal@mail.ru

Термоэлектрические материалы работают в условиях переменных температурных градиентов, поэтому твердые растворы на основе халькогенидов висмута и сурьмы, полученные методом кристаллизации из расплава, недостаточно механически устойчивы, так как легко разрушаются по плоскостям спайности, что сказывается на сроках службы охлаждающих модулей. Поэтому в настоящее время интерес вызывают термоэлектрические мелкозернистые материалы, более прочные, чем материалы полученные кристаллизацией из расплава, а увеличение термоэлектрической эффективности, в них можно достичь за счет уменьшения решеточной теплопроводности в результате возрастания рассеяния фононов на границах зерен и структурных дефектах внутри зерен.

Одним из способов получения мелкозернистых материалов является метод экструзии. Полученные экструзией материалы обладают мелкодисперсной структурой, текстурой, пониженной теплопроводностью, более высокой механической прочностью, а также устойчивостью к термическим воздействиям.

Получение образцов экструдированного материала связано с проведением целого ряда технологических операций, таких как синтез твердого раствора из исходных компонентов; размельчение синтезированного сплава до состояния порошка; изготовление брикетов из полученного порошка методом холодного прессования; экструзии брикетов (выдавливание брикетов, нагретых до пластического состояния, через фильеру).

Экспериментально установлено, что на термоэлектрические характеристики материалов для термоэлектрических преобразователей энергии существенно влияют такие факторы, как давление и температура

экструзии, размер частиц исходного порошка, температура и время отжига термоэлектрического материала. Поэтому, оптимизацией технологических процессов с учетом физико-химических и технологических особенностей экструдированных материалов, можно увеличить эффективность термоэлементов и повысить их стабильность, как в процессе изготовления термоэлементов, так и в процессе эксплуатации приборов на их основе.

Данная работа посвящена исследованию влияния размеров зерен на теплопроводность экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$.

Для получения образцов были использованы теллур марки "ТВ-Ч", висмут - "Ви-0000", сурьма - "Су-0000". Реакция синтеза проводилась в откачанном объеме с остаточным давлением $\sim 10^{-2}$ Па. Компоненты твердого раствора, взятые в расчетных соотношениях, сплавлялись при температуре ~ 900 К в откачанных кварцевых ампулах в течение 6 ч, при непрерывном перемешивании вещества качанием.

Монокристаллы были получены методом Бриджмена, а экструдированные образцы были изготовлены из порошков синтезированного материала с размерами зерен 1; 30; 50 мкм. Для получения экструдированного материала термоэлектрический материал предварительно измельчался до размеров меньше 50 мкм и дальнейшее измельчение полученного порошка проводилось в планетарной шаровой мельнице марки АГО-2У. Порошки прессовали методом одноосного прессования под давлением 4 Т/см², экструзия полученных брикетов проводилась под давлением 8 Т/см² при температуре ~ 660 К со скоростью 4 мм/мин.

На рис. 1 представлены температурные зависимости коэффициента теплопроводности χ для монокристаллического образца и экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с различными размерами зерен. Из рисунка видно, что теплопроводность исследованных образцов зависит от размеров зерен исходного порошка, использованного для изготовления образцов. Так, с уменьшением размеров зерна значения коэффициента теплопроводности χ уменьшаются. Значения коэффициента теплопроводности мелкозернистых экструдированных образцов во всем исследованном интервале температур оказались приблизительно в 2 раза ниже значений коэффициента теплопроводности для монокристаллов того же твердого раствора.

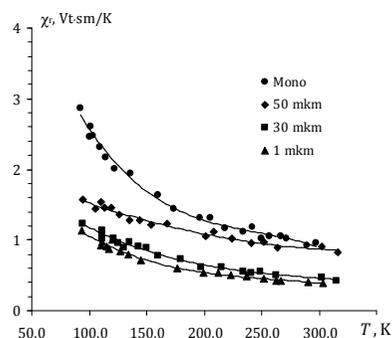


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности для монокристалла и экструдированных образцов твердого раствора $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с различными размерами зерен.

Известно, что электропроводность и термоэдс определяются электронными свойствами вещества. На электропроводность и термоэдс можно влиять, изменяя концентрацию носителей заряда, но возможностей снижения теплопроводности существует гораздо меньше.

Полная теплопроводность равна сумме теплопроводности электронов χ_e и теплопроводности фононов $\chi_{\text{ф}}$:

$$\chi = \chi_e + \chi_{\text{ф}}$$

Решеточную теплопроводность можно уменьшить за счет рассеяния фононов на точечных дефектах и на границах зерен. На точечных дефектах сильнее рассеиваются коротковолновые фононы, а на границах зерен длинноволновые. В поликристаллических образцах межзеренные границы и приповерхностные слои зерен всегда содержат большое количество дефектов [1, 2], которые деформируют решетку и эффективно рассеивают фононы, повышая тепловое сопротивление образцов. В полупроводниковых твердых растворах наибольший вклад в теплопроводность дают длинноволновые фононы, т.к. коротковолновые фононы сильно рассеиваются на имеющихся в большом количестве точечных дефектах [3].

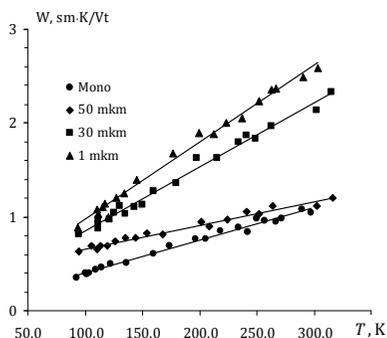


Рис. 2. Зависимость решеточного теплового сопротивления образцов $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с различными размерами зерен.

Межзеренные границы, в общем случае, двояким образом влияют на электронные свойства материала. Во-первых, потенциальные барьеры, создаваемые межзеренными границами, существенно уменьшают подвижность носителей заряда, что приводит к увеличению эффективного удельного сопротивления полупроводника. Во-вторых, межзеренные границы - это оборванные связи, которые могут являться ловушками носителей и притягивать к себе примеси или собственные дефекты.

Таким образом, можно предполагать, что за счет снижения размеров зерен можно заметно уменьшить решеточную теплопроводность.

Из рис. 1 видно, что для всех образцов исследованного твердого раствора коэффициент теплопроводности в интервале температур 80-300 К уменьшается с ростом температуры как $\chi \sim T^{-1}$ (закон Эйкена).

Для выяснения влияния на механизм теплопроводности образцов температуры и размера зерен нами были вычислены решеточные $\chi_{\text{р}}$ и электронные χ_e составляющие коэффициента теплопроводности и оценены их вклады в общую теплопроводность.

При этом было использовано выражение

$$\chi_e = L\sigma T = A\left(\frac{k}{e}\right)\sigma T,$$

где σ - удельная электропроводность образца, T - абсолютная температура, L - число Лоренца, k - постоянная Больцмана, e - заряд электрона. Значение A было определено из теоретической зависимости $A=f(\alpha)$ [4, 5] с использованием экспериментальных значений коэффициента термоэдс α и удельной электропроводности σ , полученных нами ранее в [6].

Результаты вычислений показали, для всех исследованных образцов в интервале температур 80-300 К доля электронной составляющей коэффициента теплопроводности χ_e не превышает 22 % от общей теплопроводности, и в исследованных твердых растворах тепло переносится, в основном, колебаниями решетки (фононами). Поэтому можно считать, что снижение общей теплопроводности связано, в основном, с уменьшением решеточной теплопроводности. При этом, чем меньше размеры кристаллитов (зерен), тем больше вероятность рассеяния фононов на дефектах и на границах, и тем меньше значение теплопроводности

На рис. 2 показана температурная зависимость решеточного теплового сопротивления $W_{\text{р}} = 1/\chi_{\text{р}}$, вычисленного из выражения

$$\chi_p = \chi - \chi_e \cdot$$

Видно, что с повышением температуры решеточное тепловое сопротивление W_p растет по закону

$$W_p = \text{const} \cdot T,$$

т.е. в исследованных составах механизмами, ограничивающими теплопроводность в интервале температур 80-300 К являются, в основном, трехфононные процессы переброса и процессы рассеяния фононов на дефектах. Отрезки, отсекаемые на оси ординат при экстраполяции зависимостей $W_p \sim T$ к значению $T=0$ соответствуют дополнительному тепловому сопротивлению, возникающему за счет структурных дефектов в каждом составе.

Таким образом, за счет снижения размеров зерен можно заметно уменьшить решеточную теплопроводность, что и наблюдается в исследованных нами образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Косевич В.М., Иевлев В.М., Палатник Л.С. Структура межкристаллических и межфазных границ. М., Металлургия, 1980, с. 256.
2. Чалмерс Б. Структура межкристаллических и межзеренных границ, М., Мир, 1980, с. 310.
3. Булат Д.П., Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Пшеная-Северин Д.А. ФТТ, 2010, т. 53, с. 1712.
4. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Горбачев В.В. Теплофизические свойства полупроводников. М., Атомиздат, 1972, 200 с.
5. Смирнов И.А., Тамарченко В.И. Электронная теплопроводность в металлах и полупроводниках. Л., Наука, 1977, 151 с.
6. Бархалов Б.Ш., Алиев Р.Ю., Исмайлова Р.А. Материалы VI Республиканской конференции «Опто- и наноэлектроника и физика конденсированных сред», Баку, 2012, с. 63.

8 ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНТАКТА СПЛАВА (Bi-Sn) С ЭКСТРУДИРОВАННЫМИ ОБРАЗЦАМИ $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ С РАЗЛИЧНЫМИ РАЗМЕРАМИ ЗЕРЕН

Б.Ш. Бархалов¹, М.М. Тагиев^{1,2}, Р.Ю. Алиев¹, Т.Д. Алиева¹,
Н.М. Ахундова^{1,2}, К.И. Магеррамова¹

¹Институт Физики НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан,

²Азербайджанский Государственный Экономический Университет,
Баку, Азербайджан
E-mail: bbarhal@mail.ru

В настоящее время интерес вызывают термоэлектрические мелкозернистые материалы, которые более механически прочны, чем материалы полученные кристаллизацией из расплава, а увеличение термоэлектрической эффективности, в них можно достичь за счет уменьшения решеточной теплопроводности в результате возрастания рассеяния фононов на границах зерен и структурных дефектах внутри зерен.

Одним из способов получения мелкозернистых материалов является метод экструзии. Применение метода экструзии для получения термоэлектрических материалов на основе твердых растворов теллуридов висмута и сурьмы, широко применяемых в качестве материала для *n*- и *p*-ветвей для термоэлектрических преобразователей, в частности, электронных твердотельных охладителей, предназначенных для работы в интервале температур 200÷350 К, позволяет существенно повысить их прочностные характеристики, сохраняя при этом термоэлектрические параметры близкими к таковым для монокристаллических образцов [1, 2]. Полученные экструзией материалы обладают мелкодисперсной структурой, текстурой, пониженной теплопроводностью, более высокой механической прочностью, а также устойчивостью к термическим воздействиям.

Получение образцов экструдированного материала связано с проведением целого ряда технологических операций, таких как синтез твердого раствора из исходных компонентов; размельчение синтезированного сплава до состояния порошка; изготовление из полученного порошка методом холодного прессования брикетов; экструзии брикетов (выдавливание брикетов, нагретых до пластического состояния, через фильеру).

Экспериментально установлено, что на термоэлектрические характеристики материалов для термоэлектрических преобразователей энергии существенно влияют такие факторы, как давление и температура экструзии, размер частиц исходного порошка, температура и время отжига полученного термоэлектрического материала.

Эффективность работы термоэлементов наряду с параметрами самого термоэлектрического материала существенно зависит также от сопротивления границы раздела контактного сплава с термоэлектрическим материалом – переходного контактного сопротивления r_k .

Целью настоящей работы является выяснение механизма протекания тока в контакте контактного сплава Bi-Sn с образцами экструдированного термоэлектрического материала $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ p-типа с различными размерами зерен. Для сравнения также были исследованы монокристаллические образцы того же материала.

Для получения образцов были использованы теллур марки "ТВ-Ч", висмут - "Ви-0000", сурьма - "Су-0000". Реакция синтеза проводилась в откачанном объеме с остаточным давлением $\sim 10^{-2}$ Па. Компоненты твердого раствора, взятые в расчетных соотношениях, сплавлялись при температуре ~ 900 К в откачанных кварцевых ампулах в течение 6 ч, при непрерывном перемешивании вещества в ней качанием.

Монокристаллы были получены методом Бриджмена, а экструдированные образцы были изготовлены из порошков синтезированного материала с размерами зерен 1 и 30 мкм. Для получения экструдированного материала термоэлектрический материал предварительно измельчался до размеров меньше 50 мкм и дальнейшее измельчение полученного порошка проводилось в планетарной шаровой мельнице марки АГО-2У. Полученные порошки прессовали методом одноосного прессования под давлением 4 Т/см^2 , экструзия полученных брикетов проводилась под давлением 8 Т/см^2 при температуре ~ 660 К со скоростью 4 мм/мин.

Образцы для исследований состояли из припаянных друг к другу торцами двух одинакового размера кристаллов. Припаянные торцы кристаллов предварительно были обработаны электрохимическим травлением и залужены контактным сплавом Bi-Sn. На боковой поверхности образца вдоль образующей были нанесены контакты диаметром $0,2 \pm 0,3$ мм. Расстояние между контактами составляло ~ 2 мм. После впаивания контактов и охлаждения до комнатной температуры измерялись вольтамперные характеристики в интервале температур 80-300 К между первым и остальными контактами. Полученные линейные вольтамперные характеристики свидетельствовали о том, что контакты являются омическими.

Для разделения сопротивления омического контакта r_k и сопротивления полупроводника по объему $R_{объем}$ определялась зависимость измеренного сопротивления $R_{изм}$ от расстояния между контактами d . Таким образом,

$$R_{изм} = 2r_k + R_{объем} = 2r_k + \frac{\rho d}{S} = 2r_k + \frac{d}{qn\mu_n S}, \quad (1)$$

где ρ - удельное сопротивление полупроводника по объему, S - площадь контакта, μ_n - подвижность. В случае омических контактов зависимость $R_{изм}$ от d должна быть линейной. Отсечка этой прямой на оси ординат должна соответствовать удвоенному сопротивлению контакта, а наклон этой зависимости должен соответствовать удельному сопротивлению полупроводника $\rho = 1/qn\mu_n$.

Контактные сопротивления образцов измеряли в интервале температур 80-300 К.

На рис. 1 представлены температурные зависимости переходного контактного сопротивления на границе раздела контактного сплава Bi-Sn и p- $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$, легированного атомами редкоземельного металла диспрозия.

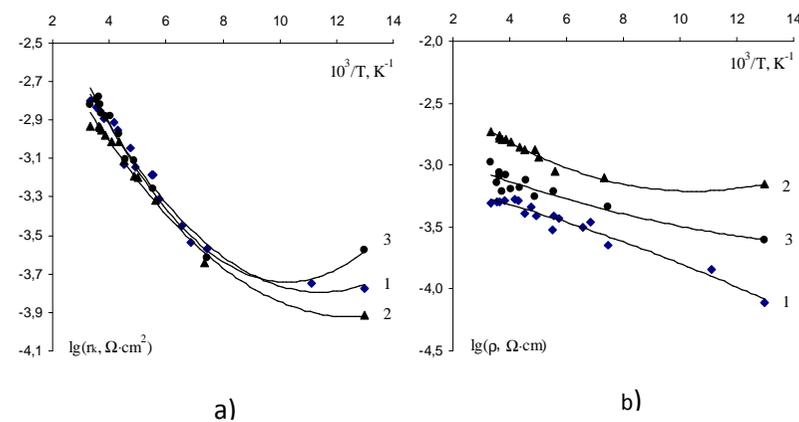


Рис 1. Зависимость контактного сопротивления (а) и удельного сопротивления (б) структур (Bi-Sn) $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ с различными размерами зерен: 1 - монокристалл; 2 - 1 мкм; 3 - 30 мкм.

Из рис. 1 видно, что контактное сопротивление r_k с ростом температуры возрастает. С ростом температуры также возрастает и удельное сопротивление образцов.

Как известно [3], основными механизмами протекания тока в омическом контакте являются:

- термоэлектронная эмиссия: при этом приведенное к единице площади сопротивление омического контакта R_k уменьшается с ростом температуры T и увеличивается с ростом высоты барьера металл-полупроводник φ_B :

$$R_k = \left(\frac{k}{qA^*T}\right) \exp\left(\frac{q\varphi_B}{kT}\right) \quad (2)$$

где k - постоянная Больцмана, q - заряд электрона, A^* - эффективная постоянная Ричардсона.

- полевая эмиссия: R_k не зависит от T и возрастает с ростом высоты барьера металл-полупроводник φ_B :

$$R_k \propto \exp\left[\left(\frac{2\sqrt{\varepsilon_s \varepsilon_0 m^*}}{h}\right) \left(\frac{\varphi_B}{N_d^{1/2}}\right)\right], \quad (3)$$

где ε_s - диэлектрическая проницаемость полупроводника, ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, m^* - эффективная масса электрона в полупроводнике, h - постоянная Планка, N_d - концентрация ионизованных примесей в полупроводнике.

- термополевая (туннельная) эмиссия: сопротивление R_k слабо уменьшается с ростом температуры T и увеличивается с ростом высоты барьера металл-полупроводник φ_B :

$$R_k \propto \exp\left(\frac{\varphi_B}{E_{00} \text{cth}(qE_{00} / jT)}\right), \quad (4)$$

для случая полупроводника n -типа критерий Падовани-Стратона E_{00} равен:

$$E_{00} = \frac{h}{2} \sqrt{\frac{N_d}{\varepsilon_s \varepsilon_0 m^*}} = 18,5 \cdot 10^{-15} \sqrt{\frac{N_d}{\varepsilon_{sr} m_r}}, \quad (5)$$

где $m_r = m^*/m_0$ - относительная эффективная масса электрона в полупроводнике, ε_{sr} - относительная диэлектрическая проницаемость полупроводника.

Расчеты показывают [3], что при высоких температурах $kT \gg E_{00}$ основным механизмом протекания тока является термоэлектронная эмиссия,

при средних температурах ($kT \approx E$) - термополевая эмиссия, при низких температурах ($kT \ll E_{00}$) - полевая (туннельная эмиссия).

Из рис. 1 видно, что контактное сопротивление, приведенное к единице площади, в интервале температур 80-300 К возрастает, что противоречит основным теориям протекания тока в омическом контакте - термоэлектронной, термополевой и полевой эмиссии, согласно которым контактное сопротивление должно либо уменьшаться с ростом температуры, либо оставаться постоянным.

В [4] было показано, что в сплавных омических контактах металл-полупроводник, когда в процессе создания контакта или термообработки происходит растворение полупроводника в контактном сплаве и рекристаллизация, может проявляться еще один механизм протекания тока - по металлическим шунтам. Возрастание контактного сопротивления с ростом температуры характерно для металлов, и поэтому, следуя [5], можно предполагать, что образование омического контакта связано с металлическими шунтами, представляющими собой атомы металла, осажденные по линиям несовершенств, например, дислокаций, которые закорачивают слой объемного заряда. Поэтому, можно считать, что механизм протекания в омическом контакте $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ со сплавом Bi-Sn характеризуется механизмом протекания тока по металлическим шунтам.

В [6] нами было показано, что при нанесении контактного сплава Bi-Sn на поверхность кристаллов систем Bi-Sb-Te-Se происходит растворение полупроводника в контактном сплаве и вследствие реактивной диффузии образуются промежуточные фазы в виде теллуридов и селенидов компонентов этого сплава. Поэтому можно предположить, что шунты образуются из таких промежуточных фаз.

Таким образом, основным механизмом протекания тока в омическом контакте (масс.%: 57 $\text{Bi}+43\text{Sn}$) / $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ является протекание тока по шунтам из образовавшихся промежуточных фаз с металлической проводимостью.

Относительно увеличения удельного сопротивления с уменьшением размеров зерен необходимо отметить, что в поликристаллических образцах межзеренные границы и приповерхностные слои зерен всегда содержат большое количество дефектов [7, 8], которые деформируют решетку и эффективно рассеивают фононы. Границы зерен оказывают существенное, а в определенных случаях решающее влияние на свойства твердых тел. Наряду с точечными дефектами и дислокациями границы зерен участвуют и формирования реальной структуры материалов, являясь важнейшим представителем класса двумерных дефектов твердого тела. Межзеренные границы, в общем случае, двояким образом влияют на

электронные свойства материала. Во-первых, потенциальные барьеры, создаваемые межзеренными границами, существенно уменьшают подвижность носителей заряда, что приводит к увеличению эффективного удельного сопротивления полупроводника. Во-вторых, межзеренные границы - это оборванные связи, которые могут являться ловушками носителей и притягивать к себе примеси или собственные дефекты.

Измельчение зерен приводит к снижению электрической проводимости. Сопротивление межкристаллитных прослоек больше сопротивления объема зерен, и увеличение числа межкристаллитных прослоек при уменьшении размеров зерен приводит к снижению электрической проводимости в мелкоструктурированных образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.Г. Лаврентьев, В.Б. Освенский, М.В. Меженный и др. Доклады XIII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение». Санкт-Петербург, 2013, с. 41.
2. Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М., Наука, 1972, 320с.
3. Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг, ФТП, 2009, **43**, 1204.
4. Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг, ФТП, 2007, **41**, 1281.
5. Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг, О.В. Константинов и др., ФТП, 2006, **40**, 1204.
6. Б.Ш. Бархалов, Т.Д. Алиева, Д.Ш.Абдинов, Неорган. материалы, 1995, **31**, 194.
7. В.В. Скороход, Порошковая металлургия, 1995, № 1-2, с. 53.
8. В.М. Косевич, В.М. Иевлев, Л.С. Палатник. Структура межкристаллических и межфазных границ. М., Металлургия, 1980, 256 с.

9 ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТелЛУРИДОВ ВИСМУТА И СУРЬМЫ В ВИДИМОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Степанов Н.П.

Забайкальский государственный университет, Россия, Чита
E-mail: np-stepanov@mail.ru

Полупроводниковые кристаллы теллурида висмута и сурьмы являются базовыми материалами термоэлектрического материаловедения, в связи с чем имеется обширная информация об их свойствах [1]. В частности, известно, что диэлектрическая восприимчивость этих полупроводников на частотах ближней инфракрасной и видимой областях спектра создает некий поляризационный фон, который при анализе экспериментальных данных, полученных в средней инфракрасной области, учитывается как высокочастотная диэлектрическая проницаемость [2]. Эта величина влияет, например, на значение плазменной частоты свободных носителей заряда, поскольку изменяет интенсивность кулоновского взаимодействия в кристалле. Обычно высокочастотная диэлектрическая проницаемость оценивается из экспериментальных данных, полученных в средней инфракрасной области спектра, с достаточно большой погрешностью, превышающей в некоторых случаях 5÷10 процентов. Уменьшить погрешность определения величины поляризационного фона можно исследовав поведение оптических функций в видимой области спектра. В связи с этим, в данной работе представлены результаты исследования оптических свойств кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ в видимом диапазоне, которые также могут быть использованы для более корректного применения дисперсионных соотношений Крамерса-Кронига в ходе анализа поведения оптических функций в инфракрасной области спектра.

Поскольку кристаллы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ обладают характерным металлическим блеском и, соответственно, и большим коэффициентом отражения R , исследование спектрального поведения оптических функций в видимом диапазоне производилось методом регистрации спектральных зависимостей $R(\nu)$. Коэффициент отражения регистрировался при помощи спектрофотометра СФ-46 в спектральном диапазоне от 200 до 1100 нм путем сравнения интенсивности отраженного сигнала от исследуемого полупроводникового кристалла и алюминиевого зеркала, изготовленного напылением металла на полированную подложку. Оптическая схема спектрофотометра была модернизирована таким образом, чтобы

обеспечить возможность измерения коэффициента отражения при углах падения от 7 до 45 градусов. В данной работе также была усовершенствована система регистрации оптического сигнала, установлены полупроводниковые приемники оптического излучения. Тестовые исследования спектральной зависимости коэффициента отражения $R(\nu)$, полученные путем сравнения интенсивности отраженного сигнала от двух идентичных зеркал, показали, что «стопроцентная линия» воспроизводится с погрешностью $R = 1 \pm 0.015$. Это, в первую очередь, обусловлено возможностью точной повторной установки определенной спектральной линии на СФ - 46.

Результаты исследования спектров отражения ряда образцов кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ при температуре $T=293 \text{ K}$ представлены на рис.1. Химический состав исследованных образцов приведен в таблице.

Таблица

Химический состав исследованных образцов

№ образца	Химический состав
2 образец	$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$
3 образец	$\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$
5 образец	$\text{Bi}_{0.01}\text{Sb}_{1.99}\text{Te}_3$
6 образец	$\text{Bi}_{0.8}\text{Sb}_{1.2}\text{Te}_3$
7 образец	$\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_3$

Как следует из данных, представленных на рис.1, в спектральных зависимостях коэффициента отражения исследованных образцов наблюдаются следующие закономерности:

1. Для всех исследованных образцов наблюдается особенность в поведении коэффициента отражения, которая заключается в чередовании максимума и минимума величины R в диапазоне частот $460 \div 500 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$. Подобное поведение характерно для чередования участков нормальной и аномальной дисперсии при резонансном взаимодействии зондирующего электромагнитного излучения с кристаллом;

2. Коэффициент отражения всех исследованных образцов в высокочастотной области спектра больше его значения в низкочастотной. В процентном отношении увеличение R варьируется в пределах от 5 до 25%. При этом низкочастотное значение коэффициента отражения оказывается не меньше 0.5, что указывает на существование поляризационного фона, обусловленного межзонными переходами.

Величина поляризационного фона увеличивается с ростом процентного содержания теллурида сурьмы в твердом растворе до 75 процентов, однако, затем уменьшается. Как видно из рис.1, на частоте $300 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$ коэффициент отражения кристаллов содержащих более 75 процентов Sb_2Te_3 оказывается примерно на 0.1 больше, чем в образцах содержащих меньшее количество теллурида сурьмы;

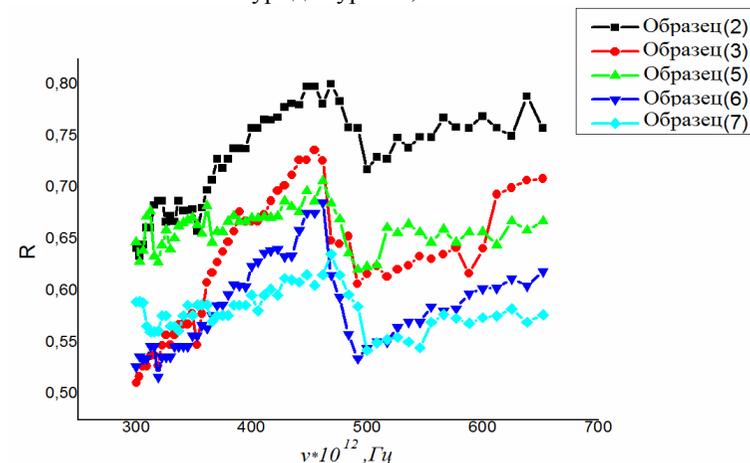


Рис. 1. Спектральная зависимость коэффициентов отражения кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ при температуре $T=293 \text{ K}$.

3. Резонансная частота, приблизительно соответствующая точке перегиба спектральной зависимости коэффициента отражения в области аномальной дисперсии (в области уменьшения R с ростом частоты), в первом приближении не зависит от соотношения компонент теллуридов висмута и сурьмы в твердом растворе и оказывается примерно равной $480 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$ ($\approx 2 \text{ эВ}$).

Полученные экспериментальные данные указывают на существование у всех образцов в исследованном спектральном диапазоне области явно выраженной аномальной дисперсии, которая должна быть обусловлена каким-либо механизмом резонансного взаимодействия электромагнитного излучения и кристалла. Моделирование спектральных зависимостей коэффициента отражения исследованных образцов в рамках классической электронной теории дисперсии, результаты которого для образца №2 приведены на рис.2, позволяет утверждать, что действительно наблюдается резонансное взаимодействие излучения и кристалла, а также

уточнить значение частоты и энергии резонанса, которые оказываются $478 \cdot 10^{12}$ Гц (≈ 1.98 эВ), соответственно.

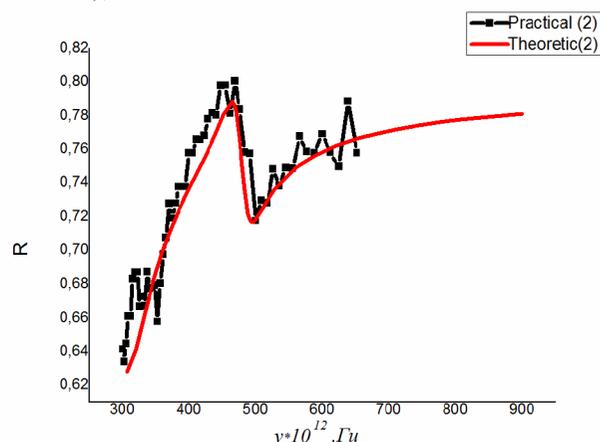


Рис. 2. Спектральная зависимость коэффициента отражения кристалла $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ и модельный расчет.

Известно, что полупроводниковые кристаллы $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ являются материалами p-типа, для которых доминирующими являются процессы, происходящие в валентной зоне. Сведения, приведенные в работе [1], позволяют утверждать, что при переходе от кристаллов Bi_2Te_3 к Sb_2Te_3 , наблюдается увеличение ширины термической и оптической запрещенной зоны, изменяется положение экстремумов легких и тяжелых дырок в валентной зоне, общая концентрация носителей заряда, а также положение уровня химического потенциала. Как следствие изменяются электрические и оптические свойства кристаллов твердых растворов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$. В полупроводниках процессы резонансного взаимодействия с электромагнитным излучением могут быть обусловлены оптическими фононами, плазменными колебаниями носителей заряда и межзонными переходами. Они формируют ярко выраженные изменения спектральной зависимости $R(\nu)$, известные как полоса остаточных лучей, плазменный край и край фундаментального поглощения, причем последний, хорошо просматривающийся в спектрах поглощения полупроводника; в спектрах отражения, обычно, не дает ярко выраженной картины. Резонансные частоты оптических фононов в кристаллах теллуридах висмута и сурьмы наблюдаются в диапазоне от 5 до 12 мэВ, а плазменный резонанс свободных носителей заряда в диапазоне от 40 до 120 мэВ. Ширина

запрещенной зоны в кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ варьируется в пределах от 130 до 250 мэВ, в связи с чем край фундаментального поглощения лежит в средней инфракрасной области спектра. В ближней инфракрасной области спектра в этих материалах наблюдается монотонное поведение коэффициента отражения, который слабо увеличивается в пределах от 0.5 до 0.6. Это обычная картина в полупроводниках в высокочастотной по отношению к краю фундаментального поглощения области спектра, обусловленная поляризационными процессами, происходящими с участием носителей заряда глубоко лежащих энергетических уровней. Эти процессы определяют величину диэлектрической восприимчивости в широком диапазоне энергий зондирующего кристалл электромагнитного излучения, который простирается вплоть до рентгеновского диапазона. Как видно из рис.1, в видимой области спектра в поведении коэффициента отражения кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ наблюдается аналогичная картина, на фоне которой проявляется резонансное изменение коэффициента отражения. Величина энергии резонанса, равная 1.98 эВ, указывает на то, что электромагнитное излучение зондирует глубину валентной зоны, в которой имеются связанные электроны. Эти электроны, как отмечено выше, дают дополнительный вклад в диэлектрическую проницаемость, вследствие межзонных переходов на свободные энергетические уровни, расположенные выше уровня Ферми. Однако, в этой же спектральной области, могут наблюдаться и плазменные частоты, описывающие колебания всех валентных электронов [3]. В отличие от плазменного резонанса свободных носителей заряда в этом процессе участвует гораздо большее количество заряженных частиц. В ковалентных кристаллах это будут все электроны атома, участвующие в образовании ковалентных связей. В кремнии, например, имеются четыре направленные тетраэдрические связывающие орбитали. При этом масса, входящая в выражение для плазменной частоты, это масса свободного электрона, но не эффективная масса, поскольку рассматриваемые носители по энергии удалены от краев зон, в области которых влияние внутрикристаллического поля особенно велико.

Исходя из вышесказанного, можно предположить, что наблюдаемый на рис.1 резонанс связан либо с межзонными переходами носителей заряда из глубины валентной зоны, либо с плазменным резонансом валентных электронов. В пользу того, что он связан с плазменными колебаниями валентных электронов свидетельствует то обстоятельство, что в спектрах коэффициента отражения, даже в области частот, характерных для края фундаментального поглощения, не наблюдается значительных и резких изменений. Это, наиболее вероятно,

обусловлено индивидуальным откликом электрона на возбуждающее воздействие, который суммируется со многими другими, случайными событиями, включающими в себя не прямые и прямые межзонные переходы, интенсивность которых плавно изменяется с ростом частоты и энергии излучения, особенно при высоких температурах. В то же время, коллективный отклик валентных электронов может сформировать ярко выраженное резонансное поведение коэффициента отражения, аналогичное тому, которое наблюдается при плазменном резонансе свободных носителей заряда. То, что наблюдаемое на рис.1 поведение коэффициента отражения, наиболее вероятно, связано с коллективным откликом валентных электронов, подтверждается также и данными экспериментального исследования оптических свойств полуметалла висмута. В спектральных зависимостях действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости висмута наблюдаются ярко выраженные резонансные особенности в области энергий от 1 до 2 эВ, которые интерпретируются как плазменный резонанс валентных электронов [3]. В исследованных кристаллах $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ область аномальной дисперсии наблюдается в этом же диапазоне энергий. Все вышеизложенное дает основание утверждать, что наблюдаемое на рис.1 резонансное поведение коэффициента отражения кристаллов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ обусловлено плазменным резонансом валентных электронов.

Обнаружение резонансного поглощения энергии электромагнитного излучения видимого диапазона в кристаллах термоэлектрических материалов $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ может представлять практический интерес, а также актуально для изучения его влияния на поведение диэлектрической функции в инфракрасной области спектра, в которой, как было отмечено выше, расположены главные резонансы, характеризующие физические свойства полупроводникового материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 (М., Наука, 1972), 320с.
2. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. – М.: Наука, 1977. – 366 с.
3. Гроссе П. Свободные электроны в твердых телах. – М.: Мир, 1982. – 185 с.

10 ВЛИЯНИЕ ВКЛЮЧЕНИЙ $\text{MnSi}_{1.73}$ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $p\text{-Mg}_2\text{Si}_{0.3}\text{Sn}_{0.7}$

Исаченко Г.Н.^{1,2}, Самунин А.Ю.¹, Гуриева Е.А.¹, Константинов П.П.¹, Касьянов А.А.², Усенко А.А.³

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт Петербург
Россия

²Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия,

³НИТУ МИСиС, Москва, Россия

E-mail: g.isachenko@mail.ioffe.ru

Твердые растворы на основе силицида магния n -типа обладают высоким значением термоэлектрической добротности $ZT=1.2\text{-}1.4$ [1, 2]. Отсутствие материала противоположного по типу проводимости и согласованного по свойствам, ограничивает возможности внедрения этого материала в промышленное производство термоэлектрических генераторов. Термоэлектрическая добротность материалов p -типа проводимости на основе этих соединений составляет порядка 0.5 [3,4]. Для создания эффективного силицидного модуля это значение необходимо увеличить.

В последнее время основной подход в улучшении термоэлектрических свойств заключается в изучении возможностей создания селективного рассеяния для фононов и электронов с целью

увеличить отношение $\frac{\mu}{\kappa_{реш}}$ (где μ подвижность свободных носителей, а

$\kappa_{реш}$ - теплопроводность решетки), которое определяет максимально возможное значение термоэлектрической добротности. Дополнительные центры рассеяния, возникающие на границах зерен по-разному оказывают влияние на длину свободного пробега фонона и электрона. Эффективность такого подхода была показана на примере наноструктурированного PbTe , на котором наблюдался рост ZT на 20% по сравнению с обычным образцом [5]. Другой метод селективного рассеяния был предложен в работе [6]. Авторы провели расчёты и предсказали возможность роста термоэлектрической добротности почти до 2 при включении наночастиц в основную матрицу материала силицида магния. Экспериментально авторы работы [7] попытались увеличить добротность данным способом. И хотя небольшой рост в добротности присутствовал, качество образцов вызывает сомнение, поскольку ни базовое и улучшенное значение ZT у них

оказалась ниже величин, полученных в других работах без дополнительных ухищрений.

В данной работе была предпринята попытка улучшить термоэлектрические свойства наноструктурированного твердого раствора $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ [8] p-типа проводимости путем включения в его матрицу частиц высшего силицида марганца (ВСМ). Для этого был приготовлен ряд образцов с различной концентрацией легирующей примеси, в роли которой в нашем случае выступал литий, и различной концентрацией включений в основную матрицу соединения $MnSi_{1.73}$

Образцы были изготовлены по технологии, аналогичной [9]. Первичный синтез исходной матрицы, лигатуры и высшего силицида марганца проводился в инертной атмосфере, нагрев осуществлялся высокочастотным полем. Затем полученные соединения смешивались и размалывались в планетарно-шаровой мельнице в пропорциях, соответствующих формуле $(Mg_{1-x}Li_x)_2Si_{0.3}Sn_{0.7}+N$ вес. % $MnSi_{1.73}$. Полученный порошок консолидировался в образцы с помощью горячего прессования.

На фотографии на рис. 1 отчетливо видны включения ВСМ, размеры которых составляют порядка 50 мкм., и оказались значительно большего размера, чем планировалось получить изначально.

Параметры и свойства исследуемых образцов приведены в таблице 1. Из таблицы видно, что теплопроводность образцов с нановключениями ниже, чем у образца без них, при этом электропроводность оказывается выше при том же уровне легирования, т.е. наличие включений на подвижность носителей не сказывается. Стоит отметить, что вне зависимости от концентрации включений теплопроводность при комнатной температуре остается неизменной.

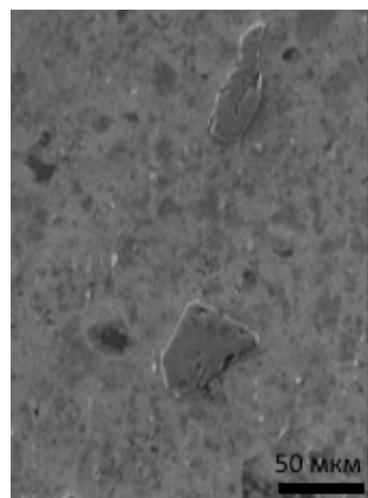


Рис. 1. Включения ВСМ в основной матрице $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$.

На образцах были измерены температурные зависимости коэффициентов термоэдс и электропроводности. Результаты этих измерений приведены на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 2, на температурной зависимости коэффициента термоэдс

для образцов с одинаковой концентрацией свободных носителей, но различной концентрацией включений, наблюдается лишь небольшое отклонение при высоких температурах.

Таблица 1 Свойства образцов состава $(Mg_{1-x}Li_x)_2Si_{0.3}Sn_{0.7}+N$ вес. % $MnSi_{1.73}$ при комнатной температуре

	Кол-во примеси. X.	Вес % ВСМ N	$\rho, 10^{20} \text{см}^{-3}$	α	σ	κ
1	0.015	2	1.7	95.5	774	29.81
2	0.015	6	1.6	91.7	785	29.67
3	0.02	2	2.1	83.4	1008	31.82
4	0.015	0	1.2	98.1	692	31.46

Характер зависимости электропроводности, как видно из рис. 3, повторяет друг друга и слабо зависит от концентрации включений ВСМ. Можно наблюдать незначительное искажение в поведении электропроводности при высоких температурах, так что можно сделать вывод, что на механизм рассеяния включения ВСМ практически не оказывают, и особенности поведения электропроводности на подобие тех, что присутствуют в твердом растворе n-типа проводимости [10] не наблюдается.

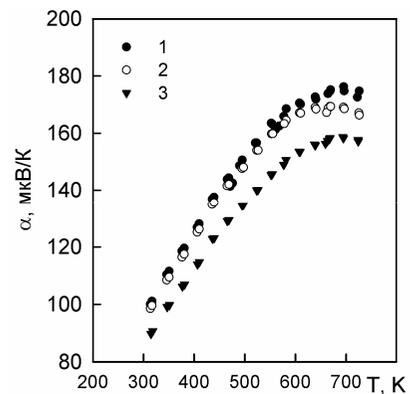


Рисунок 2. Температурная зависимость коэффициента термоэдс. Номера соответствуют образцам из таблицы 1.

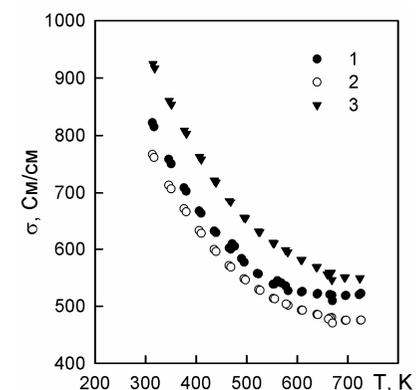


Рисунок 3. Температурная зависимость электропроводности. Номера соответствуют образцам из таблицы 1.

На рис. 4 показаны температурные зависимости решеточной теплопроводности для образцов твердого раствора ($Mg_{0.985}Li_{0.015}Si_{0.3}Sn_{0.7}$, содержащих 2% ВСМ в виде включений (1), и образце без таких включений (4). График показывает, что включения оказывают сильное влияние на теплопроводность и снижают ее на 0.4 Вт/м·К во всем интервале температуры. Из графика зависимости безразмерной термоэлектрической добротности построенной для этих двух образцов, видно, что ZT образца, содержащего 2% $MnSi_{1.73}$ в виде включений, достигает 0.48 при $T=650K$, что на 30% выше чем у материала, полученного аналогичным методом, но не содержащим в своем объеме включений.

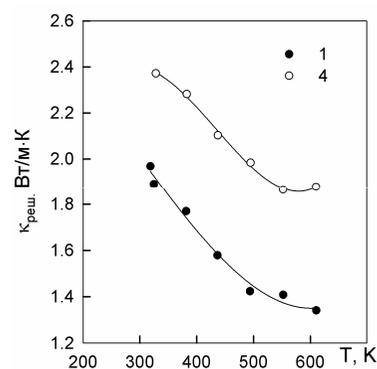


Рис. 4. Температурная зависимость решеточной теплопроводности для образца содержащего включения ВСМ (1) и без включений (4).

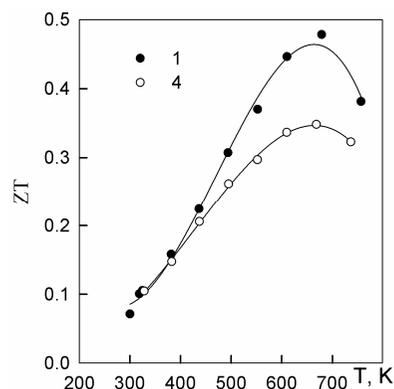


Рис. 5. Температурная зависимость термоэлектрической добротности для образца содержащего включения ВСМ (1) и без включений (4).

В работе показан положительный эффект включений дополнительных рассеивающих центров на термоэлектрические свойства. В нашем случае внедрение в основную матрицу частиц высшего силицида марганца $MnSi_{1.73}$ снизило решеточную теплопроводность, при этом практически не оказало влияния на кинетические свойства свободных носителей. Приведенное значение $ZT=0.5$ согласуется с величинами, полученными нами на поликристаллическом образце данного состава [3] и сильно легированного литием образца, полученного авторами [4].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №17-08-01302. Авторы выражают благодарность Е.П. Заяц за помощь в проведении измерений термоэлектрических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.K. Zaitsev, M.I. Fedorov, E.A. Gurieva, I.S. Eremin, P.P. Konstantinov, A.Y. Samunin, M.V. Vedernikov. Highly effective $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$ thermoelectrics. *Physical Review B*. 2006;74(4):45207.
2. A. Khan, N. Vlachos, T. Kyratsi. High thermoelectric figure of merit of $Mg_2Si_{0.55}Sn_{0.4}Ge_{0.05}$ materials doped with Bi and Sb. *Scripta Materialia*. 2013;69(8):606-609.
3. M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev, G.N. Isachenko. *Solid State Phenomena*. 2011;170:286-292.
4. Q. Zhang, L. Cheng, W. Liu, Y. Zheng, X. Su, H. Chi, H. Liu, Y. Yan, X. Tang, C. Uher. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014;16(43):23576-23583. DOI: 10.1039/C4CP03468F
5. Yi Ma, Qing Hao, Bed Poudel, Yucheng Lan, Bo Yu, Dezhi Wang, Gang Chen, Zhifeng Ren, *Nano Lett.* 2008, V.8. N.8. pp. 2580–2584.
6. S. Wang, N. Mingo. *Applied Physics Letters*. 2009; 94(20):203109.
7. Abdullah S. Tazebay, Su-In Yi, Jae Ki Lee, Hyunghoon Kim, Je-Hyeong Bahk, Suk Lae Kim, Su-Dong Park, Ho Seong Lee, Ali Shakouri, and Choongho Yu., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8 (11), pp 7003–7012
8. Isachenko, G.N., Samunin, A.Y., Gurieva, E.A. Fedorov M. I. Pshenay-Severin D. A. Konstantinov P. P. Kamolova M. D. *Journal of Elec Materi* (2016) 45: 1982.
9. Исаченко Г.Н., Самунин А.Ю., Федоров М.И., Пшеная-Северин Д.А., Константинов П.П., Бочков Л.В., Голубков С.С., Камолова М.Д., сборник трудов конференции «Термоэлектрики и их применения» 2014, с. 115
10. Самунин А.Ю., Зайцев В.К., Пшеная-Северин Д.А., Константинов П.П., Исаченко Г.Н., Фёдоров М.И., Новиков С.В., ФТТ, 2016, т.58, в.8, с.1479.

11 ЭЛЕКТРОННЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ ПРИМЕСНЫМИ
U-МИНУС ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В СПЛАВАХ PbS_zSe_{1-z}

Марченко А.В.¹, Раснюк Е.Н.¹, Бобохужаев К.У.²,
СерEGIN П.П.¹, Киселев В.С.¹

¹Российский государственный педагогический
университет им. А.И. Герцена

²Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека
E-mail: al7140@mail.ru

Настоящая работа посвящена исследованию методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119m}Sn (^{119m}Sn) процесса электронного обмена между нейтральными и ионизованными донорными U-минус центрами олова в твердых растворах PbS_zSe_{1-z}

Однофазные твердые растворы $Pb_{1-x-y}Sn_x(Na,Tl)_yS_zSe_{1-z}$ ($z = 0, 01, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0$; $x = 0.005, 0.01, 0.015, 0.02$; $y = 0, 0.005, 0.006, 0.01, 0.02$) с решеткой NaCl были синтезированы методом сплавления исходных компонент полупроводниковой чистоты в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом при $650^\circ C$ в течение 120 ч. В качестве донорной примеси использовался избыточный по отношению к стехиометрическому составу свинец, а в качестве акцепторной примесей – натрий и таллий. Мессбауэровские источники, содержащие ^{119m}Sn , готовили с использованием препарата металлического ^{118}Sn , облученного потоком нейтронов $\sim 10^{15} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ в течение шести месяцев. Мессбауэровские спектры измерялись в температурном интервале $80 \div 900 \text{ K}$ с использованием резонансного сцинтилляционного детектора. Центральные сдвиги даны относительно спектра $Ca^{119m}SnO_3$, измеренного при 80 K (погрешность определения $\pm 0.01 \text{ мм/с}$).

Олово является донорной примесью в твердых растворах PbS_zSe_{1-z} и поэтому только нейтральное состояние центров олова наблюдалось в электронных твердых растворах $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_yS_zSe_{1-z}$, когда химический потенциал находится вблизи дна зоны проводимости. В качестве таких образцов были выбраны вырожденные электронные сплавы $Pb_{0.995}Sn_{0.005}S_zSe_{1-z}$, содержащие сверхстехиометрический свинец (концентрация электронов составляла $n \sim 3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при 80 K). Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119m}Sn (^{119m}Sn) таких образцов в температурном интервале $80 - 650 \text{ K}$ представляют собой одиночные линии аппаратной ширины, центральный сдвиг которых зависит от состава (рис. 1 а) и соответствует двухвалентному шести

координированному олову Sn^{2+} , замещающего атомы свинца, в локальном окружении которого находятся атомы халькогена.

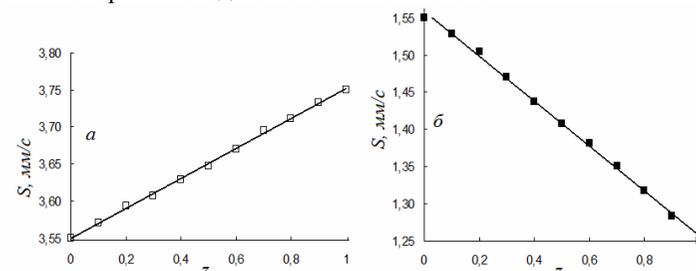


Рис. 1. Зависимости от z центрального сдвига эмиссионных мессбауэровских спектров примесных атомов ^{119m}Sn (^{119m}Sn) в $Pb_{0.995}Sn_{0.005}S_zSe_{1-z}$ (а) и $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}S_zSe_{1-z}$ (б).

Только ионизованное состояние центров олова наблюдалось в компенсированных дырочных образцах $Pb_{1-x-y}Sn_xNa_yS_zSe_{1-z}$, когда химический потенциал находится вблизи вершины валентной зоны. В качестве таких образцов были выбраны $Pb_{0.975}Sn_{0.005}Na_{0.01}Tl_{0.01}S_zSe_{1-z}$ (они были вырожденными дырочными, концентрация дырок $p \sim 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 80 K). Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119m}Sn (^{119m}Sn) таких образцов представляют собой одиночные линии аппаратной ширины, центральный сдвиг которых зависит от состава (рис. 1 б) и соответствует четырехвалентному шести координированному олову Sn^{4+} в подрешетке свинца (в локальном окружении которого находятся атомы халькогена). Зависимость центрального сдвига спектров Sn^{2+} и Sn^{4+} от состава твердых растворов объясняется постепенным замещением в локальном окружении олова атомов серы на атомы селена по мере возрастания индекса z .

Таким образом, примесные атомы олова замещают атомы свинца в кубической решетке твердых растворов PbS_zSe_{1-z} и образуют в запрещенной зоне энергетические уровни, отвечающие двухэлектронному донору — в мессбауэровских спектрах линия двухвалентного олова Sn^{2+} соответствует нейтральным состояниям, а линия четырехвалентного олова Sn^{4+} — двукратно ионизованным состояниям центра олова. Изменяя соотношение концентраций двухэлектронных донорных центров олова N_{Sn} и одноэлектронных акцепторных центров натрия (таллия) N_A в твердых растворах PbS_zSe_{1-z} , можно получить в мессбауэровском спектре при 80 K любое контролируемое соотношение интенсивностей линий Sn^{2+} и Sn^{4+} . В частности, на рис. 2 приведены эмиссионные мессбауэровские спектры

примесных атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) при 80 К в частично компенсированных образцах $\text{Pb}_{0.99-x}\text{Sn}_x\text{Na}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99-x}\text{Sn}_x\text{Na}_{0.01}\text{Se}_z$, которые представляют собой суперпозицию линий Sn^{2+} и Sn^{4+} . Отсутствие в мессбауэровских спектрах частично компенсированных образцов линии трехвалентного олова Sn^{3+} указывает на то, что олово образует в $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ двухэлектронные донорные центры с отрицательной корреляционной энергией.

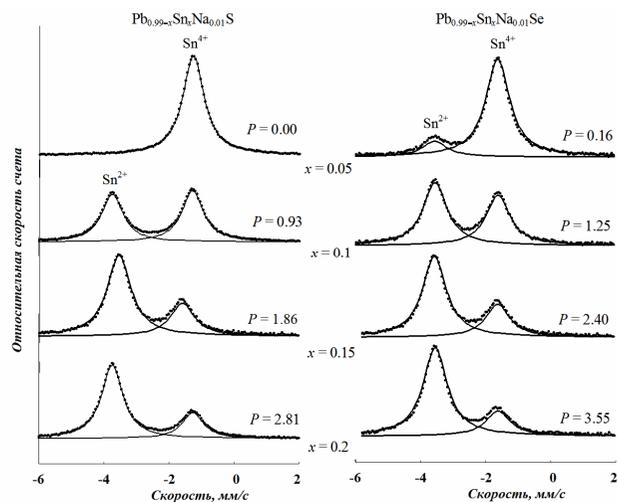


Рис. 2. Эмиссионные мессбауэровские спектры при 80 К примесных атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) в твердых растворах $\text{Pb}_{0.99-x}\text{Sn}_x\text{Na}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99-x}\text{Sn}_x\text{Na}_{0.01}\text{Se}$. Для каждого спектра показано значение P .

Как видно на рис. 2, величина $P = S_{\text{Sn}^{2+}} / S_{\text{Sn}^{4+}}$ (где $S_{\text{Sn}^{2+}}$ и $S_{\text{Sn}^{4+}}$ - площади под спектрами, отвечающими центрам Sn^{2+} и Sn^{4+} соответственно, зависит от z . Очевидно, что для объяснения указанной особенности в поведении $P(z)$ следует учесть зависимость от z коэффициентов Мессбауэра (доли безотраженных гамма-квантов) для центров Sn^{2+} и Sn^{4+} , а также зависимость от z положения донорных уровней олова в запрещенной зоне твердых растворов $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$. Величина P может быть записана как

$$P = k \frac{f_n}{f_i} \frac{N_n}{N_A - p} - \frac{f_n}{f_i}, \quad (1)$$

(где N_n , N_i - концентрации нейтральных и ионизованных центров олова соответственно, f_n , f_i - коэффициенты Мессбауэра для этих центров)

причем $k = 1$, если олово является одноэлектронным донором (уравнение электронейтральности имеет вид $N_n = N_A - p$), или $k = 2$, если олово является двухэлектронным донором (уравнение электронейтральности имеет вид $2N_n = N_A - p$). На рис. 3 показана экспериментальная зависимость P от $N_n / (N_A - p)$.

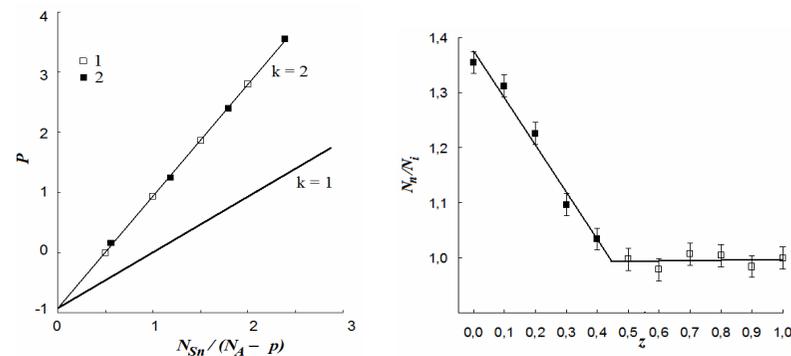


Рис. 3.

Рис. 3. Зависимость P от $N/(N_A - p)$ для $\text{Pb}_{0.99-x}\text{Sn}_x\text{Na}_{0.01}\text{S}$ (точки 1) и $\text{Pb}_{0.99-x}\text{Sn}_x\text{Na}_{0.01}\text{Se}$ (точки 2). Прямые линии показывают теоретические зависимости для случая, когда олово является одноэлектронным ($k = 1$) или двухэлектронным ($k = 2$) донорным центром.

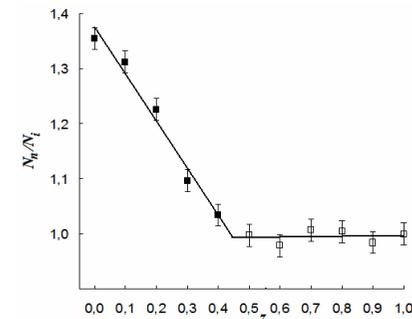


Рис. 4.

Рис. 4. Зависимость отношения N_n/N_i от z для твердых растворов $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$. При определении из мессбауэровских спектров концентраций центров Sn^{2+} и Sn^{4+} отношение коэффициентов Мессбауэра для этих центров принималось равным 0.93(1).

Оказалось, что согласие между расчетной (1) и экспериментальной зависимостями может быть получено для $k = 2$ (т.е. подтверждается, что олово в халькогенидах свинца является двухэлектронным донором), а экстраполяция экспериментальной зависимости к $N_n / (N_A - p) = 0$ позволяет определить отношение коэффициентов Мессбауэра для центров нейтрального и ионизованного центров олова $f_n / f_i = f_{\text{Sn}^{2+}} / f_{\text{Sn}^{4+}} = 0.93(1)$. Таким образом, для состояния Sn^{4+} коэффициент Мессбауэра для состояния оказывается выше, чем коэффициент Мессбауэра для состояния Sn^{2+} , причем это отношение коэффициентов Мессбауэра для центров Sn^{2+} и Sn^{4+} не зависит от z .

Дырочный характер проводимости и отсутствие вырождения для образцов $\text{Pb}_{1-x-y}\text{Sn}_x\text{A}_y\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ с $z \geq 0.5$ указывает на то, что химический потенциал, связанный с системой донорных уровней олова, находится в

нижней половине запрещенной зоны полупроводника (следовательно, и донорные уровни олова находятся в нижней половине запрещенной зоны), тогда как для $z \leq 0.4$ химический потенциал находится на фоне валентной зоны (следовательно, донорные уровни олова находятся на фоне валентной зоны). Именно этот факт позволяет объяснить почему в твердых растворах $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ с $z \geq 0.5$ мессбауэровские спектры соответствуют $R = \frac{N_n}{N_i} \approx 1$, тогда как в твердых растворах с $z \leq 0.4$ спектры

соответствуют $R > 1$, причем с ростом z величина R возрастает (рис. 4). Нахождение химического потенциала при $z \leq 0.4$ на фоне валентной зоны объясняет причину появления в мессбауэровских спектрах компенсированных дырочных образцов $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ с $z \leq 0.4$ не одиночной линии Sn^{4+} , а суперпозиции линий Sn^{4+} и Sn^{2+} (рис. 2) — полностью ионизованные центры олова в твердых растворах с $z \leq 0.4$ могут быть получены только при $N_A > 2N_{\text{Sn}}$.

Для наблюдения процесса электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова в твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ были выбраны составы $\text{Pb}_{0.990}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ ($z \geq 0.5$, не вырожденные дырочные образцы, $p \sim 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при 80 K) и $\text{Pb}_{0.989}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.006}\text{S}_z\text{Se}_{1-z}$ ($z \leq 0.4$, вырожденные дырочные образцы, $p \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ при 80 K), эмиссионные мессбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) которых представляли собой наложение двух линий аппаратной ширины с центральными сдвигами, отвечающими центрам Sn^{4+} и Sn^{2+} . С повышением температуры линии Sn^{2+} и Sn^{4+} в спектрах уширяются и сближаются. Эти спектры иллюстрируют картину электронного обмена между двумя состояниями Sn^{2+} и Sn^{4+} . На рис. 5 представлены температурные зависимости частоты электронного обмена между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} в твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$, а зависимость энергии активации процесса электронного обмена от z показана на рис. 6. Для состава с $z = 1.0$ энергия активации максимальна (0.11(1) эВ, что сравнимо с глубиной залегания энергетических уровней олова в запрещенной зоне PbS [1]) и она монотонно уменьшается до 0.05(1) эВ для составов с $z = 0$ (здесь она сравнима с корреляционной энергией донорных U-минус центров олова в PbSe [1]). Следовательно, процесс двухэлектронного обмена между нейтральными и двукратно ионизованными донорными U-минус центрами олова в частично компенсированных твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ происходит с использованием состояний валентной зоны.

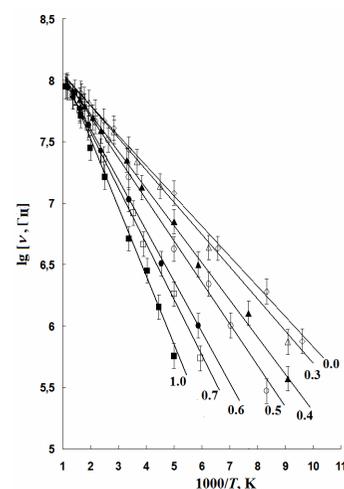


Рис. 5.

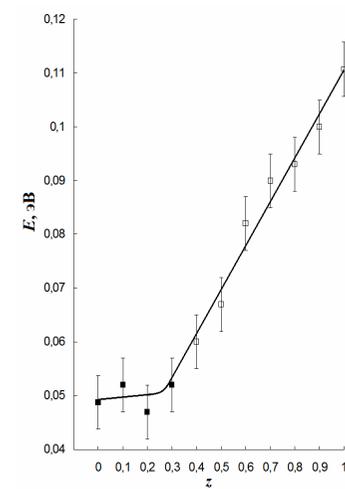


Рис. 6.

Рис. 5. Температурные зависимости частоты электронного обмена между центрами Sn^{2+} и Sn^{4+} в твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ (значения z указаны возле соответствующих прямых).

Рис. 6. Зависимость энергии активации процесса электронного обмена между U-минус центрами олова в твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ от z

Таким образом, примесные атомы олова в запрещенной зоне твердых растворов $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$ образуют два энергетических уровня, отвечающих двухэлектронным донорам с отрицательной корреляционной энергией, причем эти уровни находятся в нижней половине запрещенной зоны при $z \geq 0.5$ и на фоне разрешенных состояний валентной зоны при $z \leq 0.4$. Обнаружен процесс двухэлектронного обмена между нейтральными и двукратно ионизованными донорными U-минус центрами олова в частично компенсированных твердых растворах $\text{PbS}_z\text{Se}_{1-z}$, который реализуется с использованием состояний валентной зоны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bordovsky G.A., Seregin P.P., Marchenko A.V. Mössbauer of negative U centers in semiconductors and superconductors. Verlag: Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland. 500 p. 2012.

12 ЭЛЕКТРОННЫЙ ОБМЕН МЕЖДУ ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ ОЛОВА В PbS И PbSe

Марченко А.В.¹, К.У. Бобохужаев К.У.²,
Раснюк А.Н.¹, Серегин П.П.¹, Шалденкова А.В.¹

¹Российский государственный педагогический
университет им. А.И. Герцена

²Национальный университет Узбекистана им. М. Улугбека
E-mail: ppseregin@mail.ru

Идеология двухэлектронных центров с отрицательной корреляционной энергией (U -минус центров) широко используется для объяснения поведения примесей в халькогенидных кристаллических и стеклообразных полупроводниках [1]. В частности, методом мессбауэровской спектроскопии были идентифицированы донорные U -минус центры олова в халькогенидах свинца и определены параметры микроскопической модели U -минус центров олова [2].

Однако остается открытым вопрос о возможности существования электронного обмена между нейтральными и ионизованными U -минус центрами в полупроводниках. Попытка экспериментального наблюдения такого обмена была сделана авторами [2] для случая примесных атомов олова в халькогенидах свинца, но поскольку использовался абсорбционный вариант мессбауэровской спектроскопии, то это ограничило верхнюю границу температурного интервала (~ 300 K), и не позволило наблюдать процесс быстрого электронного обмена.

Настоящая работа посвящена исследованию процесса электронного обмена между нейтральными и ионизованными донорными U -минус центрами олова в PbS и PbSe методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119m}Sn (^{119m}Sn) и ^{119}Sb (^{119m}Sn) с использованием резонансного детектора.

Мессбауэровские источники $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$, содержащие ^{119m}Sn , получали сплавлением исходных компонент в вакуумированных кварцевых ампулах с последующим отжигом вначале слитков, а затем спрессованных порошков при 650°C в течение 120 часов. Все образцы были однофазными и имели структуру типа NaCl. Образцы $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$ содержали сверх стехиометрический свинец, были вырожденными электронными (при 80 K и 295 K концентрация электронов составляла $n \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), образцы $\text{Pb}_{0.97}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}$,

$\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{Se}$, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$ были вырожденными дырочными (при 80 K и 295 K концентрация дырок составляла $p \sim 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и, наконец, образцы $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$ были невырожденными дырочными (концентрация дырок менялась от $\sim 5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при 80 K до $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ при 295 K). Мессбауэровские источники готовили с использованием препарата металлического ^{118}Sn , облученного потоком тепловых нейтронов. Мессбауэровские источники PbS и PbSe, содержащие ^{119}Sb , готовились путем сплавления образцов с безносительным препаратом ^{119}Sb , так что оценочная концентрация примесных атомов сурьмы не превышала 10^{17} см^{-3} . Исходные образцы халькогенидов свинца были электронного (с избытком свинца, $n \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и дырочного (с избытком халькогена, $p \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) типа. Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров даны относительно SnO_2 (погрешность ± 0.02 мм/с).

Нейтральное состояние центров олова реализуется в электронных твердых растворах $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.01}\text{Se}$. Мессбауэровские спектры ^{119m}Sn (^{119m}Sn) этих образцов в интервале температур 80 – 900 K представляли собой одиночные линии, центральный сдвиг которых слабо зависят от температуры. Эти спектры относятся к центрам двухвалентного шести координированного олова Sn_6^{2+} в катионной подрешетке PbS и PbSe, которые отвечают нейтральному состоянию донорного U -минус центра олова. Полностью ионизованное состояние центров олова наблюдалось в компенсированных дырочных твердых растворах $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.01}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}$ и $\text{Pb}_{0.975}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{Se}$. Мессбауэровские спектры ^{119m}Sn (^{119m}Sn) этих образцов в интервале температур 80 – 900 K представляли собой одиночные линии, центральный сдвиг которых слабо зависит от температуры. Эти спектры относятся к центрам четырехвалентного шести координированного олова Sn_6^{4+} в катионной подрешетке PbS и PbSe, которые отвечают двукратно ионизованному состоянию донорного U -минус центра олова. Ширина мессбауэровских спектров центров Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в PbS и PbSe близка к аппаратурной при 80 и 295 K (~ 0.80 мм/с), и увеличивается с повышением температуры (достигая значения ~ 1.1 мм/с при 900 K), что объясняется диффузионным уширением.

Исследование температурных зависимостей центрального сдвига мессбауэровских спектров образцов, содержащих одновременно нейтральное и ионизованное состояния примесных атомов олова было проведено на составах $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.99}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$, $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Pb}_{0.01}\text{Se}$ и $\text{Pb}_{0.988}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$. Мессбауэровские спектры ^{119m}Sn (^{119m}Sn) указанных твердых растворов при 80 K представляют

собой суперпозицию двух линий аппаратной ширины, центральные сдвиги которых отвечают центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} (рис. 1).

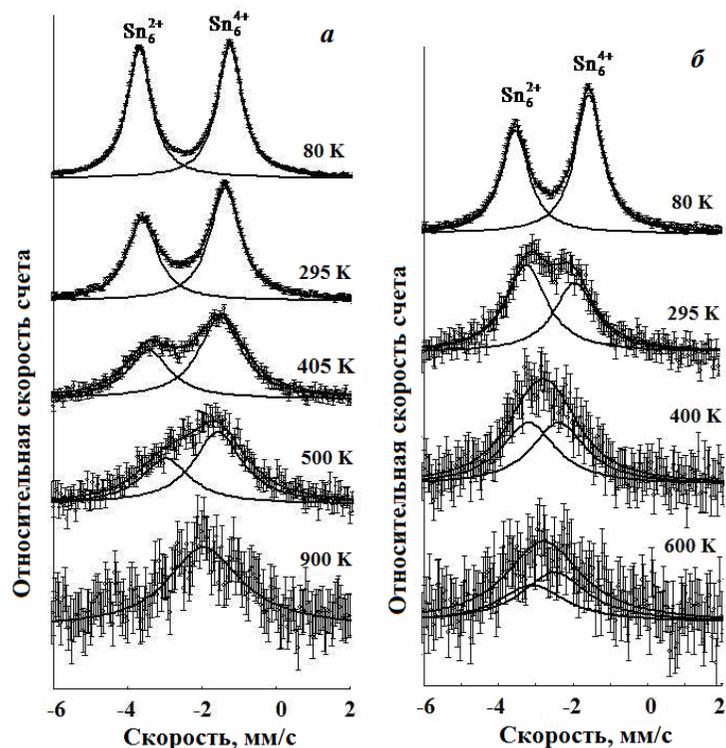


Рис. 1. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{119m}Sn (^{119m}Sn) твердых растворов $\text{Pb}_{0.96}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$ (а) и $\text{Pb}_{0.965}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$ (б) при различных температурах. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

Тот факт, что в частично компенсированных образцах не наблюдается однократно ионизованный центр Sn_6^{3+} , подтверждает вывод, что олово в решетках PbS и PbSe образует двухэлектронные центры с отрицательной корреляционной энергией. С повышением температуры линии Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} в спектрах уширяются и сближаются. Спектры на рис.

1 иллюстрируют типичную картину электронного обмена между двумя состояниями Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

Результаты обработки спектров сведены на рис. 2, а, б, где показана температурная зависимость частоты электронного обмена $\nu = \tau^{-1}$ между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} . Энергия активации обмена для твердых растворов на основе PbS составляет 0.11(2) эВ, а для твердых растворов на основе PbSe она составляет 0.05(1) эВ.

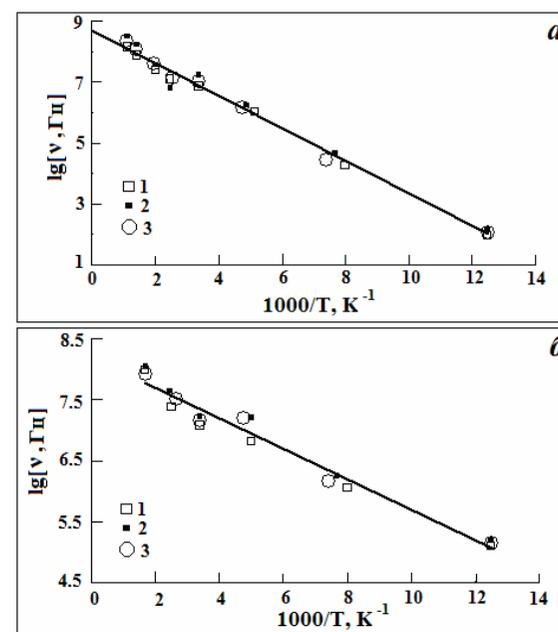


Рис. 2. (а) Температурная зависимость частоты электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} для: 1 – $\text{Pb}_{0.96}^{119m}\text{Sn}_{0.02}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{S}$; 2 – $\text{Pb}_{0.99}^{119m}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.005}\text{S}$; 3 – $\text{PbS}^{119}\text{Sb}$. (б) Температурная зависимость частоты электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} для: 1 – $\text{Pb}_{0.965}^{119m}\text{Sn}_{0.015}\text{Na}_{0.01}\text{Tl}_{0.01}\text{Se}$; 2 – $\text{Pb}_{0.988}^{119m}\text{Sn}_{0.005}\text{Na}_{0.007}\text{Se}$, содержащего ^{119m}Sn ; 3 – $\text{PbSe}^{119}\text{Sb}$.

Для исследования процесса электронного обмена в области малых концентраций примеси олова была использована мессбауэровская

спектроскопия на изотопе 119m с материнскими ядрами ^{119}Sb . Согласно [9], примесные атомы сурьмы в решетках PbS и PbSe должны заселять катионную и анионную подрешетку. Отжигом дырочных образцов PbS: ^{119}Sb и PbSe: ^{119}Sb добивались того, что мессбауэровские спектры в интервале температур 80 – 300 К отвечали одновременно центрам шести координированного олова в анионной подрешетке Sn_6^0 (одиночная линия с центральным сдвигом ~ 2.34 мм/с, типичным для интерметаллических соединений олова), а также центрам Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} (рис. 3).

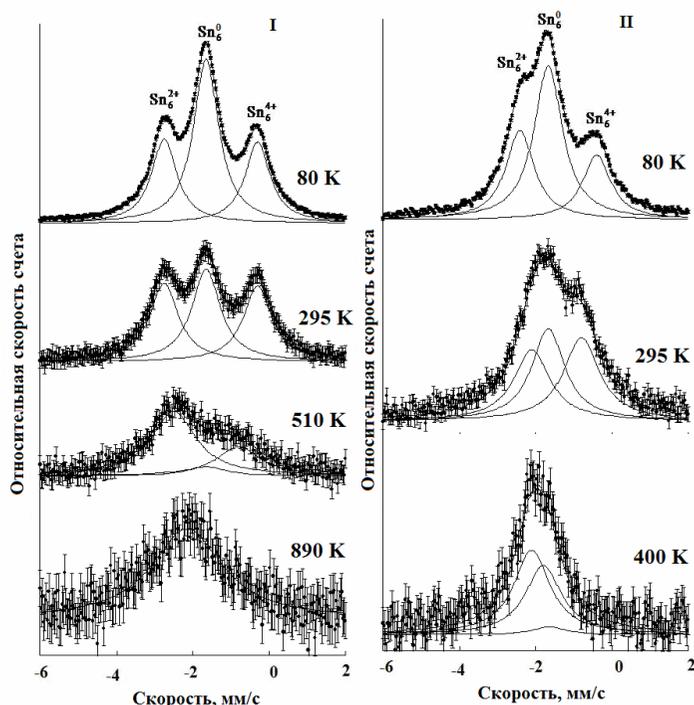


Рис. 3. Эмиссионные мессбауэровские спектры ^{119}Sb (^{119m}Sn) в PbS (I) и в PbSe (II) при различных температурах. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn_6^0 , Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} .

Повышение температуры приводит к резкому уменьшению интенсивности линии Sn_6^0 (что характерно для интерметаллических соединений олова) и сближению линий Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} с одновременным их

уширением. Это объясняется процессами электронного обмена между нейтральными и ионизованными центрами олова, причем температурные зависимости частоты электронного обмена между центрами Sn_6^{2+} и Sn_6^{4+} совпадают с таковыми, полученными для примесных атомов, образующихся в халькогенидах свинца после радиоактивного распада ^{119m}Sn (рис. 2).

В литературе описаны три возможные модели электронного обмена между U-минус центрами - двухэлектронный обмен между U-минус центрами с участием состояний валентной зоны [3], прямой перенос электронных (или дырочных пар) между U-минус центрами [4] и, наконец, туннелирования одиночных электронов (или дырок) между U-минус центрами [5].

Согласно полученным нами данным энергия активации обмена для невырожденных твердых растворов на основе PbS соответствует расстоянию уровня Ферми от вершины валентной зоны в частично компенсированных дырочных твердых растворах $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Na}_y\text{S}$, а энергия активации обмена для вырожденных твердых растворов на основе PbSe соответствует корреляционной энергии донорных U-минус центров олова в селениде свинца [2]. Учитывая малую концентрацию примеси олова для твердых растворов, содержащих ^{119}Sb ($\ll 10^{17} \text{ см}^{-3}$), можно сделать вывод, что электронный обмен реализуется с использованием состояний валентной зоны, а отсутствие в мессбауэровских спектрах состояния Sn^{3+} указывает на то, что обмен осуществляется одновременным переносом двух электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Под ред. Цэндина К.Д. СПб.: Наука. 485 с. 1996.
2. Bordovsky G.A., Seregin P.P., Marchenko A.V. Mössbauer of negative U centers in semiconductors and superconductors. Verlag: Academic Publishing GmbH & Co. KG Saarbrücken. Deutschland. 500 p. 2012.
3. Watkins G. D. *Festkoerperprobleme*. 1984. V. 24. № 1. P. 163–189.
4. Alexandrov A.S., Mott N.F. *Rep. Prog. Phys.* 1994. V. 57. № 12. pp.1197–1288.
5. Šimánek E. *Solid State Communications*. 1979. V.32. № 9. pp. 731-734.

13 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕПЛОВОГО
РАСШИРЕНИЯ ИКОСАЭДРИЧЕСКОГО БОРИДА ГОЛЬМИЯ HoB₅₀
ПРИ 2 – 300К

Новиков В.В., Жемоедов Н.А., Матовников А.В., Кузнецов С. В.

Брянский государственный университет им. академика
И.Г.Петровского,
E-mail: yvnovikov@mail.ru

Последние два десятилетия во многих лабораториях мира интенсивно изучаются бориды редкоземельных (РЗ) элементов RB_x (R – редкоземельный ион, x=2, 4, 6, 12, 25, 50, 66). Предполагаемая перспективность для применения в термопреобразователях обуславливает интерес к изучению боридов RB₅₀ (R=Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), а также их аналогов RB₄₄Si₂ [1]. Вместе с тем, семейство RB₅₀ весьма интересно и с научной точки зрения. Несмотря на значительные расстояния между редкоземельными ионами в кристаллической решётке соединений RB₅₀, было установлено, что магнитные превращения в них протекают при достаточно высокой температуре. Например, минимальные расстояния Ho – Ho в бориде гольмия HoB₅₀ больше соответствующих величин в HoB₆₆ в 2,2 раза. Температура Нееля T_N для HoB₅₀ составляет 7,5 К [2], для HoB₆₆ она равна 1,1 К [3]. Анализируя переходы боридов RB₅₀ в магнитоупорядоченное состояние, авторы [1,4] пришли к выводу о том, что переносчиком магнитного взаимодействия в этих соединениях является основная структурная единица подрешётки бора – октаэдр B₁₂.

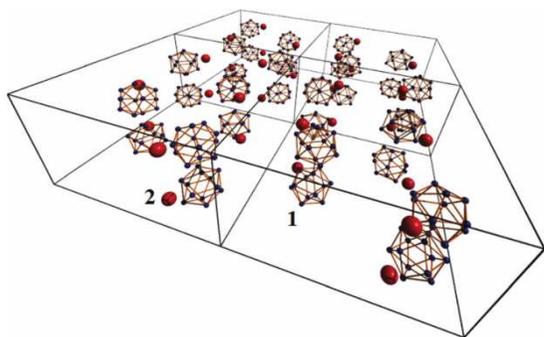
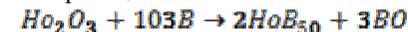


Рис. 1. Кристаллическая структура боридов RB₅₀. 1 – икосаэдры B₁₂, 2 – РЗ атомы

Кристаллическая структура боридов RB₅₀ – орторомбическая, пространственная группа P1am. Цепи икосаэдров B₁₂ располагаются вдоль

c-оси. Полости в форме арахиса, образованные икосаэдрами, занимают РЗ-ионы [2].

Целью настоящего исследования являлось экспериментальное установление закономерностей температурных изменений теплоёмкости и параметров решётки бориды HoB₅₀ в области 2-300 К. Синтез образца бориды гольмия HoB₅₀ проводился аналогично другим боридам RB₅₀ [5] боротермическим восстановлением металла из его оксида при высоких температурах в вакууме по реакции:



Синтез бориды проводился в два этапа. На первом этапе спрессованная таблетка массой около 5 г, полученная из стехиометрической смеси порошков оксида гольмия и элементарного бора, отжигалась в вакууме в течение трех часов при температуре 17000С. На следующем этапе таблетка размалывалась, перетиралась, и полученный порошок просеивался через сито с размером ячейки 100 μm. Затем порошок подвергался повторному прессованию и дополнительному гомогенизирующему отжигу при 10000С. Контроль за качеством синтезированного образца проводился методами химического и рентгенофазового анализа. Синтезированный образец соответствовал составу HoB_{44.7}.

Рентгенограмма синтезированного образца бориды гольмия (рис.2) соответствовала данным картотеки ASTM для HoB₅₀. Рефлексы посторонних фаз отсутствовали. Угловые положения экспериментальных рефлексов рассчитанные с помощью программы Powdercell 2.3 практически совпадают.

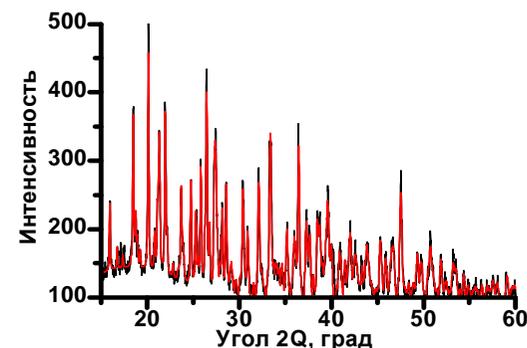


Рис 2. Рентгенограмма образца HoB₅₀. 1 – экспериментальные данные; 2 – рассчитанные с помощью программы Powdercell 2.3

Параметры решетки синтезированного образца HoB_{50} при комнатной температуре составили: $a=16.608 \text{ \AA}$, $b=17.6136 \text{ \AA}$, $c=9.4534 \text{ \AA}$.

Рентгеновские исследования температурных изменений параметров решетки HoB_{50} в интервале 5-300К выполнены методом Дебая-Шерера в порошке с фокусировкой луча по методу Брегга-Брентано в Fe-K α излучении. Измерения проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7.0 производства НПО «Буревестник» (Санкт-Петербург, Россия) с использованием рентгеновского гелиевого криостата. Температура образца в ходе опыта измерялась термпарой «медь+0,1% железа», предварительно проградуированной по образцовым германиевому (2-20К) и платиновому (12-300К) термометрам сопротивления производства ВНИИФТРИ (п. Менделеево Московской области, Россия). Параметры решетки HoB_{50} при 5-300К рассчитаны по экспериментальным величинам угловых положений отражений (342), (532), (514). Погрешность определения параметров решетки не превышает $1 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$.

Экспериментальные температурные зависимости параметров кристаллической решетки $a(T)$, $b(T)$, $c(T)$, а также объема элементарной ячейки $V(T)$ соединения HoB_{50} приведены на рис.3. Заметный разброс экспериментальных величин a , b , c борида гольмия в области самых низких температур не позволяет выявить влияние процессов магнитного упорядочения на параметры решетки борида гольмия.

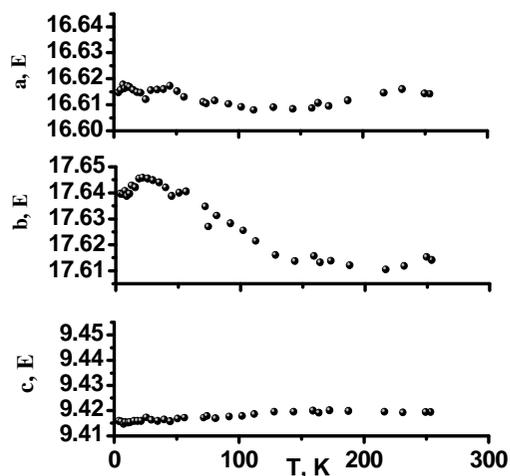


Рис.3. Параметры кристаллической решетки HoB_{50} .

Измерения изобарной теплоемкости образца HoB_{50} выполнены на автоматизированном калориметре фирмы «TERMAX», Russia, реализующем адиабатный метод с периодическим нагревом [6, 7]. Измерение температуры в ходе калориметрического опыта осуществлялось германиевым и платиновым термометрами с погрешностью не более $\pm 0,01 \text{ K}$. Погрешность измерения теплоемкости при $T=(2-20) \text{ K}$ составила $\pm 3\%$. При 60 К она снижалась до $\pm 1\%$ и оставалась в этих пределах вплоть до комнатных температур. Величины погрешности контролировались калибровочными измерениями на образце электролитической меди, переплавленной и отожженной в вакууме [8, 9].

Полученные в работе данные о теплоемкости $C_p(T)$ HoB_{50} , сопоставленные с теплоемкостью диамагнитного аналога $\text{LuB}_{50}(T)$ [5], приведены на рис.4.

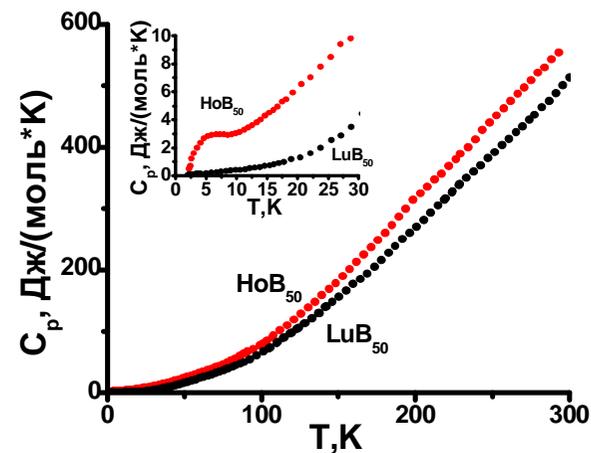


Рис.4. Теплоемкость боридов гольмия и лютеция

Аномальный вклад в теплоемкость борида HoB_{50} $\Delta C(T) = C_{\text{HoB}_{50}}(T) - C_{\text{LuB}_{50}}(T)$ (рис.5) отнесён на счёт магнитного превращения ($T_N = 7.5 \text{ K}$), а также влияния кристаллического электрического поля (CEF). Схема CEF-расщепления основного уровня ионов Ho^{3+} (вставка на рис.4) подобрана исходя из наилучшего соответствия зависимости $C_{\text{CEF}}(T)$ величинам $\Delta C(T)$. Магнитный вклад в теплоемкость Борида гольмия определен вычитанием вклада Шоттки из избыточной теплоемкости борида: $\Delta C_m(T) = \Delta C(T) - C_{\text{CEF}}(T)$ (рис.5).

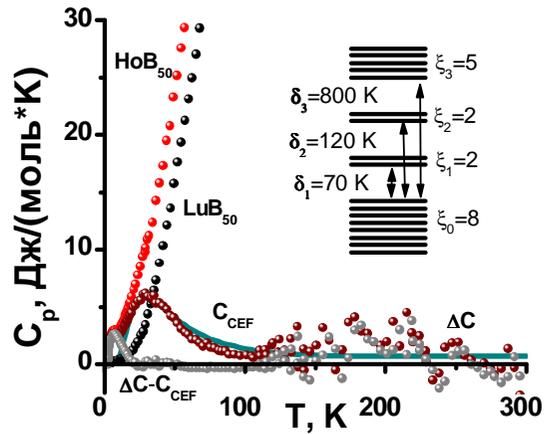


Рис.5. Теплоёмкость HoB₅₀ и LuB₅₀. – вклад CEF в теплоёмкость боридов гольмия. Вставка: схема CEF-расщепления основного f-уровня иона Ho³⁺.

Температурные изменения энтропии магнитной подсистемы HoB₅₀, обусловленные нарушением упорядоченности, $\Delta S_m(T)$, иллюстрирует рис.6. Как видно из рисунка, величина $\Delta S_m(T)$ при $T > T_N$ не достигает значения $R \ln 2$. Что свидетельствует о существовании лишь ближней упорядоченности в системе атомных магнитных моментов ионов Ho³⁺ в основном состоянии.

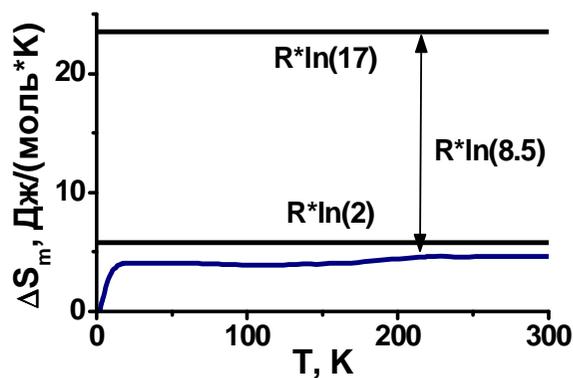


Рис.6. Изменение энтропии магнитной подсистемы боридов HoB₅₀.

На рис.7 приведены рассчитанные по экспериментальным данным температурные изменения объема элементарной ячейки $V(T)$ боридов HoB₅₀, сопоставленные с соответствующими данными для боридов лютеция LuB₅₀.

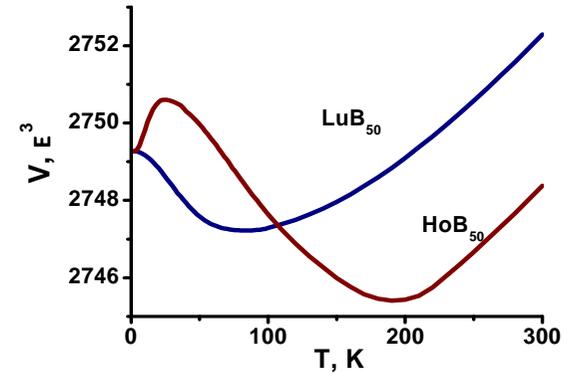


Рис.7. Объем элементарной ячейки HoB₅₀ и LuB₅₀ [5].

Как видно из рис. 7, в тепловом расширении боридов гольмия присутствует дополнительный вклад $\Delta V(T)$, который найден вычитанием величин $V_{LuB_{50}}(T)$ из $V_{HoB_{50}}(T)$. Дифференцированием этого вклада по температуре рассчитана температурная зависимость избыточного коэффициента объемного расширения $\Delta\beta(T)$ боридов гольмия (рис. 8).

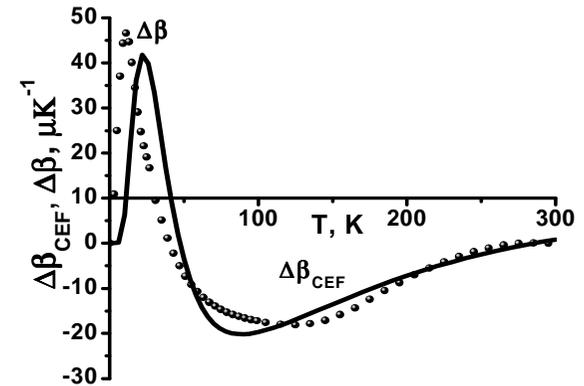


Рис.8. Температурные зависимости величин $\Delta\beta(T)$ и $\Delta\beta_{CEF}(T)$ боридов HoB₅₀.

Этот вклад в тепловое расширение борида гольмия мы отнесли на счет влияния CEF. Используя схему расщепления f-уровня ионов Ho^{3+} кристаллическим полем (рис.5), мы рассчитали соответствующие температурные изменения коэффициента объемного теплового расширения борида гольмия $\Delta\beta_{\text{CEF}}(T)$, следуя подходу, изложенному в [10, 11]. В качестве подгоночных параметров fitting-процесса использовались параметры Грюнайзена γ_i , соответствующие различным мультиплетам схемы расщепления. Получены следующие величины параметров: $\gamma_1 = 1700$, $\gamma_2 = -1600$, $\gamma_3 = 10$.

Удовлетворительное соответствие экспериментальной и расчетной зависимостей свидетельствует об оправданности объяснения аномалии теплового расширения борида HoB_{50} при повышенных температурах влиянием кристаллического электрического поля.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-12-00004).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mori T. Higher Borides // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-earths / ed. K.A. Gschneidner, J.-C. Bunzl, V. Pecharsky. Amsterdam, 2008. p. 105–173.
2. Mori T., Tanaka T. Journal of the Physical Society of Japan Vol. 69, No. 2, 2000, p. 579-585
3. Novikov V. V., Avdashchenko D. V., Mitroshenkov N. V., Matovnikov A. V., Bud'ko S. L. Phys. SolidState. 56, 2014, p. 2069 – 2076.
4. T. Mori, T. Tanaka. J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 2000, p. 579.
5. Novikov V. V., Zhemoedov N. A., Matovnikov A. V., Mitroshenkov N. V., Kuznetsov S. V., Bud'ko S. L. Dalton Transfctions, 44, 2015, p. 15865 – 15871.
6. Сирота Н. Н., Антюхов А. М., Новиков В. В., Федоров В. А. Доклады Академии наук. 259, 1981, с. 362.
7. Sirota N. N., Antjukhov A. M., Novikov V.V., Fjoderov V.A. Cryst. Res. Technol. 17, 1982, p.279
8. Watanuki R., Sato G., Suzuki K., Ishihara M., Yanagisawa T., Nemoto Y., Goto T. J. Phys. Soc. Jpn. 74, 2005, p. 2069 – 2172.
9. Mori T., Kuzmych-Ianchuk I., Yubuta K., Shishido T., Okada S., Kudou K., and Grin Y. J. Appl. Phys. 111, 2012, p. 07E127.
10. Ott H. R., Liithi B. Crystal Phys. Rev. 36, 1976, с. 600 – 602.
11. Ott H. R., Liithi B. Z. Physik B. 28, 1977, с. 141 – 147.

14 ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛА-ТЕРМОЭЛЕКТРИКА CuFeS_2 ИЗ ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ОКЕАНСКОГО РИФТА

Матухин В.Л.¹, Погорельцев А.И.¹, Гавриленко А.Н.¹, Гарькавый С.О.¹, Шмидт Е.В.¹, Бабаева С.Ф.², Суханова А.А.³, Теруков Е.И.⁴

¹Казанский государственный энергетический университет, Казань,
²ГУП Всероссийский научно-исследовательский институт геологии и минеральных ресурсов мирового океана “ВНИИОкеангеология им. И.С.

Грамберга”, Санкт-Петербург,

³Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург,

⁴Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, РАН, Санкт-Петербург
 E-mail: ololoiev77@mail.ru

Создание нового поколения термоэлектрических материалов требует детального изучения процессов, лежащих в основе термоэлектрического преобразования. В этой связи большой интерес представляют термоэлектрические свойства соединения халькопирита CuFeS_2 . Изготовление этого материала требует сложных процедур синтеза и легирования, однако в последних исследованиях сообщается, что термоэлектрическое преобразование может быть осуществлено непосредственно при помощи природного халькопирита, $\text{Cu}_{1+x}\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$, полученного из гидротермального источника [1].

Эффективность термоэлектрического преобразования напрямую зависит от термоэлектрической добротности выбранного материала. Термоэлектрическая добротность учитывает электро- и теплопроводность соединения. Эти параметры неразрывно связаны с физико-химическими свойствами материала.

Халькопирит демонстрирует магнитное упорядочение при комнатной температуре. Его основная особенность – это присутствие магнитных атомов железа, в целом кристалл халькопирита является антиферромагнетиком. Локальное поле, существующее у ядер меди, позволяет проводить измерения ядерного магнитного резонанса (ЯМР) в нулевом поле на изотопах ^{63}Cu и ^{65}Cu .

В данной работе приводятся результаты сравнительных исследований свойств природных образцов халькопирита, добытых на суше и из глубоководных геотермальных источников. Для проведения измерений было взято четыре образца. Образцы представляют собой поликристаллические порошки с размером зерен в интервале от 0,1 до 1 мм. Первый и второй образцы были получены из глубоководных

месторождений срединно-атлантического хребта, “Победа” и “Семенов-2”, соответственно, третий образец был получен из руд Талнахского месторождения (г. Норильск), четвертый образец был получен из руд, добытых в окрестностях г. Сибай.

Измерения проводились на многоимпульсном спектрометре ЯКР Testmag-Redstone. Измерение формы линий ЯКР $^{63,65}\text{Cu}$ проводилось при помощи импульсной последовательности $\pi/2 - \tau - \pi$. Для всех исследуемых образцов длительности первого и второго импульса были 6 и 12 мкс, соответственно.

Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле во всех четырех образцах халькопирита были получены при температуре 300 К. В спектре каждого из образцов обнаружилось по шесть резонансных линий, характеристики которых соответствуют линиям халькопирита [2]. Каждому изотопу меди соответствуют три линии спектра, состоящие из центрального перехода и двух квадрупольных сателлитов. Полученные спектры магнитного резонанса согласуются с известными результатами рентгеноструктурного анализа, согласно которым в халькопирите отсутствуют кристаллографически неэквивалентные позиции атомов меди и координация единственной кристаллографической позиции атомов меди - слабо искаженный тетраэдр [2]. На рис. 1 показаны спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ образцов CuFeS_2 , добытых из месторождений срединно-атлантического хребта “Победа” и “Семенов-2”, а также образцов, добытых на суше из Талнахского и Сибайского месторождений. Основные особенности наблюдаемых спектров образцов, имеющих глубоководное происхождение заключаются в следующем: полученные резонансные частоты почти совпадают с частотами спектра ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в образцах халькопирита континентального происхождения, однако спектры океанических образцов имеют уширение и небольшое смещение в сторону высоких частот по сравнению с образцами, добытыми на суше. Ширины линий центрального перехода и расстояние между квадрупольными сателлитами $\Delta\omega_q$ приведены в таблице.

Таблица

Характеристики линий спектра ^{63}Cu в исследованных образцах.

Характеристики	Место-рождение “Победа”	Место-рождение “Семенов-2”	Талнахское месторождение	Сибайское месторождение
Ширина линии ^{63}Cu , kHz	240	240	100	220
^{63}Cu $\Delta\omega_q$, MHz	4,2	4,3	4,2	4,2

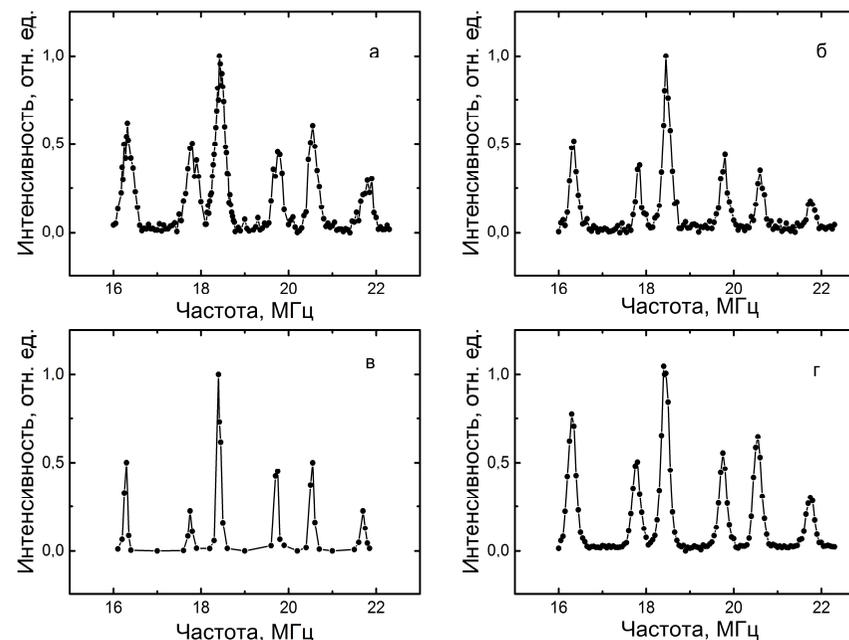


Рис.1. Спектры ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ в локальном поле образцов поликристаллического минерала CuFeS_2 , полученных из глубоководных месторождений “Победа” (а) и “Семенов-2” (б) и, полученных на суше из Талнахского (в) и Сибайского (г), месторождений. Температура 300 К. Спектры нормированы независимо.

Значительное уширение резонансных линий в спектрах ЯМР $^{63,65}\text{Cu}$ образцов халькопирита океанического происхождения по сравнению с образцами халькопирита континентального происхождения свидетельствует о большом распределении локальных магнитных и электрических полей. Это распределение может быть результатом отклонения состава океанических образцов халькопирита от стехиометрического, что влечет за собой увеличение дефектности образцов [3]. Этот вывод подтверждается исследованиями типоморфизма халькопиритов в океанических рудах Срединно-Атлантического хребта, согласно которым в образцах, полученных из месторождения “Семенов-2” наблюдается дефицит железа и в качестве примеси присутствует цинк

[4]. Следует отметить, что наибольшее уширение резонансных линий в исследованных образцах халькопирита наблюдается именно в образце, полученном из месторождения “Семенов-2”. Как отмечено в работе [5], причиной незначительного сдвига спектра образцов океанического происхождения в сторону высоких частот, судя по всему, является возросшая концентрация зарядовых носителей или примесное замещение.

Таким образом, в представленной работе метод ЯМР^{63,65}Сu в локальном поле был использован для сравнения и изучения образцов халькопирита, добытых на суше и в океане. Обнаружено, что ширина линий спектров образцов, имеющих океаническое происхождение, больше, чем у образцов, имеющих континентальное происхождение. Кроме того, наблюдается слабый сдвиг спектров океанических образцов в сторону более высоких частот по сравнению с континентальными образцами. Уширение линий спектра, в первую очередь, может быть вызвано нестехиометрическим составом образцов и наличием примесей. Незначительный сдвиг спектров океанических образцов, по-видимому, обусловлен примесным замещением.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ran Ang, Atta Ullan Khan, Naohito Tsujii, Ken Takai, Ryuhei Nakamura, Такао Mori. *Angewandte Chemie*, 2015. Vol 54. 44. p.12909—12913.
2. Гавриленко А.Н., Старых Р.В., Хабибуллин И.Х., Матухин В.Л. *Известия высших учебных заведений. Физика*, 2014. т.57. N 9. с.31—35.
3. Babaeva S.F., Matukhin V.L., Pogoreltsev A.I., Gavrilenko A.N. *Composition and Semiconductor Properties of Non-Stoichiometric Deep-Sea Chalcopyrites from the Mid-Atlantic Ridge. Goldschmidt Conference Abstracts. Yokohama, Japan, 2016*, p.135.
4. Бабаева С.Ф., Андреев С.И. *Годичное собрание Российского минералогического общества и Федоровская сессия 2012*. 2012, с.76—78.
5. Bennet D., Miljak D., Schwitter B., Khachan J. *The 34th Annual Condensed Matter and Materials Meeting*. 2010, p.17—20.

15 МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ДОПОЛНИТЕЛЬНОГО
МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
В Ge, Si И ИХ СПЛАВАХ

Ерофеев Р. С.

АО «НПП «Квант», Москва, Россия

Формирование дополнительного межатомного взаимодействия и его влияние на свойства вещества установлено во многих материалах. Наиболее ярко оно проявляется в случае многокомпонентных соединений за счет взаимодействия между одноименными компонентами. Например, межатомное взаимодействие атомов Pb в PbTe вначале приводит к изменению электрических свойств, а затем и к появлению второй фазы. В Si и Ge межатомное взаимодействие становится возможным между атомами, находящимися во второй координационной сфере. На это взаимодействие отвлекаются электроны из основного взаимодействия. Кроме них в дополнительном взаимодействии могут принимать электроны, находящиеся на более глубоких энергетических уровнях.

В первом случае снижается кратность связи основного межатомного взаимодействия из-за уменьшения количества связывающих электронов (кратности связи) вследствие чего должно увеличиться расстояние между атомами. Действительно, в Si межатомное расстояние превышает сумму одинарных атомных радиусов ($2,35 \text{ \AA}$ вместо $2,28 \text{ \AA}$ [1]).

Во втором случае должна проявиться и противоположная тенденция, так как электроны с более глубоких энергетических состояний усилят межатомное взаимодействие из-за увеличения количества связывающих электронов. Наиболее вероятно этот механизм должен проявиться в случае Ge, так как потенциал ионизации таких электронов в нём существенно ниже, чем в Si (93 эВ по сравнению с 145 эВ у Si [2]).

Из-за меньшего количества связывающих электронов дополнительное взаимодействие является более слабым по сравнению с основным и мало влияет на межатомные расстояния, но влияет на электрофизические свойства.

Энергетическое расположение электронов, обуславливающих дополнительное взаимодействие, должно быть выше основного, и эти электроны могут выполнять роль зоны проводимости. С учётом количества атомов второй координационной сферы (12) они должны

располагаться на глубине около $0,3 \text{ эВ}$ и понижать кратность связи основного взаимодействия до $0,7 \text{ эВ}$.

Увеличение количества электронов, участвующих в дополнительном взаимодействии, увеличивает энергию общего взаимодействия. В Ge дополнительное взаимодействие становится аналогичным основному взаимодействию в кремнии. Об этом свидетельствует количество энергетических минимумов и их расположение в пространстве импульсов. С учётом диэлектрической проницаемости их энергетическое положение в Ge должно лежать на глубине около $0,6 \text{ эВ}$.

Таким образом, наблюдаемое отличие кремния и германия в строении зонного спектра обусловлено дополнительным межатомным взаимодействием. При введении в германий малых количеств атомов кремния должны наблюдаться энергетические состояния на глубине около 1 эВ , носящие дискретный характер из-за отсутствия заметного перекрытия. Появляется возможность поглощения фотонов с близкой энергией. При больших количествах атомов кремния и появлении перекрытия энергетических состояний вначале должно происходить быстрое уменьшение глубины перекрытия из-за участия в строении валентной зоны, а затем существенное увеличение ширины запрещённой зоны за счёт снижения диэлектрической проницаемости с 16 в германии до 11 в кремнии [3], а затем уже более плавное увеличение (влияние потенциалов ионизации на свойства имеет экспоненциальный характер). Такое поведение ширины запрещённой зоны в твёрдых растворах германий-кремний наблюдается экспериментально. Таким образом, за счёт дополнительного взаимодействия в германии становится возможным образование еще одной зоны носителей, строение которой аналогично строению зоны основного взаимодействия кремния. Влияние электронов этой зоны на межатомное расстояние противоположно электронам основного взаимодействия (поскольку эти электроны увеличивают кратность связи). Однако количество атомов во второй координационной сферах кремния и германия превышает количество электронов, обеспечивающих дополнительное взаимодействие, в связи с чем их энергетические зоны лишь частично заполнены. Это обуславливает p-тип проводимости этих веществ любой максимальной чистоты. Проводимость p-типа может иметь место при легировании донорными примесями, а также при достаточно высокой температуре. В этом случае p-тип проводимости достигается за счет малой эффективной массы носителей электрического тока в зоне проводимости, приводящей к большей подвижности по сравнению с дырками в валентной зоне (согласно зонной

теории). Следует учесть, что общая энергия дополнительного взаимодействия (произведение количества электронов участвующих в этом взаимодействии на их энергию) должна быть меньше энергии основного взаимодействия, в противном случае должен произойти фазовый переход.

Дополнительным взаимодействием определяется количество и расположением энергетических минимумов в пространстве импульсов. В Ge из-за участия во взаимодействии электронов с энергией ионизации 93 эВ они расположены в направлении $\langle 111 \rangle$, в Si - в направлении $\langle 100 \rangle$. Необходимо также учесть влияние диэлектрической проницаемости ϵ на дополнительное взаимодействие. В Ge ϵ выше расчётной величин, приведённой в [3] из-за не учёта во взаимодействии потенциала ионизации атомов с энергией 93 эВ.

ВЫВОДЫ

Дополнительное взаимодействие в Si и Ge обусловлено взаимодействием их атомов, находящихся во второй координационной сфере. Оно приводит к увеличению межатомного расстояния между атомами Si по сравнению с суммой его радиусов, к снижению кратности связи и увеличению диэлектрической проницаемости ϵ . В Ge имеет место обратное явление: за счет участия во взаимодействии электронов, находящихся на более глубоких энергетических уровнях происходит некоторое увеличение кратности связи и уменьшение ϵ .

ЛИТЕРАТУРА

1. Ерофеев Р. С. Система одинарных атомных радиусов. Автономная энергетика. Журнал НПП «Квант», № 10-11, 1999-2000, с. 51-55.
2. Протодьконов М.М. Герловин И.Л. Электронное строение кристаллов. Изд. Наука, М., 1975, 249 с.
3. Ерофеев Р.С. Механизм формирования диэлектрической проницаемости и ее влияние на свойства вещества. В сб. докладов Межгосударственной конференции 2012 «Термоэлектрики и их применение» под ред. М.И. Федорова, Л.Н. Лукьяновой. Санкт-Петербург, 2013 г. с. 203.
4. Ерофеев Р.С. Влияние дополнительного межатомного взаимодействия на свойства PbTe, PbSe, PbS, SnTe. В сб. докладов Межгосударственной конференции 2014 «Термоэлектрики и их применение» под ред. М.И. Федорова, Л.Н. Лукьяновой. Санкт-Петербург, 2015 г. с. 285.

16 ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИЭЛЕМЕНТНЫХ ГЕКСАБОРИДОВ РЗМ

В.Н. Гурин¹, М.П. Волков¹, Е.В. Иванова¹, Л.И. Деркаченко¹, А.Е. Лапшин², А.С. Кузанын³, А.А. Кузанын³, Д.П. Данилович⁴, Д.Д. Несмелов⁴, С.С. Орданьян⁴

¹ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия, ²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия,

³Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения,

⁴Технологический университет (технологический институт), Санкт-Петербург, Россия

m.volkov@mail.ioffe.ru

Гексабориды редкоземельных элементов находят техническое применение в качестве катодов для устройств термоэлектронной и полевой эмиссии и низкотемпературных термоэлектрических материалов [1]. Возможность образования практически неограниченных твердых растворов гексаборидов РЗМ (в бинарных системах) можно использовать для получения монокристаллов полиэлементных твердых растворов. В тройных гексаборидах $M^{+2}_{(1-x)}M^{+3}_xB_6$ одновременно присутствуют металлы в состоянии +2 и +3, так что может наблюдаться изменение их свойств от полупроводниковых ($M^{+2}B_6$) до металлических ($M^{+3}B_6$). В гексаборидах, содержащих 3, 4, 5 и более РЗМ одновременно, можно ожидать большого разнообразия свойств в зависимости от относительной концентрации редкоземельных элементов.

В данной работе получены монокристаллы гексаборидов, содержащие одновременно 6 редкоземельных элементов - La, Ce, Pr, Nd, Sm и Eu, исследованы их структура, состав и распределение элементов по длине кристалла [2].

Монокристаллы полиэлементных твердых растворов гексаборидов РЗМ были получены раствор-расплавным методом в расслаивающейся системе Al/Pb при 1300°C. Используются редкоземельные элементы, взятые в исходном соотношении по формуле $La_{0.5}(Ce_{0.1}Pr_{0.1}Nd_{0.1}Sm_{0.1}Eu_{0.1})B_6$, где 5 последних (в скобках) должны внедриться в подрешетку La в гексабориде LaB_6 . Особенность таких твердых растворов заключается в наличии в их составе Sm с нецелочисленной валентностью (+2.6) и Eu в двухвалентном состоянии (+2), в то время как все остальные элементы трехвалентны.

Получение кристаллов этих твердых растворов проводили по методу массовой кристаллизации из раствора в расплаве расслаивающейся системы Al/Pb. Исходные компоненты (элементарный бор и частицы редких земель) смешивали с Al и Pb в необходимых соотношениях, помещали в алундовый тигель, смесь нагревали до 1300°C в атмосфере аргона, выдерживали при этой температуре 4 h и затем охлаждали до 600°C (8–12 h). Далее после охлаждения растворяли алюминиевую часть слитка в соляной кислоте и в высушенном осадке отбирали кристаллы. Они представляли собой темно-синие иголки (длиной до 8mm), вытянутые пластинки (длиной до 5 mm) и изометричные кристаллы (до 2 mm).

С помощью микронзонда CAMEBAX-MICROBEAM с WDX-анализатором было установлено наличие в полученных монокристаллах всех исходных элементов. Результаты анализа показывают, что имеется небольшой разброс в соотношении РЗ-элементов для каждого кристалла, что объясняется нестационарными процессами массовой кристаллизации, когда условия кристаллизации соседних областей в растворе-расплаве могут заметно различаться [2]. Кроме того, обнаружено, что содержание атомов Sm сильно меняется от кристалла к кристаллу, а атомов Eu существенно меньше, чем атомов других РЗМ (не считая, разумеется, атомов La), что может быть связано с их отличной от остальных атомов валентностью (см. рис. 1 и Таблицу 1).

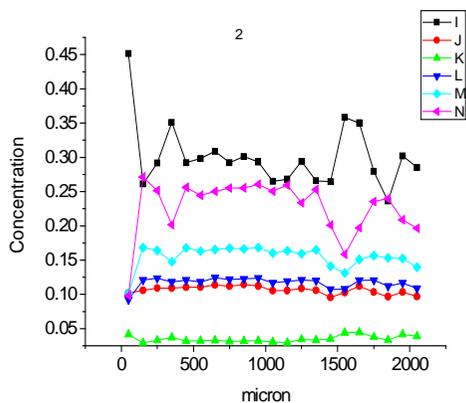


Рис.1. Содержание РЗМ-элементов в одном из монокристаллов твердых растворов полиэлементных гексаборидов при пошаговом химическом анализе.

При длительной выдержке системы можно ожидать, что соотношения РЗ-элементов будут мало меняться от кристалла к кристаллу,

и можно, казалось бы, оценить эти соотношения элементов, используя имеющиеся термодинамические характеристики.

Таблица 1

Некоторые параметры атомов РЗМ, участвующих в составе полиэлементных твердых растворов гексаборидов

Me	Заряд иона Z^+	Радиус иона $R(\text{Me}^{Z+})$, Å	Радиус атома $R(\text{Me})$, Å
Ce	3 ⁺	1,08	1,81
Pr	3 ⁺	1,06	1,82
Nd	3 ⁺	1,04	1,82
Sm	3 ⁺ ; 2 ⁺	1,03	1,81
Eu	2 ⁺	1,15	1,99
La	3 ⁺	1,13	1,87

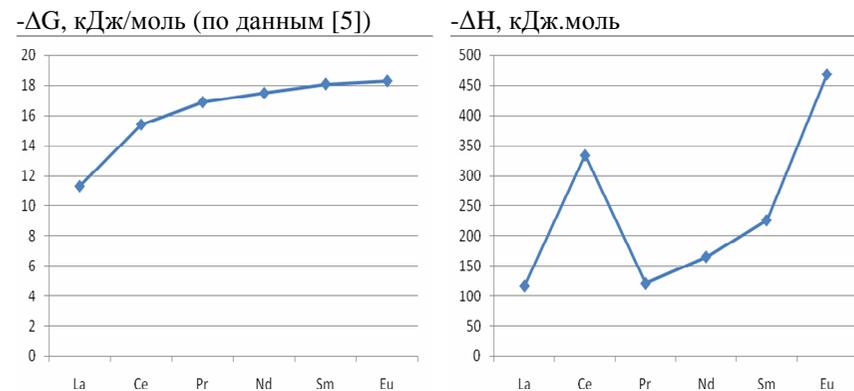


Рис. 2. Изменение свободной энергии и теплоты образования гексаборидов РЗМ, входящих в полиэлементные твердые растворы.

Сравнение свободных энергий и теплоты образования [3,4] (рис. 2) свидетельствует о том, что наиболее легко при 1300°C образуются гексабориды Sm и Eu (наибольшая отрицательная свободная энергия) и тогда содержание этих элементов должно быть выше, чем для других РЗМ. Но, с другой стороны, большой размер иона европия Eu^{+2} по сравнению с ионами остальных элементов Ln^{+3} и нецелочисленное значение валентности самария могут быть причиной того, что этим элементам

труднее встроиться в решетку полиэлементного гексаборида. Кроме того, надо учесть, что процессы синтеза гексаборидов в расслаивающейся системе Al/Pb протекают через промежуточные продукты — прекурсоры (алюминиды бора и плюмбиды РЗМ). Термодинамические данные этих прекурсоров в условиях растворов-расплавов при 1300°C неизвестны, а кинетические факторы кристаллизации, т. е. размеры кластеров этих соединений и скорости их массопереноса, могут существенно отличаться для разных РЗМ. И это может являться основной причиной непостоянства и различного состава кристаллов.

В работе для нескольких кристаллов был проведен пошаговый элементный анализ (“step-by-step”). При перемещении вдоль кристаллов через каждые 100 μm в 9 точках определялось содержание всех РЗ-элементов. При этом обнаружено, что имеется разброс и небольшой градиент концентрации элементов вдоль длины кристаллов, причем изменение содержания Ce и Eu вдоль кристалла происходит в 3-м знаке после запятой, а изменение содержания Pr, Nd и Sm — во 2-м знаке. В результате состав исследованного монокристалла менялся от $La_{0.4318}Ce_{0.1165}Pr_{0.1273}Nd_{0.1455}Sm_{0.1558}Eu_{0.0200}B_{6.0506}$ на одном конце до $La_{0.4658}Ce_{0.1194}Pr_{0.1163}Nd_{0.1402}Sm_{0.1352}Eu_{0.0232}B_{5.8705}$ на другом его конце (а содержание бора было получено вычитанием из 100% суммы содержания РЗ-элементов). При этом содержание Eu было почти на порядок меньше, La заметно меньше, а Pr, Nd и особенно Sm существенно больше.

Проведено сравнение периода решетки полиэлементного гексаборида LnB_6 с таковым для чистых гексаборидов. На рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 была определена кубическая сингония полиэлементного гексаборида LnB_6 и получен период его решетки: $a = 4.1502(6) \text{ \AA}$, который заметно меньше периода чистого LaB_6 ($a = 4.1563(6)$). Можно предположить, что уменьшение периода решетки связано с заполнением позиций лантана элементами, для которых периоды решетки гексаборидов меньше, чем у LaB_6 (за исключением EuB_6 , но его содержание в полиэлементном гексабориде мало).

В качестве тестовой характеристики методом Кнупа на микротвердомере ПМТ-3 (при нагрузке $P = 50 \text{ g}$) была измерена микротвердость полученных кристаллов. Она оказалась немного выше ($HK = 23.3 \text{ GPa}$), чем у других гексаборидов редких земель (разброс 19.2–22.5, среднее 21.1 GPa), входящих в полиэлементные образцы. Это согласуется с уменьшением периода решетки у полиэлементных кристаллов: короче расстояние между атомами — прочнее химическая связь — увеличивается механическая прочность.

В работе также были получены и охарактеризованы массивные образцы, синтезированные по обычной керамической технологии. Исходное соотношение оксидов редких земель при синтезе было рассчитано для такого же состава твердых растворов полигексаборидов (см. формулу выше), какое использовалось при получении кристаллов. Затем оксиды тщательно перемешивались вместе с соответствующим количеством элементарного бора и полученная смесь прессовалась в шайбы (диаметром ~ 20 mm и толщиной ~ 10 mm), которые прокаливались при температурах от 1500 до 1900 °C. В это время происходило восстановление оксидов до гексаборидов и спекание продуктов синтеза в штабики (весом до 11 g). Проведенный анализ на CAMEBAX-MICROBEAM с WDX-анализатором показал наличие в образцах всех 6 элементов РЗМ при избытке La (рис. 3) (как и у монокристаллов).

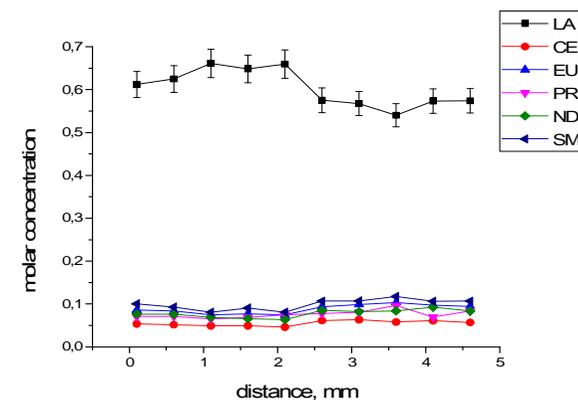


Рис. 3. Изменение состава керамики по длине образца.

В отличие от монокристаллов керамика показала несколько меньшее содержание РЗ-элементов, но при этом близкое для всех элементов. Период решетки у керамики также был меньше, чем у чистого LaB_6 ($a = 4.150(3) \text{ \AA}$). Измеренная микротвердость, как и у монокристаллов, была выше, чем у каждого отдельного гексаборида, атомы которого входят в состав керамики.

Магнитная структура и характер магнитных взаимодействий в магнитоупорядоченных фазах гексаборидов редкоземельных элементов вплоть до настоящего времени являются предметом активных дискуссий. Присутствие нескольких редкоземельных элементов в полиэлементных гексаборидах может приводить к необычному сочетанию магнитных

свойств, и исследование этих свойств естественно проводить при постепенном усложнении композиции гексаборида, начиная с двухкомпонентных систем. Двигаясь по этому пути, были проведены измерения магнитных свойств некоторых двойных гексаборидов и полиэлементного гексаборида (рис. 4). Для монокристалла $\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{B}_6$, при понижении температуры рост магнитного момента не описывается стандартными зависимостями типа Кюри-Вейсса, а имеется протяженный участок почти линейного изменения магнитного момента с температурой. Кроме того, измеренные зависимости $M(H)$ имеют слабонелинейный вид при всех температурах (5, 100, 200 и 300K). Похожие особенности сообщались ранее для системы La-Ce-B6 при меньших концентрациях церия [6]. Для полиэлементного гексаборида вид зависимости $M(T)$ существенно отличается от такового для двойного гексаборида. При низких температурах наблюдается не рост, а уменьшение магнитного момента с некоторыми особенностями при ряде температур. Зависимости $M(H)$ для полиэлементного гексаборида имеют гистерезисный характер в полях менее 2000 Э при всех температурах.

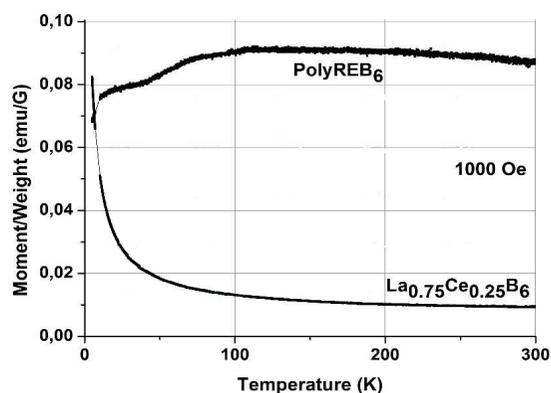


Рис. 4. Зависимость магнитного момента PolyREB_6 и $\text{La}_{0.75}\text{Ce}_{0.25}\text{B}_6$ от температуры

Таким образом, в работе раствор-расплавным методом впервые получены монокристаллы полиэлементных гексаборидов, содержащих одновременно 6 РЗМ. Установлена структура и определено содержание РЗ-элементов и их распределение по кристаллу. Определен период решетки полиэлементных гексаборидов РЗМ, который оказался меньше, чем у гексаборида основного представителя металлической подрешетки -

лантана. Микротвердость полученных кристаллов выше, чем у других гексаборидов редких земель, атомы которых входят в состав полигексаборида.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (РФ) и ГКН МОН РА в рамках совместных научных программ 15-53-05047 и 15RF-018, соответственно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vahagn Petrosyan, Violetta Vardanyan, Vazgen Kuzanyan, Michail Kononov, Vladimir Gurin, Armen Kuzanyan. Sol. State Sci. (2012) **14**, 1653–1655.
2. К.М. Макеев, В.Н. Гурин, Л.И. Деркаченко, М.П. Волков, А.С. Кузанын, А.А. Кузанын, Т.Б. Попова, Е.В. Иванова. ПЖТФ, **42**, 1 (2016) 3-8.
3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений. Справочник п/р Т.Я. Косолаповой, М., Metallurgia, 1986, 928 с.
4. Т.И. Серебрякова, В.А. Неронов, П.Д. Пешев. п/р В.И. Трефилова, М., Metallurgia, Челябинское отд., 1991, 368 с.
5. В.В.Новиков. Журн. Физ. Химии, 2002, **76**, 1204-1212.
6. W. Felsch. "Kondo effect and impurity-impurity interaction in (La, Ce)B6 alloys" Zeitschrift für Physik B Condensed Matter 1978, **29**, 3, 211–222.

1. III. Термоэлектрическое материаловедение

17 ЩЕЛИ «ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА» В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВА [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m[(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃]_n (m, n= 0, 1, 2...)

Коржув М.А., Михайлова А.Б., Кретьева М.А., Авилов Е.С.
 ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва,
 E-mail: korzhuev@imet.ac.ru¹

Бинарные сплавы (БС) теллурида висмута Bi_2Te_3 (структурный тип тетрадимита $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{S}$, пр. гр. симметрии $R\bar{3}m$) представляют собой слоистые кристаллы (СК)- «естественные» наноструктуры, с собственными периодами наноиdentичности $\xi_1, 2$, связанными со сверхструктурным упорядочением. (Здесь $\xi_1 = 1$ нм - толщина слоевых пакетов, $\xi_2 = 3$ нм - «большой» период элементарной ячейки вдоль тригональной оси $\bar{3}$ кристаллов) [1]. Слоевые пакеты в сплавах Bi_2Te_3 – это пятислойные «квинтеты» $s5 = (-\text{Te}^1-\text{Bi}-\text{Te}^2-\text{Bi}-\text{Te}^1-)$, чередующиеся вдоль тригональной оси. Пакеты $s5$ отделяются друг от друга щелями Ван-дер-Ваальса (VdW), химическая связь в пределах которых ослаблена [1].¹ В результате монокристаллы Bi_2Te_3 легко скалываются по плоскостям спайности (0001) (рис.1), в щели VdW могут быть также интеркалированы быстро диффундирующие примеси (Cu, Ag, Li, H и др.) [2]. При переходе от Bi_2Te_3 к родственным тройным соединениям (ТС) [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m[(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃]_n (m, n= 0, 1, 2...) кристаллическая структура сплавов усложняется. В ТС появляются пакеты с увеличенной слоистостью ($s7, s9, s11, s13...$), а также возникают новые кристаллические структуры с измененной симметрией (пр. гр. $P\bar{3}m_1$ и $P2_1m$ (тип $\text{Pb}_3\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$)) [3- 7]. Периоды собственной наноиdentичности ТС расширяются и охватывают интервалы $\xi_1 = 1- 3$ нм и $\xi_2 = c = 2- 18$ нм соответственно [3-5]. Изменяется также характер щелей VdW, которые в ТС могут разделять слоевые пакеты как с одинаковой ($s5/ s5; s7/ s7; s9/ s9; s11/ s11...$), так и с различной слоистостью ($s5/ s7$) (рис.2) [4]. Кроме того, в моноклинных ТС типа $\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Se}_{14}$ щели VdW, видимо, существенно искажаться [3, 7].

Целью настоящей работы было исследование щелей VdW в ТС семейства [(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m[(Bi, Sb)₂(Te, Se)₃]_n (m, n= 0, 1, 2...) с

¹ В пределах пакетов – это сильная ковалентно- ионная связь, в щелях VdW – более слабая связь, осуществляемая дисперсионными силами Ван-дер-Ваальса. Имеется также металлическая составляющая химической связи, связанная с высокой концентрацией носителей тока в образцах $n, p > 10^{18} - 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [1, 2].

тригональной симметрией.

Щели Ван-дер-Ваальса. В табл. 1 приведены определенные рентгеновскими методами длины химической связи $d_{\text{Te}-\text{Te}}$ в щелях VdW, разделяющих различные слоевые пакеты в БС и ТС. По данным табл.1 были рассчитаны зависимости $d_{\text{Te}-\text{Te}}$ от параметров наноиdentичности ξ_1 (рис.3а), ξ_2 (рис.3б), а также концентрации носителей тока $n(p)$ в образцах (рис.3с). Штрихами (кресты) на рис.3а-3с показаны параметры кристаллов Bi_2Te_3 , пунктиром – статистические линейные тренды исследуемых зависимостей. На рис.3д приведены также средние значения межатомного расстояния $\bar{d}_{\text{Te}-\text{Te}}$ в щелях VdW для различных смежных слоевых пакетов.

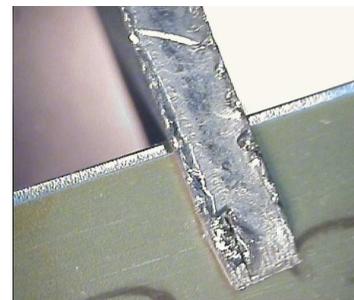


Рис.1. Скалывание монокристалла Bi_2Te_3 вдоль плоскости спайности (0001) стальным лезвием толщиной 0,08 мм.

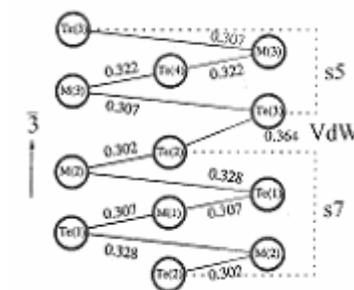


Рис.2. Проекция структуры кристалла GeBi_4Te_7 (чередование слоевых пакетов $s5/ s7$, пр. гр. $P\bar{3}m_1$) на плоскость (1120) [4].

Из рис.3 видно, что величина $d_{\text{Te}-\text{Te}}$ увеличивается с ростом ξ_1 и ξ_2 , и уменьшается с ростом $n(p)$. При переходах $s5/ s5 \rightarrow s5/ s7 \rightarrow s7/ s7 \rightarrow s11/ s11$, происходящих в ТС, величина $\bar{d}_{\text{Te}-\text{Te}}$ дополнительно возрастает на 1,4; 1,1; 0,3 % соответственно. Таким образом, общий рост $d_{\text{Te}-\text{Te}}$ в ТС относительно кристаллов Bi_2Te_3 составляет $s5/ s5 \rightarrow s11/ s11 - 4\%$ ($1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$, рис. 3д). Из рис.3д также видно, что при переходе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \rightarrow$ ТС межатомные расстояния $\bar{d}_{\text{Te}-\text{Te}}$ на границе одноименных слоев $s5/ s5$ также увеличиваются на $\sim 1\%$ (см. пункт 1, рис.3д). Обнаруженный эффект мы связываем с разупорядочением катионной подрешетки кристаллов в ТС, ведущим к образованию смешанных катионных слоев (СКС), ослабляющих химическую связь в щелях VdW. Поскольку химическая связь в сплавах Bi_2Te_3 неоднородна (гетеродесмична) [1], поведение параметра $\bar{d}_{\text{Te}-\text{Te}}$ (рис.3) необходимо сравнить с изменением

межатомных расстояний ТС внутри слоев и с изменением параметров кристаллической решетки ТС в целом.

Таблица 1.

Экспериментальные длины химической связи $d_{\text{Te}-\text{Te}'}$ в щелях VdW между различными слоевыми пакетами в БС и ТС ($T=300\text{ K}$)

№	Сплав	Длина связи $d_{\text{Te}-\text{Te}'}$, нм				$n, p \cdot 10^{20}$, см^{-3}	Лит.
		s5- s5	s5- s7	s7- s7	s11-s11		
1	Bi_2Te_3	0,357				0,1	[1]
2	GeBi_2Te_4			0,365		0,53	[3]
3	GeBi_4Te_7		0,364			0,8	[4]
4	$\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$				0,371	1,47	[3]
5	GeSb_2Te_4			0,372		3,39	[5]
6	$\text{GeSb}_6\text{Te}_{10}$	0,361	0,377			2,7	[3]
7	PbBi_4Te_7		0,361			2,4	[6]
8	$\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$	0,366	0,362			2,7	[6]
9	PbSb_2Te_4			0,372		1	[7]

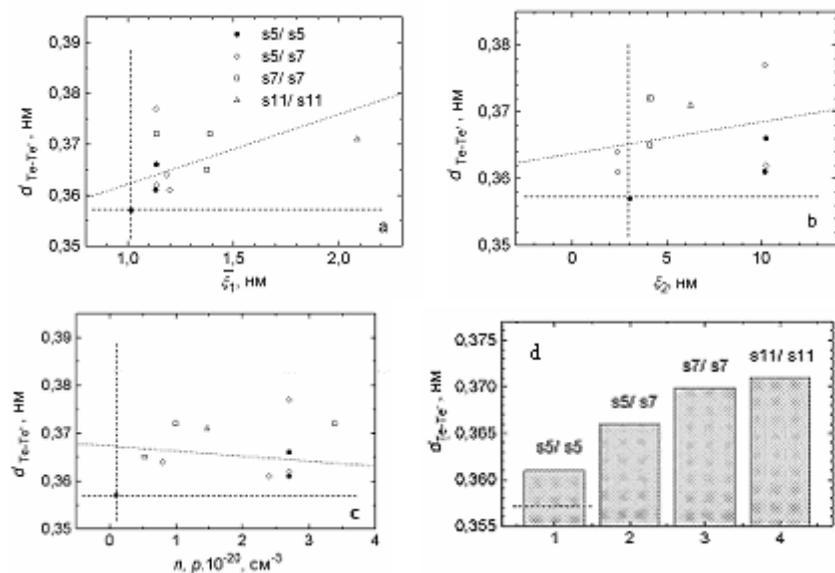


Рис.3. Зависимости длины химической связи $d_{\text{Te}-\text{Te}'}$ в щелях VdW между различными слоевыми пакетами в зависимости от параметров ζ_1 (а), ζ_2 (б), n, p (с), а также средние значения $\bar{d}_{\text{Te}-\text{Te}'}$ для различных сочетаний смежных слоев в ТС и Bi_2Te_3 (пунктир 1) ($T=300\text{ K}$).

На рис.4 приведены зависимости базового параметра элементарной ячейки a (а-с) и средней толщины элементарных слоев c/N (d- f) ТС от величины ζ_1 (а, с), ζ_2 (б, е) и $n(p)$ в образцах ТС при комнатной температуре (здесь c и N - «большой» период и слойность элементарной ячейки СК). Численные значения статистических линейных трендов исследуемых параметров приведены в табл.2.

Таблица 2

Линейные тренды параметров $A = d_{\text{Te}-\text{Te}'}$, a , $c/N = f$ [$v = n/(n+m)$], ζ_1 , ζ_2 , $n(p)$ в ТС.

A	1	2	3	4
	$\Delta A / \Delta v$	$\Delta A / \Delta \zeta_1$	$\Delta A / \Delta \zeta_2$	$\Delta A / \Delta [n(p)]$
$d_{\text{Te}-\text{Te}'}$	- 0,015 нм	0,0065	0,0005	- 0,001 нм/ 10^{20} см^{-3}
a , нм	0,014 нм	- 0,0023	0,00065	- 0,0014 нм/ 10^{20} см^{-3}
c/N , нм	0,02 нм	- 0,0033	0,0005	- 0,002 нм/ 10^{20} см^{-3}

Обсуждение полученных результатов. Из знаков трендов (рис.3 - 4 и табл.2) видно, что рост ζ_1 и ζ_2 увеличивает $d_{\text{Te}-\text{Te}'}$, то есть ослабляет химическую связь в щелях VdW, осуществляемую преимущественно дисперсионными силами Ван-дер-Ваальса. Соответствующее уменьшение энергии связи можно оценить из величины потенциала сил Ван-дер-Ваальса [8]

$$U(r) = -A/r^6, \quad (1)$$

где A - коэффициент, зависящий от сорта взаимодействующих диполей (постоянно существующих, либо наведенных), r - расстояние между диполями. Варьируя выражение (1) по r , получаем

$$dU/dr = -6 (dr/r). \quad (2)$$

Подставляя в выражение (2) значение $dr/r = \Delta d_{\text{Te}-\text{Te}'}/d_{\text{Te}-\text{Te}'} \sim 4\%$ (рис.3d), получаем, что при переходе $s5/s5 \rightarrow s11/s11$ энергия химической связи в щелях VdW слоистых кристаллов ТС уменьшится на $\sim 24\%$. Столь значительное уменьшение $U(r)$ при относительно малом изменении dr/r связано с близкодействующим характером связи VdW (см. выражение (1)) [8]. В то же время, рост ζ_1 ведет к одновременному уменьшению

параметров кристаллической ячейки a и c/N образцов ТС (2, табл.2). Это свидетельствует об усилении химической связи в пределах слоевых пакетов. Однако из-за одновременного ослабления химической связи в щелях VdW общая устойчивость ТС с ростом ξ_1 снижается (2, табл.2). В свою очередь, рост ξ_2 ведет к увеличению всех параметров - $d_{\text{Te-Te}}$, a и c/N , то есть переход к «большим» кристаллическим элементарным ячейкам дестабилизирует слоистые кристаллы ТС в целом.

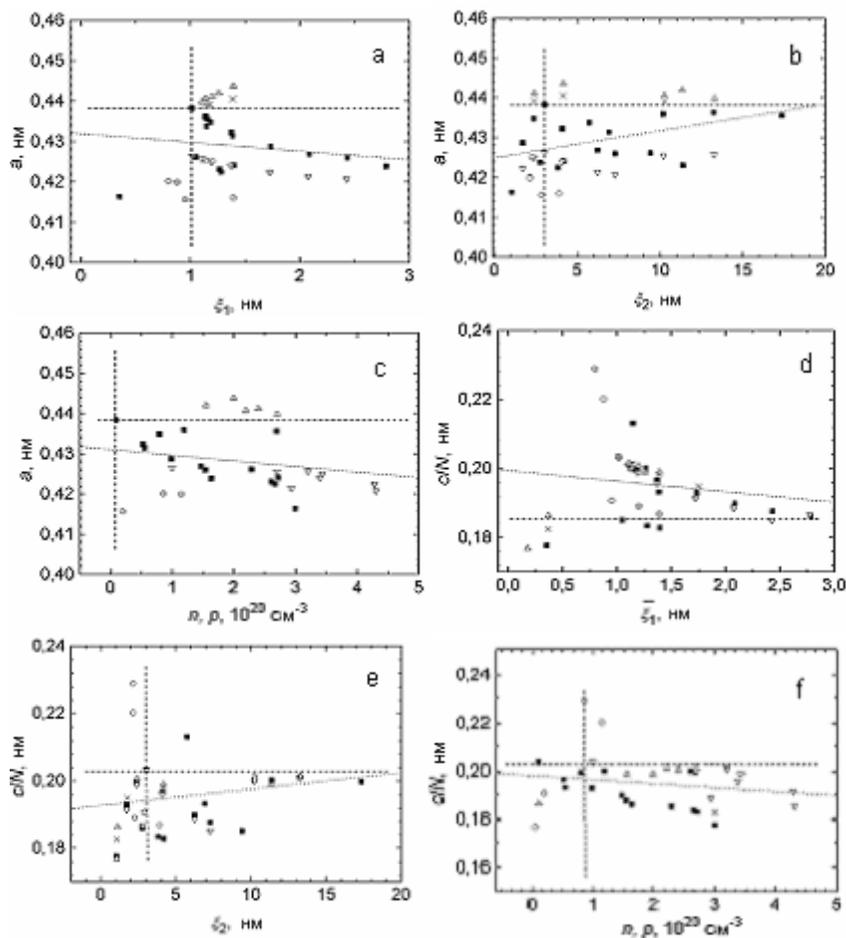


Рис.4. Зависимости параметра элементарной ячейки a (a-c) и средней толщины элементарных слоев c/N (d-f) от параметров ξ_1 (a, c), ξ_2 (b, e) и $n(p)$ ТС ($T=300$ К).

Единственным фактором, стабилизирующим кристаллы ТС в целом, является рост концентрации носителей тока $n(p)$ в образцах, ведущий к одновременному снижению параметров $d_{\text{Te-Te}}$, a и c/N (колонка 4, табл.2). В результате общая механическая устойчивость ТС с ростом $n(p)$ в образцах увеличивается (колонка 4, табл.2). Мы предполагаем, что резкий рост концентрации носителей тока $n(p) = 10^{19} \rightarrow 10^{20} \text{ см}^{-3}$ (концентрационный коллапс), наблюдаемый при переходе БС \rightarrow ТС [3- 7], связан со спонтанной стабилизацией кристаллической структуры ТС, происходящей за счет образования заряженных дефектов и роста концентрации носителей тока $n(p)$ вследствие самолегирования образцов.

Выводы. 1. Оценена длина химической связи $d_{\text{Te-Te}}$ в щелях Ван-дер-Ваальса (VdW), разделяющих пакеты с различной слоистостью s в кристаллах ТС семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$). 2. Найдено, что при увеличении параметров наноиентичности $\xi_{1, 2}$ величина $d_{\text{Te-Te}}$ увеличивается, а устойчивость ТС снижается. Наоборот, при увеличении концентрации носителей тока $n(p)$ величина $d_{\text{Te-Te}}$ уменьшается, а устойчивость ТС увеличивается. 3. Резкий рост $n(p) = 10^{19} \rightarrow 10^{20} \text{ см}^{-3}$, наблюдаемый при переходе БС \rightarrow ТС (концентрационный коллапс), может быть связан с процессом спонтанной стабилизации кристаллической структуры за счет образования заряженных дефектов и самолегирования ТС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М., Наука, 1972, 320 с.
2. Коржуев М.А. ФТТ, 1996. т. 38. №3. с. 883- 888.
3. Земсков В.С., Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авилов Е.С., Кретьова, М.А. Термоэлектричество, 2010. №1. с. 18- 33; 2012. №1. с.18- 29.
4. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авилов Е.С., Кретьова, М.А., Земсков В.С. Неорганические материалы, 2004. т.40. №5. с 530- 540.
5. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Кретьова, М.А., Косяков В.И., Шестаков В.А., Земсков В.С., Кузнецов Ф.А. Неорганические материалы, 2000. т. 36. №8. с. 928-936.
6. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авилов Е.С.,

- Кротова, М.А. Нихезина И.Ю., Земсков В.С. Перспективные материалы, 2009. № 5. с. 5-13.
7. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Свечникова Т.Е., Авилон Е.С., Кротова М.А., Земсков В.С. Перспективные материалы, 2006. № 3. с. 5-17.
8. Бараш Ю.С. Силы Ван-дер-Ваальса. М., Наука, 1988, 334 с.

18 ВЫРОЖДЕНИЕ ФАЗЫ «ФОНОННОЕ СТЕКЛО- ЭЛЕКТРОННЫЙ КРИСТАЛЛ» (ФСЭК) В СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВА $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$)

Коржуев М.А., Катин И.В.
 ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва,
 E-mail: korzhuev@imet.ac.ru¹

Высокие термоэлектрические (ТЭ) характеристики слоистых термоэлектрических материалов (ТЭМ) - халькогенидов висмута и сурьмы (ХВС) со структурой тетрадимита (пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$), были известны еще первооткрывателю явления термоэлектричества в проводниках Т. Зеебеку (1821), использовавшему в своих опытах природный минерал висмутин (Bi_2S_3 с примесью Se) [1]. ХВС представляют собой «естественные» наноструктуры с периодами собственной наноидентичности $\xi_{1, 2}$, определяющими повышенную ТЭ добротность $ZT = \alpha^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa$. (Здесь $\xi_1 \sim 1$ нм - толщина слоевых пакетов, $\xi_2 \sim 3$ нм - «большой» период элементарной ячейки c вдоль тригональной оси кристаллов, α - дифференциальная термо-э.д.с., $\sigma = \rho^{-1}$ и $\kappa = \kappa_{ph} + \kappa_e$ - удельные электропроводность и теплопроводность, ρ - удельное сопротивление, κ_e и κ_{ph} - электронная и фононная (решеточная) составляющие теплопроводности, T - абсолютная температура) [2- 4].

Величина ZT ХВС может быть дополнительно повышена за счет перехода от поликристаллов к монокристаллам в оптимальной кристаллографической ориентации ($I \perp \bar{3}$, здесь I - электрический ток) ($3 \rightarrow 4$, рис.1) (Т.Зеебек (после 1821), В. Хакен (1910), Э. Шлегель (1933) и др.) [1]. Используется также эффект снижения решеточной компоненты теплопроводности κ_{ph} за счет селективного рассеяния фононов при образовании твердых растворов (сплавы $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Sb}_2\text{Te}_3$; $\text{Bi}_2\text{Te}_3 - \text{Bi}_2\text{Se}_3$ и др.) (метод Иоффе) (5, 6, рис.1) [2]. Предельным случаем метода Иоффе, обеспечивающим максимальные значения ZT ТЭМ, является получение фазы «фононное стекло – электронный кристалл» (ФСЭК) [5]. Фаза ФСЭК характеризуется одновременно низкими значениями κ_{ph} , свойственными аморфным материалам, и высокими значениями σ , свойственными кристаллам [5]. Условие образования фазы ФСЭК в ТЭМ имеет вид

$$1 \sim \lambda_{ph}/a \ll \lambda_e/a. \quad (1)$$

(Здесь λ_{ph} и λ_e - средние длины свободного пробега фононов и электронов в образцах, $a = 0,3$ нм - кратчайшее межатомное расстояние) [5, 6]. Фаза

ФСЭК с $ZT \sim 2$ была впервые получена методом нанотехнологий в сверхрешетках $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ с чередующимися слоями толщиной $\xi \sim 16$ нм, напыленными последовательно друг на друга в вакууме (7, рис.1) [7].

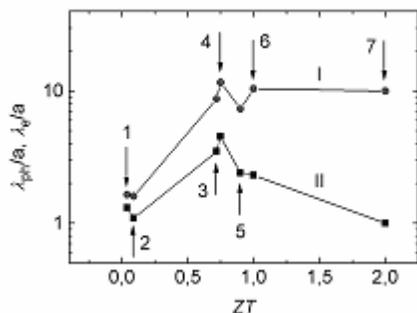


Рис.1. Зависимости λ_{ph}/a (I) и λ_e/a (II) от ZT ХВС ($T=300$ К). Сплавы: 1 – n - $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Te}_{11}$; 2 – p - $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ [3, 4, 8]; 3 – p - Bi_2Te_3 (поликристалл); 4 – p - Bi_2Te_3 (монокристалл); 5 – n - $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$; 6 – p - $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3$ [2]; 7 – сверхрешетка p - $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [7].

Попытка получить фазу ФСЭК в тройных сплавах (ТС) семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n=0, 1, 2, \dots$) была предпринята в [3, 4]. Использовалось неизоэлектронное замещение металлов ($\text{Ge}^{+2}, \text{Sn}^{+2}, \text{Pb}^{+2} \leftrightarrow \text{Bi}^{+3}, \text{Sb}^{+3}$), изменяющее параметры собственной нанодентичности ТС в пределах $\xi_1 = 1-3$ нм и $\xi_2 = 2-18$ нм за счет изменения слоистости пакетов и образования «больших» периодов сверхструктур. Однако исследование полученных ТЭМ показало, что фаза ФСЭК в них близка к вырождению уже при комнатной температуре [8]:

$$1 \sim \lambda_{ph}/a \sim \lambda_e/a. \quad (2)$$

При этом величины теплопроводности решетки $\kappa_{ph}^{300\text{ K}}$ и подвижности носителей тока $\mu^{300\text{ K}}$ ТС приближались к характеристикам аморфных сплавов, а величина ZT из-за вырождения фазы ФСЭК соответственно понижалась по сравнению с Bi_2Te_3 (1, 2, рис.1) [3, 4, 8]. Целю настоящей работы было определить причины вырождения фазы ФСЭК в ТС.

Методики расчетов. Для исследований было отобрано 5 групп сплавов: I – $(\text{GeTe})_m (\text{BiTe}_3)_n$; II – $(\text{GeTe})_m (\text{SbTe}_3)_n$; III – $(\text{SnTe})_m (\text{BiTe}_3)_n$; VI – $(\text{PbTe})_m (\text{BiTe}_3)_n$ и V – $(\text{PbTe})_m (\text{BiSe}_3)_n$, характеристики которых были подробно изучены ранее [3-4]. Для расчетов параметров λ_{ph}/a и λ_e/a использовали формулы

$$\lambda_{ph} = 3 \kappa_{ph} / C V, \quad (3)$$

$$\lambda_e = v_F \langle \tau \rangle = \hbar (3\pi^2 n / N^2)^{1/3} \mu / e \quad (4)$$

(Здесь $C = C_{mol} d / M$ – теплоемкость единицы объема, C_{mol} – молярная теплоемкость, d – плотность, M – молекулярная масса, V – скорость звука; v_F и

$\langle \tau \rangle = \tau_0 E^{r-1/2}$ – скорость и среднее по энергии E время релаксации электронов, r – параметр рассеяния, τ_0 – множитель, не зависящий от энергии, n – концентрация носителей, $N = (m_d / m_c)^{3/2}$ – число экстремумов в зоне, m_c , m_d и μ – эффективные массы проводимости, плотности состояний и подвижность электронов, e – элементарный заряд) [8]. Были определены линейные тренды полученных зависимостей $\lambda_{ph}/a, \lambda_e/a = f(v, \xi_{1,2})$ (показаны пунктиром). Характеристики ТС сравнивали с Bi_2Te_3 (штрихи (кресты), рис.2 и 3).

Результаты исследований. На рис.2 приведены зависимости средних длин свободного пробега фононов λ_{ph}/a (а, с, d) и электронов λ_e/a (b, e, f) ТС в зависимости от состава $v = n/(n+m)$ (а, b), а также параметров ξ_1 (с, е) и ξ_2 (d, f). Из рис.2 видно, что при переходе БС \rightarrow ТС величины λ_{ph}/a и λ_e/a сплавов резко уменьшаются как в зависимости от состава (рис.2а и 2b), так и с ростом параметров ξ_1 и ξ_2 (с–f). Ниспадающие линейные тренды зависимостей $\lambda_{ph, e}/a = f(v, \xi_1, \xi_2)$ (пунктир, рис.2) определяются вкладом бинарных сплавов GeTe , SnTe и PbTe , не образующих слоевые пакеты, а также ТС, близкими к ним по составу. В пределах собственно ТС ($0 < v < 1$), $\xi_1 > 1$ нм и $\xi_2 > 3$ нм) имеем $1 \sim \lambda_{ph}/a \sim \lambda_e/a$, то есть фаза ФСЭК в ТС оказывается вырожденной (см. соотношение (2)), при этом величины λ_{ph}/a и λ_e/a практически не зависят от v, ξ_1 и ξ_2 (рис.2а–2f). Вырождение фазы ФСЭК в ТС (рис.2а–2f) сопровождается уменьшением термоэлектрической добротности сплавов $ZT = 1 \rightarrow 0,1$ (1, 2, рис.1). Отсутствие зависимостей $\lambda_{ph}/a, \lambda_e/a = f(v, \xi_1, \xi_2)$ (рис.2а–2f) показывает, что параметры v, ξ_1 и ξ_2 не вносят заметного вклада в рассеяние носителей тока и вырождение фазы ФСЭК в ТС. Причиной вырождения фазы ФСЭК и снижения ZT является резкое увеличение концентрации нейтральных и заряженных точечных дефектов в смешанных катионных слоях (СКС) при переходе типа «порядок-беспорядок» (БС \rightarrow ТС), ведущее к усилению рассеяния фононов и электронов в образцах [3, 4, 9]. Механизм уменьшения λ_{ph}/a в ТС за счет усиления рассеяния фононов в СКС, в целом, подобен соответствующему механизму для сплавов с изоэлектронным замещением (метод Июффе) [2]. В то же время, механизм уменьшения λ_e/a в ТС с неизоэлектронным катионным замещением (рис.2b) существенно отличается от случая изоэлектронного замещения, при котором выполняется условие $\lambda_e/a \sim \text{const}$ [2]. В ТС условие $\lambda_e/a \sim \text{const}$ нарушается (рис.2b) в результате действия двух факторов: 1) увеличения рассеяния на точечных дефектах в СКС; 2) за счет явления «концентрационного коллапса» (КК) – резкого роста концентрации носителей тока $n, p = 10^{19} \rightarrow 10^{20} \text{ см}^{-3}$ в ТС по сравнению с БС – $(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})$ и $(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3$, образующими системы [8].

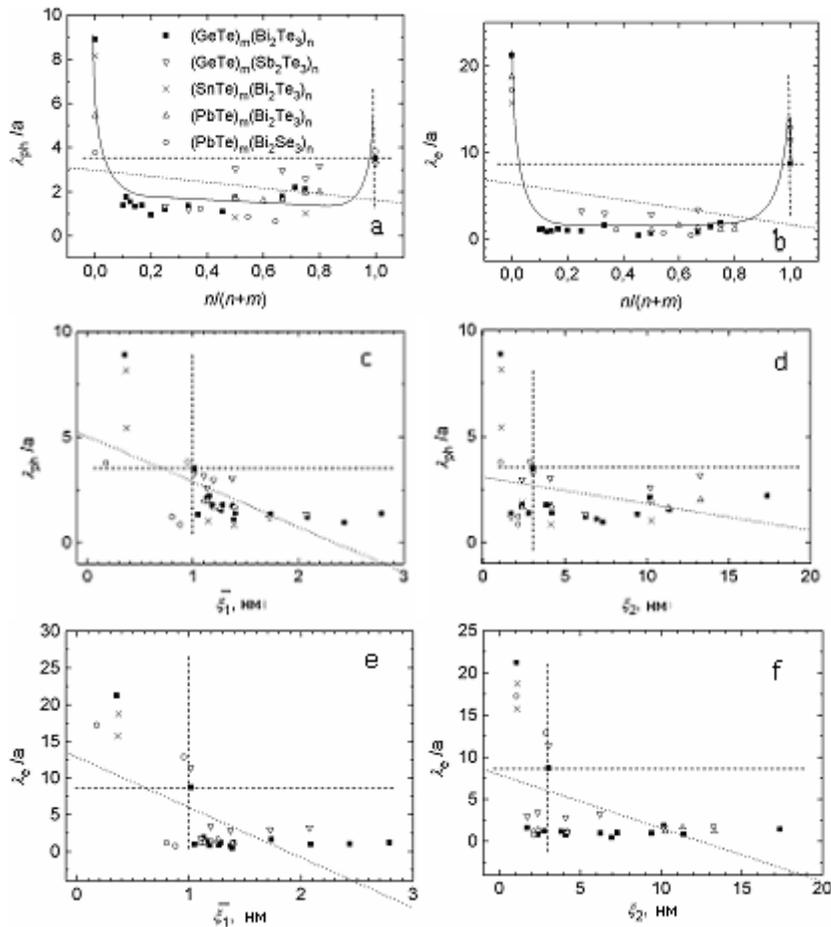


Рис.2. Зависимость средних длин свободного пробега фононов λ_{ph}/a (a, c, d) и электронов (дырок) λ_e/a (b, e, f) от состава $v = n/(n+m)$ (a, b) и параметров nanoидентичности ξ_1 (c, e) и ξ_2 (d, f) ТС (T= 300 K).

Для определения относительного вклада факторов (1) и (2) в вырождение фазы ФСЭК и в снижение ZT ТС нами были построены зависимости отношения λ_e/λ_{ph} от состава $v = n/(n+m)$ для случаев реально наблюдаемой (a) и оптимизированной (b) концентрации носителей тока ($n(p) = 10^{19} \text{ см}^{-3}$)

(рис.3). При расчетах величина λ_{ph} полагалась постоянной, а увеличение λ_e определяли из соотношения $\langle \tau \rangle = \tau_0 E^{r-1/2}$ для параметра рассеяния $r = 0$, одинакового для акустических фононов и точечных дефектов [2].

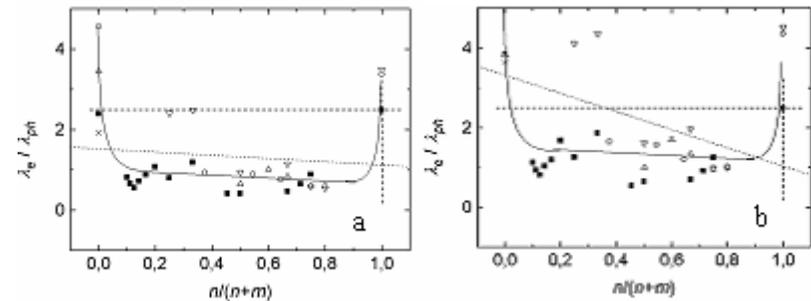


Рис.3. Зависимости отношения средних длин свободного пробега электронов и фононов λ_e/λ_{ph} от состава $v = n/(n+m)$ ТС. Концентрация носителей тока $n(p)$ в образцах: a - реально наблюдаемая; b - оптимизированная (T= 300 K).

Результаты расчетов показывают, что при снижении концентрации носителей тока до оптимальной (a \rightarrow b, рис.3) возрастают средние значения отношения $\lambda_e/\lambda_{ph} = 1 \rightarrow 1,3$ и вырождение фазы ФСЭК частично снимается. В свою очередь, при переходе $\text{Bi}_2\text{Te}_3 \rightarrow$ ТС имеем $\lambda_e/\lambda_{ph} = 2,5 \rightarrow 1$ (рис.2a). Таким образом, с увеличением концентрации носителей тока $n(p)$ при переходе БС \rightarrow ТС в среднем связано только $\sim 20\%$ понижения λ_e/λ_{ph} . Остальные $\sim 80\%$ понижения λ_e/λ_{ph} связаны с увеличением рассеяния электронов (дырок) в разупорядоченных СКК. Образование СКК в ТС наблюдали рентгеновскими методами в слоевых пакетах s7 (GeBi_2Te_4 , GeSb_2Te_4 , SnBi_2Te_4), s11 ($\text{Ge}_3\text{Bi}_2\text{Te}_6$), а также в смешанных слоях (s5+s7) (GeBi_4Te_7 , SnBi_4Te_7 , (s2+s5) ($\text{Pb}_5\text{Bi}_6\text{Te}_{14}$) и др. [2, 3] Известно, что при использовании изовалентного замещения атомов металлов $\text{Bi} \leftrightarrow \text{Sb}$ (либо халькогенов $\text{Te} \leftrightarrow \text{Se}$) в сплавах на основе Bi_2Te_3 , СКК также образуются, однако явление КК не наблюдается ($n, p \sim \text{const}$) [2]. Возможность развития явления КК в исследованных ТС может быть связано с участием в процессах разупорядочения СКК металлов с различной валентностью (Ge^{+2} , Sn^{+2} , Pb^{+2} , Bi^{+3} , Sb^{+3}).

Выводы

1. При переходе БС \rightarrow ТС в сплавах семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) происходит вырождение фазы ФСЭК

($1 \sim \lambda_{ph}/a \sim \lambda_c/a$). Вырождение сопровождается уменьшением термоэлектрической добротности сплавов $ZT = 1 \rightarrow 0,1$ ($T = 300$ К).

2. Причиной вырождения фазы ФСЭК в ТС является резкое увеличение концентрации нейтральных и заряженных точечных дефектов и, соответственно, концентрации носителей тока $n(p)$ в образцах, что связано с образованием смешанных катионных слоев (СКС) неизовалентных металлов ($Ge^{+2}, Sn^{+2}, Pb^{+2} \leftrightarrow Bi^{+3}, Sb^{+3}$).

3. В ТС возможно частичное снятие вырождения фазы ФСЭК и повышение термоэлектрической добротности ZT путем оптимизации концентрации носителей тока $n(p)$ в образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буряк А.А., Карпова Н.Б. Очерки развития термоэлектричества. Киев, Наукова думка, 1988, 280 с.
2. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М., Наука, 1972, 320 с.
3. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авилов Е.С., Кретьова М.А., Земсков В.С. Неорганические материалы, 2000. т. 36. №3. р. 302- 310, 2000. т.36. №8. с.928- 936; 2001. т.37. №4. с.421- 427; 2004.т.40. №5.с.451-460.
4. Shelimova L.E., Karpinsky O.G., Kretova M.A., Avilov E.S., Fleurial J.-P. J. Alloys and Compounds. 1996. v.243. p. 194- 201; 1998. v.265. p.170- 175; 2001. v. 329. p. 50-62.
5. Slack G. New materials and performance limits for thermoelectric cooling/ CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed.: Rowe D.M. N.Y., Boca Raton, 1995. p. 407- 440.
6. Korzhuev M.A. Thermoelectric nanostructures: pros and cons. Thermoelectricity. 2013. №5. p. 10-21.
7. Ventkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. Nature, 2001. v. 413 (6856). p. 597- 602.
8. Авилов Е. С., Коржуев М. А., Кретьова М. А., Михайлова А. Б. Перспективные материалы, 2015. № 12. с.15-26.
9. Бордовский Г.А. Соросовский образовательный журнал, 1996. №4. с. 106- 113.

19 МИКРОТВЕРДОСТЬ H_μ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА $[(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m [(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$)

Коржуев М.А., Кретьова М.А., Михайлова А.Б., Авилов Е.С.
ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва,
E-mail: korzhuev@imet.ac.ru¹

В настоящее время тройные сплавы (ТС) семейства $[(Ge, Sn, Pb)(Te, Se)]_m [(Bi, Sb)_2(Te, Se)_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) со слоистыми кристаллическими решетками типа Bi_2Te_3 (структурный тип тетрадимита Bi_2Se_2S , пространственная группа симметрии $R\bar{3}m$) исследуются в качестве перспективных термоэлектрических материалов (ТЭМ), обладающих аномально низкой теплопроводностью кристаллической решетки κ_{ph} до ~ 4 мВт/(см.К) [1]. Элементарная ячейка бинарных сплавов (БС) типа Bi_2Te_3 содержит три пятислойных пакета $s5$ ($-Te^I-Bi-Te^{II}-Bi-Te^I-$), отделенных друг от друга «ван-дер-ваальсовыми» щелями (VdW), химическая связь в которых ослаблена [2].² Слоистые кристаллы (СК) Bi_2Te_3 , а также ТС на их основе, представляют собой «естественные» наноструктуры, с собственными периодами наноиdentичности ξ_1, ξ_2 , изменяющимися в зависимости от состава (m/n). (Здесь $\xi_1 = 1-3$ нм - толщина слоевых пакетов,³ $\xi_2 = c = 2-18$ нм - «большой» период элементарной ячейки вдоль тригональной оси $\bar{3}$) [1, 2]. Для слоистых кристаллов Bi_2Te_3 ($\xi_1 = 1$ нм и $\xi_2 = 3$ нм) отмечено легкое скалывание по плоскостям спайности (0001) [2]. Обнаружены аномальный Ω - образный прогиб кристаллов при их испытаниях на изгиб по трехточечной схеме $P // \bar{3}$ (здесь P – прилагаемая сила) [3] и анизотропия микротвердости $H_\mu^\perp / H_\mu^\parallel > 1$ при нагружении индентора по различным кристаллографическим направлениям ($P \perp \bar{3}$ и $P // \bar{3}$) (табл.1) [4]. Механические свойства ТС, имеющих по сравнению с Bi_2Te_3 более сложную структуру слоев (пакеты

² Химическая связь в сплавах Bi_2Te_3 неоднородна (гетеродесмична), в пределах пакетов – это сильная ковалентно-ионная, между пакетами – более слабая, Ван-дер-Ваальса, осуществляемая дисперсионными силами [2]. Кроме того, из-за значительной концентрации носителей тока $n, p > 10^{18}$ см⁻³ в образцах оказывается существенной также металлическая составляющая химической связи, ответственная, в частности, за высокую пластичность материала [4].

³ При наличии пакетов различной толщины использовали среднее взвешенное значение периода идентичности $\xi_1 = \sum \xi_i^1 / b$ (b – общее число пакетов).

$s_7, s_9, s_{11}, s_{13} \dots$; $\bar{\xi}_1$ до 3 нм, $\bar{\xi}_2$ до 18 нм), в настоящее время практически не исследованы.

Целью настоящей работы было исследование микротвердости H_μ указанной группы ТЭМ.

Таблица 1.

Анизотропия микротвердости H_μ слоистых кристаллов типа Vi_2Te_3

№	Кристалл	H_μ^\perp , МПа	H_μ^\parallel , МПа	$H_\mu^\perp / H_\mu^\parallel$	H_μ^{cp} , МПа
1	Bi_2Te_3 [4]	340	259	1,31	313
2	$\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Cu}$ [4]	678	399	1,70	585
3	$\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Bi}_2\text{Se}_3$ (5%) [4]	367	253	1,45	329
4	$\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$	840	730	1,15	803
5	$\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11}$	833	680	1,22	782
6	$(\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11})_{0,999}\text{Cu}_{0,001}$	895	826	1,08	872

Эксперимент. Для исследований использовали поликристаллические сплавы: I - $(\text{GeTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$; II - $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$; III - $(\text{SnTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$; IV - $(\text{PbTe})_m(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_n$ и V - $(\text{PbSe})_m(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_n$ с тригональной (I- IV) ($R\bar{3}m$ и $R\bar{3}m$) и моноклинной симметрией (V) ($P2_1/m$), а также монокристаллы $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ и $(\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11})_{0,999}\text{Cu}_{0,001}$ (табл.1) [2]. Сплавы синтезировали при температуре $T=1020-1190$ К, охлаждали со скоростью 4 К/мин до 770 К, отжигали при 770 К в течение 200-400 ч., а затем закаливали в воду.

Величину H_μ определяли по восстановленным отпечаткам (после снятия нагрузки и релаксации упругой деформации) на микроскопе "Reichert" с приставкой "Polivar-Met" как среднее по 20-30 измерениям. Время нагружения индентора составляло 5 с, вес нагрузки - $P=10$ г. Было исследовано 48 сплавов различного состава. На рис.1 показана форма отпечатков индентора для

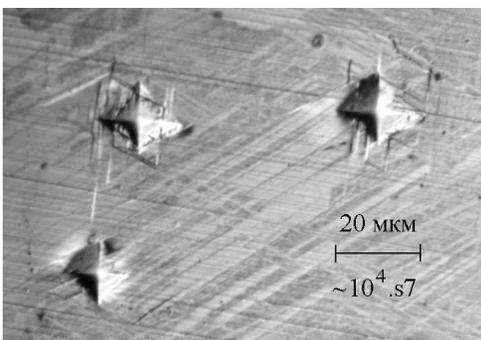


Рис.1. Отпечатки индентора на поверхности поликристалла PbBi_2Te_4 .

составляло 5 с, вес нагрузки - $P=10$ г. Было исследовано 48 сплавов различного состава. На рис.1 показана форма отпечатков индентора для

поликристалла PbBi_2Te_4 ($H_\mu=580$ МПа, пространственная группа $R\bar{3}m$, чередование слоев пакетов (-7-7-7-), толщина пакетов $s_7 = 1,392$ нм). Диагональ отпечатка составляла $\bar{D}=17,7$ мкм, на диагональ укладывалось $\sim 10^4$ слоев пакетов s_7 (рис.1). Соответственно при измерениях микротвердости H_μ слоистые ТС мы рассматривали как сплошную анизотропную среду.

Экспериментальные результаты и их обсуждение. В табл.1 приведены результаты исследования анизотропии микротвердости H_μ монокристаллов ТС - $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$, $\text{PbBi}_6\text{Te}_{10}$ и $(\text{Pb}_2\text{Sb}_6\text{Te}_{11})_{0,999}\text{Cu}_{0,001}$. Из табл.1 видно, что при переходе БС \rightarrow ТС наблюдается уменьшение анизотропии $H_\mu^\perp / H_\mu^\parallel$ при общем росте средних значений $H_\mu^{\text{cp}} = (H_\mu^\perp + 2H_\mu^\parallel) / 3$. На рис. 2 приведены зависимости $H_\mu = f(E_g)$ от ширины запрещенной зоны E_g для поликристаллов БС и ТС [6]. Зависимость 1 (рис.2а) соответствует тригональным поликристаллам типа Vi_2Te_3 со структурой тетрадимита ($m=0$), зависимость 2 - кубическим поликристаллам типа PbTe со структурой NaCl . ($n=0$). Из рис.2а видно, что зависимости $H_\mu=f(E_g)$ для поликристаллов типа Vi_2Te_3 (1) и типа PbTe (2) существенно различаются. Различия касаются угловых коэффициентов наклона зависимостей $K_1/K_2 \sim 2$ и абсолютных значений микротвердости $H_{\mu 1}/H_{\mu 2} \sim 2$ при условии $E_g = \text{const}$. Повышенные значения K и H_μ БС типа Vi_2Te_3 при условии $E_g = \text{const}$ мы связываем со слоистостью кристаллов (см. 1 и 2, рис.2а) [5, 6]. На рис.2б показана зависимость $H_\mu = f(E_g)$, построенная для поликристаллов ТС различного состава. Штрихами (кресты) на рис. 2 показаны параметры кристаллов Vi_2Te_3 , пунктиром - статистические линейные тренды исследуемых зависимостей. Согласно рис.2б величина H_μ уменьшается с ростом E_g . (штрихи), что объясняется переходным характером ТС между структурами ($1 \leftrightarrow 2$, рис.2а).

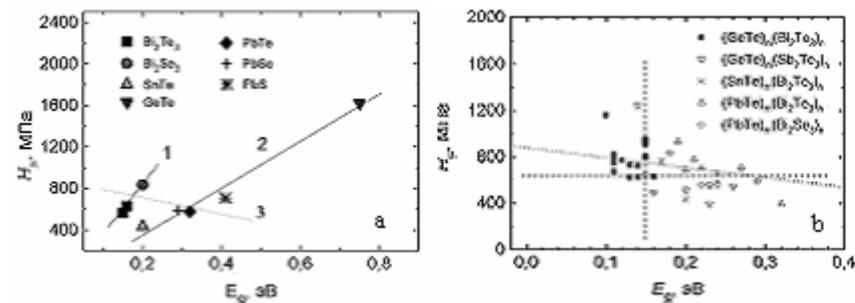


Рис.2. Зависимости микротвердости H_μ БС $A^{\text{IV}}B^{\text{VI}}$ и $A_2^{\text{V}}B_3^{\text{VI}}$ (а) [6] и ТС (б) от ширины запрещенной зоны E_g ($T=300$ К). Кристаллические решетки БС: 1 - тип Vi_2Te_3 ($R\bar{3}m$); 2 - тип PbTe ($Fm\bar{3}m$); 3 - тренд $H_\mu = f(E_g)$ в ТС.

В результате значения $H_{\mu} = f(E_g)$ для ТС (рис.2b) располагаются вдоль прямой 3, рис.2а, имеющей коэффициент углового наклона $\Delta H_{\mu} / \Delta E_g < 0$.

На рис.3 приведены зависимости H_{μ} от состава $\nu = n/(n+m)$ (а), параметров $\bar{\xi}_1$ (б), $\bar{\xi}_2 = c$ (с) и концентрации носителей тока $n(p)$ (д). В табл.2 даны численные значения соответствующих статистических линейных трендов параметров $A = a, c/N, d_{\text{TeI-TeI}} = f[\nu, \bar{\xi}_1, \bar{\xi}_2, n(p)]$. (Здесь a и c – периоды кристаллической решетки, c/N – средняя толщина отдельного атомного слоя, N – число слоев в элементарной ячейке, $d_{\text{TeI-TeI}}$ – длина химической связи $\text{Te}^{\text{I}} - \text{Te}^{\text{I}}$ в щелях VdW).

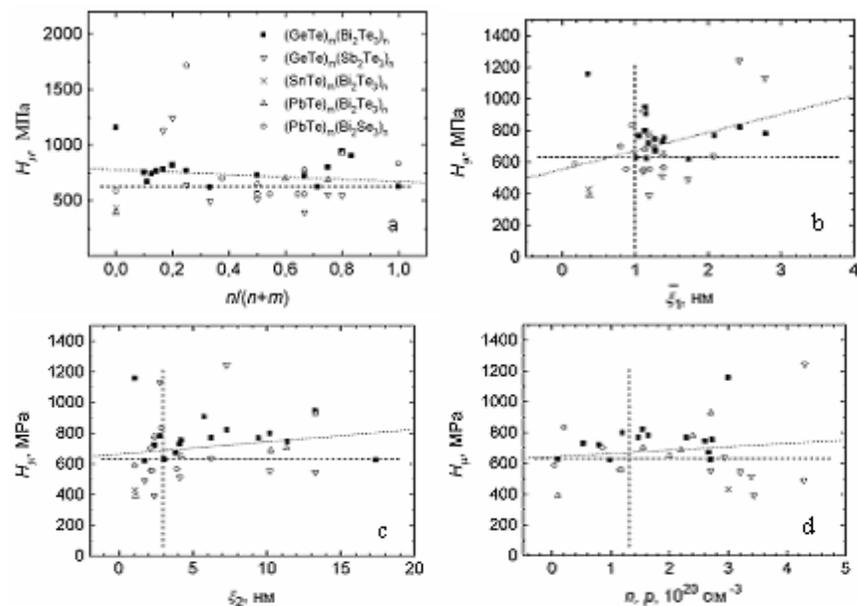


Рис.3. Зависимости микротвердости H_{μ} от состава (а), средней толщины слоевых пакетов $\bar{\xi}_1$ (б), «большого» периода кристаллической ячейки $\bar{\xi}_2$ (с) и концентрации носителей тока n, p в образцах ТС (д).

Из рис.3 следует, что величина H_{μ} ТС уменьшается с ростом ν и возрастает с ростом $\bar{\xi}_1, \bar{\xi}_2$ и $n(p)$, что может быть связано с ослаблением, (усилением) химической связи в образцах. На усиление химической связи в пределах элементарных слоев и слоевых пакетов в структурах ТС может указывать уменьшение параметров a и c/N , наблюдаемое с ростом $\bar{\xi}_1$ и $n(p)$ (табл.2). В то же время, увеличение параметров $d_{\text{TeI-TeI}}$ с ростом $\bar{\xi}_1$

и $\bar{\xi}_2$, а также величины c/N с ростом $\bar{\xi}_2$, может указывать на ослабление химической связи в щелях VdW (табл.2). Таким образом, уменьшение H_{μ} с ростом ν (табл.2) можно связать с общим ослаблением химической связи в образцах, на что указывает соответствующее увеличение параметров кристаллической решетки a и толщины элементарных слоев c/N (табл.2).

Таблица 2

Линейные тренды параметров $A = H_{\mu}, a, c/N, d_{\text{TeI-TeI}} = f[\nu, \bar{\xi}_1, \bar{\xi}_2, n(p)]$ в ТС

A	H_{μ}	a	c/N	$d_{\text{TeI-TeI}}$
$\Delta A / \Delta \nu$	- 90 МПа	0,014 нм	0, 02 нм	- 0,015 нм
$\Delta A / \Delta \bar{\xi}_1$	110 МПа/ нм	- 0,0023	- 0,0033	0,0065
$\Delta A / \Delta \bar{\xi}_2$	7 МПа/ нм	0,00065	0,0005	0,0005
$\Delta A / \Delta [n(p)]$	26 МПа/ 10^{20} см^{-3}	- 0,0014 нм/ 10^{20} см^{-3}	- 0,002 нм/ 10^{20} см^{-3}	- 0, 001 нм/ 10^{20} см^{-3}

С другой стороны, увеличение H_{μ} ТС, наблюдавшееся с ростом параметров $\bar{\xi}_1$, (табл.2), может быть связано с усилением химической связи в слоевых пакетах (уменьшение a и c/N с ростом $\bar{\xi}_1$), которое сопровождается ростом $d_{\text{TeI-TeI}} = f(\bar{\xi}_1)$. Указанный рост $d_{\text{TeI-TeI}}$, (табл.2) может быть связан с ослаблением химической связи в щелях VdW, осуществляемой дисперсионными силами. Единственным фактором, который стабилизирует слоевые пакеты и щели VdW ТС одновременно, является увеличение концентрации носителей тока $n(p)$ в образцах (см. положительные знаки трендов $\Delta(a, c/N, d_{\text{TeI-TeI}}) / \Delta \bar{\xi}_2$ и $\Delta d_{\text{TeI-TeI}} / \Delta \bar{\xi}_1$, табл.2). Рост $n(p)$ увеличивает вклад «металлической» составляющей химической связи, что стабилизирует кристаллы в целом, определяя, в частности, рост H_{μ} в образцах ТС (табл.2) [7- 8].

В свою очередь, незначительное увеличение H_{μ} , наблюдавшееся с ростом $\bar{\xi}_2$, а также положительные знаки трендов $\Delta(a, c/N, d_{\text{TeI-TeI}}) / \Delta \bar{\xi}_2$ и $\Delta d_{\text{TeI-TeI}} / \Delta \bar{\xi}_1$ (табл.2), могут указывать на дестабилизацию слоистых кристаллов ТС, происходящую при увеличении слоистости пакетов s , а также периодов наноиdentичности сверхструктур $\bar{\xi}_1$ и $\bar{\xi}_2$ (случай «больших» элементарных ячеек СК) [7- 8]. Такие структуры ТС являются неустойчивыми и испытывают распад с образованием более устойчивых пакетов с уменьшенной слоистостью (например, $s12 \rightarrow s5+s7$; $s17 \rightarrow$

$s5+s5+s7$; $s19 \rightarrow s7+s7+s5$; $s21 \rightarrow s7+s7+s7$; $s22 \rightarrow s5+s5+s5+s7$; $s23 \rightarrow s7+s9+s7$ и др.) [1].

Выводы. 1. Исследована микротвердость H_{μ} монокристаллических и поликристаллических сплавов семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$). Обнаружено, что при переходе от бинарных (БС) к тройным сплавам (ТС) величина микротвердости H_{μ} увеличивается, а ее анизотропия $H_{\mu}^{\perp} / H_{\mu}^{\parallel}$ уменьшается.

2. Наблюдалось увеличение микротвердости H_{μ} ТС семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) с ростом параметров собственной наноидентичности $\zeta_{1,2}$ и концентрации носителей тока $n(p)$, что связано в работе с усилением различных компонент химической связи в образцах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Земсков В.С., Шелимова Л.Е., Константинов, П.П. Авилов Е.С., Кретова, М.А. Нихезина И.Ю., Коржуев М.А. Перспективные материалы, 2011. № 3. с. 5-12; 2012. № 5. с.5-12; 2015. № 12. с.15- 26.
2. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М., Наука, 1972, 320 с.
3. Чижевская С.Н., Геминев В.Н., Коржуев М.А., Свечникова Т.Е. ФТТ, 1994. т.36. №11. с.3366- 3374.
4. Коржуев М.А. ФТТ, 1996. т.38. №3. с.883- 888.
5. Коржуев М.А., Чижевская С.Н., Свечникова Т.Е., Карпинский О.Г., Аракчеева А.Н., Лубман Г.У., Милых А.Н. Неорганические материалы, 1992. т. 28. №7. с. 1383- 1388.
6. Кретова М.А., Авилов Е.С., Коржуев М.А. Особенности микротвердости H_{μ} «естественных» наноструктур на основе слоистых кристаллов типа $m A^{\text{IV}} B^{\text{VI}}$ - $n A^{\text{V}} B^{\text{VI}}$ со сложными кристаллическими решетками. Деформация и разрушение материалов и наноматериалов. М.:ИМЕТ. 2015. с.293- 284.
7. Korzhuev M.A., Kretova M.A., Avilov E.S., Mikhailova A.B. Intrinsic Nanoidentity and Physical Properties «Natural» Nanostructures – Layered Crystals $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})\text{Te}]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) // Новые материалы и технологии. Под ред. К.А.Солнцева. М, Интерконтакт Наука, 2015., т.1, с.276- 280.
8. Коржуев М.А., Катин И.В., Кретова М.А., Авилов Е.С. Структурный код слоистых кристаллов со щелями Ван-дер-Ваальса. «Механические свойства современных конструкционных материалов». М, ИМЕТ РАН, 2016, с. 65- 66.

20 ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МАГНИТОТВОРНАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕРМОПАР НА ОСНОВЕ «ЕСТЕСТВЕННЫХ» НАНОСТРУКТУР - СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ СЕМЕЙСТВА $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$)

Коржуев М.А., Катин И.В., Кретова М.А., Авилов Е.С.

ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва,
E-mail: korzhuev@imet.ac.ru¹

Известно, что основные характеристики термоэлектрических преобразователей энергии (ТПЭ) определяются величиной добротности термоэлектрических материалов (ТЭМ) - $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$. (Здесь α - дифференциальная термо-э.д.с., $\sigma = \rho^{-1}$ и $\kappa = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_e$ - удельные электропроводность и теплопроводность, ρ - удельное сопротивление, κ_e и κ_{ph} - электронная и фононная (решеточная) составляющие теплопроводности, T - абсолютная температура [1]). Величина ZT ТЭМ может быть повышена различными методами, например, путем снижения κ_{ph} (при условии $\sigma = \text{const}$), что наблюдается при образовании твердых растворов с изовалентным замещением (сплавы Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 ; Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 и др.) (метод Иоффе) [1]. Величину ZT ТЭМ можно также существенно увеличить путем получения фазы «фононное стекло – электронный кристалл» (ФСЭК) [2] с соотношением средних длин свободного пробега фононов (λ_{ph}) и электронов (λ_e) ($1 \sim \lambda_{\text{ph}}/a \ll \lambda_e/a$) (здесь $a = 0,3$ нм – кратчайшее межатомное расстояние) [3].

В тройных сплавах (ТС) семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) с неизовалентным замещением металлов ($\text{Ge}^{+2}, \text{Sn}^{+2}, \text{Pb}^{+2} \leftrightarrow \text{Bi}^{+3}, \text{Sb}^{+3}$) были обнаружены аномально низкие значения κ_{ph} до $4 \cdot 10^{-3}$ Вт/(см.К), что связывалось со вкладом неупорядоченных смешанных катионных слоев (СКС) и образованием фазы ФСЭК в ТС [4, 5]. Однако величина ZT ТС при этом уменьшалась в 4 – 10 раз по сравнению с бинарными сплавами (БС) (типа Bi_2Te_3), что могло указывать на вырождение фазы ФСЭК в ТС ($\lambda_e/\lambda_{\text{ph}} \sim 1$) [3].

Целью настоящей работы было подробное исследование термоэлектрических характеристик ТС семейства $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($m, n = 0, 1, 2, \dots$) [4, 5].

Термоэлектрические свойства. В табл.1 и на рис.1 приведены термоэлектрические свойства сплавов $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})\text{Te}]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($T = 300$ К) [4, 5]. (Штихами (кресты) на рис.1 и далее показаны характеристики Bi_2Te_3 , пунктиром - статистические линейные тренды

исследуемых зависимостей). В табл.1 указаны концентрации носителей тока $n(p)$, определенные из измерений эффекта Холла [4, 5]. Из табл.1 видно, что величины $n(p)$ в ТС превышают значения, оптимальные для ТЭМ ($n(p) \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, при $T= 300 \text{ K}$) в $\sim 10\text{-}27$ раз, при этом величины ZT ТС уменьшаются в 4 – 10 по сравнению с Bi_2Te_3 (рис.1а) [1].

Таблица 1.

Термоэлектрические свойства сплавов $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})\text{Te}]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ ($T= 300 \text{ K}$)

№	Состав	$n, p, 10^{19} \text{ см}^{-3}$	$\alpha, \text{ мкВ/К}$	$\sigma, \text{ См/см}$	$\kappa \cdot 10^3, \text{ Вт/(см}\cdot\text{К)}$	$\kappa_{\text{ph}} \cdot 10^3, \text{ Вт/(см}\cdot\text{К)}$	ZT	$T_{\text{max}}, \text{ К}$	$ZT_{\text{opt}} (T_{\text{max}})$	$X, 1/B$
1	GeTe (α)	3,0	55	500	77	41	0,01	300	0,14	0,36
2	Ge ₉ Bi ₂ Te ₁₂	2,73	77	940	11,0	5,8	0,15	300	1,73	5,71
3	Ge ₈ Bi ₂ Te ₁₁	2,67	74	970	12,0	7,3	0,13	300	1,47	5,28
4	Ge ₇ Bi ₂ Te ₁₀	2,61	72	720	7,0	6,3	0,16	300	1,79	6,38
5	Ge ₆ Bi ₂ Te ₉	2,29	67	750	11,0	5,4	0,09	300	0,92	4,18
6	Ge ₅ Bi ₂ Te ₈	1,64	69	740	9,0	5,5	0,12	300	0,98	5,08
7	Ge ₄ Bi ₂ Te ₇	1,54	56	580	4,0	3,7	0,14	300	1,10	7,15
8	Ge ₃ Bi ₂ Te ₆	1,47	53	530	9,0	4,6	0,05	310	0,35	2,97
9	Ge ₂ Bi ₂ Te ₅	0,99	57	700	8,0	5,1	0,09	320	0,48	4,60
10	Ge _{1,2} Bi ₂ Te ₄	0,56	-100	128	5	4	0,08	330	0,29	2,38
11	GeBi ₂ Te ₄	0,53	-56	775	12,0	6,3	0,06	330	0,21	3,41
12	GeBi ₄ Te ₇	0,8	-66	1070	14,1	6,3	0,10	340	0,46	4,56
13	Ge ₂ Bi ₁₀ Te ₁₇	2,70	-75	1200	12,7	7,9	0,16	340	1,67	6,11
14	GeBi ₆ Te ₁₀	1,2	-65	920	14,4	7,6	0,08	350	0,45	3,84
15	GeBi ₈ Te ₁₃		-62	920	13,0		0,08	350		4,06
16	GeBi ₁₀ Te ₁₆		-16	255	9,0		0,00	350		0,45
17	Bi ₂ Te ₃	0,1	240	800	19,2	12,8	0,72	360	0,72	5,81
18	Ge ₅ Sb ₂ Te ₈		37	261	36		0,00	340		0,27
19	Ge ₄ Sb ₂ Te ₇	4,3	44	1620	10,8		0,09	340	1,28	6,07
20	Ge ₃ Sb ₂ Te ₆	2,93	34	2910	27	5,7	0,04	350	0,41	3,53
21	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	4,28	30,6	3420	30,0	5,0	0,03	360	0,37	3,38
22	GeSb ₂ Te ₄	3,39	33	2810	33	12,4	0,03	400	0,39	2,73
23	GeSb ₄ Te ₇	3,43	34,5	3420	37,0	12,0	0,03	500	0,43	3,09
24	GeSb ₆ Te ₁₀	2,7	37	1300	22,2	10,4	0,02	500	0,24	2,12
25	GeSb ₈ Te ₁₃	3,2	25	1630	30,0	12,7	0,01	520	0,15	1,34
26	Sb ₂ Te ₃	1,0	80	1000	50	13,1	0,04	500	0,32	1,54
27	SnTe	3,0	15	500	61	29,0	0,00	400		0,12
28	Sn ₂ Bi ₂ Te ₅		30	1750				390		
29	SnBi ₂ Te ₄		80	800	7,5	3,5	0,20	360		7,08
30	SnBi ₄ Te ₇		-20	521	12,0	8,2	0,01	370		0,86

31	SnBi ₆ Te ₁₀			110	250	7,0	4,5	0,13	370		3,48
32	PbTe	0,1		150	300	20	20,1	0,10	510	0,6	2,04
33	Pb ₉ Bi ₄ Te ₁₅			-61	352	6,1		0,06	500		3,31
34	Pb ₅ Bi ₆ Te ₁₄			-28	454	12,1		0,01	520		1,04
35	PbBi ₂ Te ₄	2,0	-56	775	12,0	6,3	0,06	510	0,60	3,41	
36	Pb ₂ Bi ₆ Te ₁₁	1,55	-40	1300	16,0	5,95	0,04	490	0,30	3,13	
37	PbBi ₄ Te ₇	2,4	-54	1483	18,0	6,0	0,07	450	0,73	4,15	
38	PbBi ₆ Te ₁₀	2,2	-47	870	12,7	7,2	0,05	400	0,49	3,08	
39	PbBi ₈ Te ₁₃	2,7	-38	1064	15,3	7,3	0,03	390	0,33	2,57	
40	PbSe	0,04	150	400	16	16,1	0,17	500	0,4	3,21	
41	Pb ₃ Bi ₂ Se ₆		-74	184	6,8		0,04	500		1,92	
42	Pb ₅ Bi ₆ Se ₁₄	0,86	-28	454	6,4	7,2	0,02	520	0,14	1,95	
43	PbBi ₂ Se ₄		-32	330	9,4		0,01	510		1,11	
44	Pb ₅ Bi ₁₂ Se ₂₃	1,15	-27	375	10,1	5,9	0,01	510	0,07	0,99	
45	Pb ₅ Bi ₁₈ Se ₃₂	1,19	-52	256	13,4	4,9	0,02	500	0,13	0,98	
46	PbBi ₄ Se ₇		-28	1320	18,8		0,02	500		1,93	
47	Bi ₂ Se ₃	0,2	-80	2000	15,5	16,6	0,25	380	0,56	8,27	
48	PbSb ₂ Te ₄	1	35	306	22,4		0,01	510	0,07	0,48	

Причины снижения ZT ТС (рис.1а) становятся ясными из рис.2, где показано, как меняются отношения μ / κ_{ph} (рис.2а) и $\lambda_e / \lambda_{\text{ph}}$ (рис.2b) в зависимости от состава ТС. В методе Иоффе увеличение ZT при образовании твердых растворов связывается с ростом отношения μ / κ_{ph} [1]. Согласно рис.2а, значения μ / κ_{ph} при переходе БС \rightarrow ТС резко уменьшаются, что указывает на усиление рассеяния электронов (дырок) в СКС. Усилению рассеяния электронов (дырок) способствует также резкое увеличение их концентрации $n(p)$ в ТС («концентрационный коллапс») (табл.1). В результате при переходе БС \rightarrow ТС образуется вырожденная фаза ФСЭК ($\lambda_e / \lambda_{\text{ph}} \rightarrow 1$) (рис.2b) с низкими значениями ZT . К дополнительному уменьшению ZT приводит также смещение положения $(ZT)_{\text{max}}$ в область высоких температур из-за роста ширины запрещенной зоны E_g ТС.

Вклад $n(p)$ в снижении ZT ($T= 300 \text{ K}$) можно оценить, пересчитав экспериментальные значения ZT ТС (табл.1) для оптимальной концентрации носителей тока $n(p) \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($T= 300 \text{ K}$). Пересчет производили по формуле $Z \sim (m_d / m_c) (n, p)^{-2/3} \kappa_{\text{ph}}^{-1} T$ (здесь m_d и m_c – эффективные массы плотности состояний и проводимости) в приближении $m_d, m_c \kappa_{\text{ph}} = \text{const}$ (см. рис.1b) [6].

Согласно рис.1b, при пересчете значения ZT ТС возрастают и для некоторых сплавов превышают уровень Bi_2Te_3 . На рис. 1с показаны результаты аналогичного пересчета значений ZT ТС (табл.1) к температуре T_{max} , при которой величина $ZT = f(T)$ достигает максимума [$(ZT)_{\text{max}} = (ZT)_{T=T_{\text{max}}}$].

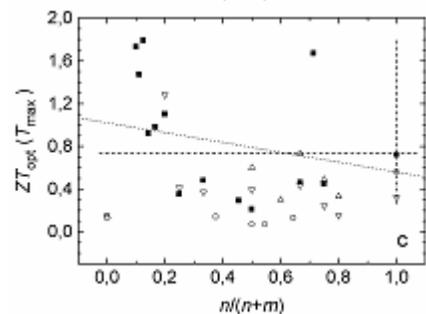
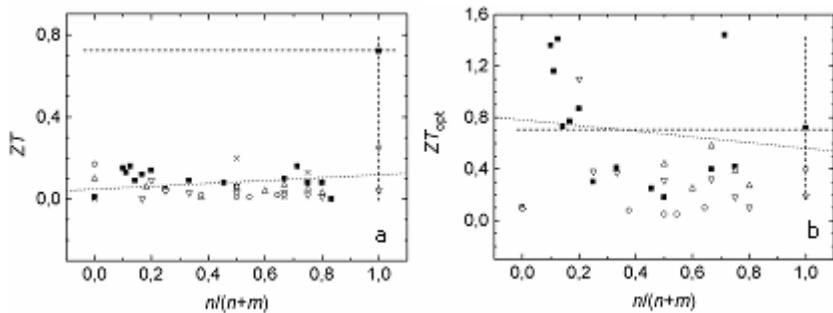


Рис.1. Зависимости безразмерной термоэлектрической добротности ZT ($T=300$ К) от состава $v=n/(n+m)$ ТС. а – эксперимент; б -пересчет ZT_{opt} , для $n(p)_{opt} \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($T=300$ К) (б); с - оценки величины $(ZT)_{max}$, достигаемой при температуре $T_{max}=300-520$ К.

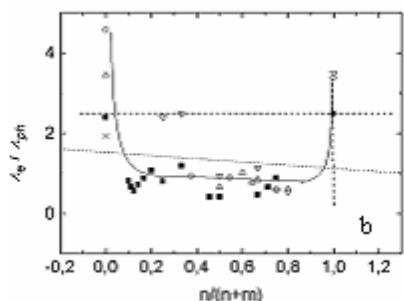
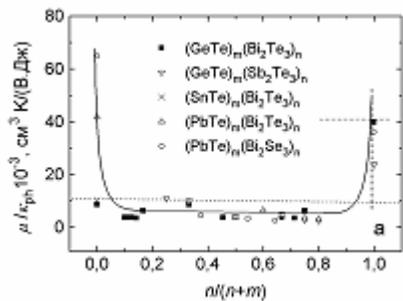


Рис.2. Зависимости отношения подвижности носителей тока μ к решеточной теплопроводности κ_{ph} (а), а также средних длин свободного пробега электронов и фононов λ_e/λ_{ph} (б) в зависимости от состава $v=n/(n+m)$ ТС ($T=300$ К).

В последнем случае оптимальные значения $n(p)$ определяли по эмпирическим зависимостям $n(p) = f(T_{max}, E_g)$, по ним рассчитывали соответствующие значения $(ZT)_{300 \text{ К}}$, а затем оценивали $(ZT)_{max}$, используя эмпирическую зависимость $(ZT)_{max} / (ZT)_{300 \text{ К}} = f(E_g)$ [3].

Из рис. 1б и 1с следует, что при оптимизации ТС по $n(p)$ и T_{max} средние значения ZT семейства ТС возрастают до значений $\sim 0,7$ и $\sim 0,9$ соответственно. При этом в отдельных сплавах ТС оценки ZT достигают значений $\sim 1,4$ и $\sim 1,8$, превышающих уровень Bi_2Te_3 в ~ 2 раза (рис.1б и 1с). Предельный уровень увеличения $ZT \text{ Bi}_2\text{Te}_3$ в фазе ФСЭК составляет $\sim 3,0$ при $T=300$ К [3]. Таким образом, рост рассеяния электронов (дырок) в разупорядоченных СКС ТС определяет до $\sim 50\%$ от общего спада ZT .

К сожалению, исключение действия упомянутых отрицательных факторов и достижение на практике высоких значений $ZT_{opt} \sim 1-3$ в ТС представляется проблематичными из-за высокой степени разупорядочения атомов в СКС и трудностей получения ТС с низкой концентрацией носителей тока $n(p) \sim 1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Соответственно, даже лучшие ТС уступают БС по величине $(ZT)_{max}$ во всем рабочем интервале температур ТЭМ (рис.3а).

Магнетотворная способность. Между тем, нами было обнаружено, что, несмотря на низкие значения ZT , ТС обладают высокой магнетотворной способностью $X = \alpha\sigma' / [\kappa(1+ZT)]$, сравнимой с X БС, а в ряде случаев и существенно большей (табл.1, рис.3б) [7]. Параметр X описывает работу термопары в режиме максимального тока, который используется для получения магнитных полей H в контурах короткозамкнутых термопар. Причиной высоких значений параметра X в ТС является сочетание низких значений κ_{ph} , ZT и повышенной концентрации носителей $n(p)$ в вырожденной фазе ФСЭК [7].

Выводы. 1. Показано, что уменьшение параметра ZT ($T=300$ К) в ТС $[(\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb})(\text{Te}, \text{Se})]_m [(\text{Bi}, \text{Sb})_2(\text{Te}, \text{Se})_3]_n$ определяют два фактора: 1) вырождение фазы ФСЭК ($\lambda_e/\lambda_{ph} \sim 1$), связанное с усилением рассеяния электронов (дырок) и с резким увеличением их концентрации np в образцах («концентрационный коллапс»); 2) смещение положения $(ZT)_{max}$ в область высоких температур из-за роста ширины запрещенной зоны ТС.

2. Обнаружено, что из-за низких значений κ_{ph} , ZT и повышенной концентрации носителей тока $n(p)$ в вырожденной фазе ФСЭК мегнитотворная способность $X = \alpha \sigma / [\kappa(1+ZT)]$ возрастает, что позволяет использовать ТС для получения магнитных полей в контурах короткозамкнутых термопар.

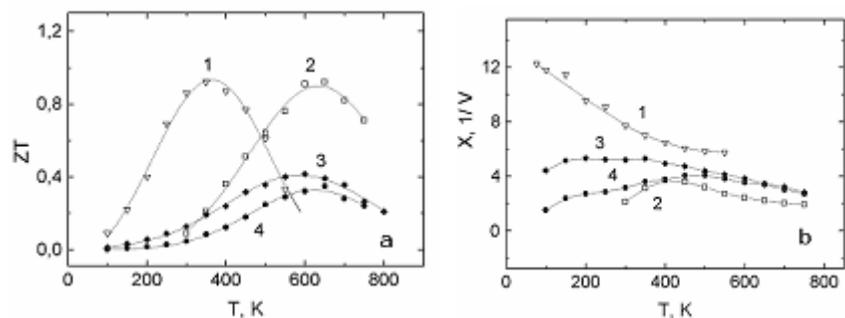


Рис.3. Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической добротности ZT и параметра магнитотворной способности X ТЭМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М., Наука, 1972, 320 с.
2. Slack G. New materials and performance limits for thermoelectric cooling. CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed.: Rowe D.M. N.Y., Boca Raton, 1995. p. 407- 440.
3. Korzhuev M.A. Thermoelectricity, 2013. №5. с.10- 21.
4. Shelimova L.E., Karpinsky O.G., Kretova M.A., Avilov E.S., Fleurial J.-P. J. Alloys and Compounds. 1996. v.243. p. 194- 201; 1998. v.265. p.170- 175; 2001. v. 329. p. 50-62.
5. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Авиллов Е.С., Кретова, М.А., Земсков В.С. Неорганические материалы, 2000. т. 36. №3. p. 302- 310, 2000. т.36. №8. с.928- 936; 2001. т..37. №4. с.421- 427; 2004.т.40. №5.с.451-460.
6. Коржуев М.А. Высококачественные вещества. 1996. №2. с.74- 89.
7. Авиллов Е. С., Коржуев М. А., Кретова М. А., Михайлова А. Б. Перспективные материалы, 2015. № 12. с.15-26.

21 ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ Bi_2Te_3 , ДОПИРОВАННОГО ЛАНТАНОИДАМИ Er, Tm, Yb и Lu

Любушкин Р.А., Япрынцева М.Н., Соклакова О.Н. Иванов О.Н.

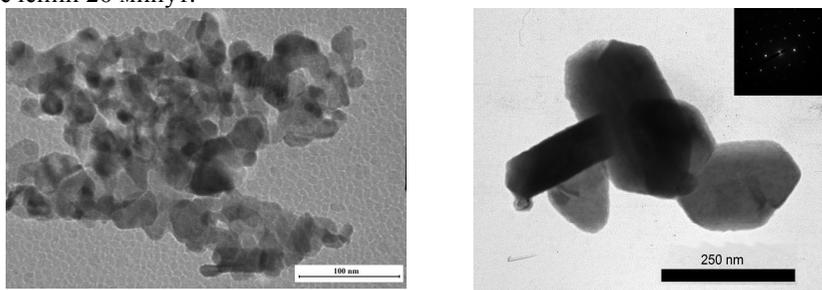
Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород, Россия
E-mail: lyubushkuin@bsu.edu.ru

Твердые растворы на основе теллурида висмута с замещениями атомов в подрешетках металла и халькогена являются высокоэффективными термоэлектрическими материалами в широком интервале температур (80–550 К) и широко используются для создания термоэлектрических генераторов и охладителей. Поскольку принципиальные физические ограничения эффективности термоэлектриков неизвестны, поиск новых материалов с улучшенными параметрами активно ведется в научно-исследовательских центрах по всему миру. Способ и механизмы изменений физико-химических свойств, приводящие к увеличению эффективности термоэлектриков остаются открытыми. В последнее время широко исследуется возможность повышения термоэлектрической эффективности различных термоэлектрических материалов за счет использования размерных эффектов [1-3]. Получение образцов, содержащих квантовые точки и квантовые ямы, связано с большими экономическими и техническими трудностями. Поэтому большой интерес вызывает подход, основанный на создании объемных наноструктурированных термоэлектрических материалов. Данный метод заключается в получении различными способами наноразмерных порошков с последующим компактированием и образованием наноструктурированных материалов. В образцах, полученных по такому алгоритму, возникают условия для появления различных эффектов, следствием которых, является повышение термоэлектрической добротности ZT .

Допирование или легирование теллурида висмута лантаноидами может стать еще одним возможным способом улучшения свойств термоэлектрических материалов за счет наличия 4f-электронов. Начиная с церия и заканчивая иттербием, заполняется 4f-подоболочка; у лантана 4f-электроны отсутствуют, у лютеция их 14. Неспаренные 4f-электроны наделяют некоторые элементы различными ценными свойствами. Увеличение атомного номера лантаноида приводит не к повышению, а к

понижению размеров атомов и ионов. С ростом атомного номера увеличивается эффективный заряд ядра, воздействующий на каждый из f-электронов, а неполное экранирование последних вызывает смещение электронных оболочек атомов ближе к ядру. Это смещение не совсем регулярно, и наиболее выражено при добавлении электронов к f^0 - и f^7 -оболочкам. Введение в решетку Bi_2Te_3 лантаноидов может, влияя на транспортные свойства термоэлектрических материалов через три механизма: I) увеличение плотности состояний вблизи уровня Ферми; II) способствовать формированию локальных дефектов, что приводит к дополнительному рассеянию носителей заряда; III) вызывая дополнительное рассеяние носителей заряда за счет локализованных магнитных моментов [4].

Предлагаемый метод синтеза обеспечивает возможность целенаправленного изменения морфологии, свойств и размеров частиц синтезируемых материалов за счет изменения таких параметров, как температура, продолжительность процесса, давление и состав растворителя. Микроволновый нагрев отличается от традиционного теплого отсутствием высокого объемного и временного градиентов, а также неодинаковым воздействием на различающиеся по составу компоненты гетерогенных систем. Для синтеза использовались высокочистые реагенты (ООО "Ланхит") оксиды эрбия, иттербия, тулия и лутетия, висмута оксид (Bi_2O_3 99,9 %) и теллура оксид (TeO_2 99,9%). Этиленгликоль (1,2-этиленгликоль 99,8%), азотная кислота (HNO_3 70%), N,N-диметилформамид (ДМФ безводный, 99,8%). Синтез порошков проводили в микроволновом реакторе закрытого типа (MARS 6). На реакционную смесь, помещенную в камеру реактора объемом 100 мл, воздействовали микроволновым излучением мощностью 300 Вт с частотой 2.45 МГц. Реакция велась при температуре 180°C и давлении 30 бар в течении 20 минут.



а-свежеприготовленный

б-отожжённый

Рис.1. Типичное ПЭМ-изображение порошка

Исследования синтезированных порошков с помощью просвечивающей электронной микроскопии демонстрируют сходную картину для всех составов и показывает, что полученный материал состоит из агломератов частиц неправильной формы со средним размером ~20 нм (рис.1). Однако отжиг в среде аргона в течение 30 мин при температуре 260°C приводит к образованию частиц гексагональной формы диаметром ~100 нм. Данные рентгенофазового анализа представлены на рис. 2 и 3.

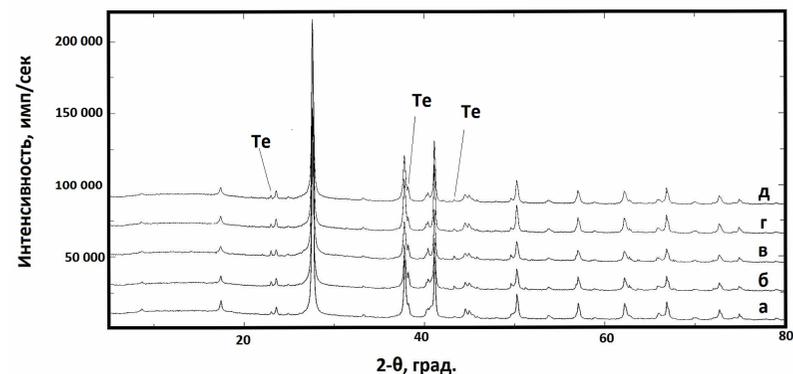


Рис.2. РФА свежеприготовленных порошков, где а- Bi_2Te_3 , б- $\text{Er}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Te}_3$, в- $\text{Tm}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Te}_3$, г- $\text{Yb}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Te}_3$, д- $\text{Lu}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Te}_3$.

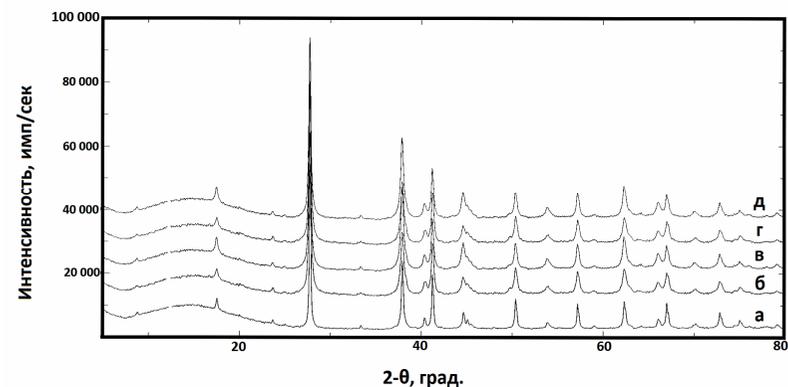


Рис.3. РФА спеченных образцов, где а- Bi_2Te_3 , б- $\text{Er}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Te}_3$, в- $\text{Tm}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Te}_3$, г- $\text{Yb}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Te}_3$, д- $\text{Lu}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Te}_3$.

Как следует из рис.2, все свежеприготовленные порошки имеют одинаковую ромбоэдрическую кристаллическую структуру, пространственной группы D_{3d}^5 и характеризуются наличием примеси элементарного теллура (~2%). Отжиг в среде аргона не меняет параметров кристаллической решетки, но приводит к исчезновению примеси элементарного теллура (рис.3).

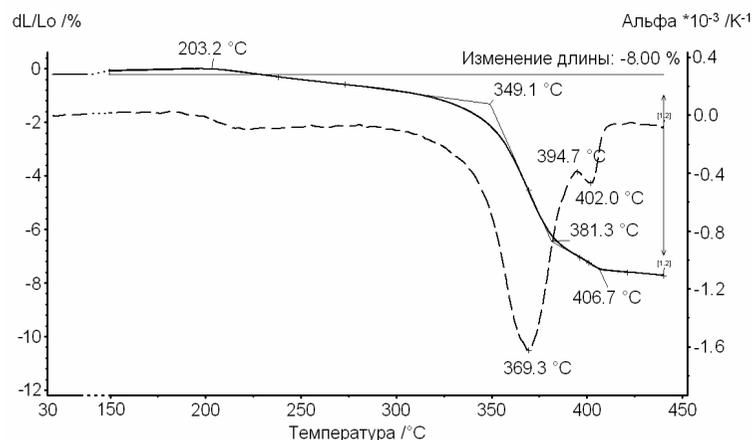


Рис.4. Спекание образцов $\text{Ln}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Te}_3$, где Ln=Er, Tm, Yb, Lu в атмосфере аргона.

Компактирование порошков осуществлялось методом холодного изостатического прессования при давлении 250 Мпа, время выдержки 2 мин. Полученные компакты отжигались в атмосфере аргона при температуре 410°C, в течение 2-х часов. Температура отжига была выбрана на основании dilatометрического исследования (рис.4). Максимальная скорость процесса наблюдается при 369°C, однако сам процесс спекания заканчивается при температуре порядка 407°C.

Электронномикроскопические (СЭМ) исследования показывают (рис. 5), что образцы имеют слоистую структуру со средним размером зерна 80нм, максимальный размер зерна 1.8 мкм, минимальный – 28 нм. Характер поверхностей излома подчеркивает повышенную пластичность материала, что выражается в наличии линий скольжения на поверхности излома. В выбранном температурном интервале процесс спекания приводит к формированию зерен пластинчатой формы и росту укрупненной, микрокристаллической зернистой структуры. Очевидно, что микрокристаллические зерна появляются не в результате нормального роста исходных нанокристаллических частиц, а в результате их

переориентации и объединения. Поры размером 30нм наблюдаются по границам зерен, их образование при повышенных температурах может быть связано, с одной стороны, с коагуляцией точечных дефектов, возникающих в процессе рекристаллизации (вакансии), с другой стороны, с изменением стехиометрии, связанной с испарением теллура.

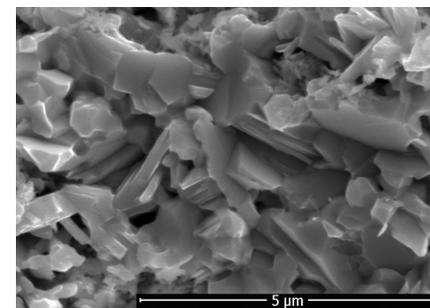


Рис.5. Характерная микроструктура излома отожжённых образцов.

Суммируя данные сканирующей электронной микроскопии, РФА и dilatометрии, можно сделать вывод, что оптимальной температурой спекания является температура, не превышающая 410°C. Наилучшей текстурой - мелкодисперсной структурой, обладает материал, полученный при температуре 370°C, однако электрофизические свойства такого материала ухудшаются.

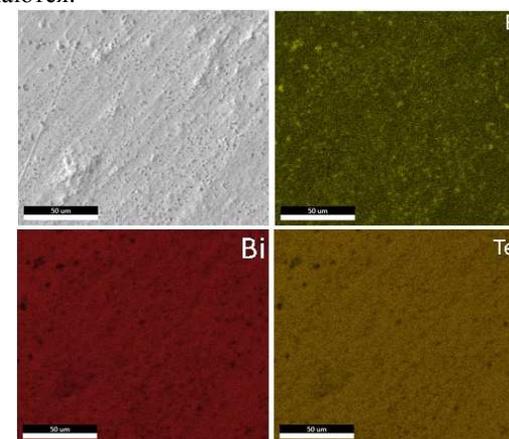


Рис.6. Характерная карта распределения элементов для образца $\text{Er}_{0.1}\text{Bi}_{0.9}\text{Te}_3$

Для определения однородности распределения легирующей добавки лантаноидов в твердом растворе теллурида висмута было проведено картирование по элементам отожжённых образцов. Как следует из приведенных данных на рис. 6, все элементы (Vi, Te и Ln) распределены равномерно, локальных скоплений или зон с повышенной концентрацией каких-либо элементов не было обнаружено.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.П. Булат, А.И. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пшеней-Северин // Физика твердого тела. – 2010. том 52, вып. 9. – 1712-1716
2. А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, А.Н. Лагарьков. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами // Физика и техника полупроводников. – 2012. том 46, вып. 5. – С. 677-683.
3. Л.П. Булат, Д.А. Пшеней-Северин. Влияние туннелирования на термоэлектрическую эффективность объемных наноструктурированных материалов. // Физика твердого тела. – 2010. Том 52, вып. 3. – С. 452-458
4. Шевельков А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В Шевельков // Успехи химии. – 2008. 77(1). – С. 3-21

22 ФОРМИРОВАНИЕ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР В ЛЕГИРОВАННЫХ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛАХ ТИПА $A_2^V B_3^{VI}$

Абдуллаев Н.А.¹, Кахраманов К.Ш.¹, Кахраманов С.Ш.², Мурсакулов Н.Н.¹

¹Институт Физики Национальной Академии Наук Азербайджана, Баку

²Азербайджанский Технический Университет, Баку

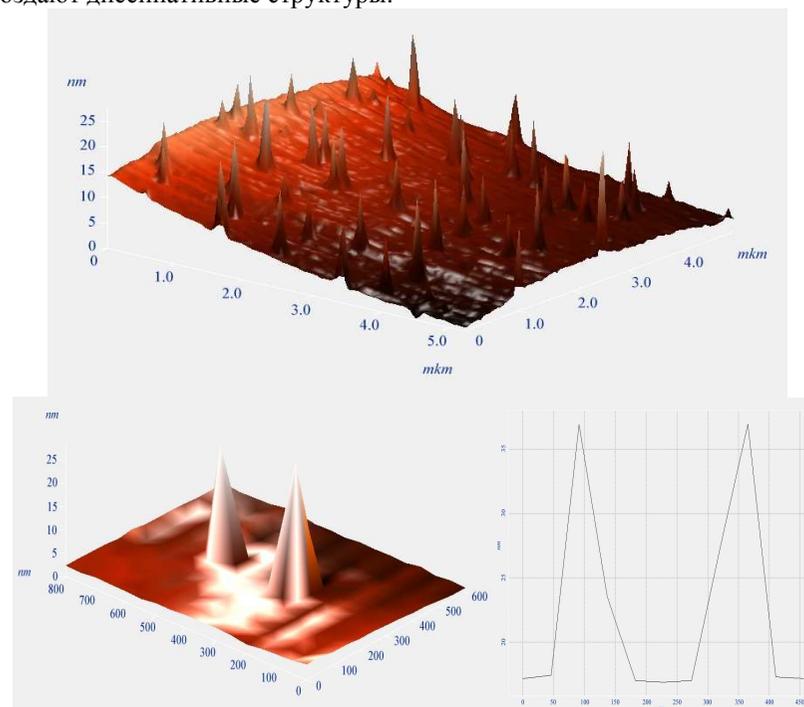
E-mail: kamil.qahramanov@yahoo.com

Дефекты в кристаллах теллурида висмута позволяют увеличить термоэлектрическую эффективность материала посредством уменьшения теплопроводности при рассеянии на них фононов. Процессы формирования и сами сформированные дефекты представляют интерес для науки и техники. Рассматривая структурные элементы данного материала как состоящие из самой структуры каркаса кристалла – хозяина, так и распределенных в ней гостей, можно говорить о различных вариантах взаиморасположения элементов, где определяющую роль играет конкуренция сил, ответственных за сохранение жесткости составных элементов структур с интеграционными силами, связывающими их в общую систему. Процесс кристаллизации теллурида висмута, выстраивающий слоистую структуру каркаса, начинается с образования зародышей кристалла и развивается в зависимости от условий роста в различном виде упорядочения. Стабильные режим и температурный градиент на фронте кристаллизации позволяют получать кристаллы относительно правильной формы. Примеси, сверхстехиометрический избыток элементов и изменения в режиме роста приводят к увеличению дефектов и изменению морфологии кристалла. По мере роста происходит взаимодействие между структурами, ведущими к образованию деформаций и дефектов. Согласно [1] малые внешние возмущения среды могут приводить к ощутимым изменениям характеристик кристалла в процессе роста. Причиной образования дефектов является стремление системы к состоянию с минимумом внутренней энергии. С этим связаны различные механизмы диссипации энергии - как внутренней, так и вносимой извне. Каждый структурный элемент системы имеет определенное пороговое значение потока рассеиваемой энергии, превышение которого приводит к изменениям структуры, и система формирует более мощные каналы оттока энергии и дополнительную сеть свободных поверхностей. При соответствующем изменении параметров и достижении ими критических значений эта динамическая система претерпевает неравновесный фазовый переход и в ней происходит

формирование новых упорядоченных структур. Структура критического зародыша новой конденсированной фазы, образующейся в процессе кристаллизации, фрактальна и является фрактальным кластером [2, 3]. Скорость их роста остаётся малой, пока радиус зародышей не достигнет критического состояния. Образование зародышей твёрдой фазы в виде фрактальных кластеров оказывается термодинамически наиболее выгодным процессом и может происходить самопроизвольно [1]. Возникновение кластеров является результатом первоначального появления способных к росту зародышей и дальнейшего их роста до превращения в кластеры, а затем в наноструктуры. Межслоевое пространство, играющее роль наноконтейнера [4] при формировании этих структур, а также дефектные полости, куда вбрасывается избыток материала из собственно каркаса слоистого кристалла, являются собирателями атомов примеси и сверхстехиометрии [5]. В начале процесс отверждения и зарождения центров кристаллизации новой фазы происходит у поверхности кластеров, где осуществляется интенсивный перенос тепла в окружающий объём и образуется единый фронт фазового превращения. Данная закономерность процесса кристаллизации позволяет управлять свойствами кристалла посредством изменения параметров среды, формирующей зародыши, например, методом вариации тепловой волны на фронте кристаллизации. Как было указано выше, превышение порогового значения потока рассеиваемой энергии приводит к формированию более мощных каналов её оттока. В слоистом кристалле наиболее оптимальное место для формирования дополнительной сети свободных поверхностей являются дислокационные и дефектные полости, а также пространство между пакетами квинтетных слоев в среде $X(I)-X(I)$, далее будем называть - межслоевое пространство, где $X(I)$ – внешний слой халькогена в пятислойной структуре кристалла. Перестройка в среде $X(I)-X(I)$ кристаллов типа $A_2^V B_3^{VI}$ и образование различных структур указывает на флуктуационно-диссипативный характер процессов [1]: преобразование элементов структур происходит при градиенте температур; развитие форм нелинейно изменяется во времени и явление обнаруживает пороговый характер [6]; концентрация вакансий неравновесная; процессы происходят согласованно. Изменения связей в кристаллической решетке $A_2^V B_3^{VI}$ <примесь> приводят к образованию межслоевых нанобразований из сверхстехиометрических компонент и примесей. Атомы на поверхности имеют меньшее число соседей, чем в объеме, следовательно, слабее связаны и менее ограничены в своем тепловом движении и легко перемещаются под действием межатомных сил. В точках бифуркации начальные стадии могут быть неустойчивыми: неустойчивость запускает

динамический процесс, который приводит к дальнейшей самоорганизации системы, порождающая упорядоченные структуры, т.е. система сама стремится к созданию наноструктур спонтанным образом. В таких точках в процессе самоорганизации формируются множество вариантов путей развития. При этом возникают диссипативные динамические микроструктуры – фракталы с самопроизвольным выбором структур, наиболее адаптивных к сложившимся условиям. Возникновение зародышей нанобразований подчиняется общим закономерностям кинетики нуклеации в конденсированной фазе. Для образования критического зародыша в любой метастабильной системе должно произойти флуктуационное преодоление энергетического барьера, равного энергии активации.

Такие структуры представлены на рис.1, они имеют формы наносторожков, и в конечном итоге стабилизируются между квинтетами, создают диссипативные структуры.



являются факторами, влияющими на структуру межслоевого пространства. Основная масса межслоевых структур подчиняется законам фрактальности и подвержена рассчитываемому прогнозированию. Формой и средним размером островков можно управлять, меняя количество примеси и температуру роста. Однако однородность островков по размеру и распределению по поверхности с трудом поддается управлению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пригожин И. От существующего к возникающему: время и сложность в физических науках. М., Наука, 1985, 327с.
2. Алескеров Ф.К., Дерун Е.М., Пишкин М.Г., Кавей Г., Кахраманов С.Ш. // Некоторые особенности формирования нанобъектов в межслоевом пространстве кристаллов Bi_2Te_3 // Баку: Элм., Ж. «Fizika» (Ж. «Физика»), 2007, т. XIII, №4, с.41-50
3. Aleskerov F.K., Kahramanov S.Sh., Moroydor E.D., Pishkin M.G. The conceptions of the fractal in the physics of supramolecular eutectics // Баку: Элм., Ж. «Fizika», 2007, т. XIII, №5, р. 52-56
4. Aleskerov F.K., Kahramanov S.Sh., Moroydor E.D., Pishkin M.G. Two-dimensional nano-reactors on the base of bismuth and stibium chalcogenides // Baku: Elm, J. «Fizika», 2006, т. XII, №4, р.33-40
5. Кахраманов С.Ш. Самоинтеркаляция в $Bi_2Te_3<Cu>$. // Неорг. материалы. 2008, т.44, в.1, с. 17-25.
6. Алескеров Ф.К., Кахраманов К.Ш., Кахраманов С.Ш. Перколяционный эффект в кристаллах Bi_2Te_3 , легированных медью или никелем. Неорганические материалы, 2012, том 48, №5, 536-541.

23 ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ ТЕЛЛУРИДА ВИСМУТА

Годжаев Э.М.¹, Абдуррагимов А.А.¹, Гусейнов А.Г.¹, Кахраманов С.Ш.¹,
Кахраманов К.Ш.²

¹Азербайджанский технический университет, Баку,

² Институт физики НАН АР, Баку, Азербайджан

E-mail: geldar-04@mail.ru

Разнообразие физических свойств халькогенидов висмута многие годы определяет устойчивый интерес к исследованию этих материалов. Варьируя состав соединений можно изменять их физические свойства в достаточно широких пределах, что позволяет осуществлять подбор материалов с заданным комплексом характеристик для решения конструкционно-технологических задач. Расчет прочности конструкции, эксплуатируемой в условиях изменения температуры, требует данные [1-3] по тепловому расширению материалов, из которых изготовлены элементы конструкции.

Многие особенности халькогенидов висмута связаны с присущей им анизотропией межатомных взаимодействий. Отметим, что большинство интересных как с фундаментальной, так и прикладной точки зрения физических явлений и процессов в них либо непосредственно обусловлено фононами [4], либо испытывает на себе сильное влияние колебаний решетки, поэтому изучение особенностей теплового расширения является важной и актуальной задачей.

Как известно, легирование теллурида висмута медью, а также комплексной примесью меди и индия улучшает механические свойства материала. Для эффективного использования этих материалов как элементов ветвей термо-преобразователей, требуется стабильное поведение в диапазоне рабочих температур. При некоторых температурах тепловое расширение материалов этого класса происходит нелинейно. Нелинейность теплового расширения приводит к появлению термоупругих напряжений при наличии перепада температуры. Вследствие особенностей кристаллической структуры и характера межатомных связей механическая прочность этих кристаллов низка, особенно в направлении тригональной оси симметрии. Проблему прочности решали путем применения примесей меди и индия [5], это приводит к улучшению механических и термоэлектрических параметров по сравнению с параметрами

нелегированных монокристаллов. Исследовалось влияние примесей меди и индия на тепловое расширение кристаллов теллурида висмута.

В образцах Bi_2Te_3 , легированных медью, коэффициент прочности на сжатие $\sigma_{сж}$ увеличивается почти в пять раз. Однако при этом электропроводность уменьшается, и потому ухудшаются термоэлектрические свойства, т.к. имеет место сильный донорный эффект меди в теллуриде висмута. Для получения низких концентраций носителей тока в образцах $Bi_2Te_3 <Cu>$ использовали компенсирующую акцепторную примесь индия. В образцах Bi_2Te_3 , легированных медью и компенсированных индием, оптимальные термоэлектрические параметры сочетаются с высокой термоэлектрической эффективностью $Z=(2.8-2.9) \cdot 10^{-3} \text{град}^{-1}$ и увеличением прочности на сжатие в 1.3 раза.

Для уменьшения донорного действия меди увеличивалось количество примеси индия, которая, замещая вакансии теллура, с одной стороны, действует как акцептор, а с другой стороны, ослабляет упрочняющее действие. Антиструктурные дефекты In_{Te} создают в валентной зоне большее число вакансий, чем антиструктурные дефекты Bi_{Te} , так как у атома индия на три р-электрона меньше, чем у атомов теллура. Для образования таких дефектов необходим переход двух s-электронов индия на р-уровни [6]. Образование дефекта типа In_{Te} превалирует при малых количествах вводимого индия, пока не будут заполнены все вакансии теллура.

Для проведения исследований были получены монокристаллы Bi_2Te_3 методами Бриджмена и вертикально направленной кристаллизацией из компонент со стехиометрическим соотношением и примесями. При этом использовались следующих марок: висмут Vi-0000, теллур ТВ-4, селен ОСЧ, медь В4, индий В4. Исходные компоненты вакуумировались в кварцевых ампулах при остаточном давлении 10^{-3} мм рт. ст. Синтез проводился при температуре 1000 ± 5 К в течение часа. После охлаждения полученные слитки помещались в графитизованные ампулы диаметром 8 мм для проведения кристаллизации. Зонно-направленная кристаллизация проводилась при скорости перемещения зоны 3 см/час. Затем полученные слитки электроискровым методом нарезались на образцы высотой 25 мм для измерения термоэлектрических параметров в виде параллелепипедов размерами 2,5х2,5х5 мм для измерения предела прочности на сжатие и размерами 3х3х15 мм для измерения физических параметров в направлении, перпендикулярном плоскостям спайности кристаллов. Тепловое расширение измеряли на высокотемпературном dilatометре ДКС-900.

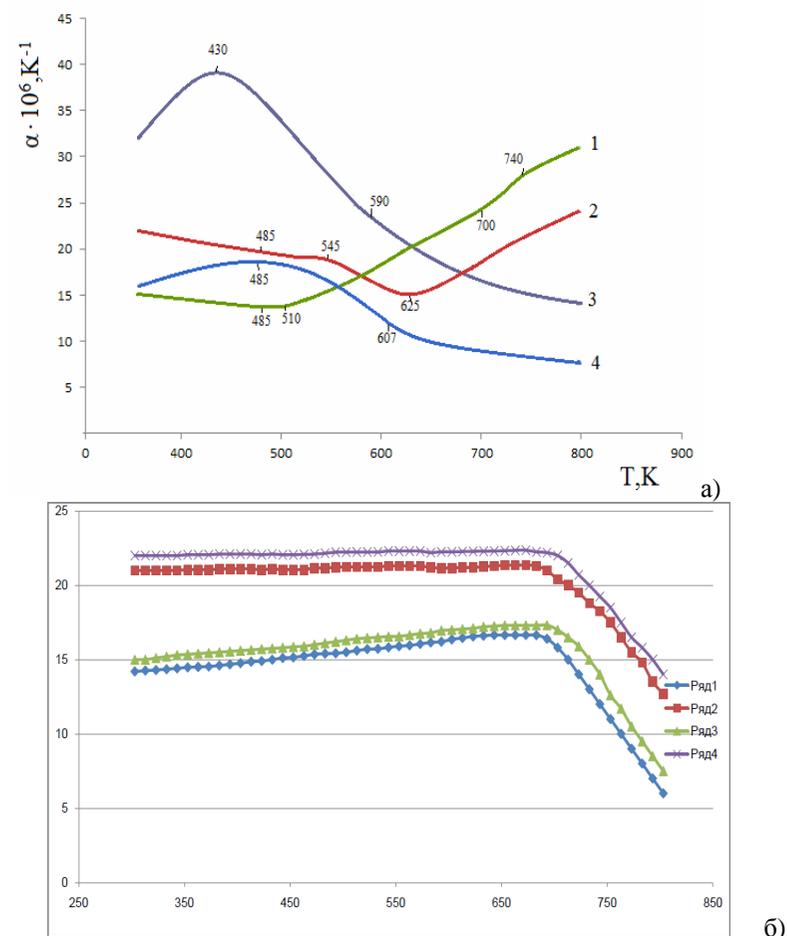


Рис.1. Температурные зависимости термических коэффициентов линейного расширения (а) монокристаллов Bi_2Te_3 (1- II оси C , 3- \perp оси C); Bi_2Te_3 с содержанием 0.5 ат.% Cu (4- II C , 2- \perp C); (б) Bi_2Te_3 с 0.04 ат.% Cu + 0.04 ат.% In (4- II C , 2- \perp C); Bi_2Te_3 + 1 мол.% $CuInTe_2$ (3- II C , 1- \perp C)

Как видно из представленных данных, образцы Bi_2Te_3 характеризуются значительной анизотропией теплового расширения, что связано со слоистым характером их структуры [7]. Экспериментальные

температурные кривые коэффициента линейного термического расширения образцов чистого теллурида висмута и легированного медью имеют нелинейный вид, особенности кривых в температурном диапазоне 500-650К можно интерпретировать потерями теллура начиная с 520К. Вблизи и после этого значения температуры нелинейное поведение кривых, по-видимому, связано с изменением состава материала. Наибольшее тепловое расширение наблюдается вдоль кристаллографического направления C , перпендикулярного слою, что связано с меньшей прочностью связей в данном направлении. В образцах Bi_2Te_3 с 0.04 ат.% Cu + 0.04 ат.% In и Bi_2Te_3 + 1 мол.% $CuInTe_2$ поведение кривой теплового расширения имеет относительно линейный характер, по-видимому, это связано с особенностями строения соединения, имеющего значительное количество структурных и дефектных полостей, что позволяет атомам более свободно совершать тепловые колебания, поэтому удается нивелировать температурное воздействие на структуру.

Вследствие особенностей теплофизических свойств Bi_2Te_3 , легированного медью и индием, возможно создание материалов на его основе, обладающих высокой стойкостью к тепловым ударам в широкой области температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлова Л.М., Штерн Ю.И., Миронов Р.Е. Термическое расширение теллурида висмута. Теплофизика высоких температур. 2011, т.49, №3, с.379-389.
2. Jiawei Zhou, Bolin Liao, Gang Chen. First-principles calculations of thermal, electrical, and thermoelectric transport properties of semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*. 2016, 31, 4.
3. Hellman Olle, Broido David A. Phonon thermal transport in Bi_2Te_3 from first principles. *Phys. Rev. B*, 10/2014, Vol.90, №13, 134309.
4. Shen Li, Clas Persson. Thermal properties and phonon dispersion of Bi_2Te_3 and $CsBi_4Te_6$ from first-principles calculations. *Journal of Applied Mathematics and Physics*. 2015, Vol.3, №12, pp. 1563-1570.
5. Кахраманов С.Ш. Влияние легирования комплексной примесью на механические и термоэлектрические параметры Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 . Изв.АН Азербайджана, серия ФМТН, физика и астрономия, 2005, №5, 172-175
6. Кахраманов К.Ш., Рошаль Р.М., Алиева Л.Н., Касимов М.И. Неорганические Материалы. 1988, т.24, №12, с.1954.
7. Абдуллаев Н.А., Кахраманов С.Ш., Керимова Т.Г., Мустафаева К.М., Немов С.А. Анизотропия проводимости в легированных монокристаллах Bi_2Te_3 . ФТП, 2009, т.43, №2, с.156-162.

24 ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ, СКОРОСТИ НАГРЕВА И ЧАСТОТЫ СЛЕДОВАНИЯ ИМПУЛЬСОВ ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $(Bi,Sb)_2Te_3$

Бублик В.Т.¹, Лаврентьев М.Г.², Освенский В.Б.², Панченко В.П.^{1,2},
Сорокин А.И.², Табачкова Н.Ю.¹

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, ²АО Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Москва, Россия
E-mail: ntabachkova@gmail.com

Причины, вызывающие рост термоэлектрической эффективности (ZT) в материалах р-типа на основе халькогенидов сурьмы и висмута, полученных прессованием из нанопорошков до сих пор остаются неясными. В настоящее время нет четких представлений о том, связан ли рост ZT с эффектами внутри зерен за счет большого количества дефектов, образующихся при помоле и прессовании порошка, или с влиянием межзеренных границ. Самой распространенной, точкой зрения является та, что в наноструктурных образцах рассеяние фононов на границах зерен происходит сильнее, чем рассеяние электронов, благодаря чему теплопроводность убывает быстрее электропроводности [1–4]. Однако сравнение длин свободного пробега электронов и фононов с размерами зерен не подтверждают эту точку зрения [5].

Цель работы – изучение формирования структуры и свойств твердых растворов $(Bi,Sb)_2Te_3$ в зависимости от условий проведения процесса искрового плазменного спекания. В данной работе исследовано влияние температуры, скорости нагрева и соотношения времени нагрева в импульсах к времени отключения тока.

Порошки твердых растворов $(Bi,Sb)_2Te_3$ получали из синтезированного материала заданного состава. Компактные образцы получали методом искрового плазменного спекания в установке SPS–511S. Спекание проводили при температурах от 250 до 550°C под давлением 50 МПа в течение 5 мин. Скорость нагрева до максимальной температуры изменяли от 50 до 400°C/мин. Длительность импульса составляла 3.3 мс, скважность 2.2 мс; за каждым пакетом из определенного числа импульсов следовало 2 периода отключения тока. Число импульсов в пакете изменяли от 12 до 3. Структурные исследования порошков и спеченного материала

проводили методом рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Термоэлектрические свойства объемных материалов измеряли при комнатной температуре методом Хармана.

Поскольку свойства объемного материала в большой мере зависят от его структуры, было проведено исследование образцов на различных стадиях их получения от порошка до спеченного объемного материала. Методами рентгеновской дифрактометрии и ПЭМ было установлено, что частицы порошка твердого раствора $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ сохраняли состав исходного материала, средний размер частиц порошка составлял ~ 10 нм.

Исследование фазового состава и тонкой структуры компактных образцов $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ показали, что все образцы, были однофазные. По уширению дифракционных линий было обнаружено немонотонное изменение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) от температуры спекания. Для получения более полного представления о структуре образцов было проведено исследование методом ПЭМ. На рис. 1 приведены изображения структуры при различных температурах спекания, характерные для твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$.

Уже при 250°C зерна имеют размер на порядок больше исходных частиц порошка и продолжают расти по мере повышения температуры спекания до 400°C . Для образцов, спеченных при температурах от 250°C до 350°C , характерен разброс зерен по размерам, который уменьшается при температуре спекания 400°C . По данным просвечивающей электронной микроскопии, в образцах, спеченных при 400°C , увеличивается количество межзеренных стыков, приближающихся к равновесным (рис. 1в) и внутренняя структура зерен становится более совершенной. При температуре спекания 450°C картина на изображениях ПЭМ резко меняется. В структуре появляется большое количество наноразмерных зерен ($\sim 10\text{--}20\text{ нм}$), расположенных преимущественно внутри объема зерна (рис. 1г). Размеры ОКР при этой температуре спекания уменьшаются. При температуре спекания 500°C количество новых зерен существенно возрастает, а сами они увеличиваются в размерах и имеют хорошую огранку (рис. 1д). В объеме «старого» зерна наблюдаются зерна разного размера: вновь зародившиеся и успевшие вырасти в процессе спекания. В некоторых случаях вновь выросшие мелкие зерна занимают весь объем «старого» зерна. В структуре спеченных при 500°C образцов наблюдаются поры, размер и количество которых значительно больше, чем при температуре 450°C . При температуре спекания 550°C выросшие мелкие зерна занимают весь объем

«старых» зерен, в результате чего формируется новая структура, состоящая из сравнительно крупных зерен (рис. 1е).

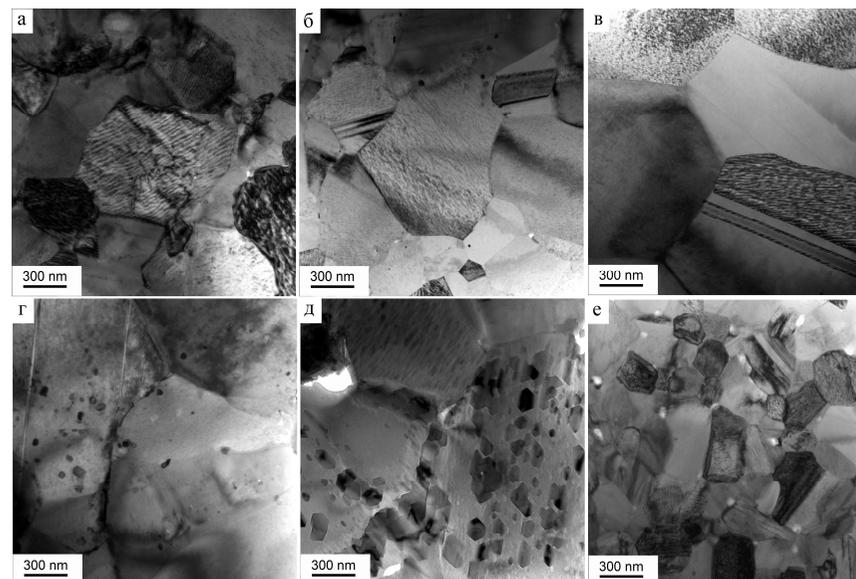


Рис.1. Изображения структуры твердых растворов $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$, полученных при разных температурах спекания: (а) - 250°C ; (б) - 300°C ; (в) - 400°C ; (г) - 450°C ; (д) - 500°C ; (е) - 550°C

Рассмотрим возможную связь термоэлектрических свойств материала, полученного методом искрового плазменного спекания при различных температурах, с соответствующими изменениями структуры.

Возрастание электропроводности с повышением температуры спекания (рис. 2, а) может быть обусловлено двумя факторами. С одной стороны, при низких температурах спекания (по крайней мере, до 350°C) образцы являются недоспеченными, о чем свидетельствует низкая относительная плотность материала. С увеличением температуры спекания до $350\text{--}400^\circ\text{C}$ уменьшается доля межзеренных границ с высоким электрическим сопротивлением. С другой стороны, возрастание электропроводности при увеличении температуры спекания может быть связано с перераспределением и изменением формы нахождения неравновесных собственных точечных дефектов.

При температуре спекания до 400 °С теплопроводность возрастает в результате увеличения электронного вклада (рис. 2, в). Однако при температурах спекания выше 400 °С, при которых происходит образование новых мелких зерен в объеме старого зерна, наблюдается уменьшение теплопроводности. Такое снижение теплопроводности при продолжающемся возрастании электропроводности может быть обусловлено только уменьшением решеточной (фононной) теплопроводности.

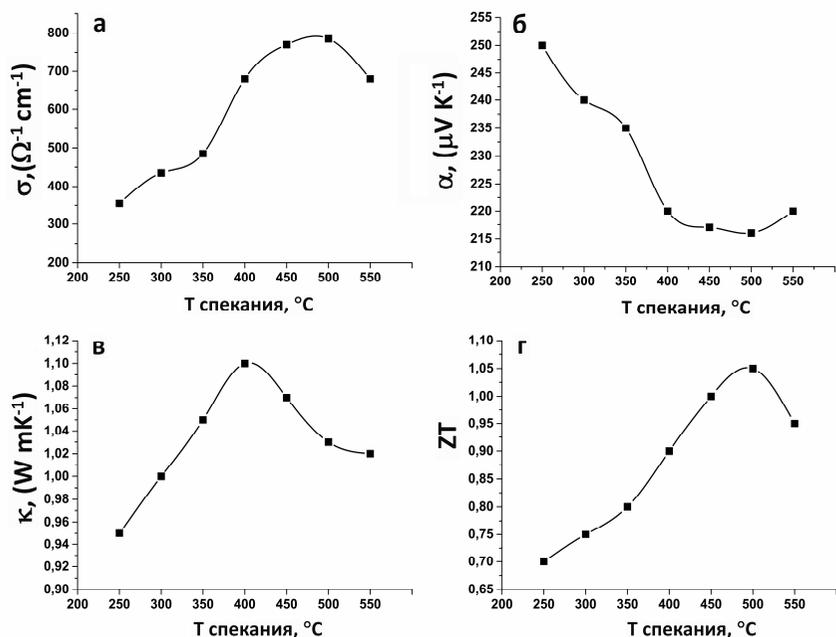


Рис.2. Изменение электропроводности σ (а), коэффициента термо-ЭДС α (б), теплопроводности κ (в) и термоэлектрической эффективности ZT (д) в зависимости от температуры искрового плазменного спекания.

Соотношения времени нагрева в импульсах к времени отключения тока может позволить выявить роль процессов диффузии отдельных точечных дефектов с одной энергией активации и кооперативных

процессов движения дислокаций и границ зерен с другой энергией активации. На рисунке 3 приведены изображения структуры в зависимости от соотношения времени нагрева в импульсах к времени отключения тока. За каждым пакетом из 12(а), 6(б), 3(в) импульсов следовало 2 периода отключения тока. При уменьшении эффективного времени нагрева уменьшается средний размер зерен. Но количество мелких частиц внутри зерен тоже уменьшается. Значит процессы, связанные с кооперативным смещением дефектов (дислокаций и границ зерен) преобладают над диффузией точечных дефектов. Зарождение частиц, связанное с диффузией точечных дефектов внутри зерен, подавляется при уменьшении соотношения времени нагрева в импульсах к времени отключения тока. Увеличение количества импульсов в пакете усиливает роль процессов индивидуальной диффузии точечных дефектов, приводящих к образованию новых зерен.

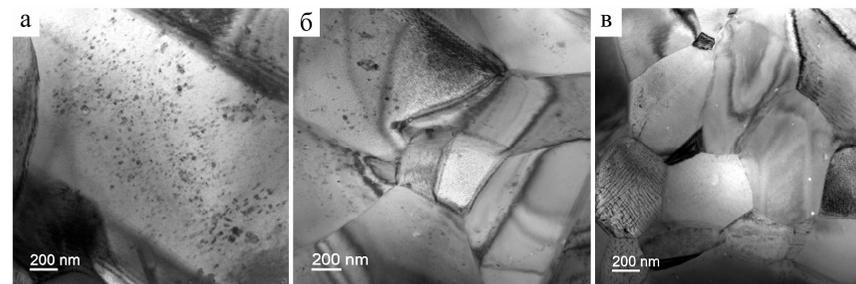


Рис.3. Изображения структуры в зависимости от количества импульсов в пакете. За каждым пакетом из 12(а), 6(б), 3(в) импульсов следовало 2 периода отключения тока.

Увеличение скорости нагрева при искровом плазменном спекании не повлияло на структуру полученных образцов. Средний размер зерен и внутренняя структура зерна при увеличении скорости нагрева от 50 до 400°С/мин не изменилась, но появились крупные поры по границам зерен. Появление пор преимущественно по границам зерен говорит о том, что в данном случае существенную роль играет зернограничная диффузия.

Таким образом, в искровом плазменном спекании на формирование структуры оказывает существенное влияние кратковременный локальный

перегрев в объёме зерен, опережающий диффузию к границам зерен. В данных условиях эксперимента варьируя температурный режим, скорость нагрева и создание градиента температуры между центром и границей зерен с помощью чередования импульсов и их отключения не удалось подавить рост зерен связанных с рекристаллизацией. Но удалось разделить диффузионные процессы с разными энергиями активации, формирующие структуру, и выявить образование локальных частиц того же материала внутри объема зерен. Увеличивая градиент температуры между центром и границей зерна, возможно влиять на структурные превращения, связанные с участием индивидуальных точечных дефектов, приводящих к зарождению новых частиц внутри объема зерен. Полученные результаты позволяют заключить, что наряду с известными процессами формирования наноструктуры, существует другой – высокотемпературный, самоорганизующийся процесс формирования наноструктурного материала, в основе которого лежит перераспределение и изменение формы нахождения неравновесных точечных дефектов. Это расширяет возможности управления свойствами объемного термоэлектрического материала на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Poudel B., Hao Q., Ma Y., Lan X.Y., Minnich A., Yu B., Yan X., Wang D.Z., Muto A., Vashaee D., Chen X.Y., Liu J.M., Dresselhaus M.S., Chen G., Ren Z.F. *Science.*, 2008, vol. 320, p.634–638.
2. Lan Y., Minnich A.J., Chen G., Ren Z. *Advanced Functional Materials.*, 2010, vol. 20, p. 357–376.
3. Liu W., Yan X., Chen G., Ren Z. *Nano Energy.*, 2012, vol. 1, p. 42–56.
4. Zebarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. *Energy & Environmental Science.*, 2012, vol. 5, p. 147–5162.
5. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karataev V.V., Osvenskii V.B., Pshenai-Severin D.A. *Physics of the Solid State.*, 2010, vol. 52, p. 1836–1841.

25 ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ ОКСИСЕЛЕНИДОВ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА BiCuSeO , ЛЕГИРОВАННЫХ Nd

Новицкий А.П.¹, Воронин А.И.¹, Шванская Л.В.^{1,2}, Московских Д.О.¹, Ховайло В.В.¹, Васильев А.Н.^{1,2}

¹Национальный Исследовательский Технологический Университет “МИСиС”, Москва, Россия,

²Московский Государственный Университет имени М.В.

Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: novitskiy@misis.ru

Большинство из классических термоэлектрических материалов (ТЭМ) – сплавы на основе тяжелых металлов, в том числе редкоземельных и дорогих химических элементов. В основном это материалы на основе халькогенидов висмута и сурьмы (Bi-Sb-Te , Bi-Te-Se и Bi-S), халькогенидов свинца (Pb-Te , Pb-Se и PbS), соединения IV группы на основе магния (Mg-Si-Sn), скуттерудиты, сплавы полу-Гейслера и сплавы на основе SiGe и Zintl фазы. Указанные материалы не могут длительное время работать при высоких температурах, так как их компоненты могут разлагаться, окисляться, сублимировать или расплавляться.

В отличие от типичных ТЭМ, оксидные термоэлектрические материалы, отличаются достаточной термостабильностью в атмосфере. В последние годы были получены оксидные термоэлектрики на основе $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, CaMnO_3 , SrTiO_3 , BiCuSeO , ZnO , In_2O_3 и NiO . Подобные материалы больше подходят для применения при высоких температурах из-за их структурной и химической стабильности, стойкости к окислению, низкой стоимости и относительной легкости в обработке и получении. Тем не менее, их значения ZT недостаточно велики по сравнению со значениями ZT современных ТЭМ. Поэтому, основной стратегией исследований оксидных термоэлектриков является разработка методов повышения их электрических характеристик, при этом сохраняя низкую теплопроводность, как результат получаем повышенную термоэлектрическую эффективность [1].

Благодаря своей структуре, так называемые оксихалькогениды получили большое внимание со стороны научного сообщества. Их химическая формула ROTmCh (R: трехвалентные ионы лантана (La), висмута (Bi), церия (Ce), празеодима (Pr) или неодима (Nd), Tm: ионы меди (Cu) или серебра (Ag), Ch: такие ионы как сера (S), селен (Se) или

теллур (Te). Эти материалы кристаллизуются по типу ZrCuSiAs слоистой структуры, слой $(Tm_2Ch_2)^{2-}$ чередуется со слоем $(R_2O_2)^{2+}$ вдоль оси с тетрагональной элементарной ячейки, которая возникает на основе естественной структуры сверхрешетки. Более того, $(Tm_2Ch_2)^{2-}$ – проводящий слой, которым можно «управлять» для получения высокой электропроводности. Второй слой выступает в роли барьера для носителей заряда [2]. В случае оксиселенидов химического состава $BiCuSeO$, проводящим слоем является $(Cu_2Se_2)^{2-}$, а барьерным $(Bi_2O_2)^{2+}$, соответственно. Каждый слой двухзарядный и содержит две молекулы или три атомных слоя: $Bi-O-Bi$ и $Cu-Se-Cu$, как показано на рис. 1.

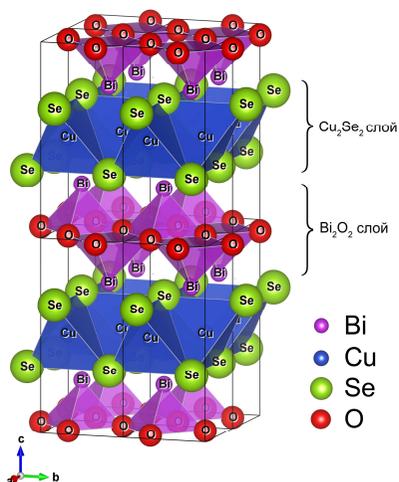


Рис.1. Слоистая кристаллическая структура $BiCuSeO$.

В недавно опубликованных работах было показано, что замещение атомов висмута на атомы редкоземельных элементов приводит к повышению термоэлектрической эффективности на 30 – 40%. Целью данной работы было установить оптимальный режим процесса искрового плазменного спекания (ИПС), и установить характер влияния замещения атомов висмута на неодим на термоэлектрические свойства $BiCuSeO$.

Порошок химического состава $Bi_{1-x}Nd_xCuSeO$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) был синтезирован методом двухступенчатого твердофазного синтеза (ТФС) с последующим наноструктурированием в планетарной мельнице. Исходные прекурсоры Bi_2O_3 , Cu , Bi , Se и Nd_2O_3 были смешаны,

спрессованы в “таблетку” цилиндрической формы методом холодного прессования и помещены в запаянную кварцевую ампулу. На первой ступени ТФС ампула отжигалась при 573 К в течении 8 часов, затем образцы подвергались размолу в планетарной мельнице, повторно прессовались и отжигались в атмосфере вакуума в кварцевой ампуле при 973 К в течении 12 часов. Результаты рентгенофазового анализа (РФА) после обеих ступеней твердофазного синтеза представлены на рис. 2 и 3.

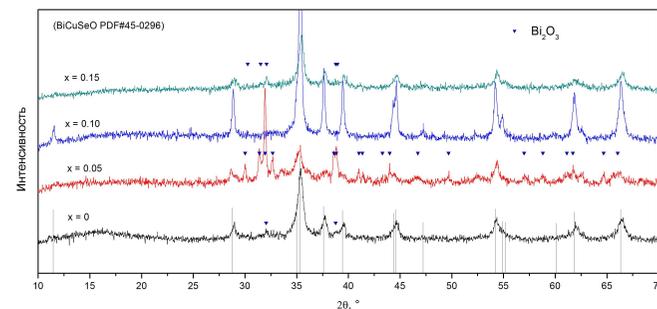


Рис.2. Дифрактограмма $Bi_{1-x}Nd_xCuSeO$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) после первой ступени ТФС.

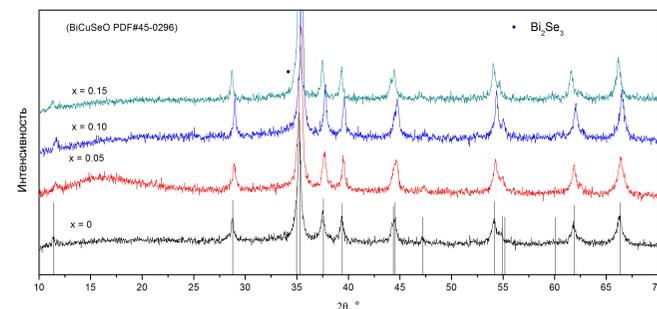
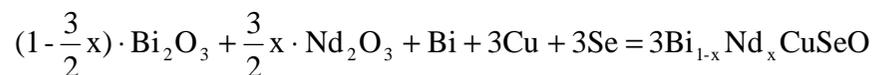


Рис.3. Дифрактограмма $Bi_{1-x}Nd_xCuSeO$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$) после второй ступени ТФС.

Образование необходимой фазы должно идти по следующей твердофазной реакции:



где x – содержание Nd, $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$.

Продукт твердофазной реакции измельчался вручную. После этого полученный порошок подвергался наноструктурированию в планетарной мельнице в атмосфере вакуума со скоростью вращения размольных стаканов 300 об/мин. По измерениям удельной поверхности был установлен средний размер частиц порошка всех составов (400 ± 40) нм.

При оптимизации процесса искрового плазменного спекания варьировались следующие параметры: температура в интервале 873 – 973 К; время в интервале 5 – 10 минут; давление в интервале 32 – 50 МПа. Анализ полученных образцов проводился по диаграммам зависимости температуры, давления и усадки от времени, по РФА объемных образцов и по измерениям плотности методом гидростатического взвешивания.

На рисунке 4 изображена диаграмма временных зависимостей температуры, усадки образца и прикладываемого давления оптимизированного процесса. По результатам исследования было установлено, что, нагрев до температур выше, чем 950 К при давлении в 50 МПа приводит к плавлению материала и невозможности проведения процесса спекания. По зависимости усадки от температуры, отображенной на рис. 4, видно, что усадка образца полностью происходит при нагреве до температуры около 900 К.

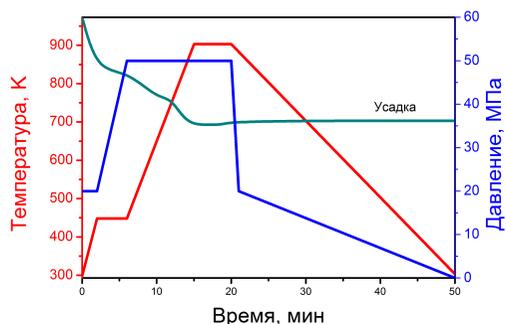


Рис.4. Диаграмма зависимости температуры, прикладываемого давления и усадки образца от времени процесса.

По зависимости усадки образца от температуры был сделан вывод, что 5 минут выдержки достаточно для спекания частиц порошка и незначительного роста зерна, что видно по уменьшению усадки при выдержке. Длительная выдержка может приводить к росту зерна, что в свою очередь негативно скажется на электрофизических свойствах материала как термоэлектрика. Кроме того, было установлено, что снижение прикладываемого давления приводит к спеканию менее плотных образцов, либо спекание объемных образцов вообще не происходит. Достижение высокой плотности объемных образцов ~96% от теоретической возможно при проведении процесса спекания при давлении в 50 МПа. Температура выдержки 903 К является оптимальной для сохранения необходимого фазового состава и полного спекания материала. При более высоких температурах процесса происходило образование вторичных фаз, помимо этого, дальнейший нагрев приводил к уменьшению усадки, что может быть обусловлено ростом зерна. При температурах выше 973 К наблюдалось выделение жидкой фазы. По зависимости усадки от температуры было установлено, что полная усадка образца происходит при температурах около 900 К.

Однозначное определение оптимальных параметров позволило спекать объемные образцы оксиселенидов с сохранением фазового состава порошка, то есть фазы BiCuSeO .

Проведенные в рамках работы оптимизация и отработка параметров процесса искрового плазменного спекания позволяют получать объемные образцы оксиселенидов необходимого химического и фазового составов с плотностью, близкой к теоретической. Была синтезирована серия объемных образцов химического состава $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuSeO}$ ($x = 0; 0,05; 0,10; 0,15$), достигнут необходимый фазовый состав, что подтверждено результатами РФА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ren G.K., Lan J.L., Zeng C.C., Liu Y.C., Zhan B., Butt S., Lin Y.H., and Nan C.W. JOM, 2015, vol.67, p. 211-221.
2. Liu Y., Ding J., Xu B., Lan L., Zheng Y., Zhan B., Zhang B., Lin Y., Nan C. Appl. Phys. Lett., 2015, vol.106, p.233903.

Булат Л.П.¹, Новотельнова А.В.¹, Освенский В.Б.²,
Тукмакова А.С.¹, Ережеп Д.¹, Бочков Л.В.³

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург, ²ОАО ГИРЕДМЕТ, Москва,
³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт Петербург

E-mail: novotelnova@yandex.ru

Метод искрового плазменного спекания (ИПС, SPS, FAST) позволяет спекать ультрадисперсные и наноразмерные порошковые материалы для термоэлектрических применений.

В наноструктурированных термоэлектриках, при наличии более значительного, чем снижение подвижности носителей, снижения теплопроводности, происходит увеличение термоэлектрической добротности ZT [1-4]. Снижение теплопроводности достигается за счет механизмов дополнительного рассеяния фононов, туннелирования носителей и энергетической фильтрации [5]. С уменьшением среднего размера зерна и увеличением числа границ рассеяние фононов на межзеренных границах усиливается, поэтому в процессе спекания важно сохранить размер зерен близкий к исходному порошковому наноструктурированному материалу.

Ограничение нежелательного роста зерна в процессе ИПС достигается путем нагрева частиц импульсами постоянного тока [6]. В процессе ИПС отсутствует перемешивание порошкового материала и при соблюдении температурных режимов тело зерен остается в твердом состоянии. За счет этой особенности метода возможно создание веществ с анизотропией внутренней структуры: функционально-градиентных и наноструктурированных материалов.

В настоящей работе проведено исследование распределения температуры и теплоты Джоуля в процессе спекания наночастиц термоэлектрика методом математического моделирования.

Материалу присваивались теплофизические свойства теллурида висмута Bi_2Te_3 (табл.1) [7, 8]. Зависимости этих свойств от температуры нелинейны и изотропны в пространстве. Механические свойства и их влияние на процесс спекания не рассматривались.

Таблица 1. Значения теплопроводности κ , электропроводности σ [5] и теплоемкости c_p [6] Bi_2Te_3 в интервале температур 300-850 К

T, К	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750	800	850
κ , $\text{Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	2,5	2,4	2,3	2,4	2,6	3,8	5,2	7	8,5	11	12	14
$\sigma\cdot 10^3$, $\text{См}\cdot\text{м}^{-1}$	1,1	0,9	0,8	0,7	0,65	0,65	0,7	0,75	0,82	1	1,2	1,4
c_p , $\text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}$ $\cdot\text{кг}^{-1}$	194	192	189	186	181	176	170	164	156	148	138	128

Математическая модель определялась следующими зависимостями: нестационарным уравнением теплопроводности:

$$\kappa \nabla^2 T = c\rho \frac{\partial T}{\partial t}, \quad (1)$$

и уравнением непрерывности электрического заряда:

$$\mathbf{j} = -\text{grad } \varphi, \quad (2)$$

где σ и κ – коэффициенты электро- и теплопроводности, c – удельная теплоемкость, ρ – плотность материала, T – абсолютная температура, t – время, \mathbf{j} – плотность тока, φ – электрический потенциал.

Геометрическая модель представляла собой частицы кубической формы с длиной грани l и одним пятном контакта. Длина грани куба была принята в качестве характерного размера частиц. Для частиц с характерным размером 10 нм площадь сечения области контакта s составляла 1 нм^2 . Геометрия модели представлена на рис.1.

Граничными условиями для уравнения являлись: теплоотдача величиной $2 \text{ Вт}/\text{м}^2$ с боковых граней A (рис.1) и тепловая изоляция остальных граней. Ток пропусклся через верхнюю и нижнюю грани. Импульсы тока имели прямоугольную форму. Детальное изображение импульса тока приведено на рисунке 2.

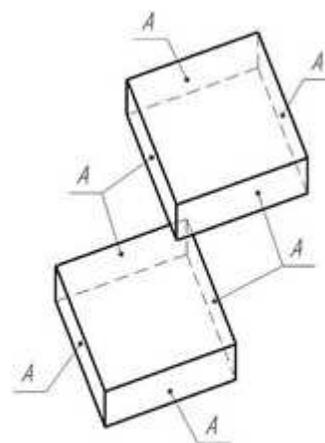


Рис. 1 Геометрия модели из двух частиц

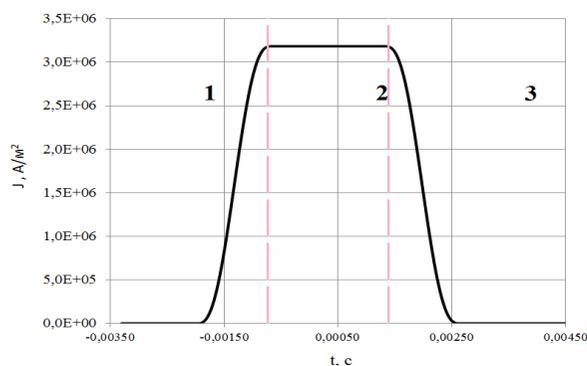


Рис. 2. Изменение одного импульса тока во времени. 1 – время подачи импульса, соответствующее нагреву, 2 – выдержка при постоянном значении плотности тока, 3 – остановка подачи импульса, соответствующая охлаждению

В качестве начальных условий задавалась равномерная температура всей модели, равная для первого расчета температуре окружающей среды. Для последующих расчетов температура повышалась с шагом 50 K, что соответствует постепенному разогреву вещества в процессе спекания.

Расчеты проводились численным методом конечных элементов (КЭ). КЭ имели кубическую форму и равны между собой. Число КЭ составляло 16000. В месте контакта находилось 9 узлов КЭ.

Выделенная за время импульса тока теплота Джоуля должна быть меньше теплоты, необходимой для расплавления всей частицы. Теплота, достаточная для расплавления тела при нагреве от 298 K:

$$\Delta H = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^{859} C_p dT + \Delta H_{пл} \quad (3)$$

Для Vt_2Te_3 , используя данные калориметрии из [8], $\Delta H = 2,7$ кДж/см³. При длительности импульса тока $1 \cdot 10^{-6}$ с удельное значение теплоты Джоуля, выделяемое в зоне контакта частиц, составит $\Delta H = 2,7 \cdot 10^{15}$ Вт/м³, для импульса длительностью $1 \cdot 10^{-3}$ с $\Delta H = 2,7 \cdot 10^{12}$ Вт/м³.

Расчитанная в программе теплота Джоуля для разной силы тока и площади сечения представлена на рис.3. Из графика видно, что, например, импульс тока длительностью в $1 \cdot 10^{-3}$ с и плотностью $1,6 \cdot 10^7$ А/м² полностью расплавит частицы сечением 9 nm^2 .

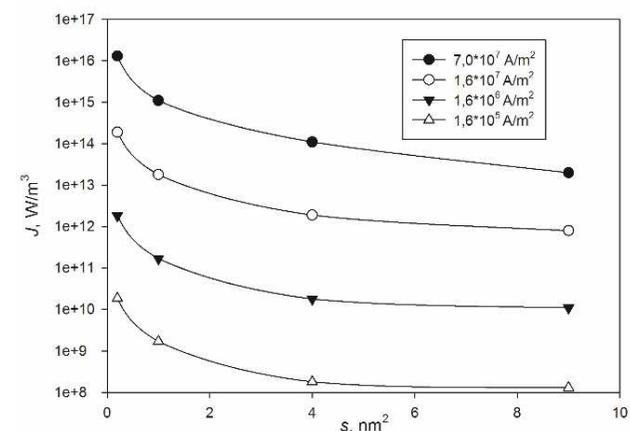


Рис.3. Зависимость теплоты Джоуля J от площади сечения контакта частиц s , через которую проходит электрический ток.

Считается, что процесс ИПС сопровождается локальным плавлением в области контакта частиц. Энергия, выделяемая при приложении импульса в местах контакта, достаточна для разогрева термоэлектрика и перехода его в расплавленное состояние, как видно из рис. 3.

Необходимым условием начала плавления зоны контакта является наличие перепада температур ΔT между пятном контакта и центром частицы. При этом возможно сохранение тела частицы в твердом состоянии. Однако, по данным расчетов существенного локального разогрева в местах контакта наночастиц не наблюдалось. После первых импульсов в процессе ИПС температура спекаемого материала становится выше температуры окружающей среды и перепад температур между приграничной областью зерен и их объемом сокращается. Выделенная теплота быстро рассеивается и перегрева внутри объема частиц не происходит.

Изменение размера спекаемых частиц способствует модификации характера распределения температурного поля в объеме частицы во времени. При увеличении частиц до микронных размеров локальные градиенты температуры увеличиваются по сравнению с градиентами, возникающими в наночастицах. На рисунке 4 показана зависимость ΔT от характерного размера частицы l .

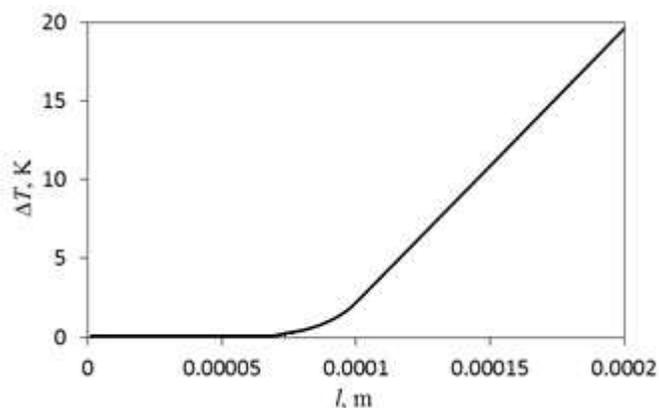


Рис. 4. Зависимость ΔT от длины стороны моделируемой кубической частицы; плотность тока $1,6 \cdot 10^5 \text{ A/m}^2$

При моделировании с использованием токовых режимов, применяемых для спекания реальных эффективных нанотермоэлектриков, локальный перегрев в объеме частиц наблюдается при характерном размере l , превышающем 70 мкм. Для частиц с характерными размерами менее 70 мкм, несмотря на существенное выделение теплоты Джоуля, ΔT исчезающе мал.

Выводы

При использовании данной математической модели проведена оценка выделяемой теплоты Джоуля между двумя спекаемыми частицами в области их контакта различной площади, по результатам которой была показана возможность локального расплавления термоэлектрика. Локальное превышение температуры в области контакта частиц по сравнению с объемом зерна при спекании наноразмерных порошковых материалов в проведенных расчетах подтверждения не получило. Формирование ΔT наблюдалось на частицах с характерным размером, превышающим 70 мкм, что существенно выше размеров частиц эффективных нанотермоэлектриков. Это указывает на то, что процессы консолидации термоэлектрического нанопорошка во время ИПС, обусловлены, по-видимому, диффузионными процессами, а не локальным плавлением частиц в области контакта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arico A. S., Bruce P., Scrosati B., Tarascon J.-M., W. van Schalkwijk. Nature Materials, 4(5), p.366-377, 2005.
2. Анисимов А.Г., Мали В.И. ФГВ, 2010, т.46, №2, с.135-138.
3. Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. Термоэлектрики и их применения. 2013. с.440-444.
4. Булат Л.П., Драбкин И.А., Новотельнова А.В., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Пшенай-Северин Д.А., Сорокин А.И., Нефедова И.А. Письма в ЖТФ, 2014, т.40, № 21, с.79-87.
5. Bulat L.P., Pshenai-Severin D.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Lavrentev M., Sorokin A., Blank V.D., Pivovarov G.I., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu. Bulk Nanocrystalline Thermoelectrics Based on Bi-Sb-Te Solid Solution. In: The delivery of nanoparticles, Edited by Abbass A. Hashim, InTech, 2012. pp. 453-489.
6. Драбкин И.А., Каратаев В.В., Освенский В.Б., Пархоменко Ю.Н., Сорокин А.И., Булат Л.П., Пивоваров Г.И., Бублик В.Т., Табачкова Н.Ю. // Материалы электронной техники, 2012, № 3. с. 66-69.
7. Магомедов Я.Б., Гаджиев Г.Г., Омаров З.М. Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы. 2013. 9. с.1-5.
8. Bolling G.F. J.Chem.Phys, 33, 305, p.305-306, 1960

27 ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$, ЛЕГИРОВАННОГО NaF

Порохин С.В.¹, Ховайло В.В.¹, Шванская Л.В.², Васильев А.Н.²

¹Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, Россия

²Московский государственный университет им. Ломоносова «МГУ», Москва, Россия

E-mail: sergeporokhin@gmail.com

Кобальтит кальция $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ обладает слоистой структурой и состоит из несоразмерных подрешёток: Ca_2CoO_3 типа NaCl, и CoO_2 типа CdI_2 , уложенных вдоль оси c , при этом у подрешеток одинаковые параметры a , c , и β , но различные b [1]. $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ является проводником р-типа. Материал демонстрирует высокие значения фактора мощности и термоэлектрической добротности. Относительно низкая стоимость, устойчивость к окислению кислорода при высоких температурах и не токсичность позволяют рассматривать кобальтит кальция как перспективную основу для разработки новых термоэлектрических материалов [2].

Образцы химического состава $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_x\text{Co}_4\text{O}_{9-x}\text{F}_x$ ($x=0, 0.3, 0.45, 0.6$) были синтезированы двухступенчатым твердофазным методом. Полученный порошок был консолидирован с помощью искрового плазменного спекания (ИПС). Режим ИПС $T = 750$ °C, $t = 5$ мин, $P = 60$ МПа. Микроструктура образцов исследовалась при помощи сканирующего электронного микроскопа, а фазовый состав образцов - рентгенофазовым анализом. Температуропроводность D образцов определялась методом лазерной вспышки NETZSCH LFA 447. Расчет теплопроводности производился по формуле:

$$k = D \cdot C_p \cdot d, \quad (1)$$

где C_p - теплоемкость, d - плотность. Измерение удельного электросопротивления (ρ) и термоэдс (S) проводились на установке Cryotel 1000 RS в защитной атмосфере гелия в интервале температур 293 - 873 К.

Обнаружено, что теплопроводность k легированных образцов выше чем у чистых. Можно предположить, что это обусловлено тем, что средний размер зёрен в легированных образцах значительно больше, чем в исходном $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (см. рис. 1).

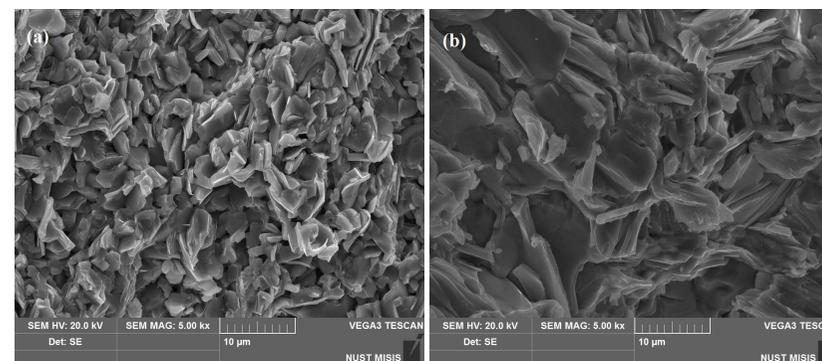


Рис.1. Изображение скола $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ (а) и $\text{Ca}_{2.4}\text{Na}_{0.6}\text{Co}_4\text{O}_{8.4}\text{F}_{0.6}$ (б).

Концентрация носителей заряда рассчитывалась при комнатной температуре из коэффициента Холла, полученного с помощью установки для измерения гальваномагнитных свойств фирмы Cryotel. Установлено, что при легировании NaF концентрация носителей в исследованных образцах повышается. Повышение концентрации носителей приводит к понижению электросопротивления легированных образцов, при этом термоэдс зависит от уровня легирования немонотонным образом. При $T > 850$ К значение термоэдс образцов с $x = 0.3$ и $x = 0.45$ превышает термоэдс нелегированного образца.

Максимальную термоэлектрическую добротность: $ZT = S^2T/\rho k$, равную 0.13, показал образец $\text{Ca}_{2.55}\text{Na}_{0.45}\text{Co}_4\text{O}_{8.55}\text{F}_{0.45}$, что выше на 20% чем у чистого материала $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$.

Работа выполнена при поддержке проекта Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (грант № K2-2014-036).

ЛИТЕРАТУРА

1. Masset A. C. et al.. Physical Review B., 2000, vol.62, № 1, p. 166.
2. Liu C. J. et al.. Journal of electronic materials., 2011, vol.40, № 5, p. 1042-1045.

28 ПОВЫШЕНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЕЛЕНИДА МЕДИ

Щедров Е. Р., Инглизьян П. Н., Новиньков В. В., Захарян Л. А., Белова Н. Т.

ООО «ЭРА-ИСТОК» АН Абхазии, Сухум
E-mail: sfti-era@mail.ru

Селенид меди представляет собой высокотемпературный материал р-типа проводимости, который способен заменить собой практически единственный применяемый в данный момент высокотемпературный материал на основе кремний - германия р-типа проводимости. При этом селенид меди отличается большей термоэлектрической эффективностью, а так же не содержит дорогостоящих компонентов. Практическому применению селенида меди препятствует ряд факторов, приводящих к нестабильности термоэлектрических характеристик. В связи с этим была проведена работа, целью которой являлось повышение стабильности термоэлектрических характеристик селенида меди.

Причин, приводящих к нестабильности термоэлектрических характеристик селенида меди несколько. К ним относятся: фазовый переход при температуре ~ 140 °С, выделения меди при прохождении границы области гомогенности, инконгруэнтный характер сублимации (сублимирует лишь селен), окисление за счет кислорода в окружающей среде, высокий коэффициент диффузии, высокий коэффициент термического расширения (КТР).

От выделений меди можно избавиться путем синтеза селенида меди при оптимальном соотношении основных компонентов. Оно находится в пределах $\text{Cu}_{1,988}\text{Se} - \text{Cu}_{1,750}\text{Se}$.

Добиться повышения стабильности термоэлектрических характеристик в процессе сублимации и окисления можно путем введения селенидов переходных металлов. Влияние добавок селенидов переходных металлов на стабильность термоэлектрических свойств отслеживалось путем измерения коэффициента термоэдс α , который характеризует отклонение от стехиометрии [1] в процессе отжига материалов, чистого, с различными добавками, в различных условиях.

На рис. 1 и 2 представлены зависимости относительного изменения коэффициента термоэдс α на чистом материале и с добавлением CdSe и ZnSe от времени сублимации в условиях вакуума при температуре 973 °К.

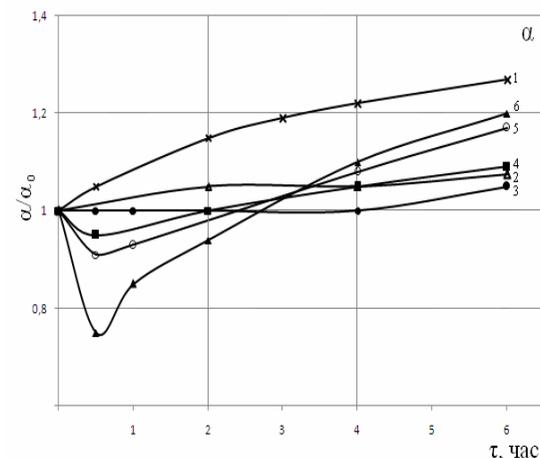


Рис. 1. Зависимость относительного изменения коэффициента термоэдс (α) селенида меди с добавками CdSe от времени сублимации в условиях вакуума при 973 К.
1- $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}$; 2 - $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+0,1$ мол. % CdSe; 3 - $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+0,2$ мол. % CdSe;
4 - $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+0,3$ мол. % CdSe; 5 - $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+0,4$ мол. % CdSe; 6 - $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+0,5$ мол. % CdSe.

Здесь и далее α_0 и α коэффициенты термоэдс до начала и после отжига. Из приведенных зависимостей (рис.1, 2) видно, что при добавлении в селенид меди селенидов переходных металлов стабильность коэффициента термоэдс в процессе сублимации заметно возрастает. Подобный эффект вызван тем, что добавление переходных металлов приводит к изменению механизма сублимации [2].

Если в чистом материале сублимирует лишь селен, что приводит к изменению концентрации носителей и в конечном итоге может привести к выделению меди, то при добавлении селенидов переходных металлов наряду с селеном начинает сублимировать переходной металл. Это приводит к компенсации отсутствия сублимации меди, и, следовательно, к повышению стабильности концентрации носителей, коэффициента термоЭДС и других термоэлектрических характеристик. В случае окисления селенида меди окисляется преимущественно медь, что приводит к обеднению материала медью, повышению концентрации носителей и понижению коэффициента термоэдс.

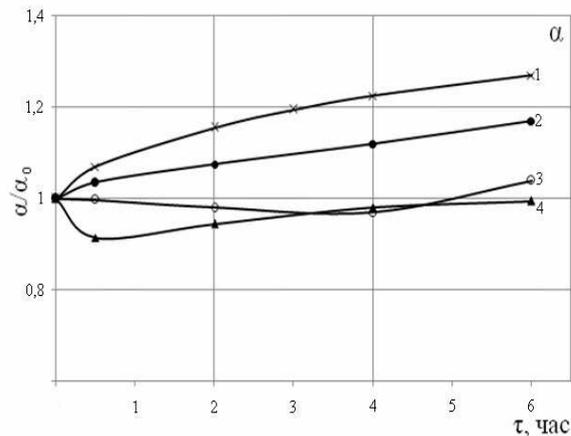


Рис. 2. Зависимость относительного изменения коэффициента термоЭДС (α) селенида меди с добавками ZnSe от времени сублимации в условиях вакуума при 973 К.

1. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}$; 2. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+0,4$ мол. % ZnSe; 3. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+1,0$ мол. % ZnSe; 4. $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+3,0$ мол. % ZnSe;

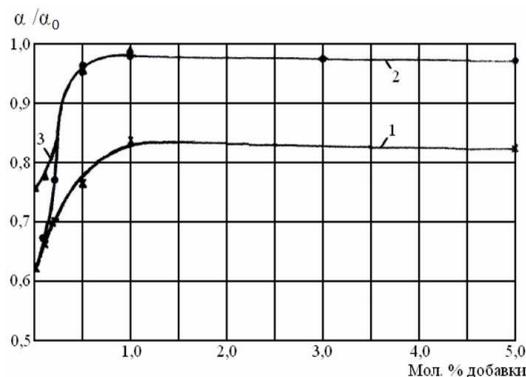


Рис. 3. Зависимость относительного изменения коэффициента термоэдс от содержания добавок при окислении в среде воздуха в течение 0,5 часа.

1 – $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+\text{CdSe}$; 2 – $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+\text{ZnSe}+\text{CdSe}$; 3 – $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+\text{ZnSe}$.

Введение в селенид меди переходных металлов приводит к тому, что на поверхности материала образуется пленка из окислов переходных металлов, которая по сравнению с продуктами окисления селенида меди лучше защищает материал от дальнейшего окисления повышая тем самым стабильность термоэлектрических характеристик.

На рис. 3. представлена зависимость относительного изменения коэффициента термоэдс от содержания добавок при окислении. При окислении сплавов содержащих легирующие добавки селенидов цинка и кадмия, стабильность коэффициента термоэдс существенно повышается, причем ZnSe в большей мере повышает стабильность коэффициента термоэдс (α) чем CdSe, кроме того, необходимо отметить, что повышение содержания добавок более, чем на 1 мол.% практически не влияет на стабильность коэффициента термоэдс при окислении.

Так же проводились исследования зависимости относительного изменения коэффициента термоэдс при окислении от времени (рис. 4)

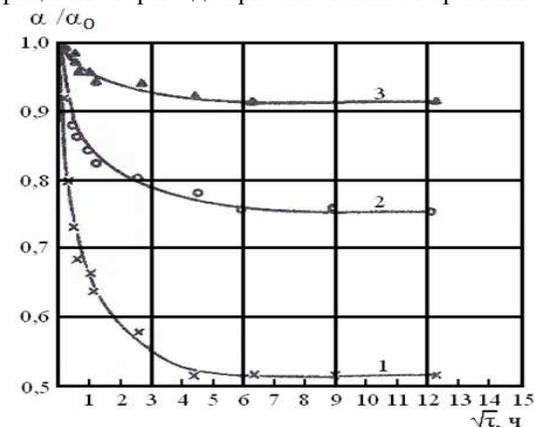


Рис. 4. Временная зависимость относительного изменения коэффициента термоэдс (α) в процессе окисления в среде воздуха при температуре 873 К.

1 – $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}$; 2 – $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+\text{CdSe}$; 3 – $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+\text{ZnSe}$

Из рис. 4 следует, что основные изменения коэффициента термоэдс (α) наблюдаются в течение первых 6 часов, после чего изменений практически не наблюдается.

Кроме того, необходимо отметить, что добавки переходных металлов способны понизить коэффициент диффузии меди в селениде меди [3] (рис. 5). Это довольно важно, так как высокий коэффициент диффузии меди поддерживает процессы сублимации и окисления. Понижение

коэффициента диффузии меди так же приводит к повышению стабильности свойств материала.

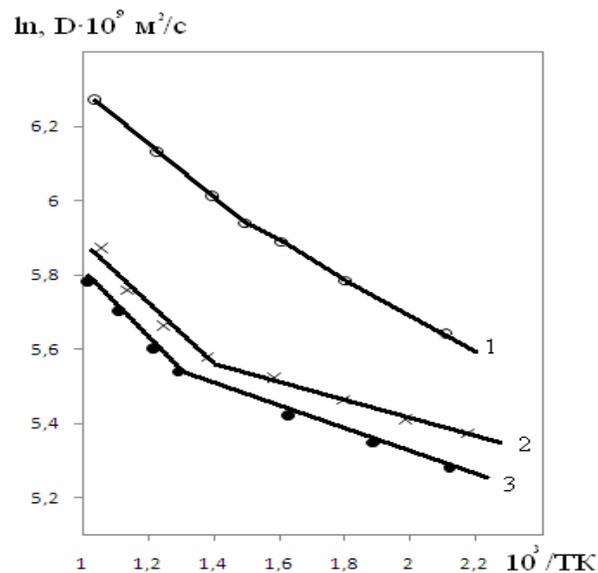


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента диффузии меди в селениде меди с добавками CdSe и ZnSe

1 - $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}$; 2 - $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+1$ мол. % CdSe; 3 - $\text{Cu}_{1,980}\text{Se}+1$ мол. % ZnSe.

Другие факторы, приводящие к нестабильности селенида меди, такие как выделения меди, высокая химическая активность селена, наличие фазового перехода и высокий коэффициент термического расширения можно устранить подбором оптимальных условий эксплуатации и конструктивных решений.

Выводы.

Показано, что подбор оптимального соотношения исходных компонентов способен устранить выделения меди, а легирование переходными металлами приводит к повышению стабильности материала в процессе сублимации и окисления. Такие результаты открывают возможности для создания составов селенида меди, пригодных для практического применения в высокотемпературных термоэлектрических батареях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Восканян А. А., Инглизян П. Н., Шевченко Я. М., Шмакова Т. Б. Известия АН СССР «Физика и техника полупроводников», 1980, т. 14, 804 – 806.
2. Пахомовская Н. С., Шевелева Т. Ф., Инглизян П. Н., Восканян А. А., Цандеков Н. К., Бологовская Ж. М., Мархолья Т. П. ИБ ППРВЭЭ и ТЭ, 1981, в.6 (104), 106-109.
3. Жуков В. Ф., Инглизян П. Н., Токарева А. Х. – ППРВЭЭ, 1983, 2 (112), 103 – 109.

29 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИЧИН НЕСТАБИЛЬНОСТИ СЕЛЕНИДА МЕДИ Cu_{2-x}Se

Лазба Б. А., Квициния Р. Ч., Инглизян П. Н., Новиньков В. В.,
Щедров Е. Р.

ООО «ЭРА-ИСТОК» АН Абхазии, Сухум
E-mail: sfti-era@mail.ru

В настоящий момент практически единственными термоэлектрическими материалами, применяемыми в области высоких температур, являются сплавы кремний-германий. Несмотря на стабильность этих сплавов, их термоэлектрическая эффективность невысока, к тому же германий – дорогой материал. Уже давно сплаву кремний-германий Р-типа предложена замена в виде селенида меди. Он лучший среди халькогенидов элементов I группы $A_2^I B^VI$, имеющий ряд преимуществ, таких как меньшая стоимость, экологичность компонентов и более высокая термоэлектрическая эффективность.

Технология синтеза селенида меди.

Последовательность операций при проведении нами синтеза селенида меди:

- изготовление кварцевой ампулы необходимого объема;
- промывка ампулы смесью кислот HF и HNO_3 в равных количествах;
- промывка ампулы дистиллированной водой;
- просушка и дегазация ампулы;
- нанесение графита на внутреннюю поверхность ампулы (графитизация внутренней поверхности ампулы);
- взвешивание навесок чистых компонентов сплава и их загрузка в ампулу (не более чем на 50% объема ампулы);
- откачка ампулы, напуск аргона (до давления 0,2 атм.), запайка ампулы;
- установка ампулы в качающуюся печь;
- разогрев ампулы до 1200 °С. При достижении температуры 1200 °С включается механизм качания печи в вертикальной плоскости со скоростью 20 качаний/ мин. в таком режиме ампула выдерживается в течение 1 часа. После чего производится охлаждение (со скоростью 100 ° в час) до температуры 800 °С с выдержкой 1 час при этой температуре. Затем печь выключается и осуществляется охлаждение ампулы совместно с печью до комнатной температуры;

- отжиг полученного слитка при температуре 700 °С в среде аргона при давлении 1 атм.

- размол полученного слитка до размера частиц 0,2 мм;

- проведение прессования порошка при температуре 700 °С и давлении 500 кг на см^2 в течение получаса с момента выхода на необходимый режим;

- разрезка прессовок на термостолбики с использованием алмазного диска или электроэрозионным способом.

Аналогичным образом получается и коммутационный материал.

Применению селенида меди мешает его нестабильность. В недалеком прошлом существовало ложное мнение о термодиффузионном переносе меди в холодный конец с её выделением. Проводимые исследования [1] распределения коэффициента термоэдс и удельного сопротивления вдоль образца селенида меди при наличии перепада температур и в его отсутствии показали, что термодиффузионный перенос меди в селениде меди нивелируется возникновением дырочной термоэдс при перепадае температур. Дырки скапливаются на холодном конце (+), тормозят катионы меди и даже начинают направлять их в обратную сторону.

В результате последующих исследований был выявлен ряд негативных факторов, как зависимых, так и независимых друг от друга, которые приводят к нестабильности селенида меди. Это:

- наличие фазового перехода β - α при $T \sim 140$ °С;

- высокий коэффициент диффузии меди $\sim 10^{-3}$ $\text{см}^2/\text{с}$, сравнимый с коэффициентом диффузии в жидкостях;

- инконгруэнтный характер сублимации селена и его химическая активность;

- высокий коэффициент термического расширения (КТР);

- неподходящие условия эксплуатации материала.

Стехиометрический селенид меди вообще не существует, это связано с особенностями диаграммы состояния селенида меди. Для обеспечения оптимальной для термоэлектрического применения концентрации носителей он должен быть с отклонением от стехиометрии. Установлено, что состав сплава для оптимальной концентрации носителей составляет $\text{Cu}_{1,988}\text{Se} - \text{Cu}_{1,750}\text{Se}$ (рис. 1).

Селенид меди получают как химическими методами, так и методом синтеза, во всех случаях получение селенида происходит при определенном нагреве. При попытках получить сплавы состава Cu_2Se или в близкого состава $\text{Cu}_{1,988}\text{Se}$ сплав попадает в двухфазную область $\text{Cu}+(\alpha$ -

Cu_{2-x}Se (рис.1), где происходит выделение меди [2]. На фотографии (рис. 2) показано, как выделилась медь на поверхности слитка.

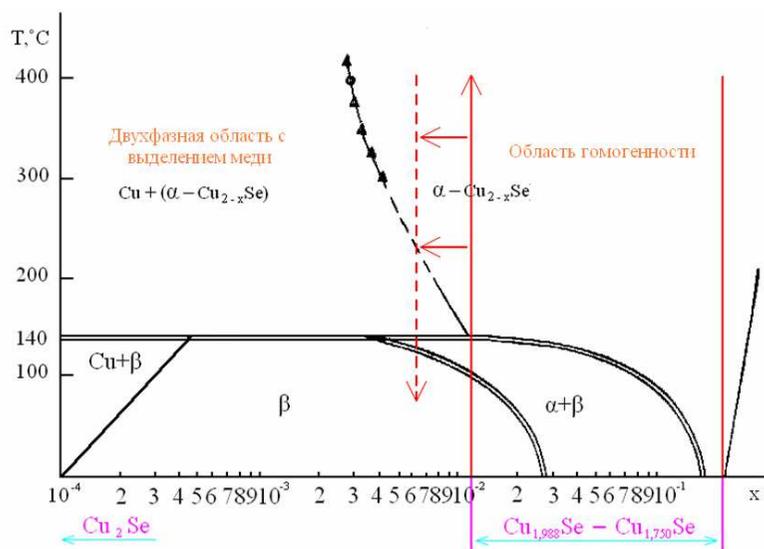


Рис. 1. Диаграмма состояния селенида меди Cu_{2-x}Se



Рис. 2. Выделение меди на слитке селенида меди

Дополнительный драйвер выделения меди – это сублимация селена в процессе нагрева. Отличительной особенностью селенида меди по сравнению с другими термоэлектрическими материалами является диссоциативный характер испарения, причем сублимирует лишь селен. Несмотря на то, что скорость испарения селенида меди по сравнению, например, с халькогенидами свинца и германия невелика, диссоциативный характер испарения в сочетании с высокой подвижностью меди в селениде меди приводит к смещению состава всего объема образца к стехиометрическому, так как избыточные атомы меди, появляющиеся в результате испарения селена на поверхности, под действием концентрационного градиента диффундируют вглубь образца. Это приводит к снижению концентрации носителей и соответствующему изменению термоэлектрических характеристик, что наблюдается экспериментально [3] на испытываемых образцах. Изменения термоэлектрических характеристик после достижения границы фазы будут сопровождаться выделением меди, причем, если на образце имеется перепад температуры, то медь будет выделяться на холодном конце (в соответствии с диаграммой состояния, (рис. 1), несмотря на то, что обеднение селеном происходит преимущественно на горячем конце. Возможна и такая ситуация: в процессе сублимации граница области гомогенности не достигнута, но состав образца стал более богат медью, чем $\text{Cu}_{1,988}\text{Se}$. Тогда медь выделится при охлаждении образца. При этом выделение меди будет происходить также на холодном конце образца.

Таким образом, диссоциативный характер испарения селенида меди в сочетании с высокой подвижностью катионов меди приводит к выделению меди на холодном конце, что создает иллюзию термодиффузионного переноса меди и является одним из факторов, приводящих к деградации селенида меди.

Окисление меди при прохождении фазового перехода – это еще один фактор нестабильности [4].

При нагреве селенида меди в соответствии с рассмотренными выше факторами происходит перераспределение меди во всем объеме, и изменяются термоэлектрические характеристики. Однако, если правильно подобран состав сплава и соблюдены другие условия эксплуатации материала, то выделение меди не должно произойти. При прохождении фазового перехода без выделения меди в процессе охлаждения происходит обратимое перераспределение меди вдоль образца. Равномерное распределение меди восстанавливается при комнатной температуре в течение 2 – 10 суток, а при $T > 140^\circ\text{C}$ в течение нескольких минут. Соответственно, восстанавливаются и термоэлектрические параметры.

Выводы.

Из проведенных исследований при рассмотрении факторов, приводящих к нестабильности селенида меди, следует, что причиной деградации является сочетание ряда физических особенностей селенида меди (поведение селенида в соответствии с диаграммой состояния, высокая подвижность катионов меди) с условиями проведения испытаний – газовая кислородосодержащая среда, возможность испарения, химическое взаимодействие с контактирующими металлами. Нестабильность селенида меди не свойство сплава, а следствие неоптимальных условий проведения испытаний, выбранных без учета особенностей его физических свойств.

Вышеизложенные проблемы решаемы при правильном подходе к селениду меди, то есть, если правильно подобрать состав материала, легирующие примеси и применить конструктивные решения, то можно получить хорошую термоэлектрическую эффективность на выходе, что подтверждают исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Восканян А. А., Инглизян П. Н., Лалыкин С. П., Плюто И. А., Шевченко Я. М. – Физика и техника полупроводников, 1978, т. 12, вып. 11, 2096-2099.
2. Отчет № 4933, 1979, СФТИ.
3. Восканян А. А., Инглизян П. Н., Шевченко Я. М., Шмакова Т. Б. – Известия АН СССР, Физика и техника полупроводников, 1980, т. 14, 804-806.
4. Инглизян П. Н., Цандеков Н. К., Восканян А. А., Такмазян Е. С., Симованян А. Х. – ППРВЭЭ, 1981, 1 (99) 105-108.

Повзнер А.А., Волков А.Г., Ноговицына Т.А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

E-mail: a.a.povzner@urfu.ru, agvolkov@yandex.ru

Моносилицид железа является узкощелевым полупроводником, в котором при температуре T_g (≈ 100 К) исчезает энергетическая щель между валентной зоной и зоной проводимости и имеет место переход в металлическое состояние [1]. В полупроводниковой области температур на температурной зависимости термоэдс ($S(T)$) FeSi возникает широкий температурный максимум (примерно 700 мкВ/К), а в металлической фазе происходит смена знака термоэдс [2]. Причина такого температурного изменения термоэлектрического эффекта все еще не установлена. Оценки диффузного вклада в $S(T)$ и возможности фононного увлечения, не дают согласия с экспериментальными данными, поскольку получающееся значение температуры максимума в три раза превышает наблюдаемое на эксперименте [3].

В работах [4, 5] было показано, что причиной электронного перехода и температурного подавления щели в FeSi связана с расщеплением электронных термов во флуктуирующих обменных полях:

$$\epsilon^{(\pm, \alpha)}(k) = 2^{-1} \left\{ \left(\epsilon_k^{(d)} + \epsilon_k^{(p)} + (Un_d/2) - \alpha Um \right) \pm \sqrt{\left(\epsilon_k^{(d)} - \epsilon_k^{(p)} + (Un_d/2) - \alpha Um \right)^2 + 4V^2(k)} \right\}, \quad (1)$$

$\alpha = \pm 1$ отвечает спин-симметризованным и спин-антисимметризованным гибридным состояниям р- и d-подобным состояниям. Подобные флуктуации (парамагноны), которые возникают вследствие электронных переходов между гибридными р- и d-состояниями валентной зоны, усиливаются с увеличением температуры. При этом роль электронной гибридизации в формировании электронной структуры полупроводникового соединения FeSi подтверждают результаты первопринципных расчетов [6, 7], согласно которым полупроводниковая щель этого соединения во многом обусловлена гибридизацией р- и сильно коррелированных d-состояний электронов моносилицида железа.

В настоящей работе изучен флуктуационный механизм формирования термоэдс, приводящий к парамагнетизму и к дополнительной температурной зависимости диффузной составляющей. При этом, используется модель электронной структуры, основанная на результатах первопринципных расчетов [6] и дополненная учетом влияния кулоновских корреляций на межузельную *pd*-гибридизацию.

Свободную энергию рассматриваемой электронной системы согласно [4] можно записать в виде

$$F/N_0 = -Un_d^2/4 - (T/N_0) \sum_{k,\alpha,\theta(\neq \pm 1)} \ln \left(1 + \exp \left[T^{-1} (\mu - \epsilon_k^{(\theta,\alpha)}) \right] \right) - \mu n + F_{pm} \quad (2)$$

$$F_{pm} = (3/2N_0) \sum_q \int d\omega \text{ctg}(\omega/2T) \left\{ (1-D^{-1}) / (D^{-1} + X_q(\omega)) - \ln(D^{-1} + X_q(\omega)) \right\} \quad (3)$$

Здесь, $\langle m^2 \rangle = (3/2N_0) \sum_q \int d\omega \text{ctg}(\omega/2T) (D^{-1} + X_q(\omega))^{-1}$ -

квадрат амплитуды флуктуаций спиновой плотности, $D^{-1} = 1 - n_{ef}^{(d)}/m$ - обратный фактор обменного усиления амплитуды флуктуаций спиновой плотности *d*-подобных электронов, $UX_q(\omega) = J_0(0) - J_q(\omega)$, $J_q(\omega)$ - интеграл двойного обменного взаимодействия, который определяется выражением, $2n_{ef}^{(d)} = \sum_{\alpha} \alpha n_{\alpha}^{(d)}$ и $2n_{ef}^{(p)} = \sum_{\alpha} \alpha n_{\alpha}^{(p)}$, $n_{\alpha}^{(d)}$ и $n_{\alpha}^{(p)}$ - числа заполнения спин-симметризованных ($\alpha=+1$) и спин-антисимметризованных ($\alpha=-1$) *p*- и *d*-подобных электронных состояний.

В полупроводниковом состоянии системы гибридинизованных электронов - $n_{ef}^{(d)} + n_{ef}^{(p)} = 0$ спиновая магнитная восприимчивость в согласии с экспериментом (см. [4]), равна нулю, хотя спиновые флуктуации в сильно коррелированной системе *d*-подобных электронов не равны нулю и возрастают с ростом температуры. Последнее обусловлено температурным изменением числа симметризованных и антисимметризованных по спину *p*- и *d*-подобных электронных состояний одной и той же гибридинизационной зоны ($n_{ef}^{(p,d)} \neq 0$). При этом общее число состояний зоны остается неизменным и химический потенциал сохраняет свое положение в центре полупроводниковой щели (рис.1).

Существование спиновых флуктуаций, отражающих эффекты расщепления электронных состояний флуктуирующими обменными

полями в сильно коррелированной полупроводниковой фазе, проявляется в температурных зависимостях электронных свойств и термоэлектрических эффектов. Рост числа парамагнетизма с температурой приводит к нарушению равновесия в электронной системе, что выражается в появлении внутреннего давления

$$P_{pm} = \frac{\partial F_{pm}}{\partial V}, \quad (4)$$

и приводит к обусловленному градиентом температуры перераспределению электронной концентрации по объему, т.е. к парамагнетизму.

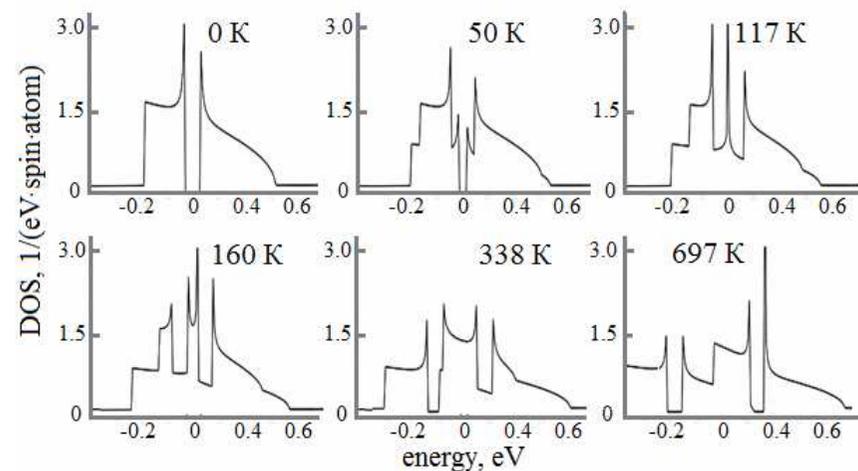


Рис. 1 Плотность гибридинизованных *p*- и *d*-состояний при различных значениях температуры.

Используя условие равновесия и определяя парамагнетизм в соответствии с (4), имеем

$$S(T) = S_D(T) + S_{pm}(T), \quad (5)$$

где $S_D(T) = \sum_{m=\pm 1,6} I_1^{(0,6)}(\langle m \rangle) / eT I_0^{(0,6)}(\langle m \rangle)$ - диффузная составляющая, обусловленная фермиевскими возбуждениями;

$$I_n^{(\theta, \alpha)}(\langle m \rangle) = \int_{-\infty}^{\infty} k^2(\epsilon, \langle m \rangle) \Phi^{(1)} \frac{d\epsilon^{(\theta, \alpha)}(k)}{dk} (e - m)^n \left(-\frac{\partial f_F}{\partial \epsilon}\right) d\epsilon, \quad \tau^{(1)} - \text{ время}$$

релаксации. Вторая составляющая $S(T)$ в (5) обусловлена парамагнитным увлечением

$$S_{pm}(T) = -\frac{5U^2}{3en_d} [D^{-1} + \kappa \langle m^2 \rangle / 2] \frac{d\langle m^2 \rangle}{dT} \quad (6)$$

Здесь, e - заряд электрона с учетом его знака; n_d - концентрация d-подобных электронов, κ - коэффициент спиновой жесткости. Согласно (5), (6) значение термоэдс в полупроводниковой фазе рассматриваемой системы электронов должно значительно превышать значение ее диффузной составляющей $S_D(T)$, связанной с термической активацией электронов через полупроводниковую щель (несмотря на ее температурную зависимость, обусловленную спиновыми флуктуациями [8]).

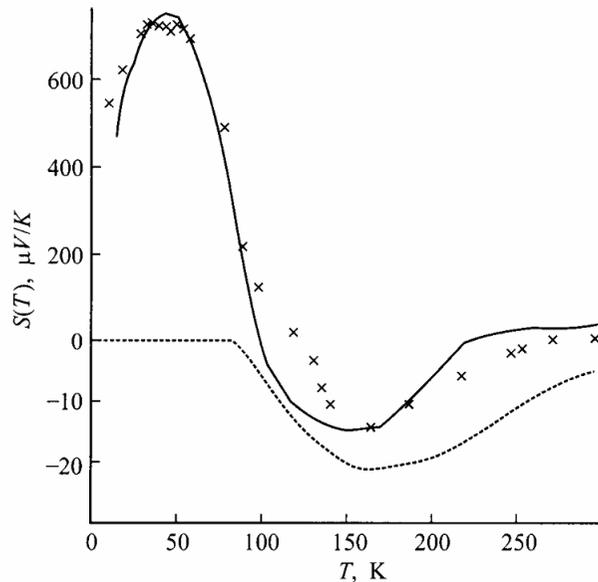


Рис. 2. Термо-эдс FeSi. Сплошная линия – результаты расчета. Пунктир – диффузная составляющая. Точки – эксперимент [2]

При этом наблюдаемый на эксперименте в полупроводниковом состоянии максимум зависимости $S(T)$ и последующая смена знака ее величины удовлетворительно описывается в рамках концепции парамагнитного увлечения (рис.2), но, как известно [3], не находят своего объяснения в концепции фононного увлечения.

После электронного перехода определяющим вкладом в термоэдс становится ее диффузная составляющая, температурная зависимость которой связана с изменением электронной плотности состояний.

Рассмотренные парамагнитные возбуждения также приводят к необычной температурной зависимости электронной теплоемкости FeSi, которая вытекает из анализа эксперимента [9]. В рамках разрабатываемой в настоящей работе модели, теплоемкость сильно коррелированного полупроводника с гибридной щелью ($c_v = -T d^2 F / dT^2$) определяется выражением:

$$c_v = c_{el}^{(0)} + c_{e-p} + c_{pm}, \quad (7)$$

в котором первые два слагаемых, связаны с фермиевскими возбуждениями ($c_{el}^{(0)}$) и спин-флуктуационными перенормировками электронного спектра (c_{e-p})

$$c_{el}^{(0)} = (p^2 / 12) \Gamma \sum_{n, \delta} g_{n, \delta}(m)$$

и

$$c_{e-p} = \left(U \sum_{\alpha} \alpha n_{\alpha}^{(d)} - U n_d \frac{dn_d}{d\langle m \rangle} - n \frac{d\mu}{d\langle m \rangle} \right) \frac{d\langle m \rangle}{dT},$$

а, слагаемое c_{pm} , обусловлено Бозе-возбуждениями спиновой подсистемы,

$$c_{pm} \approx U \langle m^2 \rangle / T + (3TD / 2U) \quad (8)$$

В соответствии с полученными выражениями, слагаемые c_{e-p} и c_{pm} в (7) не равны нулю и растут с ростом T в полупроводниковом состоянии, обеспечивая тем самым формирование температурного максимума теплоемкости и согласие с экспериментом (см. рис.2).

Таким образом, особенностью магнитных полупроводников с сильно коррелированным основным изоляторным состоянием является одновременное сосуществование спин-обусловленных термоэлектрических и калориметрических эффектов.

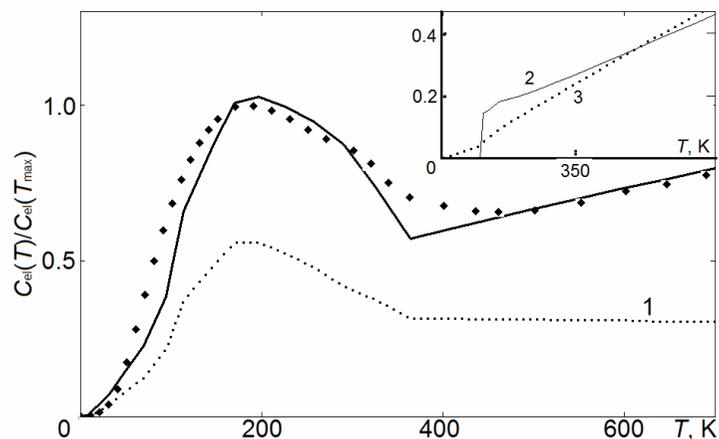


Рис. 3 Температурная зависимость электронной теплоемкости FeSi. Сплошная линия – результат расчетов: 1 – c_{e-p} , 2 – $c_{el}^{(0)}$, увеличенный в 200 раз, 3 – c_{pm} . Точки - результаты выделения электронного вклада [9].

При этом важную роль имеет *pd*-гибридизация, которая приводит к переходам между состояниями валентной зоны сильно коррелированного изолятора, что ведет к возникновению парамагнетизма, число которых возрастает с температурой за счет изменения емкостей подзон, а не активационных процессов. Максимум термоэдс возникает вследствие аномального спинового ангармонизма, возникающего в условиях максимального перемешивания *p*-и *d*-состояний (максимальная кривизна зависимости плотности состояний от энергии на рис.1). Минимум термоэдс коррелирует с возникновением максимума на электронной теплоемкости и связан в обоих случаях с формированием пика плотности электронных состояний вблизи энергий химического потенциала (рис.1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ohta H., Kimura S., Kulatov E., Halilov S., Nanba T., Motokawa M., Sato M., Nagasaka K. J. Phys. Soc. Japan, 1994. V. 63. P. 206–212.
2. Buschinger B., Geilbel C., Steglich F., Mandrus D., Young D., Sarrao J. L., Fisk Z. Physica B, 1997. 230-232. P.784.
3. F. J. Blatt, Physics of Electronic Conduction in Solids. (McGraw-Hill, New York, 1968).

4. Povzner A. A., Volkov A. G., Nogovitsyna T. A. JMMM, 2016. V. 409. P. 1–5.
5. Povzner A. A., Volkov A. G., Shumikhina K. A. Physics Procedia, 2015, V. 75, , P. 348-355
6. Fu C., Doniach S. Phys. Rev. B, 1995. V. 51. P. 17439–17445.
7. Mazurenko V. V., Shorikov A. O., Lukoyanov A. V., Kharlov K., Gorelov E., Lichtenstein A. I., Anisimov V. I. Phys. Rev. B, 2010. 81. 125131.
8. Volkov A. G., Povzner A. A., Kryuk V. V., Bayankin P. V. Phys.Sol.State, 1999. V. 41. N 6. P. 960-962
9. Povzner A. A., Filanovich A. N., Physica B. 2015. V. 456. P. 371–374.

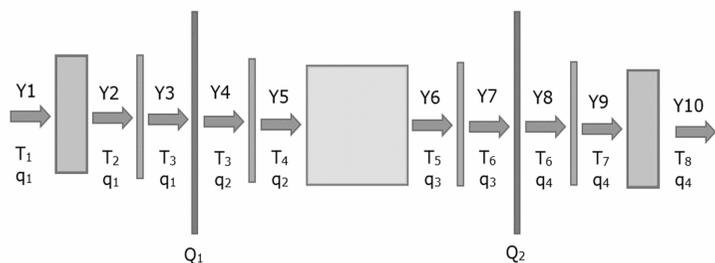


Рис. 2. Схема структуры с векторами и обозначениями: слои 1, 9 – теплообменники; 2, 4, 6, 8 – изоляционные слои; 3, 7 – нагреватели; 5 – исследуемый образец.

Поскольку материалы в рассматриваемой структуре имеют различные свойства, то при пропускании через образец тепловых волн вдоль оси x , в каждом слое они распространяются по-своему. Из-за этого возникает сдвиг фаз между мощностью нагревателя, изменяющейся по гармоническому закону, и его температурой. Зная, как влияют параметры материала на распространение в нём температурных волн, легко найти данный фазовый сдвиг, возникающий при гармоническом нагреве, а решив обратную задачу, можно определить внутренние характеристики каждого сегмента образца.

Измерение температуры предполагается проводить на нагревателе, что отличает данный метод от других, сходных с методом температурных волн Ангстрема [7, 8], в которых измеряют температуру образца на удалении от места нагрева. Также отличительной чертой является то, что при реализации нашей методики измерение температуры производится бесконтактным методом – это позволяет избежать возникновения погрешностей, вызванных утечками тепла по термопарам.

Для описания значений температуры T и теплового потока q и вычисления коэффициента температуропроводности κ , введён вектор-столбец $Y=(T, q)$, координаты которого изменяются при прохождении через каждый элемент. Коэффициент теплопроводности теплообменников

– χl , их удельная теплоёмкость – $c\rho l$, толщина – l . Тепловое

сопротивление изоляторов равно $r=l2/\chi2$, при нулевой расчётной теплоёмкости. Здесь $l2$ – фактическая толщина изоляции, $\chi2$ –

коэффициент теплопроводности. Тепловое сопротивление нагревателей считаем равным нулю. Коэффициент теплопроводности образца – χ ,

удельная теплоёмкость – $c\rho$, толщина – l .

При работе установки внешние стороны теплообменников А и А₁ термостатированы (рис. 1). Мощность плоских нагревателей

$Q_1 = Q(1 - \cos(\omega t))$ и $Q_2 = Q(1 + \cos(\omega t))$ с круговой частотой ω задаём,

подавая на них электрические напряжения (рис. 3):

$$U_1 = U \left| \cos\left(\frac{\omega}{2}t - \frac{\pi}{2}\right) \right|; \quad U_2 = U \left| \cos\left(\frac{\omega}{2}t + \frac{\pi}{2}\right) \right|$$

где, t – время.

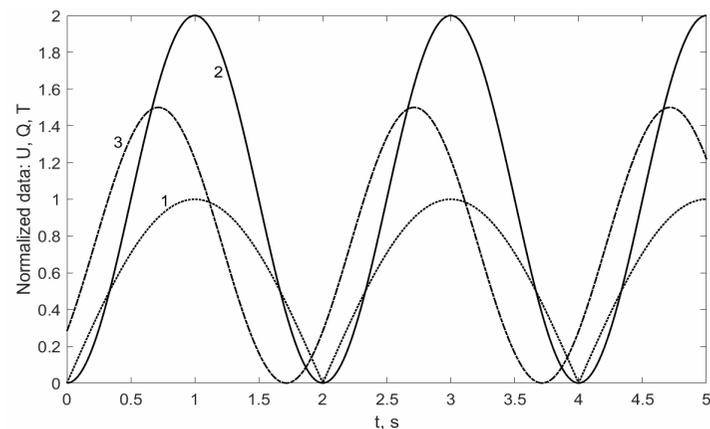


Рис. 3. Типовые нормированные графики напряжения $U_1 = U \left| \cos\left(\frac{\omega}{2}t - \frac{\pi}{2}\right) \right|$ (1), мощности $Q_1 = Q(1 - \cos(\omega t))$ (2) и температуры $T_1 = T(1 - \cos(\omega t + \Delta\varphi))$ (3) одного нагревателя.

3. ВЫВОД УРАВНЕНИЙ

Предполагается, что измерения должны проходить в вакуумной камере при невысоких температурах, поэтому конвекция и радиационный теплообмен пренебрежимо малы, а температуры и тепловые потоки зависят только от координаты x и времени t .

Для тепловой системы возьмём уравнения теплового баланса и теплопроводности Фурье:

$$\begin{cases} \frac{\partial q'(x',t)}{\partial x'} + c\rho \frac{\partial T'(x',t)}{\partial t} = 0, \\ \frac{\partial T'(x',t)}{\partial x'} + \chi q'(x',t) = 0 \end{cases} \quad (1)$$

Для решения системы перейдём в частотную область:

$$\begin{cases} \frac{\partial q'}{\partial x'} + c\rho \frac{\partial T'}{\partial t} = 0, \\ \frac{\partial T'}{\partial x'} + \chi q' = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} \frac{\partial \tilde{q}}{\partial x'} + i\omega c\rho \tilde{T} = 0, \\ \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x'} + \chi \tilde{q} = 0 \end{cases} \quad (2)$$

А после перехода к безразмерным величинам система (2) примет вид (3):

$$\begin{cases} \bar{x} = x/x_s \\ \bar{T} = T/T_s \\ \bar{q} = q/Q \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} T_s = \frac{Q}{\sqrt{k\omega c\rho}} \\ x_s = \sqrt{\frac{k}{\omega c\rho}} \end{cases} \quad (3) \rightarrow \begin{cases} \frac{d\bar{q}}{d\bar{x}} + i\bar{T} = 0 \\ \frac{d\bar{T}}{d\bar{x}} + \bar{q} = 0 \end{cases} \quad 0 < \bar{x} < L, \quad L = l\sqrt{\frac{\omega c\rho}{k}} \quad (4)$$

Граничные условия для комплексных амплитуд (Рис. 2) равны:

$$\bar{T}(0) = \bar{T}_4; \quad \bar{q}(0) = \bar{q}_2$$

Определив граничные условия для образца и выразив их через известные температуры двух нагревателей, можем решить уравнение теплопроводности для исследуемого материала.

Итак, имеем систему уравнений (4) с граничными условиями

$$\bar{T}(0) = \bar{T}_3, \quad \bar{q}(0) = \bar{q}_2, \quad \bar{T}(L) = \bar{T}_5, \quad \bar{q}(L) = \bar{q}_3$$

$$\begin{cases} \bar{T}_4 = \bar{T}_3 + \frac{R\bar{T}_3}{R_1 + R} - R, & \bar{q}_2 = -\frac{\bar{T}_3}{R_1 + R} + 1 \\ \bar{T}_5 = \bar{T}_6 + \frac{R\bar{T}_6}{R_1 + R} + R, & \bar{q}_3 = \frac{\bar{T}_6}{R_1 + R} + 1 \end{cases}$$

В матричном виде (для безразмерных комплексных амплитуд) векторы Y связаны матрицей M : $Y_6 = M Y_5$ (5), где

$$Y_6 = \begin{pmatrix} \bar{T}_5 \\ \bar{q}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{T}_6 + \frac{R\bar{T}_6}{R_1 + R} + R \\ \frac{\bar{T}_6}{R_1 + R} + 1 \end{pmatrix}, \quad Y_5 = \begin{pmatrix} \bar{T}_4 \\ \bar{q}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{T}_3 + \frac{R\bar{T}_3}{R_1 + R} - R \\ -\frac{\bar{T}_3}{R_1 + R} + 1 \end{pmatrix}$$

тогда (5) равносильно записи:

$$M \begin{pmatrix} \bar{T}_3 + \frac{R\bar{T}_3}{R_1 + R} - R \\ -\frac{\bar{T}_3}{R_1 + R} + 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{T}_6 + \frac{R\bar{T}_6}{R_1 + R} + R \\ \frac{\bar{T}_6}{R_1 + R} + 1 \end{pmatrix} \rightarrow \bar{T}_3 \rightarrow \varphi = \text{atan} \frac{\text{Im} \bar{T}_3}{\text{Re} \bar{T}_3}$$

Из последнего выражения получаем безразмерную комплексную температуру нагревателя и находим фазовый сдвиг между его мощностью

и температурой φ .

В рассмотрение удобно ввести безразмерный коэффициент температуропроводности образца K и безразмерное тепловое сопротивление B :

$$K = \frac{1}{L^2} = \frac{\chi}{\omega c\rho l^2} = \frac{\kappa}{\omega l^2}; \quad B = \omega c\rho l r = \omega c\rho l \frac{l_2}{k_2}$$

При построении графиков $K(\varphi)$ (рис. 4) отметим взаимно-однозначное

соответствие между углом сдвига фаз φ и безразмерной

температуропроводностью в середине области значений φ , например, для

$n=3$. Это сильно упрощает обработку данных.

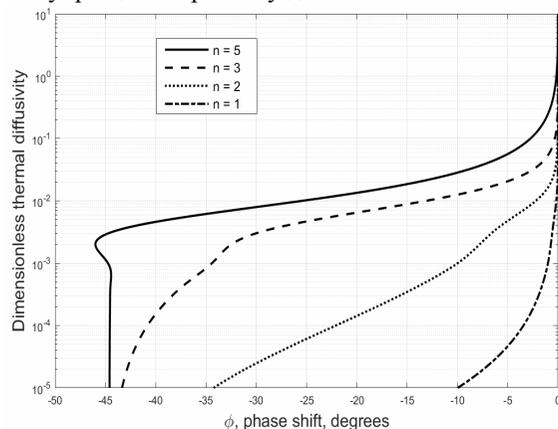


Рис. 4. Графики зависимостей безразмерной температуропроводности образца от фазового сдвига при различных значениях безразмерного теплового сопротивления.

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ВЕРИФИКАЦИЯ МЕТОДИКИ.

Опробирование методики проведено на макете измерительного стенда с мультиметром Keithley 2000 multimeter и двумя источниками питания Keithley 2260B-30-36, управляемыми с ПК программой в среде NI LabVIEW. Термостатирование осуществлялось за счёт водяного охлаждения, а нагрев – плоским нагревателем из нихрома. Измерения

температуры происходили непрерывно бесконтактным методом с помощью тепловизора FLIR A655sc. После обработки экспериментальных данных, зная плотность и теплоёмкость материала, получили значения теплопроводности образца из теллурида висмута, представленные в таблице 1.

На рис. 5 представлены экспериментальные данные с графиками аппроксимирующих функций и синхронизирующим сигналом, по которому определяем фазовый сдвиг.

Таблица 1: экспериментальные данные, полученные на макете экспериментальной установки при исследовании образца из теллурида висмута. Погрешность указана относительно данных от производителя материалов.

	Амплитуда T, °C	Частота, Гц	Средняя T, °C	Фазовый сдвиг, рад	Теплопроводность, Вт/(м*К)
Данные 1	4.339	0.5408	30.09	1.2636	1.491 (-12.3%)
	3.579	0.542	30.59	1.2741	
Данные 2	16.57	0.5423	63.11	1.2421	1.484 (-14.6%)
	19.91	0.5402	61.84	1.3079	

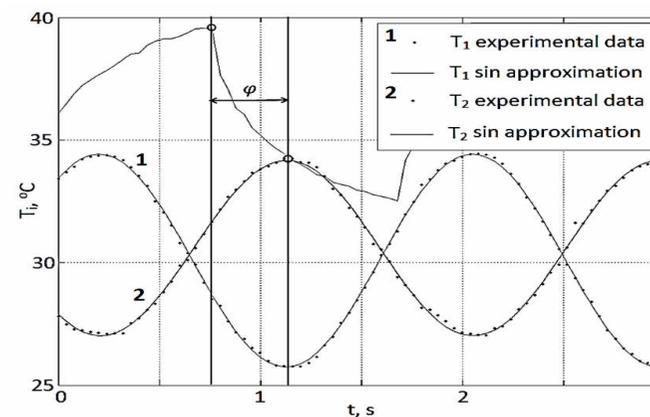


Рис. 5. Экспериментальные графики температур нагревателей с аппроксимирующими синусоидами и синхронизирующим сигналом от источника питания.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ И КОЭФФИЦИЕНТА ЗЕЕБЕКА.

В случае, когда необходимо одновременно получить и

тепловые, и электрические характеристики образца, необходимо подключить к нему токовводы. Кроме того, после решения тепловой подсистемы (2) проводим два измерения для каждой температуры: на коротком замыкании термоэлектрической ветки и на холостом ходу. В результате этих измерений получаем значения напряжения холостого хода (U_{xx}) и тока короткого замыкания ($I_{кз}$), откуда по соотношениям (7а) и (7б), следующим из закона Ома для неоднородного участка проводника в случае термоэлектрической природы ЭДС (6), находим удельную электропроводность и коэффициент термо-ЭДС:

$$U_{xx}: \Delta\tilde{\varphi} = \alpha \int_{\tilde{T}_1}^{\tilde{T}_2} d\tilde{T} \rightarrow \alpha = \Delta\tilde{\varphi} / (\tilde{T}_2 - \tilde{T}_1) \quad (7a)$$

$$\alpha \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x} + \frac{\partial \tilde{\varphi}}{\partial x} = \frac{\tilde{j}}{\sigma} \quad (6) \Rightarrow$$

$$I_{кз}: \tilde{j} = \alpha \sigma \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x} \rightarrow \begin{cases} \tilde{I}_1 = S \alpha \sigma \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_{x=x_1}} \\ \tilde{I}_2 = S \alpha \sigma \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_{x=x_2}} \\ \tilde{I} = \frac{\tilde{I}_1 + \tilde{I}_2}{2} \end{cases} \rightarrow \sigma = \frac{\tilde{I}}{S \alpha \left(\frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_{x=x_1}} + \frac{\partial \tilde{T}}{\partial x_{x=x_2}} \right)} \quad (7b)$$

где j – комплексное значение силы тока, φ – внешний электрический потенциал, σ – электропроводность, α – коэффициент термо-ЭДС, S – площадь поперечного сечения образца, x_1 и x_2 – координаты противоположных краёв образца.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Наши расчёты и предыдущие разработки в данном направлении [6, 8] подтвердили перспективность данного метода. Точность аналитических вычислений фазового сдвига хорошо согласуется с численным моделированием, что показано экспериментально. Результаты измерений имеют хорошее соответствие со справочными значениями для первого прототипа, это обосновывает целесообразность дальнейшей отработки описанного метода. На текущем этапе в тепловой системе уравнений не учитываются эффекты Джоуля-Ленца и Пельтье, а электрическая часть работает отдельно от тепловой. В дальнейшем планируется объединить тепловую и электрическую системы в общую систему уравнений, которая будет состоять из неоднородного уравнения теплового баланса, неоднородного уравнения теплопроводности Фурье, теоремы Гаусса, выражения для напряжённости электрического поля через градиент потенциала и материальных уравнений Максвелла: закона Ома для неоднородного участка проводника в дифференциальной форме и закона сохранения заряда.

Это позволит получить более точные значения коэффициента Зеебека и удельной электропроводности, а также коэффициента теплопроводности напрямую.

Работа выполнена при поддержке МИНОБР науки, грант 14.577.21.0113, идентификационный номер RFMEFI57714X0113.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] V. Andrei, K. Bethke and K. Rademann, *Energy Environ. Sci.*, **9**, 1528 (2016)
- [2] C. Martín-Gómez, M. Ibáñez-Puy, J. Bermejo-Busto, J. A. Sacristán Fernández, J. C. Ramos, A. Rivas, *BSE&T*, **37**(4), p. 431 (2015).
- [3] D. Zhao, G. Tan, *APPL THERM ENG*, **66**(1–2), p. 15 (2014).
- [4] R. A. Poshekhonov, A. S. Osipkov, M. O. Makeev, *GJPAM*, **12**(1), p. 677 (2016).
- [5] G. Rogl, A. Grytsiv, P. Rogl, N. Peranio, E. Bauer, M. Zehetbauer, O. Eibl, *Acta Mater.*, **63**, p. 30 (2014).
- [6] А. Д. Ивлиев, *TBT*, **47**(5), с. 771 (2009).
- [7] А. J. Angstrom, *Ann. Phys.*, **513**, p. 114 (1861).
- [8] О. А. Краев, А. А. Стельмах, *TBT*, **1**(1), с. 8 (1963).

32 ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПРЯМЫМ
И КОСВЕННЫМ МЕТОДОМ НА ПРИМЕРЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА
 $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$

Самусевич К.Л.¹, Смирнов С.А.¹, Константинов П.П.², Асач А.В.¹,
Исаченко Г.Н.², Орлов Ю.В.¹

¹Университет ИТМО, Санкт-Петербург Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт Петербург
Россия

E-mail: k.l.samusevich@gmail.com

Главным критерием при изучении термоэлектрических материалов является такой параметр, как термоэлектрическая добротность (Z), которая зависит от коэффициентов термоэдс, электропроводности и теплопроводности. Погрешности, присутствующие при измерении этих трех величин в результате могут приводить к завышенным значениям Z . Если при измерении коэффициента термоэдс на различных установках больших расхождений не наблюдается [1], то неправильные измерения теплопроводности могут значительно исказить значение термоэлектрической добротности.

При измерении теплопроводности используются несколько различных методов, которые можно отнести либо к прямым, либо к косвенным. В каждом из используемых методов есть свои источники ошибок, которые, так или иначе, сказываются на точности измерения. В данной работе представлены результаты измерений теплопроводности твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ различными методами.

Измерения стационарным методом проводились на установке разработанной Петровым [2]. Достоинством этого метода является прямое измерение теплопроводности из соотношения

$$Q = \lambda \Delta T$$

при известном тепловом потоке Q и разности температуры ΔT . Главным источником погрешности при таком методе измерений являются потоки тепла, минуящие образец. Поскольку измерение проводится в стационарных условиях, на установление равновесия требуется длительное время, в результате на снятие температурной зависимости уходит несколько дней.

Для ускорения процесса измерения теплофизических свойств материалов в последнее время становится популярен метод лазерной вспышки [3]. В данном случае определение теплопроводности

производится при помощи трех параметров: температуропроводности (α), удельной теплоемкости (c_p) и плотности (ρ), которые связаны с теплопроводностью следующим соотношением:

$$\lambda(T) = \alpha(T) \cdot c_p(T) \cdot \rho(T).$$

Каждый из приведённых здесь множителей определяется с некой погрешностью, что в результате снижает точность определения теплопроводности.

Измерение теплопроводности методом лазерной вспышки проводилось на измерительной установке XFA 500, изготовленной фирмой Linseis (Германия) [4]. Данная установка предназначена для измерения плоских образцов диаметром 12,7 мм и толщиной до 5 мм. Образец облучается высокоинтенсивным коротким импульсом лучистой энергии. Энергия импульса поглощается фронтальной поверхностью образца, а вызванный импульсом подъем температуры на обратной стороне образца записывается на термограмме, из которой по скорости нагрева вычисляется коэффициент температуропроводности из выражения

$$\alpha = 0,1388 \frac{l^2}{t_{0.5}},$$

где α – температуропроводность, cm^2/c ; l , $t_{0.5}$ – толщина образца (см) и время 50%-ого увеличения температуры на обратной стороне образца, с.

Одновременно с измерением температуропроводности на данной установке возможно и измерение удельной теплоемкости. Оно производится относительно эталонного образца с известной теплоёмкостью (в нашем случае использовался графит). При облучении образец нагреется на температуру

$$\Delta T = \frac{E}{mc_p},$$

где E – поглощенная образцом энергия импульса, m – масса образца, c_p – теплоемкость. Если облучать эталон и измеряемый образец импульсом с одинаковой энергией тогда удельную теплоемкость образца можно рассчитать по формуле:

$$c_{p \text{ обр.}} = \frac{c_{p \text{ эт.}} \cdot \Delta T_{\text{э.}} \cdot m_{\text{э.}}}{\Delta T_{\text{обр.}} \cdot m_{\text{обр.}}},$$

где в числителе параметры эталона, а в знаменателе температура и масса исследуемого образца. Для того, чтобы обеспечить равное поглощение энергии (E) на всех образцах, они покрываются тонким слоем графита. Неконтролируемая толщина нанесенного слоя и различие в коэффициентах серости от образца к образцу могут давать

дополнительный вклад в погрешность измерения удельной теплоемкости при измерении ее таким методом.

Плотность образца определялась методом гидростатического взвешивания.

Чтобы установить различие измерений описанных выше методик, на образцах, вырезанных из одного слитка твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, были измерены теплопроводность абсолютным стационарным методом и методом лазерной вспышки.

Снятие значений теплопроводности стационарным методом проводилось на образце прямоугольной формы с размерами $9 \times 9 \times 18$ мм. Для измерения температуропроводности и теплоемкости вырезался образец диаметром 12,7 мм и толщиной 2,3 мм.

Полученные результаты измерения теплопроводности в диапазоне температур от 300 К до 500 К представлены на рисунке 1.

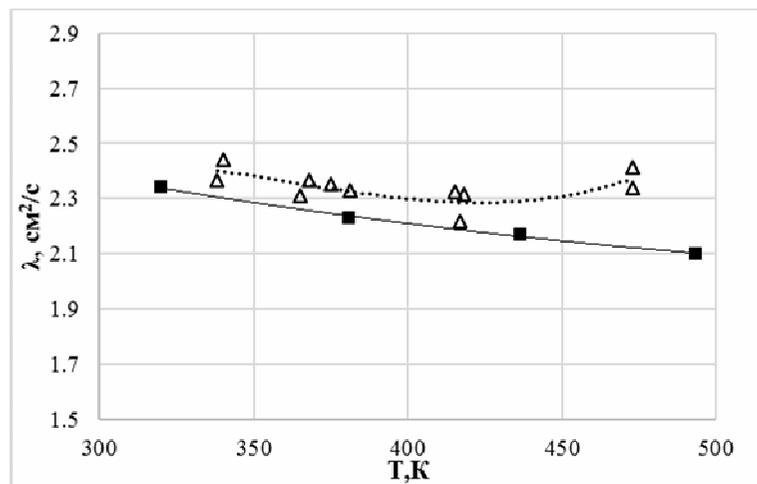


Рис.1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, ■ – абсолютный стационарный метод, Δ – метод лазерной вспышки

Как видно из кривой на рис.1 значения теплопроводности, полученные методом лазерной вспышки, лежат выше точек, полученных стационарным методом, но не превышают 10%, что находится в пределах заявленной погрешности установки.

В настоящей работе рассматривался и вопрос о выяснении оптимальной толщины образца термоэлектрического материала и установления зависимости погрешности измерения от толщины образца.

Для проведения эксперимента было подготовлено 3 пластины различной толщины: 2,3 мм, 1,7 мм и 1,05 мм. Для измерения температуропроводности использовался метод лазерной вспышки. Температуропроводность образца определялась в температурном диапазоне от 300 К до 600 К.

Полученные результаты представлены на рисунке 2.

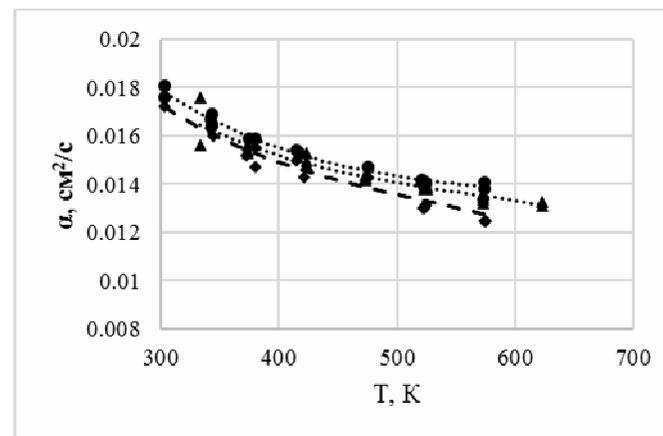


Рис.2. Температурная зависимости температуропроводности образцов разной толщины твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$, ▲ - образец толщиной 2,3 мм, ◆ - образец толщиной 1,05 мм, ● - образец толщиной 1,7 мм

Из полученной характеристики видно, что образец толщиной 1,7 мм показывает завышенные значения температуропроводности, а толщиной 1,05 мм – заниженные, относительно образца толщиной 2,3 мм. Таким образом, явной корреляции между толщиной образца и ошибкой измерения не наблюдается. При этом погрешность измерения лежит в пределах, заявленной производителем.

Проведенные сравнительные измерения теплопроводности на примере твердого раствора $Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}$ показывают возможность точного измерения температуропроводности и удельной теплоемкости средствами одной измерительной установки Linseis XFA 500, а также независимость значений температуропроводности от толщины исследуемых образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. König, J.D. et al. Thermoelectric Metrology Standardization. 32nd International Conference on Thermoelectrics, June 30.-July 04. 2013, Kobe, Japan.
2. Петров А.В. Методики измерения теплопроводности полупроводников при высоких температурах Термоэлектрические свойства полупроводников. Сборник трудов I и II совещаний по термоэлектричеству / Под ред. В.А. Кутасова. М.-Л.: Изд. АН СССР, 1963. С. 27–35.
3. Parker, W.J., Jenkins, R.J., Butler, C.P., and Abbott, G.L., "A Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity, and Thermal Conductivity", Journal of Applied Physics, 32 (9), 1961, pp. 1679-1684.
4. Новотельнова А.В., Асач А.В. Лаборатория исследования свойств термоэлектрических материалов // Низкотемпературные и пищевые технологии в XXI веке. Материалы VI международной научно-технической конференции. – Санкт-Петербург. НИУ ИТМО; ИХБТ, 2013. – С.206-208. – 818 с.

V. Термоэлектрические преобразователи

35 МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Новотельнова А. В., Асач А. В., Когай В., Ережеп Д., Тукмакова А. С.,
Гамова К.А.

Университет ИТМО, Санкт-Петербург

E-mail: kogayvs@gmail.com

Термоэлектрические устройства представляют собой преобразователи тепловой энергии в электрическую (в режиме генератора) и наоборот (в режиме охладителя). Ветви термоэлемента в процессе эксплуатации подвергаются воздействию переменных по их длине температур. Термоэлектрические модули не имеют движущихся частей, однако, вследствие различия коэффициентов термического расширения у материалов ветвей *n*- и *p*-типа проводимости в термоэлектрических устройствах могут возникать термомеханические напряжения.

Коэффициент полезного действия термоэлектрических преобразователей, работающих в генераторном режиме, зависит от величины перепада температур между горячей (T_2) и холодной (T_1) сторонами

$$\eta = \frac{T_2 - T_1}{T_2} \eta^*,$$

где η^* - коэффициент, зависящий от геометрических параметров устройства, свойств материалов и от согласования генератора с нагрузкой[1].

При выборе материалов термоэлектрических ветвей *p*- и *n*-типа критерием служит достижение максимальной эффективности изделий. Состав материала *p*- и *n*- ветвей термоэлемента может быть отличен. Высоким значениям эффективности термоэлектрических генераторов способствует переменный состав материала ветви по его длине [2]. Используемые материалы для сохранения целостности модуля должны обладать близкими значениями коэффициентов термического расширения. На практике подобрать материалы ветвей, удовлетворяющих этому условию, достаточно сложно, что создает проблемы с обеспечением механико-прочностных характеристик в процессе эксплуатации изделий. Под действием градиента температур происходит неравномерная

деформация ветвей, которая в свою очередь может оказывать механическое воздействие на керамическую пластину. Это может привести к снижению надежности термоэлектрических преобразователей в процессе эксплуатации [3].

Появление термомеханических напряжений и их распределение в объеме термоэлектрического преобразователя можно прогнозировать на этапе разработки изделий и подбора термоэлектриков. Решению этой задачи может способствовать моделирование термомеханических процессов в преобразователях с использованием в модели геометрических параметров и свойств реальных термоэлементов.

Исследование механико-прочностных термоэлектрических характеристик производилось методом конечных элементов с использованием программного продукта Comsol Multiphysics. Возможность решения подобной задачи для отдельно взятого термоэлемента была ранее представлена в [4]. Однако, принятые в [4] граничные условия далеки от реальных, т.к. ветви термоэлемента были зафиксированы с одной стороны.

В настоящей работе моделируются процессы, происходящие в термоэлектрическом модуле. Моделируемый объект представляет собой термоэлектрический модуль (рис. 1), который включает в себя 256 ветвей (127 пар ветвей n - и p - типа проводимости), соединенных между собой с помощью медных шин для образования электрической цепи (рис. 2).

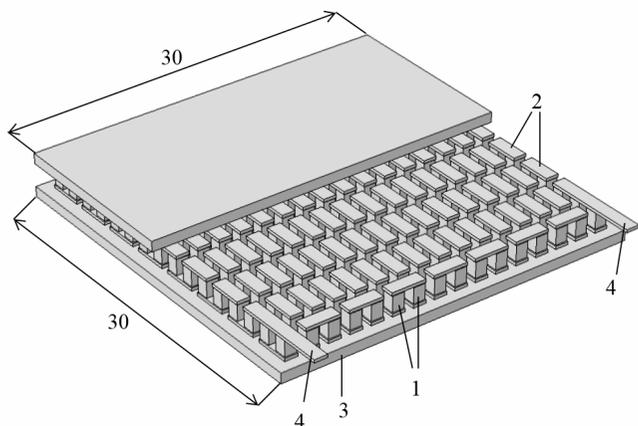


Рис. 1. Термоэлектрический модуль. 1- ветви термоэлементов, 2- медные шины, 3 – теплообменная пластина, 4 – контактные выводы

Материалом ветвей служит теллурид висмута Bi_2Te_3 , легированный сурьмой и оловом. Коэффициенты Зеебека,

теплопроводности и электропроводности материалов были заданы зависимостью от температуры [4]. Роль припоя между ножками и медными шинами выполняют висмут-никелевые пластины. Материал теплообменной пластины – Al_2O_3 .

Мультифизическая модель термоэлектрического устройства включает в себя основные уравнения электро- и теплопроводности с учетом вклада термоэлектрических эффектов.

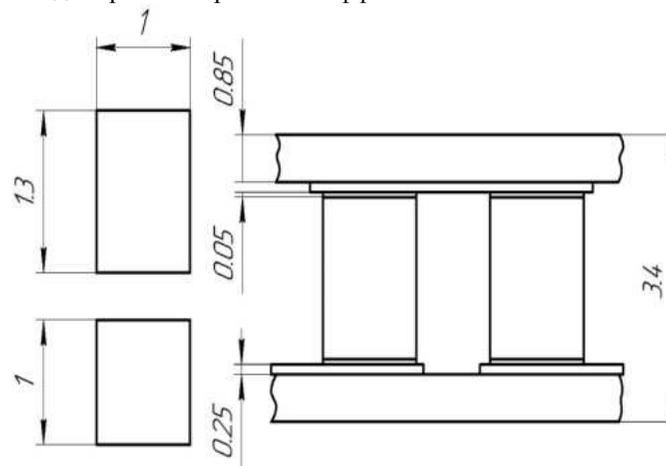


Рис. 2. Термоэлектрическая ветвь

А-А

Уравнение теплопроводности записано в виде:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla \cdot \mathbf{q} = Q_e, \quad (4)$$

где ρ - плотность материала, T - абсолютная температура, C_p - теплоемкость при постоянном давлении, Q_e - источник Джоулева тепла; \mathbf{q} - плотность теплового потока:

$$\mathbf{q} = -k \nabla T + ST\mathbf{J}, \quad (5)$$

где k - коэффициент теплопроводности материала, ∇T - градиент температуры, S - коэффициент Зеебека, \mathbf{J} - плотность тока:

$$\mathbf{J} = -\sigma(\nabla V + S \nabla T), \quad (6)$$

где V - электрический потенциал, σ - коэффициент электропроводности

Закон сохранения заряда записан в виде:

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (7)$$

Величина термического расширения ε_{th} , возникающего при тепловом воздействии, зависит от коэффициента термического расширения α материала, температуры нагрева T , и исходной температуры (температуры окружающей среды) T_{ref} :

$$\varepsilon_{th} = \alpha(T - T_{ref}) \quad (8)$$

В качестве граничных условий теплообмена были приняты:

- граничные условия первого рода для теплообменных пластин; температура одной из пластин принималась постоянной и равной $T_0=293\text{K}$, температура другой изменялась от 340 К до 380 К с шагом в 10 К;

- для всех остальных поверхностей модуля приняты граничные условия третьего рода – конвективный теплообмен с окружающей средой с коэффициентом теплоотдачи $h=10 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

При расчете механических напряжений были механически зафиксированы верхняя грань верхней теплообменной пластины и нижняя грань нижней пластины и контактные выводы.

Граничные условия для электрического потенциала соответствуют нулевому потенциалу на внешней поверхности одного из контактов ($U_0=0$) и электрической изоляции для остальных поверхностей модуля.

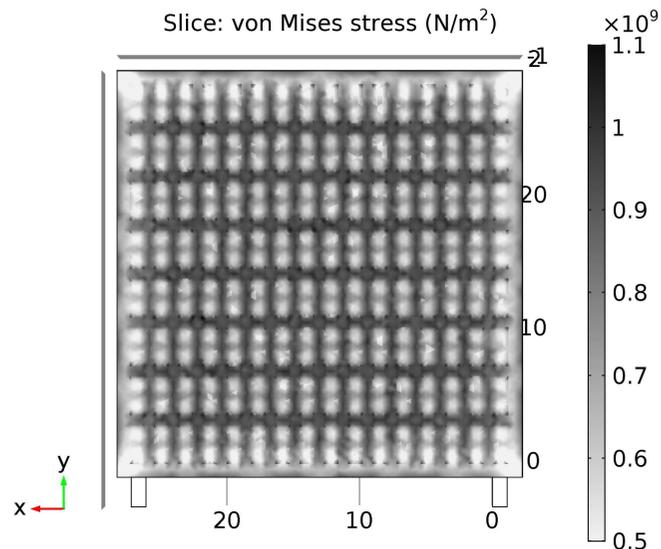


Рис.3 Распределение контактных механических напряжений при $T_{cp}=393 \text{ K}$

Распределение контактных механических напряжений в плоскости сечения между теплообменной пластиной и медной шиной представлено на рис.3. Наибольшие механические напряжения возникают на участках теплообменной пластины между медными шинами.

Исследована зависимость максимальных значений механических напряжений σ_{max} от температуры ветви T_{cp} , определяемой как $T_{cp}=(T_x+T_y)/2$ (рис. 4). Учитывая, что максимальное механическое напряжение, которое может выдержать теплообменная пластина без разрушения, равно $\sigma_{max}=650 \cdot 10^8 \text{ Н}/\text{м}^2$ [5], имеем запас прочности для рабочего диапазона температур в $150 \cdot 10^8 \text{ Н}/\text{м}^2$.

Модель соответствует реальным устройствам и может быть применена для исследования новых перспективных материалов для термоэлектрических преобразователей.

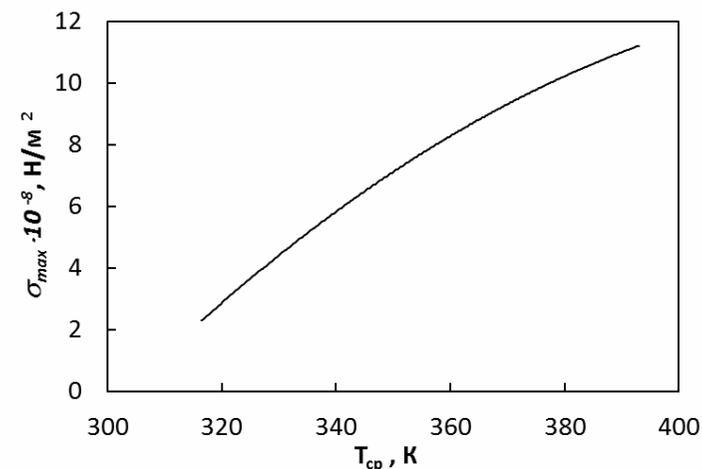


Рис. 4. График зависимости максимальных значений механических напряжений σ_{max} от температуры T_{cp}

ЛИТЕРАТУРА

1. Да Роза А. Возобновляемые источники энергии: физико-технические основы. Учебное пособие. /Под ред. С.П. Малышенко и О.С. Пополя - Долгопрудный-Москва: МЭИ/Интеллект, 2010. — 704 с.
2. Анатычук Л.И., Вихор Л.Н. // Термоэлектрики и их применения. СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе, 2013. С. 434-439.

3. Анатычук Л.И. Термоэлектрические преобразователи энергии. Термоэлементы. Элементная база термоэлектричества. Киев: Институт термоэлектричества, 2003. 376 с.
4. Jaegle M. Multiphysics Simulation of Thermoelectric Systems - Modeling of Peltier-Cooling and Thermoelectric Generation. European COMSOL Conference, Hannover, 2008.
5. М.В. Григорьев, С.Н. Кульков Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies 2011, vol.1, №4, p.113-120.

34 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРАВИЛА ЛЕНЦА ДЛЯ ЭКСПРЕСС - РАСЧЕТОВ ТЕПЛОВЫХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЦЕПЕЙ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ

М.А. Коржуев

ФГБУН ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН,
119334, Ленинский просп., 49, Москва, Российская Федерация

E-mail: korzhuev@imet.ac.ru

Правило достижения режима максимальной мощности (W_{\max}) в электрических цепях, питаемых от источника напряжения U , впервые получил академик СПб АН Э. Х. Ленц (1875) [1, 2]¹. Правило Ленца (ПЛ) имеет вид: $M = R / r = 1$. (Здесь R – электрические сопротивления полезной нагрузки, r – внутреннее электрическое сопротивление источника тока) [1, 2]. К расчету электрических цепей термоэлектрических генераторов (ТЭГ) ПЛ впервые применил Рэлей (1885) [3]. Формальное подобие процессов переноса электричества и тепла, отмеченное Эйнштейном и Инфельдом ($U \leftrightarrow \Delta T; I \leftrightarrow Q; R \leftrightarrow \zeta$; закон Ома $U = IR \leftrightarrow \Delta T = Q \zeta$; правило Кирхгофа $\sum I_i = 0 \leftrightarrow \sum Q_i = 0$ и т.п.) [4], позволяет распространить ПЛ также и на изолированные тепловые цепи - $\Psi = \zeta_{\text{пт}} / \zeta_i = 1$. [5- 6].. (Здесь U - напряжение; I - электрический ток; ΔT - перепад температур; Q - тепловой поток; $\zeta_{\text{пт}}$ и $\zeta_i = \zeta_{\text{н}} + \zeta_{\text{гг}} + \zeta_{\text{хг}}$ - тепловые сопротивления полупроводниковых ветвей термопары (полезной нагрузки), а также источника тепла и теплообменников). Однако электрические и тепловые цепи ТЭГ могут считаться изолированными только в режиме х.х. В других режимах работы электрические и тепловые цепи ТЭГ взаимодействуют друг с другом, что требует их дополнительной оптимизации [7- 10].¹ Действительно, в соответствии с принципом Ле-Шателье – Брауна, ток I , вызванный перепадом температур ΔT в ТЭГ, ведет к уменьшению исходного ΔT за счет выделения (поглощения) тепла на стыках термопар (эффекта Пельтье) [7]. В упрощенной модели Иоффе ($T_{\text{г}} = T_1; T_{\text{х}} = T_0$)

¹ ТЭГ могут работать в следующих основных режимах: 1) «короткого замыкания» (к.з.) ($R = 0$); 2) «холостого хода» (х.х.) ($R = \infty$); 3) «максимальной удельной (на единицу площади) мощности» W_{\max} ($R = r$); 4) максимального КПД $\eta_{\max} = (W / Q_{\text{г}})_{\max}$ (здесь W – полезная мощность, $Q_{\text{г}}$ – входной тепловой поток ТЭГ) [9, 10].

(рис.1а, табл.1) взаимодействие электрических и тепловых цепей ТЭГ учитывается за счет изменения величины тепловых потоков в работающем модуле ($Q_u^{xx} = Q_{пп}^{xx} = Q_x^{xx} \rightarrow Q_u^{xx} > Q_{пп}^{xx}$ в режиме W_{max}) [9,10].

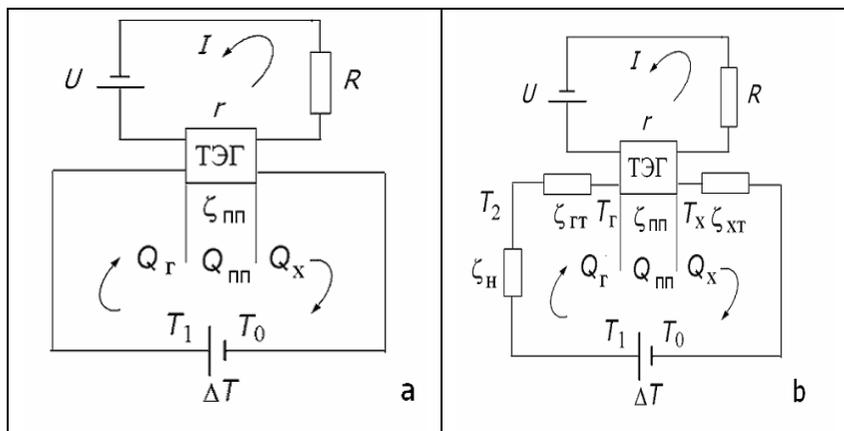


Рис.1. Модели ТЭГ: а - Иоффе [9]; б - Охотина (б) [10]

Модель Охотина (граничные условия: $T_r \neq T_1$; $T_x \neq T_0$) учитывает изменение всех параметров тепловой цепи ТЭГ (ζ_n ; $\zeta_{гг}$; $\zeta_{пп}$; $\zeta_{хт}$) (рис.1б, табл.1²) [10]. В [6] было установлено, что в режиме максимальной мощности (W_{max}) оптимальные соотношения электрических (r , R) и тепловых сопротивлений ($\zeta_{пп}$, ζ_i) цепей ТЭГ могут существенно отклоняться от случая изолированных электрических и тепловых цепей ТЭГ, в результате ПЛ модифицируется ($R/r \geq 1$, $\zeta_{пп}/\zeta_i \geq 1$).

При этом в режиме W_{max} ТЭГ сохраняются два инварианта правила Ленца изолированных цепей - перепады напряжения ($U^{x,x}/2$) и температуры ($\Delta T^{x,x}/2$) на ветвях термопар, соответствующие режиму х.х [6].

Целью настоящей работы было исследование возможностей использования правила Ленца для экспресс- расчетов тепловых и электрических цепей ТЭГ.

² Расчеты табл.1 выполнены для случая $(Z \bar{T}) = 1$, где $M_0 = (1 + Z \bar{T})^{1/2}$; $\bar{T} = (T_r - T_x)/2$ - средняя температура ТЭГ, $r = \sum r_k$, r_k - электрическое сопротивление ветвей, контактов и арматуры ТЭГ;

$A = 1 + Z T_r (\zeta_n + \zeta_{гг})/\zeta + Z T_x \zeta_{хт}/\zeta$; $\zeta = \zeta_n + \zeta_{гг} + \zeta_{пп} + \zeta_{хт}$ - полное тепловое сопротивление ТЭГ.

Расчеты электрических и тепловых цепей ТЭГ. В табл. 2 приведены результаты расчетов тепловых потоков Q и перепадов температур ΔT вдоль контура ТЭГ для модели Охотина (общий случай: ζ_n ; $\zeta_{гг}$; $\zeta_{хт}$; $\zeta_{пп} \neq 0$) (рис.2б). Данные табл.2 позволяют рассчитывать распределение тепловых потоков и температур в различных точках контура ТЭГ (рис.2б), работающего в различных режимах. При переходе к упрощенным вариантам модели Охотина - модели ($\zeta_{гг}$, $\zeta_{пп} \neq 0$), описывающей, в частности, автомобильные термоэлектрические генераторы (АТЭГ) [5], либо модели (ζ_n ; $\zeta_{пп} \neq 0$), описывающей питание ТЭГ от источников тепла с высокими внутренними сопротивлениями, равно как и при переходе к модели Иоффе (рис. 2а), расчетные формулы (табл.2) существенно упрощаются [9, 10]. В целом, данные табл.1-2 позволяют производить экспресс- расчеты оптимальных параметров термоэлектрических модулей, работающих в различных режимах.

Таблица 1

Параметры моделей Иоффе (I) и Охотина (II) в различных режимах работы ТЭГ [6]

№	Режим	$\Delta T'$	$M = R/r$	U_R	I	W
I	Х. х.	ΔT	∞	U	0	0
	К. з.	ΔT	0	0	U/r	0
	W_{max}	ΔT	1	$U/2$	$U/(2r)$	$U^2/(4r)$
II	Х. х.	$\Delta T_{xx} = \Delta T/2$	∞	U'	0	0
	К. з.	$\Delta T_{xx}/A$	0	0	U'/r	0
	W_{max}	$1/2 \Delta T$	$A = \Psi = M_0$	$U/2$	$U'/(2r M_0)$	$(U')^2/(4r M_0)$

Определение оптимальных параметров ТЭГ. Используя инварианты правила Ленца (табл.1), можно легко определить оптимальные параметры ТЭГ в режиме W_{max} . Если известен параметр ΔT , то тепловое сопротивление $\zeta_{пп}$ и, соответственно, оптимальные размеры ветвей термопар можно определить из условия $\Delta T^{pp} = \Delta T/2$ (табл.1). Кроме того, если известны параметры тепловой цепи ζ_n ; $\zeta_{гг}$; $\zeta_{хт}$ (рис.2б), то параметр $\zeta_{пп}$ можно определить из условия $\zeta_{пп} = M_0 \zeta_i$ (здесь $\zeta_i = \zeta_n + \zeta_{гг} + \zeta_{хт}$ - тепловое сопротивление периферийной части ТЭГ). Если параметр ζ_i неизвестен, то его величина может быть определена исходя из известной величины ΔT по формуле $\zeta_i = (\Delta T - \Delta T_{пп}) \zeta_{пп} / \Delta T_{пп}$ (здесь $\Delta T_{пп}$ и $\zeta_{пп}$ - перепад температур и тепловое сопротивление ветвей ТЭГ, которые

можно легко оценить, либо измерить). Дальнейшая оптимизация ТЭГ ведется по формуле $\zeta_{\text{пт}} = M_0 \zeta_i$. Если величины ΔT и ζ_i неизвестны (случай «неконтролируемых» источников тепла, например, земных недр, океанов и т.п.), они могут быть определены путем варьирования $\zeta_{\text{пт}}$.

Определение неизвестных значений ΔT и ζ^{xx} в режиме W_{max} . Измеряя величины $\Delta T_{\text{пт}}$ и $\zeta_{\text{пт}}$ в исходном состоянии, а затем изменяя $\zeta_{\text{пт}}$ в N раз путем изменения высоты ветвей и определяя новые значения $\Delta T_{\text{пт}}^*$ и $\zeta_{\text{пт}}^*$, получаем формулы для определения неизвестных параметров ΔT и ζ^{xx} : $\Delta T = (N-1) \Delta T_{\text{пт}} \Delta T_{\text{пт}}^* / (N \Delta T_{\text{пт}} - \Delta T_{\text{пт}}^*)$ и $\zeta^{\text{xx}} = N(\Delta T_{\text{пт}}^* - \Delta T_{\text{пт}}) \zeta_{\text{пт}} / (N \Delta T_{\text{пт}} - \Delta T_{\text{пт}}^*)$. Заметим, что в этом случае ТЭГ играет роль «измерительного прибора», позволяющего с помощью инвариантов правила Ленца для режима W_{max} восстановить неизвестные тепловые параметры своей термоэлектрической цепи.

Таблица 2

Распределение тепловых потоков Q и перепадов температур ΔT вдоль контура термопары в различных режимах ее работы. Модель Охотина (ζ_{H} ; $\zeta_{\text{ГТ}}$; $\zeta_{\text{ХТ}}$; $\zeta_{\text{пт}} \neq 0$)^{*}.

№	Режим	$M=R/r$	Q_{H}	$Q_{\text{Г}}$	$Q_{\text{пт}}$	$Q_{\text{Х}}$
1	Х.х.	∞	$\Delta T/\zeta$	$\Delta T/\zeta$	$\Delta T/\zeta$	$\Delta T/\zeta$
2	К.з.	0	$\Delta T X_1/\zeta$	$\Delta T X_1/\zeta$	$\Delta T/(\zeta A)$	$\Delta T Y_1/\zeta$
3	W_{max}	A	$\Delta T X_2/\zeta$	$\Delta T X_2/\zeta$	$\Delta T E_2/(2\zeta)$	$\Delta T Y_2/\zeta$
4	η_{max}	M_0	$\Delta T X_3/\zeta$	$\Delta T X_3/\zeta$	$\Delta T E_1/\zeta$	$\Delta T Y_3/\zeta$

№	$T_{\text{H}} - T_{\text{Г}}$	$T_{\text{Г}} - T_{\text{Х}}$	$T_{\text{Х}} - T_0$	T_{H}	$T_1 - T_{\text{H}}$
1	$\Delta T \zeta_{\text{ГТ}}/\zeta$	$\Delta T \zeta_{\text{пт}}/\zeta$	$\Delta T \zeta_{\text{ХТ}}/\zeta$	$T_1 - \Delta T \zeta_{\text{H}}/\zeta$	$\Delta T \zeta_{\text{H}}/\zeta$
2	$\Delta T \zeta_{\text{ГТ}} X_1/\zeta$	$\Delta T \zeta_{\text{пт}}/(\zeta A)$	$\Delta T \zeta_{\text{ХТ}} Y_1/\zeta$	$T_1 - \Delta T \zeta_{\text{H}} X_1/\zeta$	$\Delta T \zeta_{\text{H}} X_1/\zeta$
3	$\Delta T \zeta_{\text{ГТ}} X_2/\zeta$	$\Delta T \zeta_{\text{пт}} E_2/(2\zeta)$	$\Delta T \zeta_{\text{ХТ}} Y_2/\zeta$	$T_1 - \Delta T \zeta_{\text{H}} X_2/\zeta$	$\Delta T \zeta_{\text{H}} X_2/\zeta$
4	$\Delta T \zeta_{\text{ГТ}} X_3/\zeta$	$\Delta T \zeta_{\text{пт}} Z/\zeta$	$\Delta T \zeta_{\text{ХТ}} Y_3/\zeta$	$T_1 - \Delta T \zeta_{\text{H}} X_3/\zeta$	$\Delta T \zeta_{\text{H}} X_3/\zeta$

№	$T_{\text{Г}}$	$T_{\text{Х}}$	W
1	$T_1 - \Delta T(\zeta_{\text{H}} + \zeta_{\text{ГТ}})/\zeta$	$T_0 + \Delta T \zeta_{\text{ХТ}}/\zeta$	0
2	$T_1 - \Delta T(\zeta_{\text{H}} + \zeta_{\text{ГТ}}) X_1/\zeta$	$T_0 + \Delta T \zeta_{\text{ХТ}} Y_1/\zeta$	0
3	$T_1 - \Delta T(\zeta_{\text{H}} + \zeta_{\text{ГТ}}) X_2/\zeta$	$T_0 + \Delta T \zeta_{\text{ХТ}} Y_2/\zeta$	$\alpha^2 (\Delta T \zeta_{\text{пт}}/\zeta)^2 / (4A r_{\text{ГТ}})$
4	$T_1 - \Delta T(\zeta_{\text{H}} + \zeta_{\text{ГТ}}) X_3/\zeta$	$T_0 + \Delta T \zeta_{\text{ХТ}} Y_3/\zeta$	$\alpha^2 (\Delta T \zeta_{\text{пт}}/\zeta)^2 E_3 / r_{\text{ГТ}}$

^{*} $E_1 = (M_0+1)/(M_0+A)$; $E_2 = (A+1)/A$; $E_3 = M_0/(M_0+A)^2$; $M_0 = (1+Z_{\text{ГТ}} T_{\text{cp}})^{1/2}$; $T_{\text{cp}} = (T_{\text{Г}} - T_{\text{Х}})/2$; $\Delta T = T_1 - T_0$; $\zeta = \zeta_{\text{H}} + \zeta_{\text{ГТ}} + \zeta_{\text{пт}} + \zeta_{\text{ХТ}}$; $X_1 = (B-D/A)/C$; $X_2 = (A+B-D/2A)/(A+C)$;

$$X_3 = (M_0+B+D)/(M_0+A)/(M_0+C); D = Z_{\text{ГТ}} \Delta T \zeta_{\text{пт}} / (2\zeta); B = 1 + Z_{\text{ГТ}} T_1; C = 1 + Z_{\text{ГТ}} T_1 (\zeta_{\text{H}} + \zeta_{\text{ГТ}} + \zeta_{\text{ХТ}}) / \zeta; A = 1 + Z_{\text{ГТ}} T_1 (\zeta_{\text{H}} + \zeta_{\text{ХТ}}) / \zeta + Z_{\text{ГТ}} T_0 \zeta_{\text{пт}} / \zeta; Y_1 = (B^* - D/A)/C^*; Y_2 = (A+B^* - D/2A)/(A+C^*); r_{\text{ГТ}} = r_{\text{пт}} + r_{\text{к}}; Y_3 = (M_0+B^*+D)/(M_0+A)/(M_0+C^*); B^* = 1 + Z_{\text{ГТ}} T_2; C^* = 1 + Z_{\text{ГТ}} T_2 (\zeta_{\text{H}} + \zeta_{\text{ГТ}} + \zeta_{\text{ХТ}}) / \zeta;$$

Особенности режима к.з. Согласно табл.1, в режиме короткого замыкания (к.з.) наблюдается максимальное взаимодействие электрической и тепловой цепей ТЭГ, в результате чего происходит максимальное уменьшение перепада температур на ветвях ТЭГ относительно исходного значения ($\Delta T = \Delta T_{\text{ХХ}}/A$, $A = 1 + Z_{\text{ГТ}} T_1 \zeta_{\text{ХТ}}/\zeta + Z_{\text{ГТ}} T_0 \zeta_{\text{пт}}/\zeta \approx 1 + Z \bar{T}$). Режим, близкий к режиму к.з., используется для получения магнитных полей в контурах короткозамкнутых термопар [11]. Из табл. 1 ясно, что параметр $Z \bar{T}$ материалов, используемых для получения больших магнитных полей термопар, должен быть как можно меньшую термоэлектрическую добротность $Z \bar{T}$ [12].

Выводы. Показана возможность использования правила Ленца для экспресс- расчетов и оптимизации тепловых и электрических цепей термоэлектрических преобразователей энергии.

Рассмотрено правило Ленца, определяющее достижение режима максимальной мощности (W_{max}) в электрических $M = R/r = 1$ и тепловых цепях $\Psi = \zeta_{\text{пт}}/\zeta_i = 1$. (Здесь R и $\zeta_{\text{пт}}$ – электрическое и тепловое сопротивление полезной нагрузки, r и ζ_i – внутреннее сопротивление источников тока и тепла). Показано, что при работе термоэлектрических генераторов из-за взаимодействия их электрических и тепловых цепей правило Ленца видоизменяется и приобретает вид $R/r = \zeta/\zeta_i = M_0 = (1+Z \bar{T})^{1/2} \geq 1$. (Здесь $Z \bar{T}$ – безразмерная термоэлектрическая добротность термоэлемента, \bar{T} – средняя температура). Рассмотрена возможность использования модифицированного правила Ленца для экспресс- расчетов и оптимизации термоэлектрических модулей.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Э.Х.Ленц. *Избранные труды*. (М., Изд-во АН СССР, 1950), с.361-449.
 [2] М. Льюцци. *История физики*. (М., Мир, 1970), с. 464.
 [3] J.Reyleigh. *Philosophical Magazine*. **20**. 361 (1885).
 [4] А.Эйнштейн, Л.Инфельд. *Эволюция физики*. (М.- Л., ОГИЗ., 1948), с.268.
 [5] М.А.Коржуев, Т.Е.Свечникова *Термоэлектричество*, (3). 58 (2013).

- [6] М.А.Коржуев. В сб.: *Термоэлектрики и их применения*. Под ред. М.И. Федорова, Л.Н.Лукьяновой. (СПб, ПИЯФ, 2015), с. 447.
- [7] В.А.Кириллин, В.В.Сычев, А.В.Шейндлин. *Техническая термодинамика*. (М., Энергия, 1974), с.448.
- [8] G. J. Snyder. *Thermoelectric Handbook. Macro to Nano*. Ed: D.M.Rowe, (N.Y.- London, CRC Press, 2006), p. 9.1.
- [9] А.Ф.Иоффе. *Полупроводниковые термоэлементы*. (М.-Л., АН СССР, 1956), с.104.
- [10] А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский *Термоэлектрические генераторы*. (М., Атомиздат, 1976), с 320.
- [11] М.А. Коржуев, И.В. Катин, И.Ю. Нихезина. В сб.: *Термоэлектрики и их применения*. Под ред. М.И. Федорова, Л.Н.Лукьяновой.(СПб, ПИЯФ, 2015), с. 245.
- [12] Е. С.Авилов, М. А. Коржуев, М. А. Кретьова, А. Б. Михайлова. Перспективные материалы, (12) 15 (2015).

35 ВЛИЯНИЕ ЭФФЕКТА ТОМСОНА НА ГЛУБИНУ ОХЛАЖДЕНИЯ АНИЗОТРОПНОГО ХОЛОДИЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА

Охрем В.Г.

Харьковский политехнический институт, Черновицкий факультет
E-mail: okhrem@ukr.net

Анизотропные термоэлементы (АТЭ) начали интенсивно изучать и искать им применения во второй половине прошлого столетия. Усилиями группы исследователей под руководством проф. Самойловича А.Г. была создана теория генерирования термоэдс АТЭ и предложены некоторые применения. Результаты этих исследований представлены в работах [1-6]. В этих трудах изложены исследования работы АТЭ в качестве генератора. Что же касается его работы в качестве холодильника, то таких исследований не проводилось. Это можно пояснить тем, что анизотропная термоэлектрическая добротность АТЭ очень мала и, поэтому, эффективность охлаждения (перепад температуры, холодопроизводительность и т. д.) тоже мала. Однако если бы удалось создать анизотропный термоэлектрический холодильный элемент (АТХЭ), и он давал бы приемлемый перепад температуры, то он бы имел конструктивные и технологические преимущества перед холодильным элементом Пельтье. Об этих преимуществах уже говорилось в работе [7], в которой намечен и путь поисковых исследований, необходимых для создания эффективного АТХЭ.

В настоящем докладе в дополнение к моделям АТХЭ, которые рассмотрены в [7,8], предложена тепловая модель, учитывающая поперечный эффект Томсона. Этот эффект обусловлен анизотропией термоэлектрика и проявляется следующим образом. При наличии тока вдоль оси y и градиента температуры вдоль оси x вдоль градиента температуры выделяется или поглощается тепло Томсона. Тепло Томсона, которое выделяется в единице объема, составляет величину $\tau_{12} j dT/dx$, где $\tau_{12} = T d\alpha_{12}/dT$ - поперечный коэффициент эффекта Томсона, α_{12} – поперечная термоэдс, T – температура. Нужно отметить, что современных публикаций, посвященных исследованиям эффекта Томсона, автором настоящего доклада не найдено. Существуют только старые работы, которые цитируются в справочнике Кикоина И.К. [9], в которых описан эффект Томсона в изотропных веществах, поэтому, можно заключить, что этот эффект не исследовался. И это положение, вероятно, обусловлено тем, что практическое применение этому эффекту не было найдено.

Впервые в работе [9] было показано, что наличие эффекта Томсона в изотропном термоэлектрике может привести к увеличению глубины охлаждения холодильного элемента Пельтье.

Для расчета распределения температуры в теле АТХЭ необходимо записать обобщенное уравнение теплопроводности. Стационарное уравнение теплопроводности в общем виде в декартовых координатах имеет вид [10]:

$$-\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_i} j_k + \Pi_{ik} \frac{\partial j_k}{\partial x_i} - E_i j_i = 0, \quad (1)$$

где κ_{ik}, Π_{ik} – компоненты тензоров теплопроводности и Пельтье соответственно, j_i – i -я компонента плотности электрического тока, E_i – i -я компонента электрического поля, причем $E_i = -(1/e) \partial \mu / \partial x_i$, e – заряд, μ – электрохимический потенциал.

С другой стороны, согласно обобщенному закону Ома имеет место выражение $E_i = \rho_{ik} \cdot j_k + \alpha_{ik} \cdot \partial T / \partial x_k$, где ρ_{ik} и α_{ik} – компоненты тензоров удельного сопротивления и термоэдс, соответственно. С учетом сказанного (1) можно записать в виде

$$-\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + \frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_i} j_k + \Pi_{ik} \frac{\partial j_k}{\partial x_i} - \rho_{ik} j_i j_k - \alpha_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} j_i = 0.$$

Для температурно-неоднородной по термоэдс среды

$$\frac{\partial \Pi_{ik}}{\partial x_i} j_k = \frac{\partial}{\partial x_k} (\alpha_{ki} T) j_k = \left(T \frac{\partial \alpha_{ki}}{\partial T} + \alpha_{ki} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} j_k, \quad \Pi_{ik} \frac{\partial j_k}{\partial x_i} = \alpha_{ki} T \frac{\partial j_k}{\partial x_i}.$$

С учетом изложенного уравнение (1) будет иметь вид:

$$-\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\kappa_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k} \right) + \left(T \frac{\partial \alpha_{ki}}{\partial T} + \alpha_{ki} \right) \frac{\partial T}{\partial x_i} j_k + \alpha_{ki} T \frac{\partial j_k}{\partial x_i} - \rho_{ik} \cdot j_i \cdot j_k - \alpha_{ik} \cdot \frac{\partial T}{\partial x_k} \cdot j_i = 0. \quad (2)$$

Если положить далее, $\alpha_{ik} = \alpha_{ki}$, то получим стационарное уравнение теплопроводности в обобщенном виде для двумерной анизотропной среды в декартовой системе координат. Уравнение (2) нужно рассматривать совместно с законом сохранения заряда $\partial j_i / \partial x_i = 0$. Далее положим, что тензоры теплопроводности и удельного сопротивления κ_{ik} и ρ_{ik} изотропны и постоянны, а термоэдс анизотропна и зависит от температуры – это т.н. температурно-неоднородная термоэлектрически-анизотропная среда. Автором уже использовалось это приближение в работах [7,8], в которых дано также и его обоснование. Уравнение (2) для такой среды будет иметь вид:

$$-\kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_k} + T \frac{\partial \alpha_{ki}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x_i} j_k + \alpha_{ki} T \frac{\partial j_k}{\partial x_i} - \rho \cdot (j_1^2 + j_2^2) = 0,$$

или в развернутом виде для двумерной среды

$$-\kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + T \frac{\partial \alpha_{11}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} j_1 + T \frac{\partial \alpha_{12}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial y} j_1 + T \frac{\partial \alpha_{21}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x} j_2 + T \frac{\partial \alpha_{22}}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial y} j_2 + T (\alpha_{11} - \alpha_{22}) \frac{\partial j_1}{\partial x} + \alpha_{12} T \left(\frac{\partial j_1}{\partial y} + \frac{\partial j_2}{\partial x} \right) - \rho \cdot (j_1^2 + j_2^2) = 0. \quad (3)$$

В приведенных соотношениях имеются члены $T \partial \alpha_{ki} / \partial T$, которые обозначим через τ_{ki} . Это компоненты тензора коэффициента эффекта Томсона. Их далее будем считать независимыми от температуры. Перепишем уравнение (3) в виде

$$-\kappa \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \tau \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial x} j_1 + \frac{\partial T}{\partial y} j_2 \right) + \tau_{12} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial y} j_1 + \frac{\partial T}{\partial x} j_2 \right) + \alpha_{12} T \cdot \left(\frac{\partial j_1}{\partial y} + \frac{\partial j_2}{\partial x} \right) - \rho \cdot (j_1^2 + j_2^2) = 0.$$

В последнем уравнении принято, что кристаллографическая ось термоэлектрика с лабораторными осями составляет 45° .

В настоящей работе использована простейшая тепловая модель: считается, что образец достаточно длинный и, поэтому, в средней его части можно считать, что температура одномерна. Таким образом, будем считать, что температура одномерна и зависит только от координаты x , ток постоянен и направлен вдоль оси y (рис. 1).

Положено, что коэффициент Томсона величина постоянная. Это означает, что термоэдс $\alpha_{12} = \alpha_0_{12} + \tau_{12} \cdot \ln T / T_0$, где α_0_{12} – термоэдс при температуре T_0 . Однако, поскольку τ_{12} мал (в расчетах принято $\tau_{12} = 10^{-5} B/K$), то приближенно $\alpha_{12} = \alpha_0_{12}$. Таким образом, получается, что термоэдс тоже величина постоянная. Это допущение не внесёт большой ошибки в расчеты из-за малости коэффициента Томсона, а также из-за того, что $\ln T / T_0$ слабо зависящая от температуры функция.

Обобщенное уравнение теплопроводности для указанного случая будет иметь вид:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - a \frac{\partial T}{\partial x} + b = 0, \quad (4)$$

где $a = \frac{\tau_{12} \cdot j}{\kappa}$, $b = \frac{\rho \cdot j^2}{\kappa}$, а κ и ρ – удельные теплопроводность и сопротивление термоэлектрика, соответственно вдоль осей x и y (см рис. 1). Уравнение (4) рассмотрим совместно с граничными условиями: $T(0) = T_0$ – температура нижней грани АТХ и $T(h) = Th$ – температура холодной (верхней) грани АТХЭ. Решение имеет следующий вид:

$$Th = \frac{\kappa(T_0 e^{ah} a^2 + e^{ah} abh + be^{ah} - be^{ah} + b)}{a(\kappa e^{ah} - \alpha_{12} j e^{ah} + \alpha_{12} j)}$$

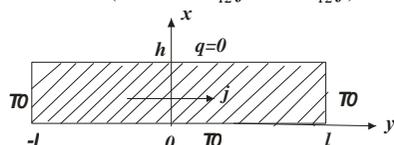


Рис. 1. Схема образца АТХЭ. Направление тока показано стрелкой, h – высота образца, $2l$ – длина АТХЭ. Штриховкой показано направление кристаллографической оси.

Рассмотрим вначале случай, когда эффект Томсона отсутствует, $\tau_{12} = 0$. В этом случае для холодной стороны получаем выражение для температуры

$$Th = -0.5 \cdot (bh^2 \kappa + 2T_0 \kappa / \alpha_{12} h j - \kappa).$$

Для числовых оценок положим:

$$\alpha_{12} = -10^{-4} \text{ В/К}, T_0 = 300 \text{ К}, h = 0.5 \text{ см}, \rho = 10^{-3} \text{ Ом/см}, \kappa = 10^{-2} \text{ Вт/см} \cdot \text{К}.$$

Отметим, что среди известных современных анизотропных материалов нет таких, у которых были бы столь малые κ и ρ . Поэтому приведенные ниже числовые оценки призваны проиллюстрировать какими материальными константами должен обладать анизотропный термоэлектрик и роль эффекта Томсона при расчетах характеристик АТХЭ.

На рис. 2, а изображена зависимость температуры Th на холодной стороне АТХЭ от плотности тока j . Видно, что минимальная температура достигается при плотности тока порядка 50 А/см^2 . Это соответствует анизотропной термоэлектрической добротности 10^{-3} К^{-1} . На рис. 2, б представлена зависимость этой же температуры от плотности тока с учетом эффекта Томсона. Из сравнения двух зависимостей видно, что во втором случае получаем большую глубину охлаждения, а именно: в

первом случае $Th = 267 \text{ К}$, во втором – 257 К . При этом нужно отметить, что оптимальная плотность тока во втором случае несколько больше.

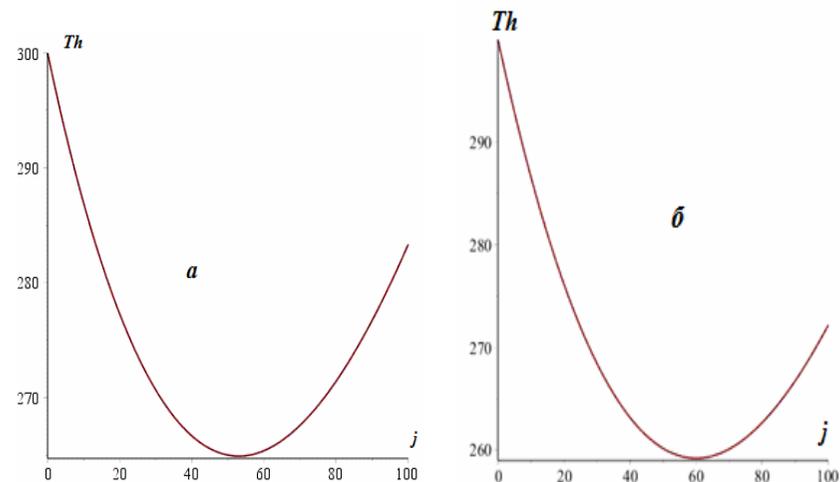


Рис. 2. Зависимость температуры Th на холодной стороне от плотности тока j : а - $\tau_{12} = 0$, б - $\tau_{12} \neq 0$.

Приведенные расчёты показывают, что в случае наличия анизотропных термоэлектриков с указанными выше параметрами возможно создание АТХЭ, в котором поперечный эффект Томсона будет играть наряду с поперечным эффектом Пельтье важную роль в получении приемлемой глубины охлаждения. Отсюда вытекает важное направление поисковых работ в технологии получения анизотропных термоэлектриков. В случае их получения было бы возможно создание термоэлектрического холодильника состоящего их одной ветви.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самойлович А.Г., Коренблит Л.Л. УФН, 49, 243 (1953)
2. Samoilovich A.G., Korenblit L.L. Патент UK N 1088764 от 25.10.1964 г.
3. Королюк С.Л., Пилат И.М., Самойлович А.Г., Слипченко В.Н., Снарский А.А., Царьков Е.Ф. ФТП, 1973, Т. 725, № 7

4. Самойлович А.Г., Слипченко В.Н. ФТП, 9, 594 (1975)
5. Слипченко В.Н., Снарский А.А. ФТП, 8, 2010 (1974).
6. Снарский А. А., Пальти А. М., Ащеулов А. А.. ФТП. 1997. Т. 31. № 11. С. 1287
7. Охрем В.Г. УПФ, 2015, т. 3, № 1, С.16.
8. Охрем. В.Г. ПФ, 2016, № 2, С. 100
9. Таблицы физических величин. Справочник под ред. Кикоина И.К., Москва. Атомиздат, 1976, с. 1006
10. Самойлович А.Г. Термоэлектрические и термомагнитные методы превращения энергии. Конспект лекций. М.: Издательство ЛКИ, 2007.-224с.

36 НОВЫЕ АСПЕКТЫ ФИЗИКИ ХОЛОДИЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА
 ПЕЛЬТЬЕ

Охрем В.Г.

Национальный технический университет «ХПИ», Черновицкий факультет.
 E-mail: okhrem@ukr.net.

Используемый в настоящее время полупроводниковый термоэлектрический холодильный элемент (ХЭ) Пельтье состоит из двух ветвей p - и n -типа проводимостей, которые соединены между собой либо встык (рис.1, *а*), либо с помощью коммутационной перемычки (рис. 1, *б*). На практике чаще применяется ХЭ, схема которого изображена на рис.1, *б*. Она удобна для использования, т.к. имеет достаточно большую холодную площадку и, поэтому, охлаждаемый объект может иметь достаточно большие размеры. Этот вариант ХЭ был предложен и детально изучен А.Ф. Иоффе в середине прошлого века [1-5] и широко применяется и в настоящее время в различных областях науки и техники. Совершенствуется только технология изготовления ХЭ, применяемых полупроводниковых термоэлектриков и других необходимых материалов. Исследованию и применению этих термоэлектрических ХЭ (равно как и генераторов) посвящено большое количество работ (см., например, [6]). Полагается, что способ соединения ветвей не влияет (или слабо влияет) на глубину охлаждения. Более того, влияние перемычки на эффект охлаждения вообще не исследовалось. Основные требования, предъявляемые к перемычке, состоят в том, что она должна обладать высокими теплопроводностью и электропроводностью. Обычно материалом служит медь. Она удовлетворяет этим требованиям. Температура перемычки считается постоянной и равной T_0 .

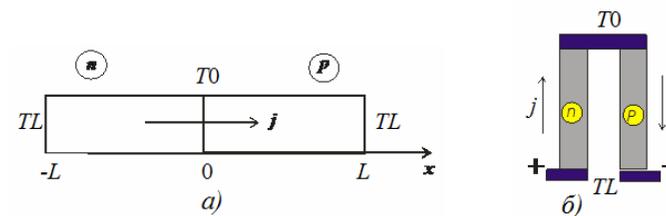


Рис. 1. Соединение ветвей: *а*) встык, *б*) с помощью металлической перемычки.

Таким образом, переключатель является элементом конструкции ХЭ, который в охлаждении участия не принимает. Между тем на соединениях торцов ветвей с металлом образуются контакты, на которых выделяется (контакт с p - ветвью) или поглощается (контакт с n - ветвью) в наибольшем количестве тепло Пельтье [7]. Поэтому интересным является учет влияния медной или изготовленной из другого металла переключки на эффект охлаждения. Конечно, исследовать это влияние, используя схему ХЭ, изображенную на рис. 1, б, затруднительно, поскольку нужно будет положить, что и ток, и температура двумерны. При этом задача сильно усложнится. Поэтому в работе рассмотрена другая схема (см. рис. 2), которая с одной стороны как-то дополнит известные результаты, а с другой – приведет к результатам, которые ранее не были известны. Ниже проведены эти исследования, и получены новые оригинальные результаты.

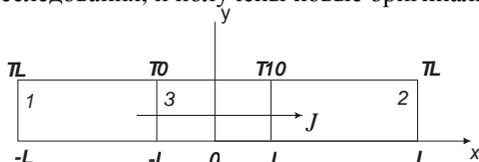


Рис.2. Схема ХЭ, состоящего из двух полупроводниковых ветвей 1 (n -тип), 2 (p -тип) и металлической переключки 3. TL - температура горячей стороны (термостата) ХЭ, T_0 и T_{10} – температуры стыков, L и l - размеры, j - плотность электрического тока.

Ветви p - и n -типа проводимостей (они имеют соответственно номера 2 и 1) одинакового поперечного сечения расположены в линию (рис.2) и соединены между собой металлической переключкой 3 того же сечения, что и ветви. Считаем, что температура является одномерной (зависит только от x), кинетические коэффициенты материалов ветвей 1 и 2, а также переключки 3 не зависят от температуры и координат, ток плотностью j направлен вдоль x . Найдем вначале распределения температур в ветвях 1, 2 и в переключке 3. Эти распределения найдем исходя из обобщенных уравнений теплопроводности с соответствующими граничными условиями:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 T_1(x)}{dx^2} + b_1 &= 0, \quad T_1(-l) = T_0, \quad T_1(-L) = TL, \\ \frac{d^2 T_2(x)}{dx^2} + b_2 &= 0, \quad T_2(l) = T_{10}, \quad T_2(L) = TL, \\ \frac{d^2 T_3(x)}{dx^2} + b_3 &= 0, \quad T_3(-l) = T_0, \quad T_3(l) = T_{10}, \end{aligned} \quad (1)$$

где TL – температура термостата, T_0 и T_{10} - температуры стыков переключки с ветвями 1 и 2, $b_i = \rho_i \cdot j^2 / \kappa_i$, i – номер области; ρ_i, κ_i – удельные сопротивление и теплопроводность материалов.

Распределения температуры в областях 1, 2 и 3 имеют вид:

$$\begin{aligned} T_1(x) &= -\frac{1}{2} \cdot b_1 \cdot x^2 - \frac{1}{2} \cdot \frac{b_1 \cdot (L^2 - l^2) + 2 \cdot (TL - T_0)}{L - l} \cdot x - \frac{1}{2} \cdot \frac{b_1 \cdot L \cdot l \cdot (L - l) + 2 \cdot (TL \cdot l - T_0 \cdot L)}{L - l}, \\ T_2(x) &= -\frac{1}{2} \cdot b_2 \cdot x^2 + \frac{1}{2} \cdot \frac{b_2 \cdot (L^2 - l^2) + 2 \cdot (TL - T_{10})}{L - l} \cdot x - \frac{1}{2} \cdot \frac{b_2 \cdot L \cdot l \cdot (L - l) + 2 \cdot (TL \cdot l - T_{10} \cdot L)}{L - l}, \\ T_3(x) &= -\frac{1}{2} \cdot b_3 \cdot (x^2 - l^2) - \frac{1}{2} \cdot \frac{T_0 - T_{10}}{l} \cdot x + \frac{1}{2} (T_0 + T_{10}). \end{aligned}$$

Определим далее температуры T_0 и T_{10} . Для этого используем условия сшивания по тепловому потоку на границах между областями 1 и 3 и между областями 2 и 3. Вначале записываем выражения для плотностей потоков тепла в областях 1, 2 и 3. Они имеют вид:

$$\begin{aligned} q_1 &= -\kappa_1 \cdot \frac{dT_1(x)}{dx} + \alpha_1 \cdot j \cdot T_1(x), \\ q_2 &= -\kappa_2 \cdot \frac{dT_2(x)}{dx} + \alpha_2 \cdot j \cdot T_2(x), \\ q_3 &= -\kappa_3 \cdot \frac{dT_3(x)}{dx} + \alpha_3 \cdot j \cdot T_3(x), \end{aligned} \quad (2)$$

где α_1, α_2 и α_3 – термоэдс материалов, из которых изготовлены части 1, 2, 3 рассматриваемого устройства. Из (2) найдем нужные для сшивания выражения для плотностей потоков тепла

$$\begin{aligned} q_1(-l) &= -\kappa_1 \cdot \left(b_1 \cdot l - \frac{1}{2} \cdot \frac{b_1 \cdot (L^2 - l^2) + 2(TL - T_0)}{L - l} \right) + \alpha_1 \cdot j \cdot T_0, \\ q_2(l) &= -\kappa_2 \cdot \left(-b_2 \cdot l + \frac{1}{2} \cdot \frac{b_2 \cdot (L^2 - l^2) + 2(TL - T_{10})}{L - l} \right) - \alpha_2 \cdot j \cdot T_{10}, \\ q_3(-l) &= -\kappa_3 \cdot \left(b_3 \cdot l - \frac{1}{2} \cdot \frac{T_0 - T_{10}}{l} \right) + \alpha_3 \cdot j \cdot T_0, \quad q_3(l) = -\kappa_3 \cdot \left(-b_3 \cdot l - \frac{1}{2} \cdot \frac{T_0 - T_{10}}{l} \right) + \alpha_3 \cdot j \cdot T_{10}. \end{aligned} \quad (3)$$

Условия сшивания плотностей потоков тепла в точках $-l$ и l имеют вид:

$$q_1(-l) = q_3(-l), \quad q_3(l) = q_2(l).$$

Используя выражения (3), получим два уравнения относительно T_0 и T_{10} . Это довольно громоздкие выражения, но они легко решаются с помощью пакета математических программ *MAPLE*. Решения имеют следующий вид:

$$T_{10} = A / C, \quad T_0 = B / C,$$

где

$$A = -\frac{1}{2}(2L^2\alpha_1 b_2 \kappa_2 \cdot l - 6L^2\alpha_1 b_2 j \kappa_2 \cdot l^2 + 4L^2\alpha_1 b_3 \kappa_3 \cdot l^2 + 6L\alpha_1 b_2 j \kappa_2 \cdot l^3 - 8L\alpha_1 b_3 j \kappa_3 \cdot l^3 + 4LTL\alpha_1 j \kappa_2 \cdot l) -$$

$$-\frac{1}{2}(-2\alpha_1 b_2 j \kappa_2 \cdot l^4 + 4\alpha_1 b_3 j \kappa_3 \cdot l^4 - 4TL\alpha_1 j \kappa_2 \cdot l^2 - 2L^2 b_2 \kappa_1 \kappa_2 l + 4Lb_2 j \kappa_1 \kappa_2 \cdot l^2 - 4Lb_3 j \kappa_1 \kappa_3 \cdot l^2) -$$

$$-\frac{1}{2}(-3Lb_1 \kappa_1 \kappa_3 l^2 + 3Lb_2 \kappa_2 \kappa_3 \cdot l^2 + 3L^2 b_1 j \kappa_1 \kappa_3 \cdot l - 3L^2 b_2 \kappa_2 \kappa_3 \cdot l - 2b_1 \kappa_1 \kappa_2 \cdot l^3 + 4b_3 \kappa_1 \kappa_3 \cdot l^3 - 4LTL\kappa_1 \kappa_2) -$$

$$-\frac{1}{2}(L^3 b_2 \kappa_2 \kappa_3 + 2LTL\kappa_2 \kappa_3 + b_1 \kappa_1 \kappa_3 \cdot l^3 - b_2 \kappa_2 \kappa_3 \cdot l^3 - 4TL\kappa_1 \kappa_2 \cdot l + 2TL\kappa_1 \kappa_3 \cdot l - 2TL\kappa_2 \kappa_3 \cdot l - 2L^3 b_1 \kappa_1 \kappa_3),$$

$$B = -\frac{1}{2}(6L\alpha_2 b_1 j \kappa_1 \cdot l^3 - 8L\alpha_2 b_3 j \kappa_3 \cdot l^3 + 6L\alpha_3 b_1 j \kappa_1 \cdot l^3 + 6L\alpha_3 b_2 j \kappa_2 \cdot l^3 - 16L\alpha_3 b_3 j \kappa_3 \cdot l^3) -$$

$$-\frac{1}{2}(-6L^2\alpha_2 j \kappa_1 \cdot l^2 + 4L^2\alpha_2 b_3 j \kappa_3 \cdot l + 4LTL\alpha_2 j \kappa_1 \cdot l + LTL\alpha_3 j \kappa_1 \cdot l + 4LTL\alpha_3 j \kappa_2 \cdot l) -$$

$$-\frac{1}{2}(-2l^4\alpha_2 b_1 j \kappa_1 \cdot l + 4l^4\alpha_2 b_3 j \kappa_3 - 2l^4\alpha_3 b_1 j \kappa_1 - 3l^4\alpha_3 b_2 j \kappa_2 + 8l^4\alpha_3 b_3 j \kappa_3 + 4Lb_1 \kappa_1 \kappa_2 \cdot l^2) -$$

$$-\frac{1}{2}(-3b_1 \kappa_1 \kappa_3 \cdot l^2 + 3Lb_2 \kappa_2 \kappa_3 \cdot l^2 - 4Lb_3 \kappa_2 \kappa_3 \cdot l^2 - TL\alpha_2 j \kappa_1 \cdot l^2 - 4TL\alpha_3 j \kappa_1 \cdot l^2 - 4TL\alpha_3 j \kappa_2 \cdot l^2) -$$

$$-\frac{1}{2}(-2L^2 b_1 \kappa_1 \kappa_2 \cdot l + 3L^2 b_1 \kappa_1 \kappa_3 \cdot l - 3L^2 b_2 \kappa_2 \kappa_3 \cdot l - 2LTL\kappa_1 \kappa_2 + L^2 b_2 \kappa_2 \kappa_3 + 2LTL\kappa_2 \kappa_3 - 2b_1 \kappa_1 \kappa_2 \cdot l^3) -$$

$$-\frac{1}{2}(b_1 \kappa_1 \kappa_3 \cdot l^3 - b_2 \kappa_2 \kappa_3 \cdot l^3 + 4b_3 \kappa_2 \kappa_3 \cdot l^3 - 4TL\kappa_1 \kappa_2 \cdot l + 2TL\kappa_1 \kappa_3 \cdot l - 2TL\kappa_2 \kappa_3 \cdot l - L^2 b_1 \kappa_1 \kappa_3),$$

$$C = 2L^2\alpha_1\alpha_2 j^2 \cdot l + 2L^2\alpha_1\alpha_3 j^2 \cdot l - 4L\alpha_1\alpha_2 j^2 \cdot l^2 - 4L\alpha_1\alpha_3 j^2 \cdot l^2 -$$

$$- 2\alpha_1\alpha_2 j^2 \cdot l^3 - 2\alpha_1\alpha_3 j^2 \cdot l^3 - L^2\alpha_1 j \kappa_3 + L^2\alpha_2 \kappa_3 - 2L^2\alpha_3 j \kappa_3 +$$

$$+ 2L\alpha_1 j \kappa_3 \cdot l - 2L\alpha_1 j \kappa_3 \cdot l - 2L\alpha_2 j \kappa_1 \cdot l - 2L\alpha_2 j \kappa_3 \cdot l - l^2 + 2\alpha_2 j \kappa_1 \cdot l^2 +$$

$$+ 2L\alpha_3 j \kappa_1 \cdot l - 4L\alpha_3 j \kappa_3 \cdot l + 2\alpha_1 j \kappa_2 \cdot l^2 - \alpha_1 j \kappa_3 + \alpha_2 j \kappa_3 \cdot l^2 +$$

$$+ 2\alpha_3 j \kappa_1 \cdot l^2 + 2\alpha_3 j \kappa_3 \cdot l^2 + L\kappa_1 \kappa_3 - L\kappa_2 \kappa_3 + 2\kappa_1 \kappa_2 \cdot l - \kappa_1 \kappa_3 \cdot l,$$

В этих выражениях $b_1 = \rho_1 \cdot j^2 / \kappa_1$, $b_2 = \rho_2 \cdot j^2 / \kappa_2$, $b_3 = \rho_3 \cdot j^2 / \kappa_3$. Для числовых расчетов выбраны такие параметры, которые примерно соответствуют стандартным термоэлектрикам, а параметры перемычки примерно такие, как у меди:

$$\kappa_1 = \kappa_2 = 10^{-1} \text{ Bm/cm} \cdot \text{K}, \quad \kappa_3 = 0.4 \text{ Bm/cm} \cdot \text{K}, \quad \rho_1 = \rho_2 = 10^{-3} \text{ Ом} \cdot \text{см}, \quad \rho_3 = 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{см},$$

$$\alpha_1 = -2.5 \cdot 10^{-4} \text{ B/K}, \quad \alpha_2 = 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ B/K}, \quad \alpha_3 = 10^{-5} \text{ B/K}, \quad TL = 300 \text{ K}, \quad L = 0.5 + l.$$

На представленных ниже графиках изображены зависимости температур T_0 и T_{10} от плотности тока, который направлен слева направо (рис. 3). Из графиков видно, что температуры T_0 и T_{10} не одинаковы, а различаются. Это различие тем сильнее, чем больше плотность тока. Отсюда можно заключить, что перемычка не выравняет температуры, а

играет более существенную роль. С уменьшением длины перемычки различие уменьшается. Если положить $\alpha_3=0$, то результат остается прежним. Уменьшение теплопроводности материала перемычки приводит к большему расхождению кривых температур и к уменьшению глубины охлаждения.

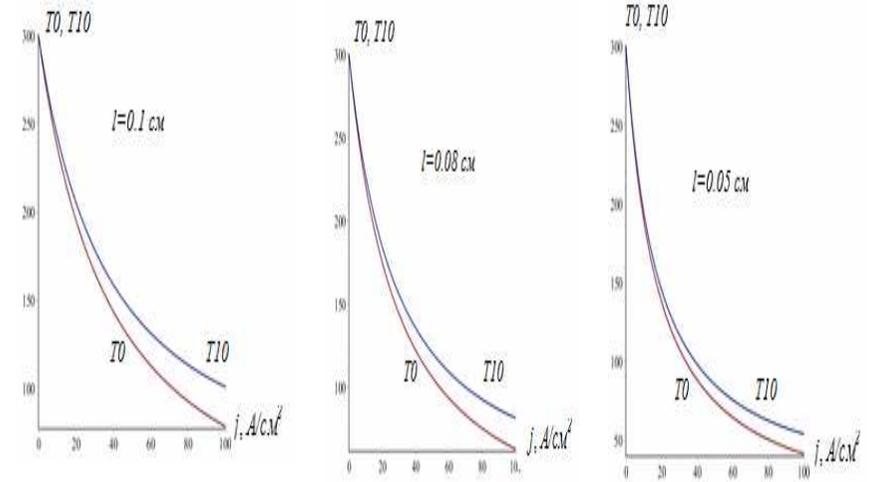


Рис. 3. Зависимость температур стыков T_0 и T_{10} от плотности тока при разных длинах медной перемычки

Из полученных результатов следует, что медная (или, лучше сказать, - металлическая) перемычка вносит существенные изменения в привычные представления об эффекте охлаждения: об этом свидетельствуют значительное усиление эффекта охлаждения (низкие T_0 и T_{10}) по сравнению с глубиной охлаждения, даваемой устройством, изображенным на рис. 1 (без перемычки). Температуры T_0 и T_{10} зависят также от длин ветвей и перемычки устройства и в зависимости от их значений могут варьироваться в широких пределах. Так, например, при размерных параметрах $L = 0.75 \text{ см}$, $l = 0.5 \text{ см}$ разница между T_0 и T_{10} может составлять десятки Кельвинов. Отметим еще раз, что этот результат является новым, неожиданным и не до конца понятным. Его трудно понять в рамках обычных представлений об эффектах Джоуля и Пельтье, а также исходя из модельных представлений полупроводников и контактов металл-полупроводник. Особенно интересным является тот факт, что глубина

охлаждения увеличивается с увеличением тока, - это означает, что эффект Пельтье превалирует над эффектом Джоуля. Этот результат требует дальнейшего детального исследования.

Полученные результаты показывают, что рассмотренный холодильный элемент является более эффективным по сравнению с обычно используемыми термоэлектрическими холодильниками. Аномально низкие расчетные температуры обусловлены тем, что использованные для расчетов кинетические параметры выбраны независимыми от температуры. Но они не могут быть таковыми в столь широком интервале температур. Поэтому полученные результаты справедливы не для всего интервала температур, а только для той его части, для которой эти параметры постоянны. Однако в целом полученные результаты указывают на одно из возможных направлений поиска более эффективных ХЭ.

Очевидно, что важным для экспериментальных исследований должен быть вопрос, связанный с контактами между частями рассмотренного ХЭ. Этот вопрос в статье не затрагивался. Считалось, что эти контакты являются идеальными, что, наверное, не соответствует действительности, особенно при малых размерах переключки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы.- М.-Л.: Изд. АН СССР, 1960.- 188 с.
2. Иоффе А.Ф. Полупроводники в современной физике. Изд. АН СССР, М., 1955
3. Иоффе А.Ф. Физика полупроводников. Изд. АН СССР, М.-Л., 1957
4. Иоффе А.Ф., Стилбанс Л.С., Иорданишвили Е.К., Ставицкая Т.С. Твердотельное охлаждение. Изд. АН СССР, М.-Л., 1956
5. Жузе В.П., Гусельникова Е.И. Библиография по термоэлектричеству (термоэлектродогенераторы и охлаждающие устройства). Изд. АН СССР, М.-Л., 1963
6. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник / Анатыхук Л.И. - К.: Наук. думка, 1979. – 768 с.
7. Кайданов В.И., Нуромский А.Б. Электропроводность, термоэлектрические явления и теплопроводность полупроводников. Ленинградский политехнический институт, 1981.- 79 с.

РАЗРАБОТКА И ИСПЫТАНИЯ ТЭБ С ВЕТВЬЮ ТЕРМОЭЛЕМЕНТА p-ТИПА ИЗ СЕЛЕНИДА МЕДИ

Инглизьян П.Н., Лазба Б. А., Гречко Н. И., Снапян А. Х., Судак Н. М.,
Новиньков В. В., Щедров Е. Р., Квициния Р. Ч., Захарян Л. А.

ООО «ЭРА СФТИ» Абхазия
E-mail: sfti-era@mail.ru

Селенид одновалентной меди является высокотемпературным термоэлектрическим материалом p-типа проводимости. Характерной особенностью его является высокое значение коэффициента диффузии меди, $\sim 10^{-3}$ см²/с, т. е. такой же, как в жидкости. В селениде меди наблюдается явление перераспределения подвижной компоненты на границе фаз твердое тело – твердое тело ($\alpha - \beta$). Это явление использовал В. Дж. Пфанн [1] в зонной плавке для очистки слитков селенида меди от нежелательных компонентов.

Термоэлектрическая эффективность селенида меди вдвое превышает эффективность кремний – германиевых сплавов p-типа, используемых в ТЭГах в настоящее время. Другими преимуществами селенида меди являются дешевизна и отсутствие в его составе дефицитных и экологически опасных компонентов.

Практическое использование селенида меди тормозится неверным представлением о причинах выделения меди на холодном конце образца [2, 3] и нестабильности термоэлектрических характеристик при высокотемпературных испытаниях. Эти явления объяснялись термодиффузионным переносом меди и её выделением в холодной части образца.

Из халькогенидов меди наиболее приемлемым для использования для преобразования тепловой энергии в электрическую является Cu_{2-8}Se . Только он имеет лишь один фазовый переход $\alpha - \beta$ при ~ 140 °С.

Селенид меди имеет высокую температуру плавления – 1175°С и большую ширину запрещенной зоны (1 – 1.1) эВ. Разупорядоченная катионная подрешетка приводит к снижению решеточной теплопроводности до $\sim 0.6 \cdot 10$ Вт\м·град. Эффективная масса плотности состояния дырок в селениде меди возрастает с ростом температуры. Эти обстоятельства благоприятно сказываются на повышении коэффициента термоэдс (α) и снижении теплопроводности.

Cu_{2-8}Se характеризуется смешанной электропроводностью электронной (дырочной) и ионной. Электронная проводимость обусловлена отклонением от стехиометрии, а ионная – присутствием подвижных ионов меди. Материал относится к суперионным полупроводникам. Термоэлектрическая эффективность селенида меди достигает величин $\sim 12 \div 14 \cdot 10^{-4}$ град⁻¹. Долгое время в научных кругах считалось, что селенид меди нестабилен при высоких температурах и вызвано это термодиффузионным переносом меди с горячего конца образца на холодный с выделением меди в виде второй фазы.

Нами было проверено это утверждение. Экспериментально было показано, что термодиффузионного переноса меди к холодному концу нет, и это связано с действием электрического поля дырок на ион меди. Этот вывод был подтвержден измерениями ионной термоэдс, согласно которому положительный потенциал ионов меди был не на холодном, а на горячем конце образца. В этих условиях необходимо было определить истинные причины нестабильности термоэлектрических параметров и структуры селенида меди (выделение меди в образце).

Ниже приводятся результаты исследований факторов, обуславливающих нестабильность селенида меди. К ним относятся:

Прохождение через двухфазную область селенида меди $\text{Cu}+(\alpha\text{-Cu}_2\text{Se})$ при охлаждении от высоких температур. При прохождении через двухфазную область выделяется медь, изменяется концентрация носителей заряда и, соответственно, термоэлектрические характеристики α , ρ , χ , что является одним из основных факторов, приводящих к деградации.

К такому же результату приводит и сублимация селенида меди. Сублимация носит инконгруэнтный характер, что приводит к изменению концентрации носителей, выделению меди в виде второй фазы и изменению термоэлектрических характеристик сплава.

Еще одним фактором деградации является химическая активность селена. В результате этого происходит восстановление селенида меди, т. е. изменение соотношения медь – селен, что приводит к снижению концентрации носителей и другим деградационным явлениям.

Другим фактором нестабильности характеристик является окисление селенида меди. Кислород соединяется с атомами меди, что приводит к восстановлению селенида меди путем соединения меди с кислородом. Это приводит к повышению концентрации носителей и нестабильности термоэлектрических характеристик.

Низкая чистота исходных компонентов может приводить к изменению соотношения медь – селен и изменению термоэлектрических характеристик.

При попытке получения селенида меди стехиометрического состава нестабильность селенида меди связана с выделением меди в виде второй фазы, при этом уменьшается концентрация носителей заряда и нарушается соотношение медь – селен, т.е. изменяется состав, и проявляются деградационные явления, связанные с изменением состава и концентрации носителей.

Знание истинных причин деградации селенида меди позволило разработать термоэлектрические материалы на его основе с добавками переходных металлов Cd, Co, Zn и др., которые обладают повышенной стабильностью характеристик в реальных условиях изготовления, испытаний и эксплуатации, включая термоциклирование.

Проблема создания коммутации к селениду меди осложняется тем, что большинство конструкционных металлов имеют меньшую электроотрицательность по сравнению с медью и в контакте с Cu_{2-8}Se химически взаимодействуют с ним, восстанавливая медь, что приводит, как и в случае сублимации, к химической диффузии меди в объеме материала, изменяя концентрацию носителей тока, а в пределе ведет к выделению меди на холодном конце. Кроме того, КТР селенида меди чрезвычайно высок ($\sim 26 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹), а большинство невзаимодействующих с ним материалов (W, Mo, W+Re, графит), имеют КТР $\sim (3-5) \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, очень низкий.

После широких поисков, основанных на исследовании поведения различных материалов в контакте друг с другом, была разработана неразъемная, низкоомная коммутация к селениду меди, состоящая из коммутационной пластины Cu_2AlNi или металла из подгруппы железа или их смеси с антидиффузионным слоем на основе антимонида никеля. Такая коммутация характеризуется удовлетворительным контактным сопротивлением, равным $1 \cdot 10^{-5}$ Ом·см². Характеристики таких коммутированных ветвей термоэлементов остаются стабильными после 25 термоциклов с нагревом до 700 °С со скоростью 15 град/мин.

Были разработаны два основных типа модулей с ветвями из селенида меди (рис 1 а, б). В первом варианте (рис. 1 а) р-ветвь выполнена из селенида меди 1, а п-ветвь из сплава кремний-германий 5. Для повышения термостойкости модуля в р-ветвь введена, по крайней мере, одна упрочняющая металлическая прослойка 2, например, из антимонида никеля. В горячем спае ветви использован гибкий элемент связи, состоящий из полуполец медных спиралей и системы опор между ними в виде круглых молибденовых стержней 3, сравнительно свободно соединяющих токопровод 4 с полужоном. Такая конструкция гибкого элемента связи отличается компактностью, её толщина составляет $\sim 0,8$ мм,

электросопротивление $\sim 0,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·см. На таком модуле в интервале температур 700-530 °С получен КПД на 35% выше, чем на модуле из сплавов кремний-германий.

Во втором варианте (рис. 1 б) были изготовлены модули типа «Глория» из средне- и низкотемпературных каскадов, но с надставкой из селенида меди 3 над теллуридом германия 2. В сегменте из теллурида германия имеется упрочняющая прослойка.

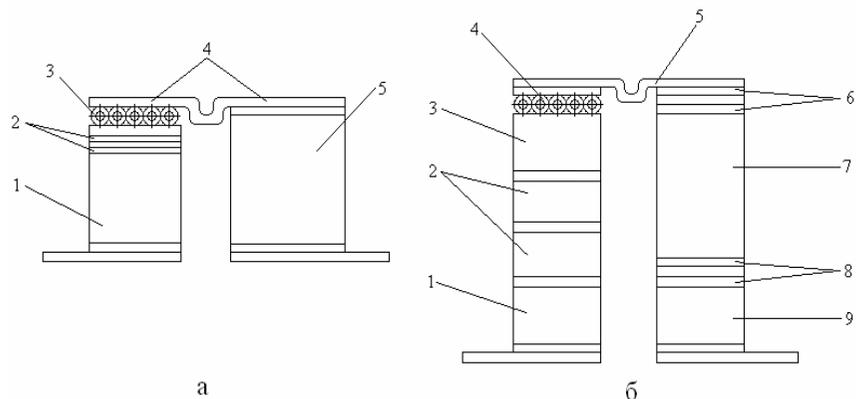


Рис. 1. Термоэлектрические модули на основе селенида меди.

а) 1 – p-(Cu₂-δSe); 2 – упрочняющий слой; 3 – гибкий элемент связи; 4 – токопровод; 5 – n-SiGe.

б) 1 – низкотемпературный материал p-типа; 2 – сегмент из теллурида германия; 3 – сегмент из селенида меди; 4 – гибкий элемент связи; 5 – токопровод; 6 – упрочняющий слой; 7 – n-PbTe; 8 – слои соединяющие n-PbTe и низкотемпературный материал; 9 – низкотемпературный материал n-типа.

В таблице 1 приведены характеристики разработанного модуля в сравнении с характеристиками известных модулей аналогичного назначения.

Используемый в известных модулях теллурид олова в качестве надставки к среднетемпературной ветви уступает селениду меди по термоэлектрической эффективности и максимальной рабочей температуре. Теллурид олова характеризуется и существенно большей скоростью сублимации. Как видно из таблицы, каскадный модуль на основе селенида

меди имеет КПД 9,9-11%, в то время как, на лучшем известном модуле БАП 500 КПД=9,16-9,44%. Разработанные модули выдерживали до 10 термоциклов без изменения характеристик.

Таблица 1

Характеристики сегментированных модулей.

Тип модуля	Каскады		Температура спаев, °С		η, %
	p-тип	n-тип	T _г , °С	T _х , °С	
БАП-500(1)	SnTe GeTe	PbTe	516	92	9,16- 9,44
СНАП-21(2,3)	PbTe НТМ	PbTe НТМ	560	17,2	9,0
«Глория»	GeTe НТМ	PbTe НТМ	440	50	8,7
Каскадный модуль с использованием Cu ₂ -δSe	Cu ₂ - δSe GeTe НТМ	PbTe НТМ	500	60	9,9- 11
			600		

Выводы

Показано, что причиной нестабильности селенида меди является не термодиффузионный перенос меди, а сочетание ряда физических особенностей (чрезвычайно высокая подвижность меди, наличие фазового перехода при температуре, ~140 °С, приближающаяся к стехиометрии с ростом температуры граница области гомогенности со стороны меди, диссоциативный характер сублимации). Условия проведения испытаний (возможность сублимации, химическое взаимодействие селена с материалом коммутации или других узлов модуля, низкая стойкость к окислению, особенно при прохождении в процессе термоциклирования температуры фазового перехода, недостаточная чистота исходных компонентов селенида меди).

Во всех случаях проявления нестабильности селенида меди присутствует и принимает участие такая её особенность, как чрезвычайно высокая подвижность меди. Поэтому снижение подвижности меди в Cu₂-δSe должно быть одной из задач повышения его стабильности.

Разработаны термоэлектрические батареи с p-ветвью из селенида меди, n-ветвью из сплава кремний-германий, с гибким элементом связи между токопроводом и p-ветвью. В одном из вариантов ветвь из селенида

меди выполнена в виде многослойной конструкции с упрочняющими металлическими прослойками и слоями термоэлектрического материала. Термобатареи удовлетворительно выдерживают 10 термоциклов и имеют КПД 1,65-1,7 % в перепаде 690-560 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пфанн В. Дж. Зонная плавка, М.: Мир, 1970, 367 с.
2. Иоффе А. Ф. Физика полупроводников. М. – Л., Изд. АН СССР, 1957. 494 с.
3. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М., Наука, 1975, 219 с.

Дударев Ю.И.

Сухумский физико-технический институт, ГНПО «Эра-Исток»,
Сухум, Абхазия
E-mail: gnpo_sfti@mail.ru

Рассматривается кратковременный источник электроэнергии, в качестве источника тепла, у которого используются продукты сгорания пиротехнической смеси. Пиросостав сгорает практически мгновенно, генератор теплоизолирован и имеет многослойную структуру. В связи с этим математическая модель для определения температурного режима имеет вид [1]:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\kappa(x) \frac{\partial T}{\partial x} \right) = c\gamma(x) \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$T(x, 0) = \{T_1, 0 < x \leq x_1; T_n, x > x_1\}$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, x = 0; \frac{\partial T}{\partial x} = 0, x = L$$

Здесь T_1 и T_n - температура первого слоя после сгорания пиросостава и температура окружающей среды, κ - коэффициент теплопроводности.

Используя методы введения эффективных теплофизических характеристик [2,3], получим для определения перепада температуры на термоэлектрическом материале:

$$\Delta T \approx \frac{1}{2}(T_1 - T_n) \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{\Pi_0(x_4) - \Pi_0(x_1)}{2\sqrt{t}} \right) - \operatorname{erfc} \left(\frac{\Pi_0(x_5) - \Pi_0(x_1)}{2\sqrt{t}} \right) \right] \left[1 - \Omega(F_{\text{оэф}}, \frac{1}{4}) \right] +$$

$$+ \Omega(F_{\text{оэф}}, \frac{1}{4}) \frac{2(T_1 - T_n) \sqrt{c\gamma k}}{\pi^4 c\gamma k} \sin \frac{\pi \Pi_0(x_1)}{\Pi_0(L)} \left[\cos \frac{\pi \Pi_0(x_4)}{\Pi_0(L)} - \cos \frac{\pi \Pi_0(x_5)}{\Pi_0(L)} \right] \exp \left(- \frac{\pi^2 t}{\Pi_0^2(L)} \right)$$

$$F_{\text{оэф}} = \frac{t}{\Pi_0^2(L)}; \Pi_0(x) = \int_0^x \sqrt{\frac{c\gamma(x)}{k(x)}} dx$$

Исходные данные

i	K_i Вт/(смК)	c_i Дж/(гК)	$\gamma_i, \frac{z}{\text{см}^3}$	$\alpha_i, \frac{B}{K}$	$\rho_i, \text{Омсм}$	$L_i,$ см
1	0,21	1,68	3,0			3,00
2	0,98	0,15	19,4			0,06
3	0,12	2,00	2,2			0,15
4	0,77	0,82	13,0			0,13
5	0,04	0,50	3,0	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	1,00
6	0,11	2,00	2,2			0,30
7	3,60	0,42	8,9			0,50

Другие выходные характеристики термопирогенераторов определяются по известным формулам [4].

При расчёте можно выделить в термопирогенераторе семь основных технологических слоёв: первый- пиросостав, следующие три слоя составляют изоляция, коммутация (BeO, C, W) и тройной сплав Si-Ge-Mo, пятый слой-термоэлектрический материал Si-Ge, коммутация и изоляция с холодной стороны составляют шестой слой и, наконец, седьмой слой - теплоёмкость. Генератор представляет собой набор термоэлементов, соединённых последовательно электрически, а по тепловому потоку - параллельно.

Исходные данные и результаты расчета по приведенным формулам представлены в таблице и на рисунке 1, при этом $T_1=2773\text{K}$, $T_n=273\text{K}$,

$$R_n=1 \text{ Ом}, N_o=8 \text{ пар}, S=1,00 \text{ см}^2, R_T = \frac{\rho_n + \rho_p}{S} L_5 m, \rho - \text{удельное}$$

электрическое сопротивление, $m=1,1$ - коэффициент, учитывающий электрическое сопротивление коммутации, $c_V(x)$ - объёмная теплоёмкость, Ω -единичная функция, R_n, R_T -электрическое сопротивление нагрузки и термопары, S -площадь сечения термоэлемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабин В.П., Иорданишвили Е.К. Об управлении инерционностью электрогенерирующих термоэлементов. // Гелиотехника, 1974, №5, с. 3-8
2. Дударев Ю.И., Максимов М.З., Никоненко Л.К. Нестационарное температурное поле многослойных цилиндрических систем. // ИФЖ, 1988, т. 55, №4, с.626-627
3. Дударев Ю.И., Кашин А.П., Максимов М.З. Приближенные методы решения задач нестационарной теплопроводности в неоднородных средах //ИФЖ, т. 73, №6, 2000, с. 1358-1363
4. Охотин А.С., Ефремов А.А., Охотин В.С., Пушкарский А.С. Термоэлектрические генераторы. М.: Атомиздат, 1976, 320 с.

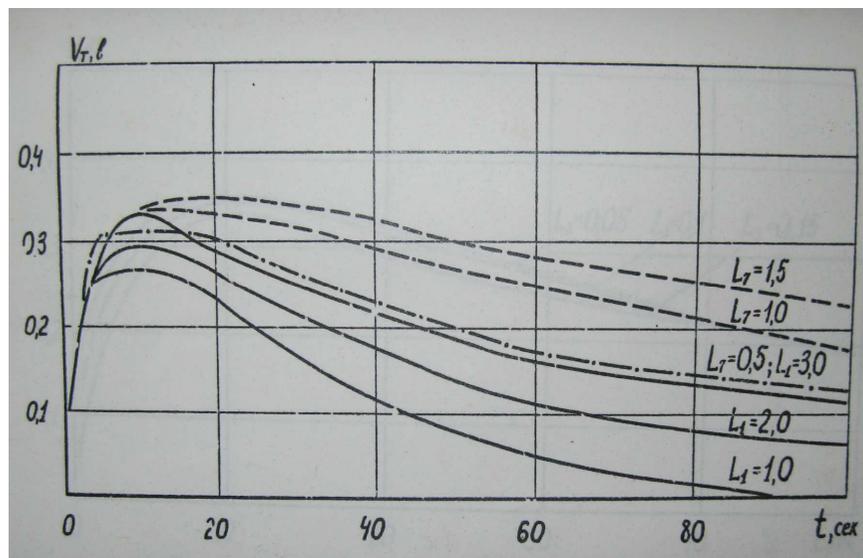


Рис.1. Зависимость выходного напряжения термопары от времени для различного количества пиросостава (длины L_1) и массы холодильника L_7 .

Из этого рисунка видно, что с увеличением количества пиросостава и массы холодильника существенно возрастает максимальная амплитуда выходного напряжения и время работы термоэлемента на заданном режиме. Штрихпунктирная линия -экспериментальные результаты.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что для увеличения значения максимального напряжения необходимо применять пиросостав, обладающий большей теплотворной способностью и большего количества. Чтобы уменьшить время выхода на режим надо снижать термическое сопротивление электрической изоляции и коммутационных переходов со стороны горячих спаев. Для повышения длительности функционирования генератора в заданном режиме необходимо увеличивать количество пиросостава, длину слоя с термоэлектрическим веществом, толщину слоёв коммутации и изоляции с холодной стороны и величину теплоёмкости.

Дударев Ю.И.

Сухумский физико-технический институт, ГНПО «Эра-Исток»,
Сухум, Абхазия
E-mail: gnpo_sfti@mail.ru

Термоэлектрические датчики для преобразования тепловой энергии аэродинамического нагрева в электрическую, как правило, должны выходить на рабочий режим за очень короткое время ~ 1,0 10,0 секунд. Продолжительность их работы определяется техническими условиями, согласно которым термоэлектрические датчики относятся к многослойным системам. Математическая модель для определения температурного поля в датчике имеет следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial x} [k(x) \frac{\partial T}{\partial x}] = c(x) \frac{\partial T}{\partial t}$$

$$T(0, t) = T_n + \theta t$$

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0, x = L$$

$$T(x, t = 0) = T_n$$

Для многослойных систем, используя методы введения эффективных характеристик [1,2], получим:

$$T(x, t) = T_n + \theta \left\{ t + \frac{\Pi^2(x)}{2} \right\} \operatorname{erfc} \frac{\Pi(x)}{2\sqrt{t}} - \sqrt{\frac{t}{\pi}} \exp\left(-\frac{\Pi^2(x)}{4t}\right), F_{0,\text{эф}} < 0,25$$

Рассмотрим функционирование термоэлектрического датчика с ветвью n-типа, состоящей из двух каскадов. Первый каскад - «горячий», изготовлен из материала, свойства которого BiTiO₃-Gd₂O₃ приведены в таблице 1.

$$F_{0,\text{эф}} \geq 1$$

$$T(x, t) \approx T_n + \theta t - \theta \Pi(L) \Pi(x) \left[1 - \frac{\Pi(x)}{2 \Pi(L)} \right] + \frac{16 \Pi^2(L)}{\pi^2} \theta \sin \frac{\pi \Pi(x)}{2 \Pi(L)} \exp\left(-\frac{\pi^2 t}{4 \Pi^2(L)}\right)$$

В таблице 2 свойства материала SiGe усреднены в интервале 573-1273К, R_n=0,5 Ом.

Таблица 1

Свойства материала BiTiO₃-Gd₂O₃

T, К	973	1073	1173	1273	1373
α, мВ/К	0,1	0,14	0,20	0,60	0,99
lg(ρ ⁻¹)	-2,5	-2,45	-2,3	-1,7	-0,74

Таблица 2

Свойства термоэлектрических материалов

i	K _i , Вт/смК	C _i , Дж/см ³ К	α _i , мВ/К	ρ _i , Ом см	L _i , см	Материал
1	0,022	3,00			0,2	BiTiO ₃ -Gd ₂ O ₃
2	0,047	1,50	190	0,0017	1,0	SiGe
3	0,110	4,40			0,2	

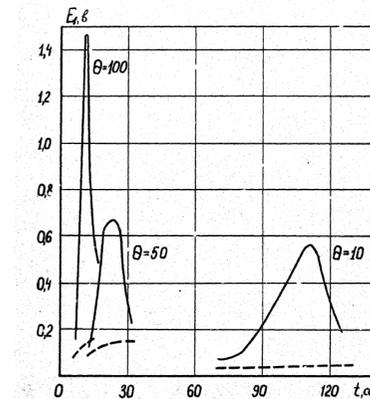


Рис. 1 Зависимость ЭДС E_в двухкаскадного термоэлемента от скорости нагрева Θ. Сплошная линия – двухкаскадный термоэлемент, штриховая – однокаскадный.

Результаты расчёта изменения во времени ЭДС E_в ветви n- типа для различной скорости нагрева Θ приведены на рисунке 1, где штриховыми линиями показана термоэдс на втором каскаде (SiGe). Из этого рисунка

видно, что с возрастанием Θ существенно увеличивается ЭДС ветви n-типа термодатчика, причем, основной вклад даёт более эффективный первый каскад.

В таблице 3 приведены результаты расчета максимального выходного напряжения термодатчика с одной термопарой в зависимости от скорости нагрева Θ .

Таблица 3

Максимальное выходное напряжение термодатчика в зависимости от скорости нагрева Θ .

Θ , K/c	1	5	10	50	100	150
t, c	1000	220	110	23	11	8
$U_{н,в}$	0,021	0,094	0,188	0,290	0,537	0,483

ЛИТЕРАТУРА

1. Дударев Ю.И., Максимов М.З., Никоненко Л.К.//Нестационарное температурное поле многослойных цилиндрических систем. ИФЖ, Т. 55, №4, с.671-672.
2. Дударев Ю.И., Кашин А.П., Максимов М.З.//Приближенные методы решения задач нестационарной теплопроводности в неоднородных средах. 2000.Т. 73, №6, с. 1358-1363.

40 ВЛИЯНИЕ ТЕПЛООВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕМЕНТА

Марков О.И.

Орловский государственный университет им. И.С. Тургенева,

Орел, Россия

E-mail: O.I.Markov@mail.ru

Введение

В последнее время вновь происходит очевидное оживление в области создания и поиска новых материалов для термоэлектрического охлаждения. Основную надежду на рост эффективности термоэлектрического охлаждения обычно связывают с повышением параметра термоэлектрической добротности, что породило одну из важнейших задач полупроводникового материаловедения и, соответственно, вызвало активный интерес исследователей. Их основные усилия направлены на поиски новых высокоэффективных термоэлектриков. Большинство исследований дает основание сомневаться в существенном увеличении эффективности термоэлектрических материалов. Однако возможности уже используемых термоэлектриков далеко не исчерпаны. Одной из задач термоэлектрического приборостроения является более полное использование эффективности материала.

В последние годы во всем мире заметно вырос спрос на компактные, бесшумные и надежные устройства охлаждения, работающие на эффекте Пельтье. Они отличаются миниатюрностью, высокой надежностью работы, практически неограниченным сроком службы и успешно применяются для охлаждения и термостатирования тепловыделяющих узлов электронных и оптических приборов. Однако часто результаты моделирования термоэлементов не всегда согласуются с экспериментальными данными из-за того, что не учитывается теплообмен на поверхности ветвей термоэлемента. Поиск новых типов термоэлементов, которые могут использоваться в энергетике, холодильной и измерительной технике, приводит к необходимости всестороннего анализа термоэлектрических эффектов. Хотя влияние тепловых потерь исследовалось и ранее [1,2], и основные выводы, полученные в работе, во многом кажутся очевидными, однако количественные расчеты влияния теплового излучения на термоэлектрическую эффективность, по-

видимому, не рассматривались. Ссылки на подобные исследования не удалось найти в доступных нам источниках. Поэтому такие расчеты могут способствовать выбору оптимальной геометрии ветви с учетом лучистого теплообмена. В настоящей работе сделана попытка оценки потерь эффективности термоэлемента, обусловленной тепловым притоком, связанным только с тепловым излучением. Иногда при расчете термоэлектрической эффективности вводится поправка на вакуум, т.к. тепловые потери с поверхности модуля могут достигать заметных значений даже при незначительных перепадах температуры на модуле [1].

Расчет температурного поля в случае теплообмена излучением

Поскольку эффект Пельтье и тепловой обмен - поверхностные явления, то найти оптимальную геометрию ветви невозможно. Поэтому проведен расчет температурного поля при максимальном перепаде температуры при условии теплообмена излучением. С целью упрощения вычислений можно использовать одномерную постановку задачи для одной ветви термоэлемента. Основным критерием оценки качества термоэлементов является параметр эффективности, впервые введенный А.Ф.Иоффе [2], с не зависящими от температуры кинетическими коэффициентами

$$Z = \frac{\alpha^2}{\rho\chi} \infty \quad (1)$$

Поэтому влияние теплового излучения оценивалось как понижение параметра эффективности. При расчете рассматривалась ветвь со средней эффективностью $3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Уравнение, описывающее стационарный баланс теплоты Джоуля и притока теплового излучения на боковую абсолютно черную поверхность, может быть представлено в виде

$$\frac{d}{dx} \left(\chi S \frac{dT}{dx} \right) + J^2 \frac{\rho}{S} + \sigma P (T_1^4 - T^4) = 0 \quad (2)$$

с краевыми условиями, где на холодном конце ветви учтены теплота Пельтье и теплообмен на торце ветви излучением,

$$\chi S \frac{dT}{dx} \Big|_{x=0} = \alpha J T|_{x=0} - \sigma S (T_1^4 - T_0^4), T|_{x=l} = T_1 \quad (3)$$

где α - дифференциальная термоэдф
 ρ - удельное сопротивление

χ - удельная теплопроводность

l - длина ветви

$S = a \times b$ - площадь сечения ветви

P - периметр поперечного сечения ветви

σ - постоянная Стефана-Больцмана

J - величина тока

T_0 - температура холодного конца ветви

T_1 - температура горячего конца ветви

Поверхность ветви считалась абсолютно черной. Теплообмен на поверхности конструктивных элементов не учитывался. В силу нелинейности граничная задача (2,3) решалась численными методами. Одновременно проводилась оптимизация по максимуму перепада температур. В целом постановка граничной задачи аналогична ранее решенным задачам [3-10]. Размеры площади поверхности области определялись в соответствии с габаритами ветви термоэлемента, представляющей собой область параллелепипеда $l \times a \times b$. Расчет, проведенный при различных температурах горячего конца ветви с размерами $l = a = b = 1 \text{ см}$ при минимальной площади поверхности и постоянном объеме, показал, что снижение термоэлектрической эффективности Z , связанное с тепловым излучением, составляет: при $T_1 = 300 \text{ K}$ - 5.6%, при $T_1 = 250 \text{ K}$ - 4% при $T_1 = 200 \text{ K}$ - 2%. Таким образом, при комнатной температуре и с понижением температуры потери параметра эффективности ветви термоэлемента с учетом обмена тепловым излучением находятся в пределах экспериментальной погрешности определения самого параметра Z .

Меняя отношение сторон сечения ветви b/a при неизменной длине, можно увеличивать боковую поверхность ветви, тем самым, усилить теплообмен излучением. Влияние площади боковой поверхности на максимальный перепад температуры ветви термоэлемента постоянного объема и поперечного сечения представлено на рис.1(а). Уменьшение термоэффективности ветви невелико и составляет 7.6% при увеличении площади боковой поверхности на 74% (при соотношении сторон $b/a = 10$). Как показывает расчет, при этом несколько возрастает и величина оптимального тока ветви, поскольку увеличивается тепловая нагрузка ветви, хотя в рамках теории Иоффе постоянство сечения и длины ветви предполагает постоянство оптимального тока:

$$J = \frac{\alpha T_0}{\rho l / s} \quad (4)$$

а, следовательно, и мощности. Таким образом, в данном случае величина оптимального тока увеличивается при росте площади боковой поверхности. Это связано с тепловой нагрузкой, которая в этом случае распределена по поверхности ветви.

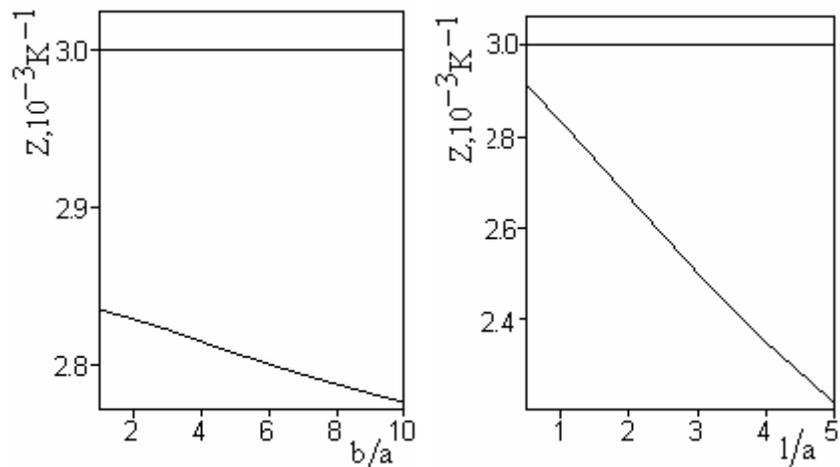


Рис. 1. Зависимость параметра термоэлектрической эффективности от отношения длин сторон сечения ветви b/a (а), зависимость параметра термоэлектрической эффективности от отношения длины ветви в боковой стороне l/a (б).

Ту же самую боковую площадь можно получить при разных отношениях l/a . При этом $a=b$. Снижение эффективности от отношения длины ветви к толщине при постоянной площади боковой поверхности показано на рис. 1(б). Снижение параметра эффективности Z отношении $l/a=5$ составляет 26%. Это значительное падение эффективности объясняется снижением мощности ветви из-за уменьшения площади сечения ветви. Поэтому теплота Пельтье $Q_x = \alpha I T_0$ должна значительно превосходить величину теплового потока

$$Q_{\text{изл}} = P \sigma \int_0^L (T_1^4 - T^4(x)) dx + S \sigma (T_1^4 - T_0^4), \quad \text{где зависимость}$$

распределения температуры $T(x)$ вдоль ветви рассчитана решением граничной задачи.

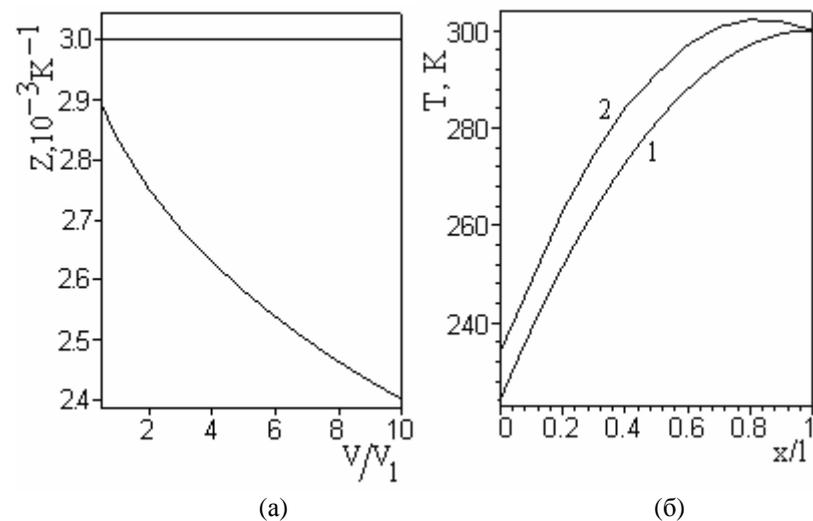


Рис. 2. Зависимость параметра термоэлектрической эффективности от кратности увеличения объема ветви при постоянной мощности (а) и распределение температур от отношения объемов ветви (б).

В связи с этим результатом возникает потребность в расчете влияния излучения на эффективность при постоянной мощности, и, следовательно, неизменном отношении l/S . Результаты отражены на рис.2(а). При увеличении объема ветви в 10 раз и сохранении величины отношения l/S площадь боковой поверхности и поверхности торца увеличивается к 5 раз, что приводит к уменьшению параметра эффективности на 20%. Распределение температуры в теплоизолированной с боковых сторон ветви термоэлемента имеет параболический характер 1 (рис.2б). Температурное поле ветви с теплообменом излучением выглядит как у нагруженной ветви 2 (рис.2б). На кривой $T(x)$ появляется максимум, что характерно для нагруженной ветви

Выводы

Таким образом, по результатам моделирования выявлено, что влияние теплообмена тепловым излучением на термоэлектрическую эффективность термоэлемента может оказываться в ряде случаев весьма существенным. Тепловые потери мало уменьшаются с уменьшением площади боковой поверхности при неизменном периметре сечения ветви. Оптимальной геометрии ветви с учетом обмена тепловым излучением не существует. Тепловые потери, вызванные тепловым излучением, должны быть малы по сравнению с величиной поглощаемой теплотой Пельтье. Тепловые потери растут с увеличением габаритов ветви при неизменной мощности. Поэтому это еще один повод к миниатюризации полупроводниковых приборов. Установленные закономерности изменений термоэлектрических параметров могут быть использованы при инженерных расчетах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Покорный Е.Г., Щербина А.Г. Расчет полупроводниковых охлаждающих устройств. Наука.Л 1969. 206 с.
2. Каганов М.А., Привин М.Р. Термоэлектрические тепловые насосы. Энергия. Л. 1970. 176 с.
3. Марков О.И. ЖТФ, 2005. т. 75. в. 2. с. 62—66.
4. Марков О.И. ИФЖ, 2006. т.79. N1. с.167—172.
5. Марков О.И. Физические проблемы термоэлектрического преобразования энергии. Орел., ОГУ, 2013, 144 с.
6. Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1956. 188 с.
7. Convection Correction Factor Determination for Use with the Transient Test Method for Thermoelectric Modules, Paul G. Lau. 18th International Conference on Thermoelectrics. Baltimore, Maryland. August 29-September 2.1999.
8. Марков О.И. Повышение эффективности ветви термоэлемента при линейном законе распределения концентрации носителей// ЖТФ, - 2004. – Том 74, - Вып.2.- С. 138-140.
9. Марков О.И. Зависимость эффективности ветви термоэлемента от распределения концентрации носителей. ЖТФ.- 2005.- Том 75. - Вып. 2.- С.62-66.
10. Марков О.И. Об оптимизации концентрации носителей заряда ветви охлаждающего термоэлемента// ЖТФ.- 2005.- Том 75.- Вып. 6.- С. 132-133.

41 ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ КОСМЕТОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕДУР

Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Абдулхакимов У.И., Евдулов Д.В.

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет»,
Махачкала, Россия
E-mail: ole-ole-ole@rambler.ru

В настоящее время в практике проведения косметологических процедур все большее распространение получают методы воздействия, основанные на использовании высоких и низких температур (термо- и криотерапия) [1, 2]. Такое достаточно активное использование указанных методов связано с тем, что тепловое воздействие оказывает большое влияние на энергетический баланс в организме. Под воздействием тепла кровеносные и лимфатические сосуды расширяются, что улучшает кровообращение во многих внутренних органах. Данное обстоятельство приводит к активизации обмена веществ и качественному насыщению организма питательными веществами и кислородом. Термовоздействие стимулирует окисление жира, очищает организм, выводя через пот вредные токсины и другие продукты жизнедеятельности, тем самым способствуя улучшению состояния кожи. Криовоздействие обладает сильным омолаживающим эффектом, разглаживает морщины, устраняет распространение угревой сыпи и акне, целюлитные отложения, сглаживает рубцы, удаляет кожистые образования, папилломы и доброкачественные опухоли. Охлаждающие маски снимают отечность лица, моделируют его форму, разглаживают морщины и улучшают цвет. Криомассаж применяется для укрепления кожи головы и корней волос, эффективно лечит себорею.

Применение теплового воздействия на тело в целом или его частей постоянно совершенствуется, дифференцируется и в настоящее время представляет собой ряд апробированных методик, каждая из которых имеет свои показания и противопоказания [3]. Использование теплового воздействия в косметологической практике на сегодняшний день развивается по двум основным направлениям. Во-первых, охлаждение либо нагрев всего организма или сравнительно значительных его частей. Во-вторых, вовлечение в процесс теплового воздействия менее обширных участков, а также, патологически измененных участков для удаления ткани.

Если в первом случае для охлаждения (нагрева) всего организма используются мощные холодильные и тепловые машины (например, парокompрессионные, абсорбционные и т.п.), то для теплового воздействия на отдельные зоны человека могут быть применены системы с меньшей тепло- и холодопроизводительностью на основе других принципов преобразования энергии.

В этих условиях для осуществления локального теплового воздействия с целью проведения косметологических процедур перспективным является применение термоэлектрических систем (ТЭС) [4], отличающихся высокой экологичностью, бесшумностью, надежностью, функциональностью и значительным ресурсом работы, а также возможностью простого перехода с режима охлаждения на режим нагрева и наоборот.

В настоящей работе предлагается к рассмотрению конструкция ТЭС, разработанная в Дагестанском государственном техническом университете.

Структурная схема прибора приведена на рис.1.

Устройство содержит гибкое основание 1 из высокотеплопроводного материала (медная или алюминиевая пластина), выполненное в виде маски, повторяющей контуры лица человека с отверстиями 2 в области глаз, носа и рта. Боковая поверхность основания 1 имеет выступы 3, отогнутые под углом 90° к основанию 1. Выступы 3 с обеспечением плотного теплового контакта сопряжены с воздействующими спаями 4 термоэлементов (ТЭ) 5. Опорные спаи 6 ТЭ 5 контактируют с воздушным радиатором 7. На поверхности основания 1 имеется тонкая силиконовая прослойка 8, предотвращающая механические повреждения кожи лица при контакте с устройством. ТЭ 5 подключаются электрическими проводами к программируемому источнику постоянного тока (на фигуре не показан), реализующего различные режимы работы модулей (охлаждение, нагрев, их чередование). Основание 1 снабжено крепежным приспособлением 9 для плотной фиксации устройства на лице человека.

ТЭС функционирует следующим образом.

Перед началом процедуры устройство закрепляется на лице человека, подлежащем тепловому воздействию, с обеспечением плотного контакта за счет эластичных свойств основания 1 и наличия крепежного приспособления 9. Процедура начинается с включения программируемого блока питания, по заданной программе осуществляющего питание электрическим током необходимой величины и полярности ТЭ 5. Доза и длительность теплового воздействия определяется врачом-косметологом,

им же производится текущий контроль за состоянием пациента. Воздушный радиатор 7 предназначен для съема излишка тепла с опорных спаев 6 ТЭ 5 при охлаждении лица. Равномерное распределение теплоты по основанию 1 обеспечивается высокой теплопроводностью материала, из которого оно изготовлено.

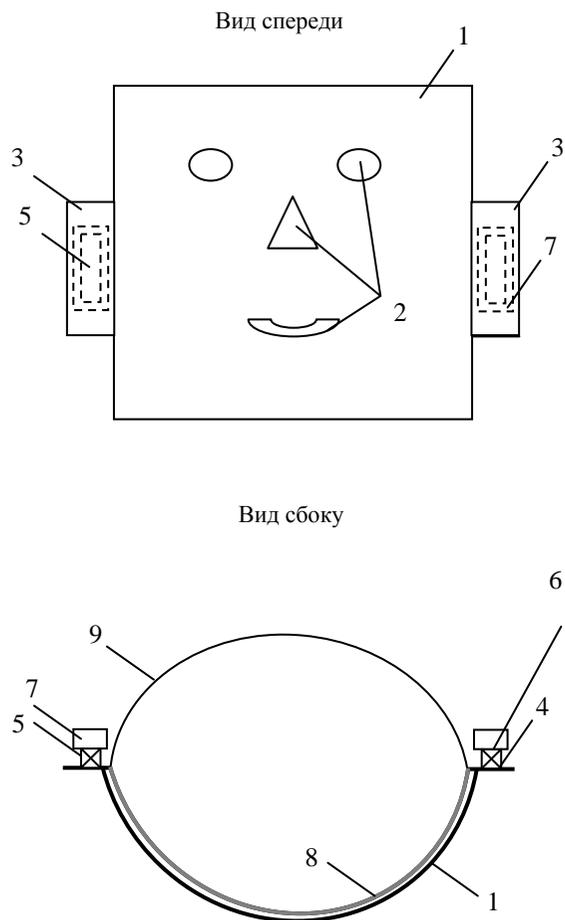


Рис. 1. Структурная схема ТЭС для проведения тепловых косметологических процедур

Конструктивная простота устройства и возможность смены режимов в широком интервале температур обеспечит широкое применение прибора в косметологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ежов В.В. Физиотерапия и физиопрофилактика как методы и средства сохранения и восстановления здоровья // Физиотерапия, бальнеология и реабилитация, 2011. - № 4. – С.33-36.
2. Боголюбов В.М., Улащик В.С. Комбинирование и сочетание лечебных физических факторов // Физиотерапия, бальнеология и реабилитация, 2004, № 5. – С.39-45.
3. Зубкова С.М. Роль тепловой компоненты в лечебном действии физических факторов // Физиотерапия, бальнеология и реабилитация, 2011. - № 6. – С.3-10.
4. Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Юсуфов Ш.А., Аминов Г.И. Приборы для локального температурного воздействия на человеческий организм // Известия вузов. Северо-Кавказский регион. Технические науки, 2003, №2. – С.3-6.

42 ВОЗМОЖНОСТИ УТИЛИЗАЦИИ ТЕПЛОТЫ, ВЫДЕЛЯЕМОЙ РЭА, С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Евдулов Д.В.

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет»,
Махачкала, Россия
E-mail: ole-ole-ole@rambler.ru

Экономия энергетических ресурсов - одна из главных задач в современной энергетике мира, в общем, и в России, в частности. Значимость ее определяется, во-первых, все возрастающим потреблением топлива и энергии экономиками стран, во-вторых - невозобновляемостью запасов углеводородного сырья.

23 ноября 2009 г. вышел Федеральный закон № 261-ФЗ «Об энергосбережении и повышении энергетической эффективности, и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» [1]. Федеральным законом определен комплекс правовых, организационных и экономических мер, направленных на стимулирование энергосбережения и повышение энергетической эффективности. В законе отмечено, что создание нового эффективного энергооборудования, рациональное и полное использование энергетических ресурсов во всех отраслях экономики, должны рассматриваться как приоритетные задачи.

Одновременно все больше возрастает роль утилизации энергии от разного рода производств, эксплуатации различного оборудования. В этой связи важен тот факт, что в РЭА только часть поступившей электрической энергии преобразуется в полезный сигнал. При этом более 70% процентов энергии в блоках РЭА не возвращается в виде выделяющегося тепла [2]. Это приводит к тому, что внутри РЭА значительная часть подводимой энергии превращается в тепло, которое рассеивается в окружающую среду без каких-либо полезных действий.

В данных условиях представляет интерес разработка конструкции специальной системы, которая давала бы возможность утилизации этой энергии, в частности преобразовывала бы ее в электрическую для дальнейшего применения.

РЭА в процессе своего функционирования выделяет значительное количество теплоты, которое, во-первых, оказывает негативное влияние на температурный режим работы приборов и их надежность, что требует применения специальных теплоотводящих систем; во-вторых,

рассеивается безвозвратно в окружающей среде и практически не используется. В этой связи представляется перспективной разработка специальных систем, которые имели бы возможность совмещения функций системы охлаждения РЭА и частичной утилизации выделяемой ею теплоты с последующим преобразованием в электрическую энергию. Если в случае аккумуляции теплоты, выделяемой РЭА, могут быть использованы различного рода теплоаккумуляторы, принцип работы и описание которых приведены в [3], то для дальнейшего преобразования аккумулированной теплоты в электрическую энергию могут быть эффективно применены только термоэлектрические преобразователи энергии [4]. Преимущества последних - значительный моторесурс, отсутствие подвижных частей, бесшумная работа, экологическая чистота, универсальность в отношении способов подвода и отвода теплоты и возможности рекуперации отработанной тепловой энергии [5].

Возможно несколько вариантов утилизации теплоты, выделяемой РЭА.

1. Преобразование тепловой энергии от работающей РЭА в электрическую путем непосредственного сопряжения тепловыделяющих компонентов со спаями термоэлектрических преобразователей с дальнейшей подачей получаемой термоэдс на электрический аккумулятор. Данное техническое решение имеет несколько существенных недостатков. Первый недостаток состоит в невозможности в этом случае обеспечения требуемого температурного режима компонентов РЭА ввиду отсутствия возможности эффективного отвода теплоты от последних. Вторым недостатком является генерация электрической энергии только во время функционирования РЭА и соответственно обязательное применение аккумулятора электрической энергии, что не всегда бывает оправдано из-за ограничений по массогабаритным показателям.
2. Использование совместно с термоэлектрическими преобразователями энергии специальных систем теплоотвода. В этом случае спай преобразователей будут сопрягаться с горячими поверхностями теплоотводящих систем. Для данного варианта недостаток, связанный с обеспечением требуемого температурного режима РЭА будет устранен, но вместе с тем утилизация теплоты также будет осуществляться только во время работы компонентов РЭА, что также требует наличия электрического аккумулятора.
3. Применение в качестве теплоотводящей системы тепловых аккумуляторов. Наиболее предпочтительным в этом случае будет применение теплоаккумуляторов, выполненных на основе плавящихся

рабочих веществ с большой теплотой плавления и температурой плавления, лежащей в пределах 50-70° С. К тепловым аккумуляторам своими спаями будут присоединяться термоэлектрические преобразователи энергии. Особенностью такой схемы утилизации теплоты РЭА будет возможность генерации электрической энергии, как во время ее работы, так и после. Продолжительность генерации электрической энергии после окончания цикла функционирования РЭА будет определяться теплофизическими характеристиками рабочего вещества, его количеством, а также условиями теплообмена с окружающей средой.

Из всех трех рассмотренных вариантов утилизации теплоты, выделяемой РЭА, представляется наиболее эффективным и рациональным именно третий вариант, совмещающий в себе пассивную систему теплоотвода с возможностью генерации электрической энергии достаточно продолжительное время.

Модель такой термоэлектрической системы может быть разбита на три основные части, включающие в себя расчет процесса плавления рабочего вещества в теплоаккумуляторе, определяющий эффективность отвода теплоты от компонента РЭА и продолжительность работы; расчет процесса охлаждения и затвердевания рабочего вещества в тепловом аккумуляторе, что определяет продолжительность генерации электрической энергии после прекращения цикла работы РЭА; расчет непосредственно термоэлектрического генератора (ТЭГ), определяющий количество получаемой электрической энергии за счет утилизации теплоты, выделяемой РЭА.

В соответствии с выбранной схемой утилизации теплоты ее тепловая схема имеет вид, изображенный на рис.1.

В модель входят четыре основных блока: блок РЭА, теплового аккумулятора, ТЭГ и радиатора для отвода теплоты от вторых спаев ТЭГ. На границе указанных блоков имеют место тепловые потоки, определяющие количество теплоты, передаваемое от РЭА к теплоаккумулятору, от теплоаккумулятора к первым спаям ТЭГ, от вторых спаев ТЭГ к радиатору.

Исходными параметрами для расчета являются тепловая мощность, выделяемая РЭА, теплофизические и габаритные параметры теплоаккумулятора, теплофизические и электрофизические характеристики материалов ТЭГ, способ исполнения радиатора. Выходными параметрами являются зависимости изменения во времени температуры оболочки теплового аккумулятора и границы раздела фаз рабочего вещества при различных величинах мощности рассеяния РЭА, а

также характеристик окружающей среды при плавлении и затвердевании рабочего агента, термо-эдс и мощность, вырабатываемая ТЭГ.

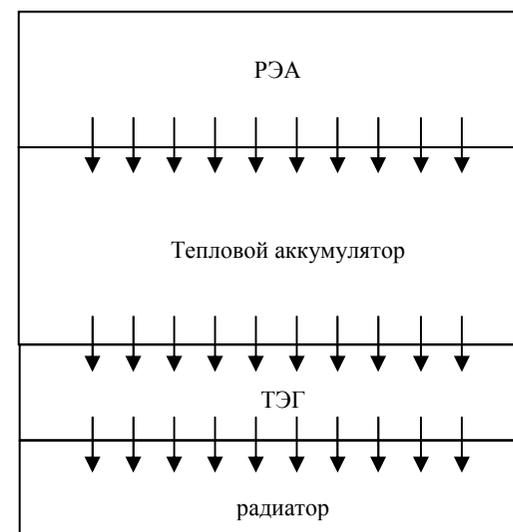


Рис.1. Тепловая модель термоэлектрической системы утилизации теплоты

По предложенной модели был произведен расчет параметров системы. На рис.2 представлена зависимость изменения значения генерируемой эдс от перепада температур между спаями ТЭГ при различных величинах температуры окружающей среды. Как следует из представленных данных значение вырабатываемой эдс напрямую связано с перепадом температур между спаями ТЭГ, причем, чем большее величина последнего, тем выше значение эдс. Данное обстоятельство очевидно и следует из известного соотношения. Также очевидна обратная зависимость эдс и значения температуры окружающей среды. Естественно, чем выше температура окружающей среды, тем выше будет температура холодных спаев ТЭГ и соответственно перепад температур между спаями. Из представленного графика можно сделать важный вывод, состоящий в том, что для получения большей величины генерируемой эдс необходимо подбирать теплоаккумулятор с как можно большей температурой плавления. Однако в данном случае необходимо учитывать

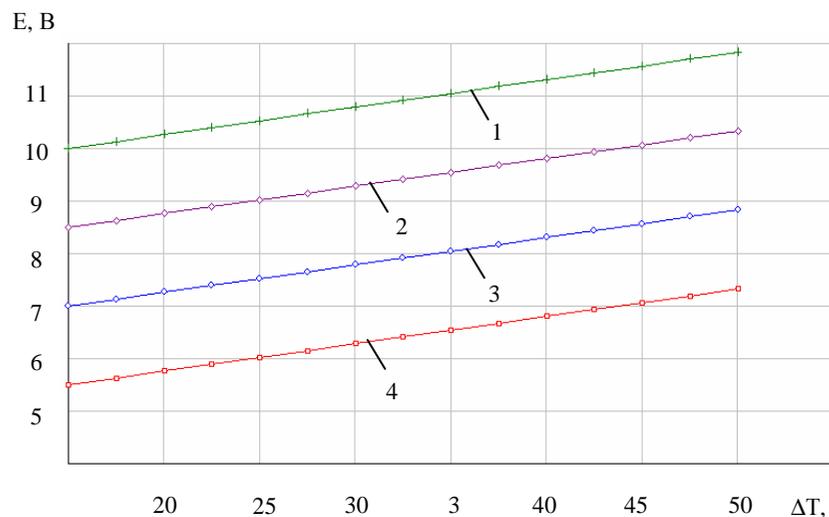


Рис.2. Зависимость изменения величины ЭДС от перепада температур между спаями ТЭГ при различных коэффициентах теплообмена с окружающей средой
 1 – $T_{\text{сп}}=15^{\circ}\text{C}$, 2 – $T_{\text{сп}}=18^{\circ}\text{C}$, 3 – $T_{\text{сп}}=21^{\circ}\text{C}$, 4 – $T_{\text{сп}}=24^{\circ}\text{C}$

требования к температурным характеристикам компонентов РЭА. Большое значение температуры плавления теплового аккумулятора может повлечь за собой несоблюдение требуемого температурного режима отдельных компонентов РЭА, что скажется на надежности функционирования аппаратуры в целом. Поэтому задача подбора вещества для теплоаккумулятора является задачей оптимизационной и требует учета соблюдения температурного режима РЭА, и возможного значения генерируемой эдс ТЭГ.

Были получены зависимости изменения КПД ТЭГ от термоэдс. Как следует из расчетных данных, КПД генератора уменьшается при увеличении генерируемой эдс. При условиях проведения численного эксперимента максимальная величина КПД составила около 9 %.

В результате проведения численного эксперимента можно сделать интересный вывод о том, что в принципе значение вырабатываемой эдс ТЭГ в основном зависит от теплофизических характеристик вещества, используемого в качестве теплового аккумулятора, характеристик воздушного радиатора, обеспечивающего отвод теплоты от холодных

спаяв термоэлементов, а также температуры окружающей среды. Значение мощности рассеяния РЭА влияет на генерируемую эдс лишь опосредствованно, путем влияния на процесс плавления вещества в теплоаккумуляторе. Таким образом, значение мощности рассеяния РЭА определяет в основном лишь количество вещества в тепловом аккумуляторе в зависимости от требуемой продолжительности работы.

ЛИТЕРАТУРА

5. http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_93978.
6. Кондратьев Г.М., Дульнев Г.Н., Платунов Е.С., Ярышев Н.А. Теплообмен в приборостроении. - СПб.: ГУИТМО. - 2004. - 513 с.
7. Левенберг В. Д., Ткач М. Р., Гольстром В. А. Аккумуляция тепла. - Киев: Техника. - 1991. - 112 с.
8. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. т.2. Термоэлектрические преобразователи энергии. - Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества. - 2003. - 376 с.
9. Filin, S. O., Zakrzewski B. Modern state and prospects of development and production of stationary thermoelectric refrigerators // Journal of thermoelectricity. - 2008. - vol. 2. - P.71-84.

43 ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕЖИМОВ РАБОТЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТЕПЛООБМЕННОГО АППАРАТА

Исмаилов Т.А., Казумов Р.Ш., Миспахов И.Ш., Рамазанова Д.К.

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет»,
Махачкала, Республика Дагестан, Россия
E-mail: kadirova.dfamilya@yandex.ru

Устройства, предназначенные для передачи теплоты от одной среды к другой, называются теплообменными аппаратами. В современной технике применяются самые разнообразные конструкции теплообменных аппаратов. По принципу действия они делятся на поверхностные и смесительные.

К поверхностным теплообменным аппаратам относятся рекуперативные и регенеративные теплообменные аппараты. В рекуперативных теплообменных аппаратах греющая и нагреваемая жидкости (теплоносители) протекают одновременно, и теплота передается через разделяющую их стенку.

В регенеративных теплообменных аппаратах одна и та же поверхность нагрева омывается то горячей, то холодной жидкостью. При протекании горячей жидкости теплота воспринимается стенками аппарата или насадкой и в них аккумулируется, при протекании же холодной жидкости эта аккумулированная теплота передается холодной жидкости.

В смесительных теплообменных аппаратах (градирнях, конденсаторах, скрубберах и др.) теплообмен происходит при непосредственном смешивании теплоносителей. В этих теплообменных аппаратах теплопередача протекает одновременно с массообменом.

Преимуществами рекуператоров является их герметичность и возможность работы при значительных разностях давления греющей и нагреваемых сред.

Преимуществом регенераторов является их компактность, а аппаратов смешения – их компактность и простота.

Для областей теплотехники и холодильной техники, работающих со средними мощностями и умеренными температурами, предпочтительней является использованием теплообменных аппаратов рекуперативного типа.

В настоящее время в промышленности применяются металлические и керамические рекуператоры. Металлические теплообменные аппараты рекуперативного типа подразделяются на

игольчатые, чугунно-стальные, рекуператоры из гладких стальных труб и радиационные рекуператоры.

Игольчатые рекуператоры собираются из стандартных игольчатых чугунных труб. Иглы на трубах способствуют интенсификации теплообмена за счет развития тепловоспринимающей поверхности и увеличения коэффициента теплопередачи. В результате теплообменные аппараты этого типа являются компактными с минимальным расходом металла на единицу переданной теплоты. Основным элементом игольчатых рекуператоров являются игольчатые трубы, которые выполняются с наружной гладкой и внутренней игольчатой поверхностью, с наружной игольчатой и внутренней игольчатой поверхностью. Недостатком игольчатых теплообменных аппаратов рекуперативного типа является их низкая газоплотность. С увеличением числа труб в рекуператоре газоплотность ухудшается.

В чугунно-стальных рекуператорах греющий и нагреваемый теплоноситель движутся по трубам, расположенным перпендикулярно друг другу, пространство между ними занято чугуном. Большим преимуществом таких теплообменных аппаратов является их высокая устойчивость к местным перегревам. Это объясняется тем, что отливка выполнена из материала, имеющего высокий коэффициент теплопроводности, и тепло хорошо распространяется по всей массе. Недостатком чугунно-стальных теплообменных аппаратов рекуперативного типа является их большая масса. Поэтому их использование целесообразно на установках малой мощности.

Рекуператоры из гладких стальных труб обычно выполняются цельносварными, они являются достаточно газоплотными. Рекуператоры такой конструкции хорошо работают при относительно коротких трубах и невысоких температурах стенок.

Наибольшее применение получили два основных способа интенсификации теплопередачи – увеличение поверхности теплообмена и повышение коэффициента теплоотдачи. Следует отметить, что указанные параметры не могут увеличиваться до бесконечности, а имеют определенные предельные значения. Таким образом, применение ТЭУ позволяет интенсифицировать процесс теплопередачи за счет изменения температурного напора между объектом, спаями ТЭБ и средой, что позволяет создавать более экономичное теплообменное оборудование.

В лаборатории полупроводниковых термоэлектрических приборов и устройств, функционирующей при ДГТУ, разработан термоэлектрический теплообменный аппарат, в котором на стенку, разделяющую первый и второй потоки с различными температурами, установлены тепловые

мостики, имеющие тепловой контакт с первым потоком и проходящие через второй поток без теплового контакта с ним. В тепловом контакте с тепловыми мостиками на участке выхода их из второго потока находятся первые спаи ТЭМ, на вторых спаях которых имеется теплообменник, контактирующий со вторым потоком.

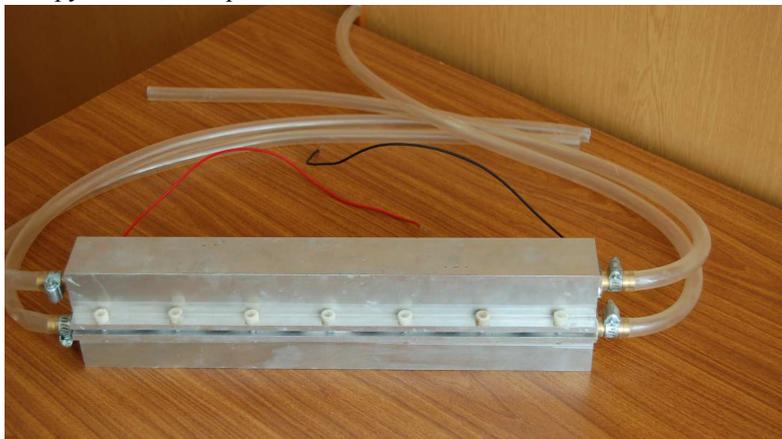


Рис.1. Внешний вид термоэлектрического теплообменного аппарата с тепловыми мостиками

Внешний вид теплообменного аппарата показан на рис.1. Он представляет собой теплообменник типа «труба в трубе», в котором происходит передача теплоты между потоками с температурами T_1 и T_2 . На стенке, разделяющей потоки теплоносителей T_1 и T_2 , установлены мостики, имеющие тепловой контакт с потоком T_1 и теплоизолированные от потока T_2 . На участке выхода тепловых мостиков на поверхность внешней трубы с ними контактируют первые спаи ТЭМ, вторые спаи которых через теплообменник и стенку внешней трубы находятся в тепловом контакте с потоком T_2 .

Процесс интенсификации теплопередачи в устройстве протекает следующим образом.

Если тепло передается от потока, протекающего по внутренней трубе к потоку во внешней трубе, т.е. если от среды с температурой T_1 к T_2 , то для интенсификации теплопередачи включают ток питания ТЭМ такой полярности, чтобы тепло поглощалось первыми спаями ТЭМ, находящимися в тепловом контакте с мостиками. При этом понижается температура стенки, что увеличивает температурный напор от потока с

температурой T_1 и, следовательно, интенсифицируется теплопередача. Тепло, выделяющееся на вторых спаях ТЭМ через теплообменник, передается стенке внешней трубы, увеличивая ее температуру относительно температуры T_2 , что включает эту стенку в теплообмен, также интенсифицируя теплопередачу. Сила тока питания ТЭМ выбирается такой, чтобы температура стенки не становилась ниже температуры потока во внешней трубе T_2 .

В случае, если тепло передается от потока во внешней трубе, к потоку во внутренней, т. е. если $T_1 < T_2$, то полярность тока питания меняется, и его сила выбирается таким образом, чтобы температура стенки не становилась выше температуры T_2 .

Рассмотрим изменение температур T_1 и T_2 в прямоточном теплообменнике типа «труба в трубе» без ТЭБ и с ней. В прямоточном теплообменнике наиболее эффективно работают участки теплообменной поверхности со стороны входа потоков теплоносителей. Далее теплопередача менее эффективна вследствие падения температурного напора.

Применение ТЭБ, установленной на участке с малым температурным напором рис.3. позволяет, во-первых, упростить поверхность теплообмена, во-вторых, при этом можно уравнивать температуры потоков.

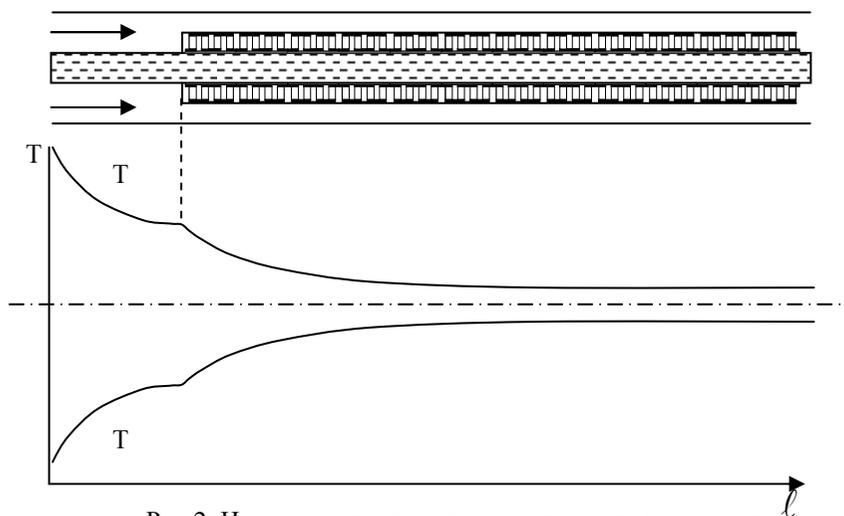


Рис.2. Изменение температуры по длине прямоточного термоэлектрического теплообменного аппарата

Из изменения температур потоков по длине теплообменного аппарата в прямоточном теплообменнике следует, что ТЭБ целесообразно устанавливать в зоне низких температурных напоров, т.е. ближе к выходу теплоносителей рис.3.

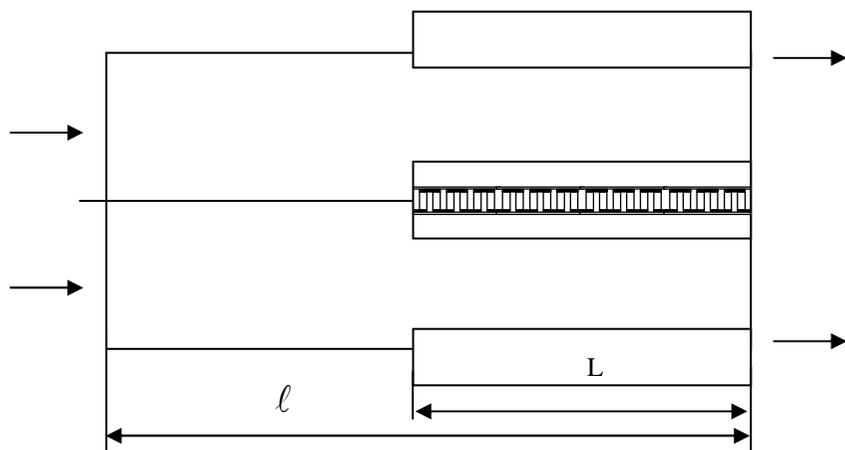


Рис.3. Прямоточный термоэлектрический теплообменный аппарат

Проведенные испытания показывают, что для противоточных теплообменников целесообразно устанавливать ТЭБ по всей длине теплообменника. Поскольку в предлагаемом устройстве ТЭМ не контактируют с жидкостями и размещены на внешней поверхности теплообменника, то повышается надежность и ремонтпригодность устройства.

На рис.4. приведены кривые распределения температуры по длине теплообменного аппарата при коэффициенте заполнения равном $\xi=0,2$, для тепловых мостиков, изготовленных из разных материалов: меди, алюминия и стали. Из представленных данных следует, что эффективность работы теплообменного аппарата не существенно зависит от материала тепловых мостиков, что подтверждается и результатами численного эксперимента. Однако, все-таки более эффективным является использование медных тепловых мостиков, что связано с более высоким значением коэффициента теплопроводности этого материала.

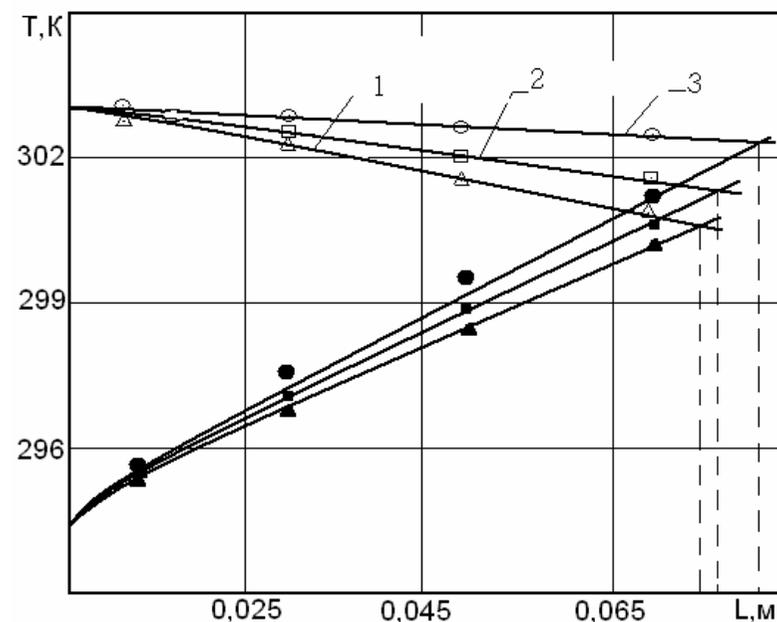


Рис.4. Экспериментальные и теоретические зависимости аппарата от длины для тепловых мостиков из различных материалов (1 - медь, 2 - алюминий, 3 - сталь; ток питания ТЭМ 1,8 А)

ЛИТЕРАТУРА

1. Исмаилов Т.А., Кадирова Д.К. Термоэлектрический теплообменный аппарат рекуперативного типа/ Термоэлектрики и их применение. Материалы XIII межгос. семинара. – СПб.: ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН, 2013. – С. 486-489.
2. Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Казумов Р.Ш. Экспериментальные исследования термоэлектрических теплообменных аппаратов проточного типа с тепловыми мостиками/ Вестник МАХ. – 2010. - № 4. – С.5-7
3. Tanga Z.B., Denga Y.D., Sua C.Q., Shuaia W.W., Xieb C.J. A research on thermoelectric generator's electrical performance under temperature mismatch conditions for automotive waste heat recovery system/ Case Studies in Thermal Engineering Volume 5, March 2015, Pages 143–150.

44 МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООБМЕННЫХ АППАРАТОВ РЕКУПЕРАТИВНОГО ТИПА

Исмаилов Т.А., Казумов Р.Ш., Рамазанова Д.К.

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет», г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия

E-mail: kadirova.djamilya@yandex.ru

Преодоление отставания российской промышленности от общемировых стандартов энергоемкости и эффективности требует внедрения в производство современного оборудования, в том числе высокоэффективных теплообменных аппаратов, которые рационально решают множество теплотехнических задач, а именно: рост тепловой нагрузки и сокращение потерь давления, повышение глубины интенсивности теплообменных процессов, снижение эксплуатационных затрат и др. Поэтому исследование специальных средств в целях обеспечения интенсивной теплопередачи от источников с высокими тепловыми нагрузками, создания новых высокоэффективных систем охлаждения и термостабилизации, а также проектирования теплообменных аппаратов с улучшенными характеристиками в настоящее время является наиболее актуальной задачей [1].

За последние годы произошли существенные изменения, как при проектировании, так и при изготовлении теплообменных аппаратов. Современные теплообменники представляют собой объект техники, в котором учитываются и применяются тонкие механизмы воздействия на рабочие среды, в них используются самые разнообразные высоколегированные, дорогие и остродефицитные металлы (нержавеющие стали, титановые сплавы и т.д.), в конструкции узлов закладываются технические решения, призванные обеспечить надежную работу при воздействии факторов, которые могут возникнуть в процессе нормальной эксплуатации [2].

При создании систем охлаждения и термостабилизации наиболее перспективным направлением является применение полупроводниковых термоэлектрических преобразователей, обеспечивающих построение экономичных, малогабаритных холодильников и стабилизаторов температуры с широкими

функциональными возможностями по поддержанию заданного теплового режима.

Существует много областей применения термоэлектрических устройств, где имеет место изменение температуры теплоносителей вдоль поверхностей термоэлектрической батареи (ТЭБ), поглощающих и выделяющих тепло. К ним необходимо отнести различные типы теплообменных аппаратов: охладители и нагреватели потоков жидкости, воздухоохладители, кондиционеры, и т. п., словом, все приборы, в которых циркуляция теплоносителей происходит вдоль спаев ТЭБ [3]. При значительном прогрессе в термоэлектрической технике работы по устройствам подобного типа практически отсутствуют, не разработаны в полной мере их теоретические основы, не указаны эффективные режимы работы и т.д.

В НИИ «Полупроводниковые термоэлектрические приборы и устройства», функционирующем при ФГБОУ ВО «ДГТУ», уже достаточно давно проводятся исследования в области теплообменного термоэлектрического приборостроения. Так, разработан термоэлектрический теплообменный аппарат, в котором на стенку, разделяющую первый и второй потоки с различными температурами, установлены тепловые мостики, имеющие тепловой контакт с первым потоком и проходящие через второй поток без теплового контакта с ним. В тепловом контакте с тепловыми мостиками на участке выхода их из второго потока находятся первые спаи ТЭМ, на вторых спаях которых имеется теплообменник, контактирующий со вторым потоком. На стенке, разделяющей потоки теплоносителей T_1 и T_2 , установлены мостики, имеющие тепловой контакт с потоком T_1 и теплоизолированные от потока T_2 . На участке выхода тепловых мостиков на поверхность внешней трубы с ними контактируют первые спаи термоэлектрического модуля, вторые спаи которых через теплообменник и стенку внешней трубы находятся в тепловом контакте с потоком T_2 .

Наличие дополнительных стоков теплоты на теплопоглощающей стороне устройства и дополнительных источников теплоты на тепловыделяющей стороне с соответствующими тепловыми мостиками определяет необходимость в разработке математической модели, описывающей теплопередачу в термоэлектрических устройствах проточного типа.

Расчетная схема устройства приведена на рисунке 1.

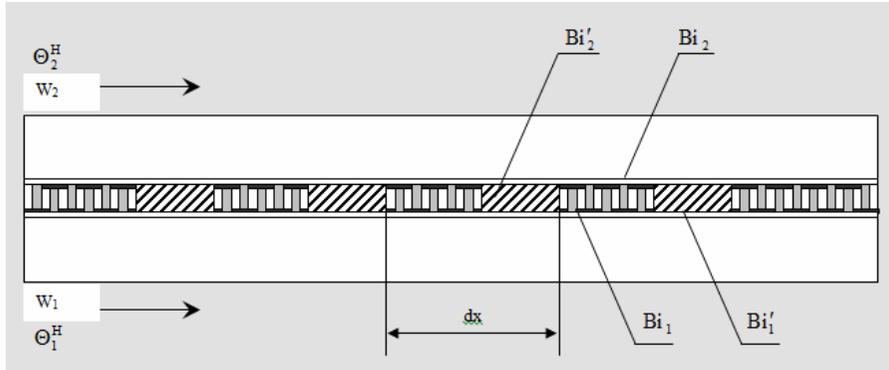


Рис.1. Расчетная схема термоэлектрического теплообменного аппарата с тепловыми мостиками

В данной схеме на элементарном участке dx длины ТЭБ обеспечивается теплопередача, как через термоэлемент, так и через высокотеплопроводные тепловые мостики с интенсивностью теплообмена, определяемой числами Био соответственно для ТЭБ – $Bi_{1,2}$; для теплового мостика – $Bi'_{1,2}$. Введем понятие коэффициента заполнения ξ , который в данном случае характеризуется отношением площади ТЭБ на элементарном участке к площади элементарного участка. Тогда на элементарном участке длины dx площадь спаев ТЭ занимает поверхность $\xi L dx$, а площадь поверхности теплового мостика – $(1-\xi)L dx$, где L – ширина ТЭБ.

Коэффициенты теплоотдачи, теплопроводности и толщину, соответственно, для ТЭБ и теплового мостика обозначим через $\alpha_{1,2}$, $\alpha'_{1,2}$, $\lambda_{1,2}$, $\lambda'_{1,2}$, d , d' . Примем, что температуры охлаждаемых и нагреваемых теплоносителей на входе в ТЭБ соотносятся как $T_1 > T_2$. Остальные допущения соответствуют общепринятым для проточных ТЭН: потоки абсолютно перемешиваются в направлении, перпендикулярном направлению движения; свойства теплоносителей и материалов не зависят от температуры; теплопередача через неучтенные элементы конструкции отсутствует.

Запишем уравнения теплового баланса по потокам теплоносителей:

$$W_1 \frac{dT_1}{dx} = \alpha_1 \xi L (T_{1ТЭБ} - T_1) + \alpha'_1 (1-\xi) L (T_{1м} - T_1), \quad (1)$$

$$W_2 \frac{dT_2}{dx} = \alpha_2 o L (T_{2ТЭБ} - T_2) + \alpha'_2 (1-o) L (T_{2м} - T_2), \quad (2)$$

где $T_{1ТЭБ, 2ТЭБ}$ – температуры спаев ТЭ, $T_{1м, 2м}$ – температуры поверхностей тепловых мостиков, $T_{1,2}$ – температуры охлаждаемых и нагреваемых теплоносителей.

Уравнения теплового баланса на поверхностях, омываемых потоками теплоносителей, имеют вид для спаев ТЭ:

В случае противотока, знак левой части второго уравнения исходной системы для описания полей температур теплоносителей вдоль теплообменника нужно изменить на противоположный. Это равносильно тому, что во всех выражениях для определения Θ_1 и Θ_2 в случае прямотока вместо b_1, b_2, b_3 , нужно взять $-b_1, -b_2, -b_3$.

Кроме того, постоянные C_1 и C_2 должны быть определены из граничных условий:

$$\Theta_1|_{x=0} = \Theta_1^H, \Theta_2|_{x=1} = \Theta_2^H.$$

Из сказанного следует, что для определения C_1 и C_2 в случае противотока получим следующие соотношения:

$$\begin{cases} \Theta_1^H = C_1 (\Psi_1 - b_2) \frac{1}{b_1} + C_2 (\Psi_2 - b_2) \frac{1}{b_1} + \delta, \\ \Theta_2^H = C_1 e^{\Psi_1} + C_2 e^{\Psi_2} + V. \end{cases} \quad (3)$$

Из этой системы получим:

$$C_1 = \frac{-b_1 (\Theta_1^H - \delta) e^{\Psi_2} + (\Theta_2^H - V) (\Psi_2 - b_2)}{(\Psi_2 - b_2) e^{\Psi_2} - (\Psi_1 - b_2) e^{\Psi_2}}, \quad (4)$$

$$C_2 = \frac{-b_1 (\Theta_1^H - \delta) e^{\Psi_1} + (V - \Theta_2^H) (\Psi_1 - b_2)}{(\Psi_2 - b_2) e^{\Psi_1} - (\Psi_1 - b_2) e^{\Psi_2}}. \quad (5)$$

В этих выражениях также нужно заменить b_1, b_2, b_3 , на $-b_1, -b_2, -b_3$. А температуры теплоносителей при этом определяются по тем же формулам, что и для прямотока.

Отличительной особенностью режима противотока является то, что в этом случае подкоренное выражение в Ψ_1 и Ψ_2 может оказаться отрицательной величиной, т.е.

$$(b_2 - a_1)^2 + 4a_2 b_1 < 0.$$

Если такой случай имеет место, то Ψ_1 и Ψ_2 можно представить в комплексном виде:

$$\Psi_1 = \varphi + j\Psi, \quad \Psi_2 = \varphi - j\Psi,$$

$$\text{где } \varphi = (b_2 + a_1)/2, \quad \Psi = \sqrt{(b_2 - a_1)^2 + 4a_2b_1}.$$

В этом случае изменение температур Θ_1 и Θ_2 вдоль теплообменника будут носить характер гармонических колебаний. В случае, когда Ψ_1 и Ψ_2 действительны в режиме противотока, полные изменения температур в потоках охлаждаемых и нагреваемых теплоносителей при прохождении через теплообменник равны:

$$\Delta\Theta_1 = \Theta_1|_{x=0} - \Theta_1|_{x=l} = \frac{C_1}{b_1}(\Psi_1 - b_2)(1 - e^{\Psi_1}) + \frac{C_2}{b_1}(\Psi_2 - b_2)(1 - e^{\Psi_2}), \quad (6)$$

$$\Delta\Theta_2 = \Theta_2|_{x=0} - \Theta_2|_{x=l} = C_1(1 - e^{\Psi_1}) + C_2(1 - e^{\Psi_2}).$$

$$\alpha_1(T_1 - T_{1ТЭБ}) = \bar{e}jT_{1ТЭБ} - \frac{1}{2}j^2\rho d - \frac{\lambda}{d}(T_{2ТЭБ} - T_{1ТЭБ}), \quad (7)$$

$$\alpha_2(T_{2ТЭБ} - T_2) = \bar{e}jT_{2ТЭБ} + \frac{1}{2}j^2\rho d - \frac{\lambda}{d}(T_{2ТЭБ} - T_{1ТЭБ}), \quad (8)$$

где \bar{e} – коэффициент термо-ЭДС, j – плотность электрического тока; для тепловых мостиков:

$$\alpha_1'(T_1 - T_{1м}) = K'(T_1 - T_2), \quad (9)$$

$$\alpha_2'(T_{2м} - T_2) = K'(T_1 - T_2), \quad (10)$$

где $K' = (\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{d}{\lambda})^{-1}$ – коэффициент теплопередачи через тепловой мостик.

Исключая температуры поверхностей $T_{1ТЭБ,2ТЭБ}$ и $T_{1м,2м}$ и приводя выражения к безразмерному виду по аналогии с [4], получим выражения для изменения температур потоков теплоносителей вдоль теплообменной поверхности теплообменного аппарата:

$$\frac{d\Theta_1}{dx} = b\xi \left\{ [m\beta v^2 - (1+v)]\Theta_1 + \Theta_2 + \frac{v^2}{2}[1 + (2-v)m\beta] \right\} + b'(1-\xi)(\Theta_2 - \Theta_1), \quad (11)$$

$$\frac{d\Theta_2}{dx} = \eta b\xi \left\{ [\beta v^2 - (1-v)]\Theta_1 + \Theta_2 + \frac{v^2}{2}[1 + (2+v)\beta] \right\} + \eta b'(1-\xi)(\Theta_1 - \Theta_2), \quad (12)$$

$$\text{где } b' = \frac{K'}{W_1}S; \quad \Theta_1 = \frac{\bar{e}^2}{\rho\lambda}T_1; \quad \Theta_2 = \frac{\bar{e}^2}{\rho\lambda}T_2; \quad v = \frac{\bar{e}d}{\lambda}j;$$

$$b = \frac{K}{W_1}S; \quad K = \left[\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} + \frac{d}{\lambda} + v \left(\frac{1}{\alpha_1} - \frac{1}{\alpha_2} - \frac{v\lambda}{\alpha_1\alpha_2 d} \right) \right]^{-1}.$$

Граничные условия записываются для случая прямого тока в виде

$$\Theta_1|_{x=0} = \Theta_1^H; \quad \Theta_2|_{x=0} = \Theta_2^H. \quad (13)$$

Решая полученную систему дифференциальных уравнений (11)-(12) с граничными условиями (13), получим следующие выражения для определения температур теплоносителей вдоль ТЭБ для прямого тока:

$$\Theta_1 = C_1(\Psi_1 - b_2)\frac{e^{\Psi_1 x}}{b_1} + C_2(\Psi_2 - b_2) - \frac{P_1}{\Psi_1 b_1}(\Psi_1 - b_2) - \frac{P_2}{\Psi_2 b_1}(\Psi_2 - b_2), \quad (14)$$

$$\Theta_2 = C_1 e^{\Psi_1 x} + C_2 e^{\Psi_2 x} - \frac{P_1}{\Psi_1 b_1} - \frac{P_2}{\Psi_2 b_1}. \quad (15)$$

Как видно из выражений (14)-(15), существенный вклад в температурное поле теплоносителей вносят члены, учитывающие теплопередачу через тепловые мостики. Причем величина вклада тем больше, чем больше теплопроводность тепловых мостиков и разность температур между теплоносителями и их поверхностью.

На основе результатов проведенного обзора методов интенсификации теплообмена, а также конструкций теплообменных аппаратов, показано, что для интенсификации теплообмена между двумя потоками теплоносителей целесообразно применение термоэлектрических преобразователей энергии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каримов К.Ф. Оценка Эффективности теплообменных аппаратов холодильных машин // Вестник МАХ.-2006.-№4.-С.14-16.
2. Белоногов Н.В., Пронин В.А. Математическое моделирование процессов теплообмена в перекрестноточном пластинчатом рекуператоре // Вестник МАХ. – 2003. - №4. - С.6-9.
3. Булат Л.П. Термоэлектрическое охлаждение: состояние и перспективы // Холодильная техника. 1999. - №5.
4. Каганов М.А., Привин М.Р. Термоэлектрические тепловые насосы. Л.: Энергия. - 1970. – 176 с.

45 МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
РЕАНИМАЦИОННОГО КОМПЛЕКСА ДЛЯ НЕОНАТОЛОГИИ

Исмаилов Т.А., Хазамова М.А., Хуламагомедова З.А.

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет»,
Махачкала
E-mail: zuri2408@mail.ru

Как известно, в настоящее время рождаются дети с различными степенями недоношенности, которые нуждаются в необходимом уходе и определенных условиях, схожих с внутриутробными, обеспечивающими должный микроклимат: температуре, влажность, давление и т.д.

К таким условиям в первую очередь относится поддержание теплового баланса, так как любой новорожденный ребенок с первых минут жизни подвергается переохлаждению. Обусловлено это относительно большой поверхностью кожных покровов в сравнении с массой тела, что приводит к значительной потере тепла недоношенным ребенком. Недостаточность развития подкожного жирового слоя, в сочетании с выраженной сетью сосудов кожи, способствует усиленной теплоотдаче, что приводит к быстрому охлаждению, а излишнее внешнее согревание быстро приводит к перегреванию. [1]

Существует множество способов и методов обогрева новорожденных, с помощью которых обеспечиваются необходимые условия для выхаживания недоношенных детей. Однако, для каждого новорожденного ребенка метод обогрева должен быть строго индивидуальным, с учетом его гестационного возраста, массы, степени недоношенности. Известны специальные неонатологические реанимационные комплексы, в которых имеется возможность точного поддержания и регулирования микроклимата. Но в большинстве случаев такие комплексы достаточно громоздки, дорогостоящи, имеют недостаточную точность регулировки и поддержания температуры, результатом чего может явиться перегрев новорожденного [2].

В научно-исследовательском институте полупроводниковых термоэлектрических преобразователей и устройств, функционирующем при ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет», был разработан неонатологический реанимационный комплекс, для интенсивной терапии в неонатологии [3], который оснащен термоэлектрическими батареями, находящимися в контакте с гелевым противопролежневым матрасом и устройством для гипотермии головы в

виде стакана с гелевой прослойкой. Для предотвращения потерь тепла обогреваемое ложе выполнено в виде закрытого инкубатора с двойными стенками, в котором имеется боковая крышка для упрощенного доступа медперсонала к новорожденному в процессе ухаживания за ним и проведения различных диагностических процедур. Дополнительно имеется верхняя откидная крышка.

В зависимости от выбранной методики воздействия на блоке управления задают необходимый уровень температурного воздействия. Изменение тока питания термоэлектрической батареи и термоэлектрического модуля, а также последовательное подключение секций термоэлектрической батареи позволит плавно регулировать температуру гелевого противопролежневого матраса, а реверс тока питания позволит перейти из режима охлаждения в режим нагрева. Одновременно производится теплосъем со вторых спаев термоэлектрической батареи и термоэлектрического модуля посредством теплообменников. Однако, в процессе работы были выявлены некоторые недостатки, а именно: относительно невысокая эффективность отвода теплоты от вторых спаев термоэлектрической батареи, которые были устранены в конструкции модернизированного устройства [4], структурная схема которого приведена на рис.1.

Реанимационный комплекс для новорожденных содержит инкубатор, внутри которого расположено устройство для гипотермии головы 10, представляющее собой цилиндрический стакан 11 со сферической внутренней полостью 12 и гелевой прослойкой 13, находящийся в контакте с рабочими спаями 14 термоэлектрического модуля 15. Вторые спаи 16 термоэлектрической батареи 9 и термоэлектрического модуля 15 находятся в тепловом контакте с жидкостным теплообменным аппаратом 17, являющимся единым для термоэлектрической батареи 9 и термоэлектрического модуля 15. Контроль за температурой тела новорожденного осуществляется с помощью расположенных на поверхности противопролежневого матраса 5 и в гелевой прослойке 13 устройства для гипотермии головы 10 датчиков температуры 18, подключенных к блоку управления 19.

Преимуществом данной конструкции является то, что вторые спаи термоэлектрической батареи и термоэлектрического модуля находятся в тепловом контакте с жидкостным теплообменным аппаратом, являющимся единым для термоэлектрической батареи и термоэлектрического модуля, что способствует повышению интенсивности отвода теплоты от вторых спаев термоэлектрической батареи, которая разделена на секции с возможностью их последовательного подключения в соответствии с

сигналами, поступающими с датчиков температуры, расположенными в различных точках противоположного матраса

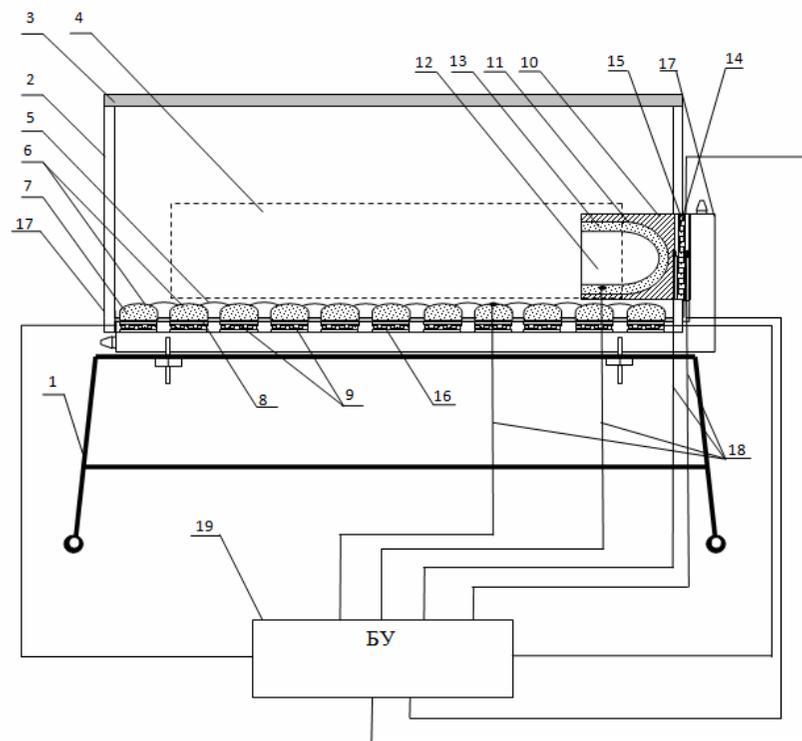


Рис.1. Структурная схема реанимационного комплекса для новорожденных

Таким образом, использование модернизированной конструкции повышает эффективность проведения восстановительных процедур новорожденного за счет обеспечения его оптимального температурного режима и приводит к снижению энергопотребления комплекса.

Работа выполнена в рамках стипендии Президента РФ молодым ученым и аспирантам СП-1817.2015.1 «Неонатологический

реанимационный комплекс с термоэлектрической системой обеспечения микроклимата в объеме с новорожденным».

ЛИТЕРАТУРА

1. Шабалов, Н.П. Детские болезни, т. 1-2, СПб.: Питер, 2015, 928 с.
2. Особенности терморегуляции у новорожденных / Учебно-методическое пособие под ред. Под редакцией Любименко В.А., 2006г.
3. Пат. 2494715 Рос. Федерация: МПК А61G 10/02, А61G 11/00, Реанимационный комплекс для новорожденных / Исмаилов Т.А., Хазамова М.А., Евдулов О.В., Камилова З.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный технический университет». - №2012102167/14; заявл. 23.01.2012; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 28
4. Пат. 2556841 Рос. Федерация: МПК А61G 11/00, А61G 10/02, F25B 21/04, Реанимационный комплекс для новорожденных / Исмаилов Т.А., Хазамова М.А., Евдулов О.В., Камилова З.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет». - №2013147257/14; заявл. 22.10.2013; опубл. 20.07.2015, Бюл. № 20.

46 УСТРОЙСТВО ДЛЯ ТЕПЛООВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ШЕЙНО-ВОРОТНИКОВУЮ ЗОНУ НА БАЗЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ

Рагимова Т.А., Хазамова М.А., Рамазанова Д.К.

ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет»,
Махачкала, Россия
E-mail: ragimovatamila@yandex.ru

Периодические боли в области шеи, плеч и поясницы - одно из наиболее распространенных недугов людей различных возрастов. Они могут быть вызваны заболеваниями позвоночника, повышенной физической нагрузкой, избыточным весом или продолжительным пребыванием в сидячем положении («сидячей» работой).

Постоянная боль в мышцах шеи и плеч приводит к возникновению неприятных хронических заболеваний, связанных с поражением связочно-мышечного аппарата, окружающего плечевой сустав, самого плечевого сустава (бурсит), а также паталогическими изменениями на уровне шейного отдела позвоночника (шейный остеохондроз и спондилоартроз).

Массаж шейно-воротниковой зоны улучшает кровообращение, обеспечивает отток крови от головы, что способствует снятию головных болей, головокружения, снимает напряжение и боли в шее или плечах от переутомления и напряжения и т.п.

Из большого числа известных факторов рефлексотерапевтического воздействия наиболее эффективным является термическое (прогревание и охлаждение). Тепловое воздействие способствует расширению кровеносных и лимфатических сосудов, снимая сосудистые спазмы и облегчая очищение крови и лимфы, ускоряет метаболические процессы в организме, уничтожает либо подавляет активность многих возбудителей болезни, что и обуславливает противовоспалительный, обезболивающий, антисептический и рассасывающий эффект [1].

В то же время, магнитное поле тоже стимулирует микроциркуляцию, способствует рассасыванию фиброзной ткани, улучшает проводимость, значительно повышает эффективность лимфодренажа и усиливает обменные процессы [3].

При одновременном использовании физических факторов взаимопотенцирование их физиологического и лечебного действия выражено сильнее, чем при комбинированном (последовательном)

применении этих же факторов. Сочетание методы к тому же дает возможность без ущерба для больного сократить количество применяемых ежедневно методик лечения, что обеспечивает экономию времени, затрачиваемого на раздельное проведение нескольких процедур.

Известны устройства для проведения массажных процедур, которые используются для снятия спазм мышц и мышечной усталости, оказания расслабляющего и успокаивающего действия, для профилактики возникновения и проведения терапевтического лечения заболеваний верхнего отдела позвоночника.

Наиболее близким аналогом по технической сущности является аппликатор [2], содержащий гибкое основание, закрепленные на поверхности основания чередующиеся игольчатые элементы с притупленными и острыми концами одинаковой или разной высоты, причем основание выполнено с упруго-деформируемой поверхностью, а игольчатые элементы выполнены в виде закрепленных по отдельности шипов с возможностью их взаимного отклонения при деформации поверхности основания.

Техническим результатом предлагаемой методики является сочетание функции попеременного нагрева и охлаждения массажных аппликаторов в едином устройстве, с возможностью температурного режима и режима магнитовоздействия.

Для достижения этой цели предлагается устройство (рис.1), содержащее гибкое упруго-деформируемое основание с возможностью облегающей шейно-воротниковой зоны, выполненное в виде эластичной прослойки 1, на которой закреплены термоэлектрические модули (ТЭМ) 2, рабочие спаи 3 которых находятся в тепловом контакте с высокотеплопроводной гелевой прослойкой 4, содержащей термодатчик 5, а опорные спаи 6 находятся в тепловом контакте с воздушным радиатором 7. Вместе с тем эластичная прослойка 1 содержит ферромагнитные игольчатые элементы 8, расположенные между каждой соседней парой ТЭМ 2. При этом магнитное воздействие в устройстве создается при помощи опоясывающих каждый из ферромагнитных игольчатых элементов 8 проводов 9 с противоположным направлением навивки у соседних ферромагнитных игольчатых элементов 8, питающих соответствующий ему ТЭМ 2. Противоположная навивка проводов необходима для изменения направления магнитного поля соседних игольчатых элементов 8. Крепление ТЭМ 2 и ферромагнитных игольчатых элементов 8 на эластичной прослойке 1 выполнено с учетом исключения воздействия на область позвоночного столба.

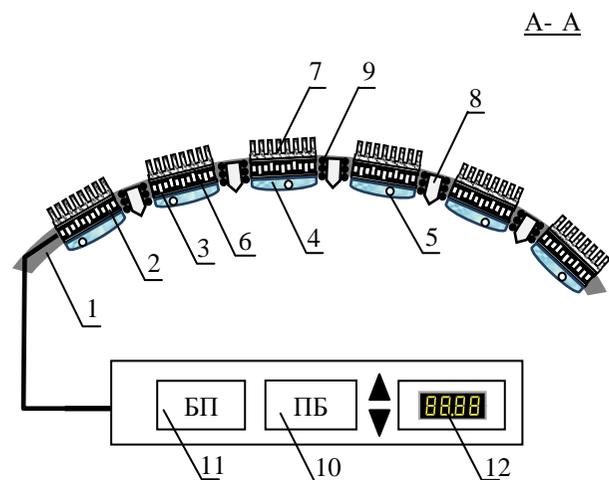
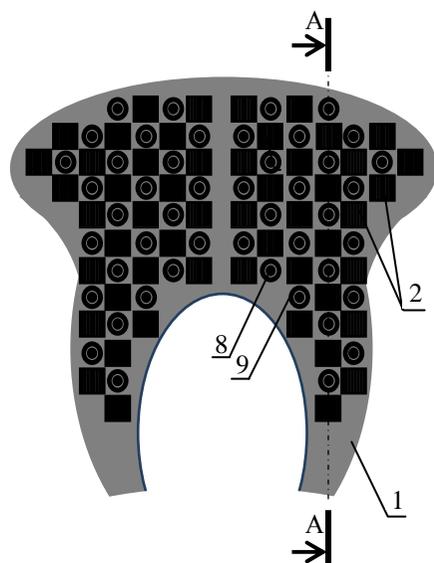


Рис.1. Конструкция термоэлектрического полупроводникового устройства для массажа шейно-воротниковой зоны

Принцип работы предлагаемого устройства следующий.

Перед началом работы задается определенная температура на программируемом блоке управления 10, соответствующие сигналы с которого подаются на вход блока питания 11, осуществляющего подачу электрического тока заданной величины и полярности полупроводниковых ТЭМ 2. В результате этого рабочие спаи 3 ТЭМ 2, находящиеся в контакте с гелевой прослойкой 4, начинают нагреваться либо охлаждаться до заданной температуры и, таким образом, создавать температурное воздействие на шейно-воротниковую зону. Температура гелевой прослойки 4 контролируется посредством термодатчика 5, и отображается на цифровом табло 12. Температурная стабилизация опорных спаев 6 ТЭМ 2 осуществляется при помощи воздушных радиаторов 7, находящихся с ними в тепловом контакте. Электрический ток, протекая по виткам проводов 9, опоясывающих каждый из ферромагнитных игольчатых элементов 8, создает магнитное поле, действующее на биообъект. После установки необходимой температуры воздействия устройство приводит в непосредственный контакт с телом пациента.

Данное устройство просто в изготовлении, легко обслуживается и обладает высокой надежностью. Предлагаемое устройство может работать в различных температурных режимах, обеспечивая возможность попеременного воздействия отрицательных и положительных температур. Кроме того, помимо создания необходимого температурного режима, устройство осуществляет и магнитное воздействие.

Конструктивная простота устройства и возможность смены режимов в широком интервале температур обеспечивает применение его в реабилитационных отделениях и лечебно-профилактических учреждениях широкого профиля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чазов Е.И. Немедикаментозная терапия // Терапевтический архив 1985. № 10. С. 3-6
2. Патент РФ 2145834. Ипликатор // Лежнев Е.А. – МПК: А61Н11/00, публ. 27.02.2000 г.
3. Патент РФ 2459610. Термоэлектрическое устройство для термомагнитомассажа рефлексогенных зон ноги человека // Исмаилов Т.А., Хазамова М.А., Гидуримова Д.А. – МПК: А61Н39/06, публ. 27.08.2012 г.

Авторский указатель

А

Абдинова Г.Д. 73
Абдуллаев Н.А. 159
Абдулхакимов У.И. 264
Абдуррагимов А.А. 165
Авилов Е.С. 52, 58, 128, 141, 147
Алиев Р.Ю. 73, 78
Алиева Т.Д. 78
Асач А.В. 216, 221
Ахундова Н.М. 78

Б

Бабаева С.Ф. 114
Багиева Г.З. 73
Бархалов Б.Ш. 73, 78
Белова Н. Т. 188
Бобохужаев К.У. 95, 101
Бочегов В.И. 65
Бочков Л.В. 180
Бублик В.Т. 169
Булат Л.П. 180

В

Васильев А.Н. 175, 186
Волков А.Г. 199
Волков М.П. 121
Воронин А.И. 175
Г
Гавриленко А.Н. 115
Гамова К.А. 221
Гарькавый С.О. 114
Годжаев Э.М. 165

Грабов В.М. 65
Гречко Н.И. 245
Гуриева Е.А. 90
Гурин В.Н. 121
Гусейнов А.Г. 165

Д

Данилович Д.П. 121
Деркаченко Л.И. 121
Дударев Ю.И. 251, 255

Е

Евдулов Д.В. 264, 268
Евдулов О.В. 264, 268
Ережеп Д. 180, 221
Ерофеев Р. С. 118

Ж

Жемоедов Н.А. 107

З

Захарян Л. А. 188, 245

И

Иванов О.Н. 153
Иванов Ю. В. 37
Иванова Е.В. 121
Инглизьян П. Н. 188, 194, 245
Исаченко Г.Н. 90, 216
Исмаилов Т.А. 264, 268, 274, 280, 286

К

Казумов Р.Ш. 274, 280

Катин И.В. 52, 58, 135, 147
Кахраманов К.Ш. 159, 165
Кахраманов С.Ш. 159, 165
Квициния Р. Ч. 194, 245
Киселев В.С. 95
Когай В. 221
Константинов П.П. 90, 216
Коржуев М.А. 52, 58, 128, 135, 141, 147, 227
Кретова М.А. 52, 58, 128, 141, 147
Кузанын А.А. 121
Кузанын А.С. 121
Кузнецов С.В. 107

Л

Лаврентьев М.Г. 169
Лазба Б. А. 194, 245
Лапшин А.Е. 121
Любушкин Р.А. 153

М

Магеррамова К.И. 78
Марков О. И. 258
Марченко А.В. 95, 101
Матовников А.В. 107
Матухин В.Л. 114
Миспахов И.Ш. 274
Михайлова А. Б. 128, 141
Михалёв П. А. 206
Московских Д.О. 175
Мурсакулов Н.Н. 159

Н

Несмелов Д.Д. 121
Новиков В.В. 107

Новиньков В. В. 188, 194, 245
Новицкий А.П. 175
Новотельнова А.В. 180, 221
Ноговицына Т.А. 199

О

Орданьян С.С. 121
Освенский В.Б. 169, 180
Осипков А. С. 206,
Охрем В.Г. 233, 239

П

Панченко В.П. 169
Парахин А.С. 65
Повзнер А.А. 199
Погорельцев А.И. 114
Порохин С.В. 186
Пошехонов Р. А. 206

Р

Рагимова Т.А. 290
Рамазанова Д.К. 274, 280, 290
Раснюк Е.Н. 95, 101
Рыжков В. В. 206

С

Самунин А.Ю. 90
Самусевич К.Л. 216
Серегин П.П. 95, 101
Смирнов С.А. 216
Снапьян А.Х. 245
Соклакова О.Н. 153
Соколов А.А. 43
Сорокин А.И. 169
Степанов Н.П. 84
Судак Н.М. 245
Суханова А.А. 114

Т

Табачкова Н.Ю. 169
Тагиев М.М. 73, 78
Тереков А.Я. 14
Теруков Е.И. 114
Тукмакова А.С. 180, 221

У

Усенко А.А. 90

Ф

Федосеев О. Б. 206

Х

Хазамова М.А. 286, 290

Харламов В.Ф. 43
Ховайло В.В. 175, 186
Хуламагомедова З.А. 286

Ш

Шалденкова А.В. 101
Шванская Л.В. 175, 186
Шмидт Е.В. 114

Щ

Щедров Е. Р. 188, 194, 245

Янович С. В. 206
Япринцев М.Н. 153