

Бохан Ю.І. канд. фіз.-мат наук
Варнава А.А.



Бохан Ю.І.

Вітебська філія установи освіти
«Білоруська державна академія зв'язку»,
вул. Ільїнського, 45, Білорусь, 210604, Вітебськ
e-mail: yuibokhan@gmail.com



Варнава А.А.

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ КЕРАМІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ З НЕГАТИВНИМ ТЕМПЕРАТУРНИМ КОЕФІЦІЄНТОМ ОПОРУ

Запропоновано модель термоелемента з гілками з матеріалів, що володіють негативним температурним коефіцієнтом опору. Систему рівнянь, які описують процеси переносу тепла та заряду, отримано методами розширеної нерівноважної термодинаміки. Наведено результати розрахунків характеру переносу тепла й заряду для різних співвідношень між часами релаксації. Бібл. 10, Рис. 3.

Ключові слова: термоелемент, термістор, нанокераміка.

Вступ

Перспективним напрямком розробки ефективних термоелектричних матеріалів є створення різних наноструктур, таких як квантові точки, нанонитки, надгратки, об'ємні нанокомпозити [1]. Кількість теоретичних та експериментальних праць, присвячених дослідженню термоелектричних наноматеріалів, останнім часом неухильно зростає, і отримані результати досить оптимістичні, принаймні, з погляду фундаментальної науки.

Зростання термоелектричної добротності наноматеріалів пов'язане із двома фізичними явищами [2]:

- зниженням ґраткової теплопровідності, обумовленим появою різних меж поділу, які є ефективними центрами розсіювання для фононів, але впливають на перенос електронів;
- збільшенням ширини забороненої зони при одночасному збільшенні щільності станів поблизу рівня Фермі: хоча в цьому випадку електропровідність знижується, термоЕРС зростає, що в певних умовах може призвести до зростання фактору потужності.

Однак для створення напівпровідникових властивостей нанокристалічних керамічних матеріалів ми можемо використовувати метод відпалу у відновлювальній атмосфері [3 – 5]. Такий метод, поряд із застосуванням матеріалів з негативним температурним коефіцієнтом опору, дозволяє підвищити ефективність термоелементів, особливо в області високих температур, де керамічні матеріали є найбільш стійкими. Можна створити провідність n – та p -типу шляхом підбору складу газової атмосфери.

Елементарний термоелемент є основою будь-якого термоелектричного охолоджуючого устаткування. Він являє собою дві напівпровідникові гілки, з'єднані послідовно, причому одна гілка має електронну провідність (n), а інша – діркову (p). За усталеного струму зниження температури залежить від теплового навантаження [2]. Для

збільшення добротності термоелементу найбільш перспективними вважаються матеріали на основі телуриду вісмуту [3]. Однак вони характеризуються вузьким діапазоном температурного градієнту та складністю виготовлення. Тому цікаво розробляти матеріали з провідної напівпровідникової кераміки на основі оксидів перехідних металів або композитних матеріалів [4]. Ось чому керамічні матеріали з негативним температурним коефіцієнтом опору (термістори) [5-6] викликають особливий інтерес. Такі матеріали можуть змінювати значення провідності в широких діапазонах, і це створює гарні перспективи для їх застосування у якості матеріалів для термоелектричних гілок.

Метод дослідження

Зростання термоелектричної добротності наноматеріалів пов'язане з двома фізичними явищами [2]:

- зниженням ґраткової теплопровідності в наноматеріалах з численними межами поділу, які є ефективними центрами розсіювання для фононів, але впливають на перенос електронів;
- збільшенням ширини забороненої зони у наноматеріалах за одночасного збільшення щільності станів поблизу рівня Фермі; і хоча в цьому випадку електропровідність знижується, але термоЕРС зростає, і за певних умов це може призвести до зростання фактору потужності. Провідність *n*- та *p*-типу можна створити шляхом вибору складу газової атмосфери.

За допомогою методу контрольованої валентності оксидні керамічні матеріали можна перевести у напівпровідниковий стан. З цією метою застосовуються різні методи. Наприклад, метод відновлення відпал кераміки у відновлювальній атмосфері неізовалентного заміщення. В цьому випадку можна отримати прийнятну провідність, зберігаючи низьку теплопровідність. В керамічних матеріалах можна поліпшити механізм розсіювання за низької теплопровідності, і це призводить до підвищення добротності [2].

$$Z = \left(\frac{\alpha_1 - \alpha_2}{\sqrt{\kappa_1 \rho_1} + \sqrt{\kappa_2 \rho_2}} \right)^2. \quad (1)$$

де α_1 і α_2 – коефіцієнти термоЕРС, χ_1 , χ_2 – коефіцієнти теплопровідності, ρ_1 , ρ_2 – коефіцієнти питомого опору гілок термоелементів.

У термоелектричних нанокомпозитах розмір зерна не перевищує кілька десятків нанометрів. Для підвищення термоелектричної ефективності необхідне виконання наступної умови: розмір зерна повинен бути меншим за довжину вільного пробігу фонона, але більшим, ніж середня довжина вільного пробігу носіїв заряду (електронів або дірок).

Для нанокомпозитів є очевидним той факт, що при зменшенні розмірів зерна зростає частка міжзеренних меж, и це веде до поступового зниження теплопровідності матеріалу. Природно, що матиме місце розсіювання електронів на міжзеренних межах, і їх рухливість буде знижуватися. Однак зниження теплопровідності в об'ємних нанокомпозитах може бути більш значним, ніж зниження електропровідності. Таким чином, об'ємні нанокомпозити, що складаються з нанорозмірних зерен термоелектричного матеріалу, розділених типовими міжзеренними межами, потенційно можуть мати високу термоелектричну добротність, оскільки мають високу електропровідність і низьку теплопровідність одночасно. Отже, застосування матеріалів з негативним ТКО для виготовлення нанокомпозитних гілок дозволяє створювати термоелементи із суттєво нелінійними властивостями [6].

Порівняльний графік опору
Термістор в порівнянні
з терморезистором

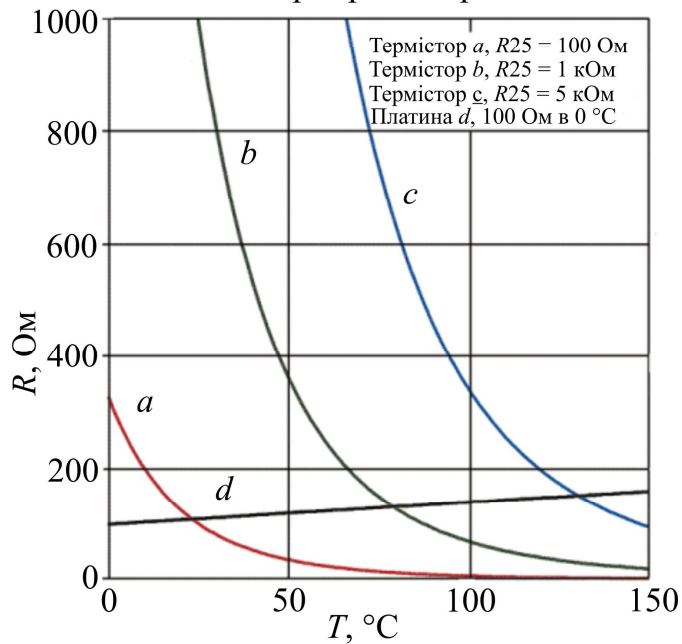
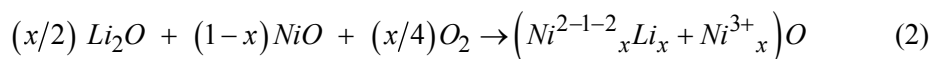


Рис. 1. Типова температурна залежність опору для термістора з негативним ТКО.

Наприклад, у випадку ізоморфного заміщення, багато шпінелей переходить у стан напівпровідникової провідності з негативним ТКО. Легування літієм оксиду нікелю в шпінелі веде до зростання провідності завдяки заміщенню іонів нікелю іонами літію в октаедричних позиціях. Утворення твердого розчину з некомпенсованим зарядом дозволяє змінювати концентрацію літію для створення іншого типу провідності [6].



Поспостерігаємо за реакцією часткового відновлення нікелю з оксиду для заміни оксиду літію в октаедричних позиціях. З цією метою ми підрахуємо зміну потенціалу Гібса і на цій основі – необхідну концентрацію CO. Таку реакцію можна подати у вигляді:



В цьому випадку Ni^{+} заміщує Li^{+} і вносить додаткове спотворення у ґратку в зв'язку з іонних радіусів ($Li^{+} \sim 0.68\text{Å}$; $Ni^{+} \sim 0.70\text{Å}$) [6]. Розрахунок умов протікання реакції (2) показує, що у діапазоні температур 700 – 900 К реакція дозволена термодинамічно, а за температури вищої від 800К – і кінетично [7]. Це узгоджується з експериментальними результатами, відомими з літератури щодо відновлення нікелю різними газами.

Переважаючою моделлю провідності термісторів з негативним ТКО є модель стрибкової провідності в наближенні «неадиабатичного» полярона малого радіусу, що веде до наступної температурної залежності провідності [6]:

$$\sigma \pi^{3/2} \frac{e^2 l^2 J^2 E^{-1/2}}{h(kT)^2} \exp(-E/kT) \quad (4)$$

де: l – ефективна довжина стрибка, J – параметр розсіювання, E – енергія активації стрибка, T – температура. Така нелінійна температурна залежність електричної провідності веде до істотно нерівноважного процесу переносу тепла й заряду в гілках термоелементу. Слід зазначити, що у випадку термоелектричного ефекту процес має нелокальний характер як по координаті, так і за часом.

Розширена нерівноважна термодинаміка є однією з найбільш обґрунтованих та детальних термодинамічних теорій [8], яка не базується на принципі локальної рівноваги и враховує просторову нелокальність процесів переносу. Окрім класичних незалежних змінних, які застосовуються у локальній термодинаміці незворотних процесів, розширена необоротна термодинаміка застосовує незалежні змінні дисипативних потоків (у нашому випадку це тепловий потік q та зарядовий потік I) для опису стану системи, що перебуває далеко від локальної рівноваги.

Таким чином, у локально нерівноважній системі ентропія S є функцією класичних змінних та дисипативних потоків:

$$S = S \{U(x, t), v(x, t), C(x, t), q(x, t), I(x, t)\}. \quad (5)$$

Слід зазначити, що з фізичної точки зору нові змінні істотно відрізняються від класичних. Якщо класичні рівняння підкоряються законам збереження та відносно повільно змінюються під час еволюції системи, то дисипативні потоки цим законам не підкоряються і є відносно «швидкими» змінними, швидкість зміни яких може бути високою, коли система релаксує до локальної рівноваги. Введення потоків у якості незалежних змінних повністю виправдане з фізичної точки зору. Справді, якщо в системі існує потік, це означає спрямований рух носіїв тепла або зарядів, тобто така система більш упорядкована в порівнянні із системою, де таких потоків немає. Отже, ентропія, яка, як відомо, є мірою «безладдя», повинна бути меншою за ентропію в системі без потоків. При використанні розширеного набору незалежних змінних у визначенні локально-нерівноважної ентропії (5) і класичного формулювання другого закону термодинаміки з врахуванням нових локально-нерівноважних членів у виразах для виробництва ентропії і її потоку, розширена необоротна термодинаміка приводить до диференціальних рівнянь для дисипативних потоків еволюційного (релаксаційного) типу:

$$q \tau_T \frac{\partial q}{\partial t} = -\lambda \nabla T - l^2 \nabla^2 q, \quad (6)$$

$$\tau \frac{\partial i}{\partial t} = -(\partial i), \quad (7)$$

де $E' = E \nabla(T^{-1} \mu_e)$, τ_T , τ_e , – час релаксації тепла та заряду, l – контрольна довжина нелокальності, σ_e – провідність, μ_e – хімічний потенціал, λ – коефіцієнт теплопровідності, E – напруженість електричного поля, T – температура.

Таким чином, включення дисипативних потоків до ряду незалежних змінних веде до того, що ці потоки вже не визначаються градієнтом відповідного потенціалу переносу, як у класичному випадку локальної рівноваги, але є розв'язками еволюційних рівнянь (6 – 7). Ці

рівняння описують процес релаксації дисипативних потоків до значень, які відповідають станові локальної рівноваги.

Аналізуючи систему рівнянь (6 – 7), ми використовуємо наступні наближення. Припускаємо, що коефіцієнт теплопровідності та час релаксації тепла постійні й не залежать від температури. Таке припущення коректне у зв'язку з тим, що розрахунок часу релаксації повинен проводитись з урахуванням поширення тепла в системі. Іншими словами, у випадку поширення тепла задача є самоузгодженою. Беручи до уваги, що розподіл фронту тепла й заряду можна розглядати в одному зерні, коректно припустити, що поширення нелокальності слабке, і процес описується наближенням постійних τ_T і λ .

При цьому τ_e являє собою час релаксації електронів провідності невідродженого атомного напівпровідника, отже $\tau_e \sim \varepsilon^{-1/2} T^{-1}$ [9], де ε – енергія порядку ширини забороненої зони напівпровідника. Такий вираз для часу релаксації заряду є наближенням, яке відбиває його температурну залежність. Необхідно розв'язати кінетичне рівняння для поширення заряду з урахуванням ролі закону дисперсії в механізмі провідності [9]. Однак у нашому випадку така задача ускладнюється тим, що необхідно розглядати потік заряду по поверхні зерна. Це ускладнює розв'язання кінетичного рівняння, тому що необхідно брати до уваги так звану модель перколяційного потоку.

Звичайно припускається, що хімічний потенціал не залежить від температури й приблизно дорівнює енергії Фермі. Однак для невідродженого напівпровідника з суттєво нелінійною температурною залежністю провідності (2) необхідно брати до уваги логарифмічну температурну залежність хімічного потенціалу [10]:

$$\mu_e = \mu \ln \left(\frac{\varepsilon}{kT} \right)^{3/2} < 0, \quad (8)$$

де k – стала Больцмана.

Таким чином, задача розрахунку теплопереносу в даній системі є нестационарною. Для її розв'язання ми припускаємо, що модель є одновимірною, і опускаємо члени другого порядку за температурними градієнтами. Початкові та граничні умови припускаються стандартними [7]. Такі припущення дозволяють нам зробити якісний аналіз природи проходження тепла та заряду в системі. Ми досліджуємо модель на відстанях порядку розміру зерна. Узагальнення розмірів зразка вимагає створення процедури усереднення, яка відрізняється від стандартного методу, тобто введення певних середніх або ефективних параметрів вимагає додаткових розглядів і не може бути проведене за допомогою простого усереднення.

Обговорення результатів

Результати чисельного моделювання показано на рис. 3. Системний аналіз (6 – 7) було проведено для різних співвідношень τ_T/τ_e , при цьому використовувався безрозмірний час t/τ_T .

Результат моделювання представлено на рис. 3а, за умови, що часи релаксації тепла й заряду близькі. В цьому випадку поширення тепла відбувається майже одночасно з поширенням щільності заряду. Воно має характер, близький до одиночної хвилі. Такий результат цілком очевидний, оскільки в цьому випадку тепло Джоуля виділяється одночасно з переносом тепла, і збільшення зарядового струму відбувається зі швидкістю, близькою до

швидкості поширення тепла V_1 . Особливістю такого поширення є утворення хвилі по довжині стрибка провідності.

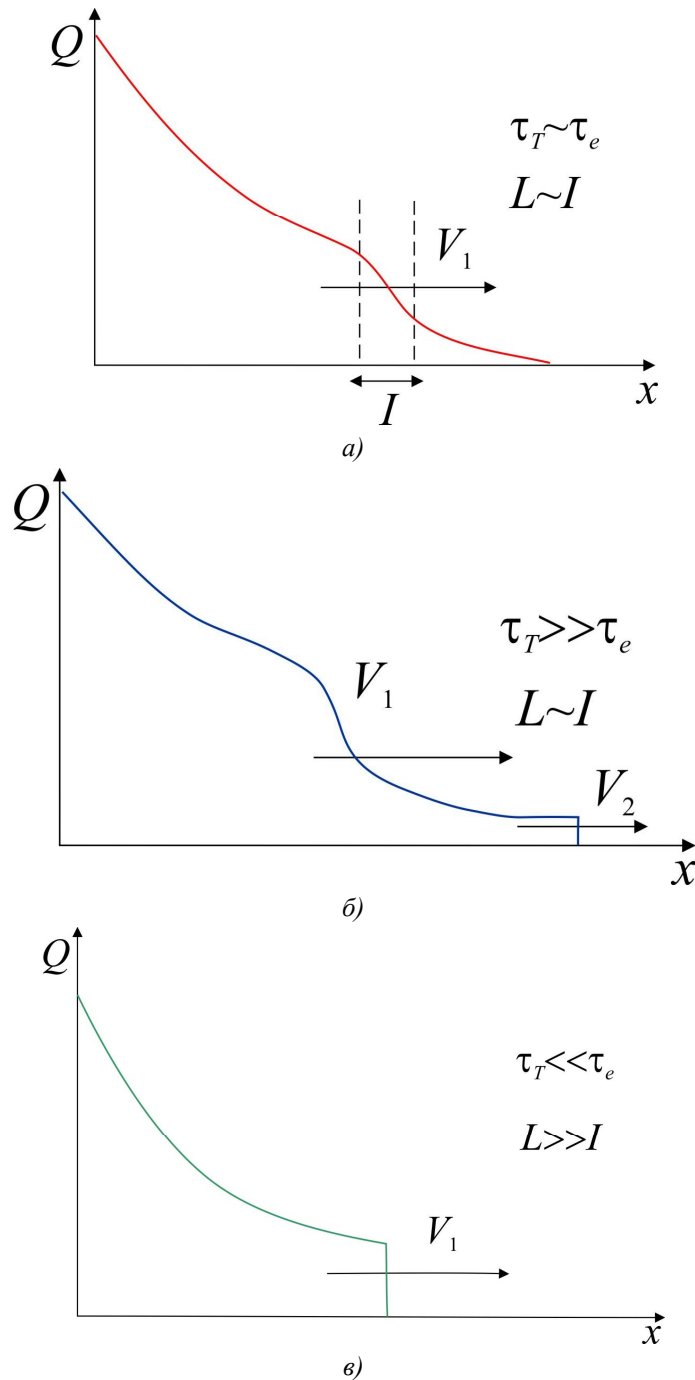


Рис. 3. Поширення тепла в термоелементах для різних співвідношень τ_T , τ_e , L

У випадку, коли $\tau_T \gg \tau_e$ (рис. 3б), відбувається розрив фронту розповсюдження і хвиля Джоулева тепла V_2 випереджає фактичну хвилю теплопереносу за рахунок температурного градієнту. Таким чином, в даному випадку формуються дві просторово розділених хвилі. В той же час, релаксація тепла не відбувається під час стрибка заряду, і система перебуває в локально нерівноважному стані. Іншими словами, перенос заряду генерує локально нерівноважний стан, у якому потік заряду є швидкою змінною.

У випадку, коли $\tau_T \ll \tau_e$ (рис. 3в), релаксація тепла відбувається швидше, ніж перенос заряду, і формується фронт поширення тепла, що збігається з переносом заряду. Тут необхідно зазначити, що крутість фронту визначається механізмом стрибкової провідності й наближеннями в розрахунках. При більш правильному розрахунках не буде розривів на фронті.

Режим теплопереносу особливо виявляється у функціонально-градієнтних матеріалах [3], особливо уздовж міжзеренних границь. Шляхом створення правильної структури з необхідними співвідношеннями часу релаксації можна домогтися хвильового характеру переносу тепла й заряду. Це дозволить створити пристрої, які одночасно вимірюють та контролюють температуру.

Досліджуючи рух зарядової та температурної хвиль, можна оцінити відношення часів релаксації. Це дозволить на якісному рівні отримати певні висновки про механізм переносу. Така можливість вельми актуальна для керамічних матеріалів.

Висновки

Локально нерівноважний процес переносу тепла та заряду, розглянутий у даній статті може бути реалізований у гілках з напівпровідників, які мають негативний коефіцієнт опору. Насамперед, це пов'язано з суттєво нелінійною температурною залежністю провідності. Визначення коефіцієнта якості такої структури є окремим завданням, оскільки в рамках прийнятих припущень необхідно обчислити термоелектрорушійну силу. В даному випадку, на відміну від звичайних напівпровідників, необхідно брати до уваги кінетику переносу заряду й тепла. В цьому випадку необхідно враховувати структуру матеріалу гілки та механізм розсіювання тепла.

Література

1. Gogotsiyury. (2006). (Ed.) *Nanomaterials handbook*. CRC press, Taylor & Francis group.
2. Rowe D.M. (2006). (Ed.) *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. CRC Press. Taylor & Francis group.
3. Anatychuk L.I. (2007). Current status and some prospects of thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 2, 7-20.
4. Clarke D.R. (2014). Oxide thermoelectric devices: a major opportunity for the global ceramics community. *Proc. of 5th International Congress on Ceramics* (China, Beijing, August 2014).
5. Terasaki I. (2011). High-temperature oxide thermoelectrics. *J. Appl. Phys.*, 110, 053705.
6. Feteira A. (2009). Negative temperature coefficient resistance (NTSR) of ceramic thermistors: an industrial perspective. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (5), 967-983.
7. Bokhan Y. I., Varnava A. A. (2018). Roasting of ceramic materials with the negative temperature resistance coefficient of recovery atmosphere. *J. Materials Sciences and Applications*, 4(3), 47-50.
8. Lebon G., Jou D., Casas-Vázquez J. (2008). *Understanding non-equilibrium thermodynamics*. Springer.
9. Kaviany M. (2008). *Heat transfer physics*. Oxford: University Press.
10. Girifalco L.A. (2000). *Statistical mechanics of solids*. Oxford: University Press.

Надійшла до редакції 13.03.2018

Бохан Ю.И., канд. физ.-мат наук
Варнава А.А.

Витебский филиал учреждения образования
«Белорусская государственная академия связи»,
ул. Ильинского, 45, Беларусь, 210604, Витебск
e-mail: yuibokhan@gmail.com

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ТЕМПЕРАТУРНЫМ КОЭФФИЦИЕНТОМ СОПРОТИВЛЕНИЯ

Предложена модель термоэлемента с ветвями из материалов, обладающих отрицательным температурным коэффициентом сопротивления. Система уравнений, описывающих процесс переноса тепла и заряда, получена методами расширенной необратимой термодинамики. Представлены результаты расчетов характера переноса тепла и заряда для различных соотношений времени релаксации. Библ. 10, Рис. 3.

Ключевые слова: термоэлемент, термистор, нанокерамика.

Y.I. Bokhan, Cand. physical sciences
A.A. Varnava

Vitebsk branch of Educational Establishment
"The Belarusian State Academy of Communications",
45, Ilinsky str. Belarus, 210604, Vitebsk
e-mail: yuibokhan@gmail.com

THERMOELECTRIC CERAMIC ELEMENT WITH A NEGATIVE TEMPERATURE FACTOR OF RESISTANCE

A model of a thermoelement with the legs made of materials possessing a negative temperature factor of resistance is proposed. A system of equations describing the process of heat and charge transfer is obtained by the methods of the expanded irreversible thermodynamics. The results of calculations of the character of heat and charge transfer for various ratios of relaxation time are presented. Bibl. 10, Fig. 3.

Key words: thermoelement, thermistor, nanoceramics.

References

1. Gogotsi Yury. (2006). (Ed.) *Nanomaterials handbook*. CRC press, Taylor & Francis group.
2. Rowe D.M. (2006). (Ed.) *Thermoelectrics handbook: macro to nano*. CRC Press. Taylor & Francis group.

3. Anatyчук L.I. (2007). Current status and some prospects of thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 2, 7-20.
4. Clarke D.R. (2014). Oxide thermoelectric devices: a major opportunity for the global ceramics community. *Proc. of 5th International Congress on Ceramics* (China, Beijing, August 2014).
5. Terasaki I. (2011). High-temperature oxide thermoelectrics. *J. Appl. Phys.*, 110, 053705.
6. Feteira A. (2009). Negative temperature coefficient resistance (NTSR) of ceramic thermistors: an industrial perspective. *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (5), 967-983.
7. Bokhan Y. I., Varnava A. A. (2018). Roasting of ceramic materials with the negative temperature resistance coefficient of recovery atmosphere. *J. Materials Sciences and Applications*, 4(3), 47-50.
8. Lebon G., Jou D., Casas-Vázquez J. (2008). *Understanding non-equilibrium thermodynamics*. Springer.
9. Kviany M. (2008). *Heat transfer physics*. Oxford: University Press.
10. Girifalco L.A. (2000). *Statistical mechanics of solids*. Oxford: University Press.

Submitted 13.03.2018