



Бохан Ю.И.

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



Варнава А.А.

Витебский филиал учреждения образования
«Белорусская государственная академия связи»,
Беларусь, Витебск, 210604, ул.Ильинского, 45,
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. 2.

Ключевые слова: термоэлемент, термистор, нанокерамика.

Введение

Перспективным направлением в области разработки эффективных термоэлектрических материалов является создание различных наноструктур, таких как квантовые точки, наносы, сверхрешетки, объемные нанокомпозиты [1]. Количество работ, как теоретических, так и экспериментальных, которые посвящены исследованию термоэлектрических наноматериалов, в последнее время неуклонно возрастает, и полученные результаты довольно оптимистичны, по крайней мере, с точки зрения фундаментальной науки.

Рост термоэлектрической добротности наноматериалов связан с двумя физическими явлениями [2]:

- снижение решеточной теплопроводности обусловлено появлением различных границ раздела, которые являются эффективными центрами рассеяния для фононов, но оказывают незначительное воздействие на перенос электронов;
- увеличение ширины запрещенной зоны при одновременном увеличении плотности состояний вблизи уровня Ферми; и хотя в этом случае электропроводность снижается, но термоЭДС возрастает, что в определенных условиях может привести к росту фактора мощности.

Однако для создания полупроводниковых свойств нанокристаллических керамических материалов мы можем использовать метод обжига в восстановительной атмосфере [3 – 5]. Такой метод, наряду с применением материалов с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления ТКС, позволяет повысить эффективность термоэлементов, особенно в области высоких температур, где керамические материалы являются наиболее устойчивыми. Можно создать проводимости *n*- и *p*- типов путем выбора состава газовой

атмосферы.

Элементарный термоэлемент является основой любого термоэлектрического охлаждающего устройства. Он представляет собой две полупроводниковые ветви, соединенные последовательно, причем одна ветвь обладает электронной проводимостью (n), а другая – дырочной проводимостью (p). При установившемся токе значение снижения температуры зависит от тепловой нагрузки [2]. Для увеличения добротности термоэлемента более перспективными считаются материалы на основе теллурида висмута [3]. Однако они характеризуются узким диапазоном температурного градиента и сложностью изготовления. Поэтому интересно разрабатывать материалы из проводящей полупроводниковой керамики на основе оксидов переходных металлов или композитных материалов [4]. Вот почему керамические материалы с отрицательным температурным коэффициентом сопротивления (термисторы) [5 – 6] представляют особый интерес. Такие материалы могут изменять значение проводимости в широких диапазонах, и это создает хорошие перспективы для их применения в качестве материалов для ветвей.

Метод исследования

Рост термоэлектрической добротности наноматериалов связан с двумя физическими явлениями [2]:

- снижение решеточной теплопроводности в наноматериалах с многочисленными границами раздела, которые являются эффективными центрами рассеяния для фононов, но оказывают незначительное воздействие на перенос электронов;
- увеличение ширины запрещенной зоны в наноматериалах при одновременном увеличении плотности состояний вблизи уровня Ферми; и хотя в этом случае электропроводность снижается, но термоЭДС возрастает, и в определенных условиях это может привести к росту фактора мощности. Проводимости n - и p - типов можно создать путем выбора состава газовой атмосферы.

С помощью способа контролируемой валентности оксидные керамические материалы можно перевести в полупроводниковое состояние. Для этой цели применяются различные методы. Например, метод восстановления: отжиг керамики в восстановительной атмосфере неизоэлектронного замещения. В этом случае можно получить приемлемую проводимость, сохраняя низкую теплопроводность. В керамических материалах можно улучшить механизм рассеяния при низкой теплопроводности, и это приводит к повышению добротности.[2].

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

где α_1 и α_2 – коэффициенты термоЭДС; χ_1 , χ_2 – коэффициенты теплопроводности; ρ_1 , ρ_2 – коэффициенты удельного сопротивления ветвей термоэлементов.

В термоэлектрических нанокompозитах размер зерна не превышает несколько десятков нанометров. Для повышения термоэлектрической эффективности необходимо выполнение следующего условия: размер зерна должен быть меньше, чем длина пути фонона, но больше, чем средний свободный путь носителей зарядов (электронов или дырок).

В нанокompозитах является очевидным, что при уменьшении размеров зерна возрастает доля межзеренных границ, и это приводит к постепенному снижению теплопроводности

материала. Естественно, будет иметь место рассеяние электронов на межзеренных границах, и их подвижность будет снижаться. Однако снижение теплопроводности в объемных нанокompозитах может быть более значительным, чем снижение электропроводности. Таким образом, объемные нанокompозиты, состоящие из наноразмерных зерен термоэлектрического материала, разделенных типичными межзеренными границами, потенциально могут иметь высокую термоэлектрическую добротность, поскольку имеют высокую электропроводность и низкую теплопроводность одновременно. Следовательно, применение материалов с отрицательным ТКС в качестве нанокompозитных ветвей позволяет создавать термоэлементы с существенно нелинейными свойствами [6].

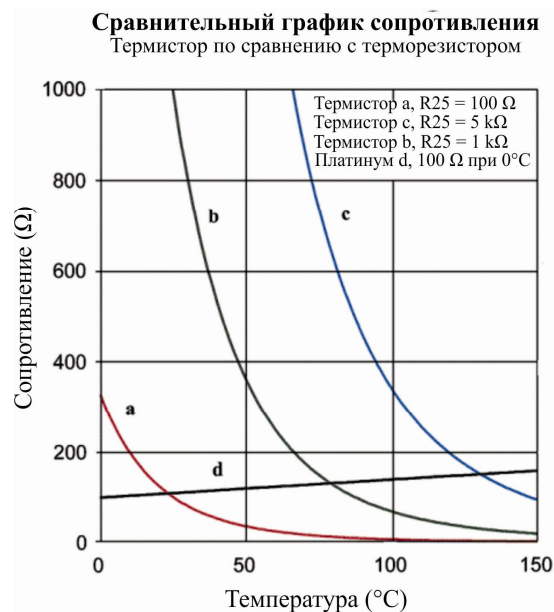
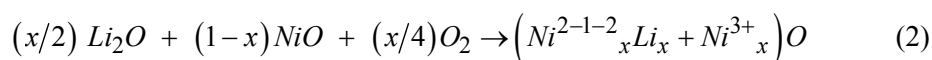


Рис. 1. Типичная температурная зависимость сопротивления для термистора с отрицательным ТКС.

Например, в случае изоморфного замещения, количество шпинелей входит в состояние полупроводниковой проводимости с отрицательным ТКС. Легирование литием оксида никеля в шпинели приводит к резкому росту проводимости благодаря замене ионов никеля ионами лития в октаэдрических позициях. Образование твердого раствора с некомпенсированным зарядом позволяет менять концентрацию лития для создания другого типа проводимости [6].



Понаблюдаем за реакцией частичного восстановления никеля из оксида для замены оксида лития в октаэдрических позициях. Для этой цели мы подсчитаем изменение потенциала Гиббса и на этой основе требуемую концентрацию CO. Такую реакцию можно представить в виде:



В этом случае Ni^{+} замещает Li^{+} и вносит дополнительное искажение в решетку в связи с различием в ионных радиусах ($Li^{+} \sim 0.68\text{Å}$; $Ni^{+} \sim 0.70\text{Å}$) [6]. Расчет условий протекания реакции (2) показывает, что в диапазоне температур 700 – 900 К реакция разрешена термодинамически,

а от температуры 800 К – и кинетически [7]. Это согласуется с экспериментальными результатами, известными из литературы по восстановлению никеля различными газами.

Преобладающей моделью проводимости термисторов с отрицательным ТКС является модель прыжковой проводимости в приближении «неадиабатического» полярона малого радиуса, ведущая к температурной зависимости проводимости [6]:

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

где l – эффективная длина скачка, J – параметр рассеяния, E – энергия активации скачка, T – температура. Такая нелинейная температурная зависимость электрической проводимости ведет к существенному неравновесному процессу переноса тепла и заряда в ветвях термоэлемента. Следует отметить, что в случае термоэлектрического эффекта процесс носит нелокальный характер, как по координате, так и по времени.

Расширенная неравновесная термодинамика есть одна из наиболее состоятельных и детальных термодинамических теорий [8], которая не базируется на принципе локального равновесия и учитывает пространственную не локальность процессов переноса. Помимо классических независимых переменных, применяемых в локальной равновесной термодинамике необратимых процессов, расширенная необратимая термодинамика применяет независимые переменные диссипативных потоков, в нашем случае это тепловой поток q и зарядовый поток I для описания состояния системы вдали от локального равновесия.

Таким образом, в локально неравновесной системе энтропия S является функцией классических переменных и диссипативных потоков:

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

Следует отметить, что с физической точки зрения новые переменные значительно отличаются от классических. Если классические уравнения подчиняются законам сохранения и относительно медленно изменяются во время эволюции системы, то потоки законам не подчиняются и являются относительно «быстрыми» переменными, скорость изменения которых может быть высокой, когда система релаксирует до локального равновесия. Введение потоков в качестве независимых переменных полностью оправдано с физической точки зрения. Действительно, если в системе существует поток, это означает направленное движение носителей тепла или зарядов, т.е. такая система более упорядочена по сравнению с системой, где таких потоков нет. Следовательно, энтропия, которая, как известно, является мерой «беспорядка», должна быть меньше энтропии в системе без потоков. При использовании расширенного набора независимых переменных в определении локально-неравновесной энтропии (5) и классической формулировки второго закона термодинамики с учетом новых локально-неравновесных членов в выражениях для производства энтропии и ее потока, расширенная необратимая термодинамика приводит к дифференциальным уравнениям для диссипативных потоков эволюционного (релаксационного) типа:

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

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

где $E' = E\nabla(T^{-1}\mu_e)$, τ_T , τ_e – время релаксации тепла и заряда; l – контрольная длина не локальности; σ_e – проводимость; μ_e – химический потенциал; λ – коэффициент теплопроводности; E – напряженность электрического поля, T – температура.

Таким образом, включение диссипативных потоков в ряд независимых переменных приводит к тому, что эти потоки больше не определяются градиентом соответствующего потенциала переноса, как в классическом случае локального равновесия, но являются решениями эволюционных уравнений (6 – 7). Эти уравнения описывают процесс релаксации диссипативных потоков до значений локального равновесия.

Анализируя систему уравнений (6 – 7), мы используем следующее приближение. Мы предполагаем, что коэффициент теплопроводности и время релаксации тепла постоянны и не зависят от температуры. Такое предположение корректно в связи с тем, что расчет времени релаксации должен проводиться с учетом распространения тепла в системе. Иными словами, в случае распространения тепла задача является самосогласованной. Принимая во внимание, что распределение фронта тепла и заряда можно рассматривать в одном зерне, можно предположить, что распространение нелокальности довольно слабое, и процесс описывает приближение постоянного τ_T и λ .

τ_e – выражение для времени релаксации электронов проводимости невырожденного атомного полупроводника $\tau_e \sim \varepsilon^{-1/2} T^{-1}$ [9], где ε – энергия порядка ширины запрещенной зоны полупроводника. Такое выражение для времени релаксации заряда является приближением, имеющим температурную зависимость. Необходимо решить кинетическое уравнение для распространения заряда с учетом закона дисперсии в механизме проводимости [9]. Однако в нашем случае такая задача усложняется тем, что необходимо рассматривать поток заряда вдоль поверхности зерна. Это усложняет решение кинетического уравнения, которое необходимо решать, принимая во внимание модель перколяционного потока.

Обычно предполагается, что химический потенциал не зависит от температуры и примерно равен энергии Ферми. Однако для невырожденного полупроводника с температурной зависимостью проводимости (2), существенно нелинейной, необходимо принимать во внимание температурную зависимость химического потенциала [10], который имеет логарифмическую температурную зависимость:

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

где k – постоянная Больцмана.

Таким образом, задача расчета теплопереноса в данной системе является нестационарной. Для ее решения мы предполагаем, что модель является одномерной, и опускаем члены второго порядка в температурных градиентах. Исходные и граничные условия предполагаются стандартными [7]. Такие допущения позволяют нам сделать качественный анализ природы прохождения тепла и заряда в системе. Мы исследуем модель на расстояниях порядка размера зерна. Обобщение размеров образца требует создания процедуры усреднения, которая отличается от стандартного метода, т.е. введение определенных средних или эффективных параметров требует дополнительных рассмотрений и не может быть проведено с помощью простого усреднения.

Обсуждение результатов

Результаты численного моделирования показаны на рис. 2. Системный анализ (6-7) был проведен для различных соотношений τ_T / τ_e и использовано безразмерное время t / τ_T .

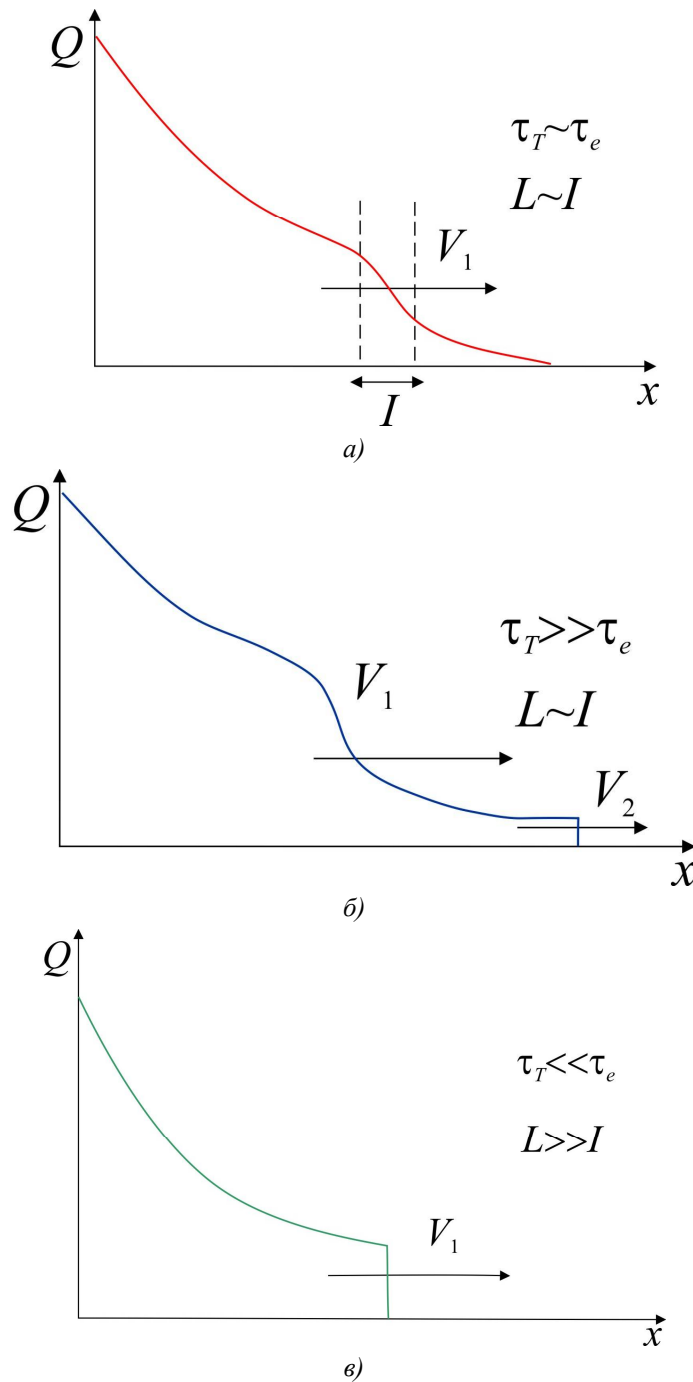


Рис. 2. Распространение тепла Q в термоэлементах для различных соотношений τ_T , τ_e , L .

Результат моделирования представлен на рис. 2а, при условии, что времена релаксации тепла и заряда близки. В этом случае распространение тепла происходит почти одновременно с плотностью заряда. Оно имеет характер, близкий к одиночной волне. Такой результат вполне очевиден, поскольку в данном случае тепло Джоуля выделяется одновременно с переносом тепла, и увеличение зарядового тока происходит со скоростью, близкой к скорости

распространения тепла V_1 . Особенностью такого распространения является образование волны по длине скачка проводимости.

В случае, когда $\tau_T \gg \tau_e$ (рис. 2б), происходит разрыв фронта распространения и волна Джоулева тепла V_2 опережает фактическую волну теплопереноса за счет температурного градиента. Таким образом, в данном случае формируются две пространственно разделенных волны. В тоже время, релаксация тепла не происходит во время скачка заряда, и система находится в локально неравновесном состоянии. Иными словами, перенос заряда генерирует локально неравновесное состояние, в котором поток заряда есть быстрая переменная.

В случае, когда $\tau_T \ll \tau_e$ (рис. 2в), релаксация тепла происходит быстрее, чем перенос заряда, и формируется фронт распространения тепла, совпадающий с переносом заряда. Здесь необходимо отметить, что крутизна фронта определяется механизмом прыжковой проводимости и приближениями в расчетах. При более правильном расчете не будет пробелов на фронте.

Режим теплопереноса особенно проявляется в функционально-градиентных материалах [3], особенно вдоль межзеренных границ. Путем создания правильной структуры с требуемыми соотношениями времени релаксации можно достичь волнового характера переноса тепла и заряда. Это позволит создать устройства, которые одновременно измеряют и контролируют температуру.

Исследуя движение зарядовой и температурной волны, можно оценить отношение времен релаксации. Это позволит на качественном уровне получить определенные выводы о механизме переноса. Такая возможность очень актуальна для керамических материалов.

Выводы

Локально неравновесный процесс переноса тепла и заряда в данной статье может быть реализован в ветвях полупроводников, материалы которых имеют отрицательный коэффициент сопротивления. Прежде всего, это связано с существенно нелинейной температурной зависимостью проводимости. Определение коэффициента качества такой структуры является отдельной задачей, поскольку в рамках принятых предположений необходимо вычислить термоэлектродвижущую силу. В отличие от обычных полупроводников, необходимо принимать во внимание кинетику переноса заряда и тепла. В этом случае необходимо учитывать структуру материала ветви и механизм рассеяния тепла.

Литература

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. Anatyhuk L.I. (2007). Current status and some prospects of thermoelectricity. *J. Thermoelectricity*, 2, 7-20.
4. Clarke D.R. (2014). Oxide thermoelectric devices: amajor 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.

Поступила в редакцию 13.03.2018

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. Anatyshuk 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.

Submitted 13.03.2018