

01;05;06

Влияние циркуляционных токов на теплопроводность гетерогенных систем

© В.В. Крюк, Д.А. Молодцев, А.В. Пилюгин, А.А. Повзнер

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия
e-mail: pprupi@k-uralsk.ru

(Поступило в Редакцию 7 октября 2002 г. В окончательной редакции 24 декабря 2002 г.)

Развивается подход, описывающий влияние термоэлектрических эффектов и граничных условий на теплопроводность гетерогенных систем. Показано, что при определенной геометрии гетерогенной структуры заметное влияние на эффективную теплопроводность оказывают возникающие в системе циркуляционные электрические токи, причем максимальное увеличение теплопроводности за счет влияния циркуляционных токов следует ожидать в гетерогенных полупроводниках и полуметаллических системах с разными по знаку термоэлектродвижущими силами.

Исследование процессов переноса в неоднородных средах, к которым относятся композиционные материалы, различные сплавы и соединения, является актуальной и сложной задачей современной науки и техники. Существующие методы решения этой задачи, описанные в работах [1–3], в ряде случаев не являются удовлетворительными, более того, они не позволяют получать детальное распределение полей по неоднородной среде даже в случае одного поля. Еще более сложно ситуация выглядит при одновременном действии нескольких полей и их влиянии на процессы переноса в неоднородных средах. Хотя в последнее время и появились обнадеживающие результаты [3], но и они не свободны от принципиальных недостатков: плоский случай, периодическое расположение включений правильной формы.

В настоящей работе излагается метод расчета эффективных кинетических коэффициентов неоднородных систем при одновременном действии теплового и электрического полей в стационарном случае [4]. Кроме того, проводится анализ зависимости коэффициента теплопроводности от геометрии гетерогенной структуры, концентрации компонент и их физических свойств, условий на границе гетерогенной структуры в случае самосоглазованного действия электрического и теплового полей. Проводится поиск условий, при которых коэффициент эффективной теплопроводности принимает экстремальные значения.

Для вычисления эффективной проводимости гетерогенной системы воспользуемся уравнением электро- и теплопереноса [5]:

$$\mathbf{j} = -\frac{\sigma}{e} \text{grad}(e\varphi - \mu) - S\sigma \text{grad} T,$$

$$\mathbf{q} = \frac{\pi}{e} \mathbf{j} - \chi \text{grad} T, \quad (1)$$

где \mathbf{j}, \mathbf{q} — плотности потока электричества и тепла; σ, χ, S — удельная электропроводность, удельная теплопроводность и дифференциальная термоэлектродвижущая сила соответственно; $\pi = ST$ — коэффициент

Пельтье; φ — электрический потенциал; μ — химический потенциал; $\tilde{\varphi} = e\varphi - \mu$ — электрохимический потенциал; T — температура; e — заряд электрона.

При расчете эффективной теплопроводности гетерогенной системы, прежде всего определим распределение потенциала $\tilde{\varphi}(x, y)$ и температуры $T(x, y)$ по образцу. Для нахождения потенциала в окрестности произвольной точки (x, y) , гетерогенную область разобьем на N конечных ячеек, каждая из которых является гомогенной (рис. 1, *a*). Конечная ячейка является аналогом бесконечно малой окрестности точки (x, y) . Для того чтобы обеспечить равенство потенциалов и потоков (первых производных) в „среднем“ на границе ячейки (рис. 1, *a*, линия *b*), функции, определенные в этой области, не могут быть линейными. В i -й ячейке ($i = 1, \dots, N$) определим потенциал $\tilde{\varphi}_i(x, y)$ и температуру $T(x, y)$ в виде квадратичных функций

$$\tilde{\varphi}_i(x, y) = a_{i,1}x^2 + a_{i,2}y^2 + a_{i,3}x + a_{i,4}y + a_{i,5},$$

$$T_i(x, y) = a_{i,6}x^2 + a_{i,7}y^2 + a_{i,8}x + a_{i,9}y + a_{i,10}, \quad (2)$$

где коэффициенты $a_{i,j}$ подлежат определению.

Такой выбор степенной зависимости обусловлен тем, что в данной работе не учитываются физические эффекты, связанные со вторыми производными. Кроме того, коэффициент при xy равен нулю, что следует из симметрии элементарной ячейки.

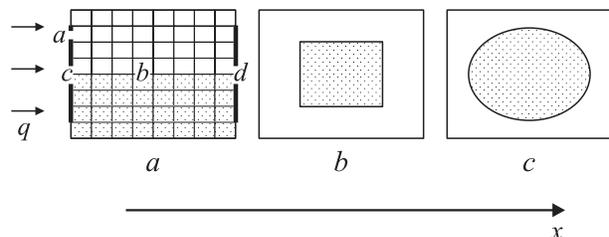


Рис. 1. Гетерогенная система. Закрашенная область — включение второй компоненты. a, b — граничные поверхности элементарных ячеек; c — изотермические поверхности.

Электрохимический потенциал и температуру найдем исходя из предположения о том, что физические процессы, протекающие в окрестности точки (x, y) , зависят от физических свойств самой окрестности точки (электропроводность, теплопроводность и термоэлектродвижущая сила окрестности точки считаем заданными) и условий на границе этой окрестности. На границе, разделяющей две соседние ячейки (рис. 1, a , линия b), средние значения электрического тока и потока тепла, а также средние значения электрохимического потенциала и температуры, вычисленные как со стороны одной, так и со стороны другой областей, равны между собой

$$\int_b \tilde{\varphi}_i ds = \int_b \tilde{\varphi}_j ds, \quad \int_b T_i ds = \int_b T_j ds, \\ \int_b \mathbf{j}_i ds = \int_b \mathbf{j}_j ds, \quad \int_b \mathbf{q}_i ds = \int_b \mathbf{q}_j ds, \quad (3)$$

где i, j — номера соседних ячеек.

Отсутствие источников электрических зарядов и тепла в ячейке учитывается уравнениями

$$\oiint_{S_i} \text{grad } \tilde{\varphi}_i ds = 0, \quad \oiint_{S_i} \text{grad } T_i ds = 0, \quad (4)$$

где S_i — поверхность, ограничивающая объем ячейки V_i .

На поверхностях элементарной ячейки, которые являются граничными для образца (рис. 1, a , линии a), задаются средние значения потенциалов или потоков

$$\int_a \tilde{\varphi}_i ds = \tilde{\varphi}_{a,i}, \quad \int_a T_i ds = T_{a,i}, \\ \int_a \mathbf{j}_i ds = I_{a,i}, \quad \int_a \mathbf{q}_i ds = Q_{a,i}, \quad (5)$$

где $\tilde{\varphi}_{a,i}$, $T_{a,i}$, $I_{a,i}$, $Q_{a,i}$ — средние значения соответствующих потенциалов и потоков на граничной поверхности i -й элементарной ячейки.

Уравнения (3)–(5) с учетом (1), (2) приводят к системе нелинейных алгебраических уравнений относительно коэффициентов $a_{i,j}$. Нелинейность возникает вследствие явной температурной зависимости коэффициента Пельтье и неявной температурной зависимости парциальных кинетических коэффициентов.

В данной работе гетерогенный образец прямоугольной формы разбивался на (100×100) элементарных ячеек. Такое количество ячеек обеспечивало как достаточную плавность изменения потенциала, так и возможность аппроксимировать прямоугольниками окружность (рис. 1, c). На левой (рис. 1, a , линия $c = \bigcup_i a_i$) и правой (линия $d = \bigcup_j a_j$) границах образца задавалась температура T_c , T_d , ширина области задания температуры изменялась $(0 < c, d < 1)$, потоки тепла через эту область не определялись. На остальную границу

образца накладывалось условие адиабатичности. Поток электричества через всю границу образца принимался равным нулю, электрохимический потенциал на границе не задавался. Линеаризация системы уравнений (1) осуществлялась следующим образом: при небольшом перепаде температур (в данной работе $\Delta T = T_c - T_d = 1$ К) и достаточно большом числе элементарных ячеек вдоль образца пренебрегали квадратичными по первым производным слагаемыми. Таким образом, задача определения потенциалов сводилась к решению системы линейных алгебраических уравнений.

Эффективная теплопроводность и термоэлектродвижущая сила гетерогенной системы вдоль оси x (рис. 1, $a-c$) определялись по формулам

$$\chi_{\text{eff}} = \frac{Q}{\Delta T}, \quad S_{\text{eff}} = \frac{\Delta \varphi}{\Delta T},$$

где Q — результирующий поток тепла через линию c (рис. 1, a), $\Delta T = T_c - T_d$, $\Delta \varphi = \varphi_c - \varphi_d$.

Ранее экспериментально наблюдалось увеличение коэффициента теплопроводности двухфазных полупроводниковых и полуметаллических систем с высокой проводимостью (порядка $10^5 - 10^6$ ($\Omega \cdot \text{m}$) $^{-1}$) составляющих фаз [6]. В работе [6] отмечалось, что такое увеличение может быть обусловлено циркуляционными токами. Однако проведенные оценки связанного с циркуляционными токами дополнительного вклада в теплопроводность были сделаны в приближении усредненных тепловых и электрических потоков и оказались меньшими, чем экспериментально наблюдаемые. При этом не учитывался тот факт, что увеличение теплопроводности двухкомпонентных систем, особенно при высоких температурах (> 600 К), обычно сопровождается не только понижением термоэлектродвижущей силы, но и существованием второй фазы с электронными свойствами, отличающимися от свойств матрицы. Так, гомогенная система FeSi имеет приблизительно одинаковые плотности электронных и дырочных состояний [7–9], а при выделении второй фазы FeSi₂ с проводимостью n -типа (α -лебоит; высокая проводимость), проводимость матрицы будет p -типа из-за превышения содержания железа. Такая же ситуация характерна и для системы PbTe с добавлением атомов Na (p -тип) или Cl (n -тип), у которой наблюдается повышение теплопроводности при температуре выше 700 К с одновременным понижением термоэлектродвижущей силы [10–12].

Конкретные расчеты концентрационных зависимостей эффективной теплопроводности и эффективной термоэлектродвижущей силы проводились для гетерогенных систем, представленных на рис. 1, $a-c$. Система, представленная на рис. 1, a , характерна тем, что для этой системы добавка к теплопроводности наибольшая. Реальную ситуацию моделируют системы, представленные на рис. 1, b, c , в которых вторая компонента представлена в виде прямоугольных или эллипсоидных включений.

Добавка к эффективной теплопроводности, рассчитанная по изложенной методике [4], соответствует экспери-

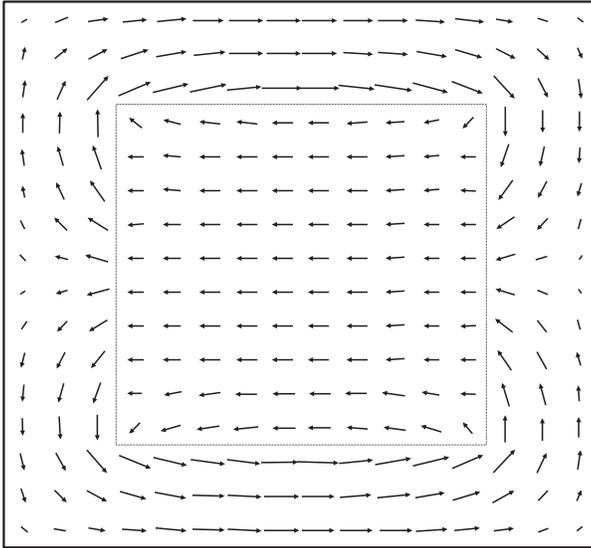


Рис. 2. Циркуляционный электрический ток, возникающий в гетерогенной системе с разными по знаку термоэдс (для системы, представленной на рис. 1, *b*).

ментальным данным [6,10]. Вместе с тем в случае значительной разницы теплопроводности компонент влияние добавочного вклада снижается за счет увеличения вклада в теплопроводность одной из компонент. Проведенный численный анализ показал, что максимальное увеличение теплопроводности за счет влияния циркулярных токов следует ожидать в гетерогенных полупроводниковых и полуметаллических системах с разными по знаку термоэлектродвижущими силами. В этом случае возникает достаточно большой циркулярный ток, состоящий из носителей электричества разных знаков (рис. 2). Носители движутся в одном направлении и обеспечивают дополнительный вклад в теплопроводность. На „горячем“ конце образца происходит рождение пары электронов и дырок, а на „холодном“ — их рекомбинация. При этом количество носителей оказывается приблизительно пропорциональным концентрации компонент и в случае равенства концентраций компонент возникает максимальный по величине циркуляционный ток.

Максимальное увеличение коэффициента теплопроводности наблюдается при равных концентрациях компонент и не зависит от геометрии включений (рис. 3). Эффективная термоэлектродвижущая сила системы при изменении концентрации одной из компонент, монотонно изменяется от одной парциальной до другой парциальной термоэлектродвижущей силы, принимая нулевое значение при равной концентрации компонент. Зависимость теплопроводности от геометрии и концентрации включений характеризуют кривые 2, 4, 5 (рис. 3). Анализ этих кривых показывает, чем сложнее геометрия включений, тем меньше вклад в теплопроводность циркуляционных токов. В этом случае доля зарядов, движущихся непосредственно вдоль оси *x*, уменьшается.

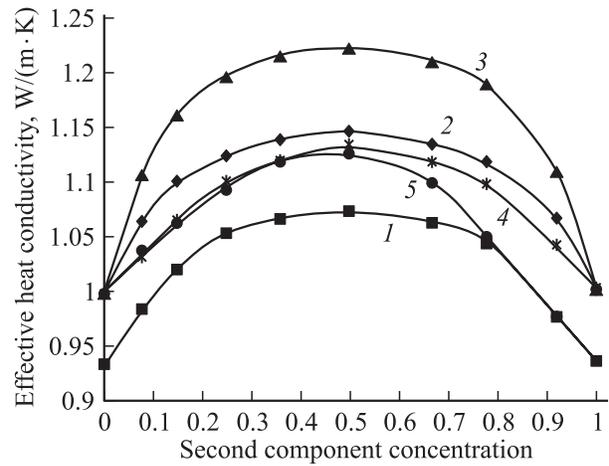


Рис. 3. Зависимость эффективного коэффициента теплопроводности от концентрации второй компоненты. 1–3 — структура, представленная на рис. 1, *a*; 4 — 1, *b*; 5 — 1, *c*. $\sigma_{1,2} = 10^5 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$; $S_{1,2} = \pm 100 \mu\text{V/K}$; $\chi = \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; $\Delta T = 1 \text{ K}$; 1 ■ — $c = 0.75$, $T_c = 300 \text{ K}$; 2 ♦ — $c = 1$, $T_c = 300 \text{ K}$; 3 ▲ — $c = 1$, $T_c = 500 \text{ K}$; 4 * — $c = 1$, $T_c = 300 \text{ K}$; 5 ● — $c = 1$, $T_c = 300 \text{ K}$.

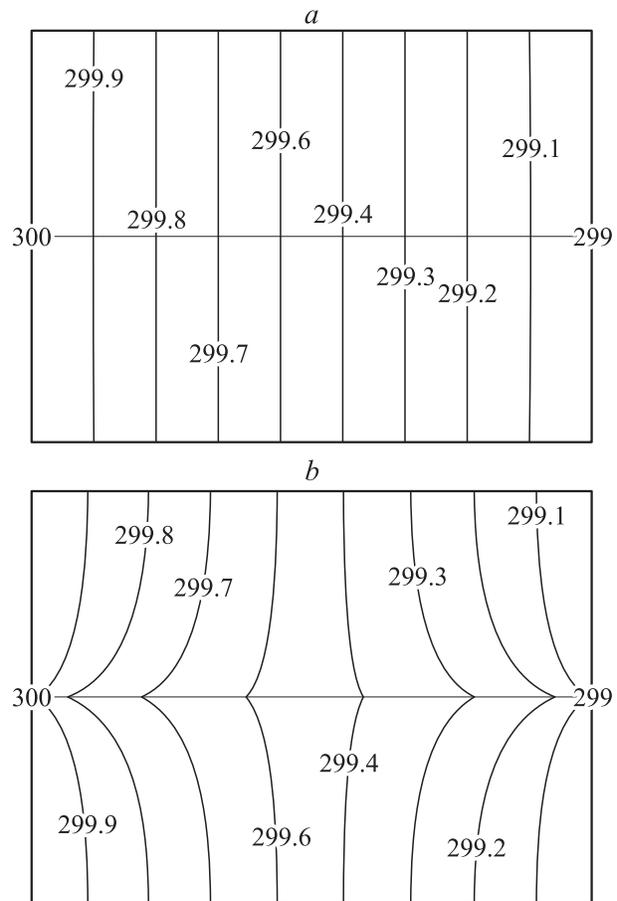


Рис. 4. *a* — изолинии теплового поля: $c = 1$; $\sigma_{1,2} = 10^5 (\Omega \cdot \text{m})^{-1}$; $S_{1,2} = \pm 100 \mu\text{V/K}$; $\chi = \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$; $T_c = 300 \text{ K}$; $\Delta T = 1 \text{ K}$. *b* — изолинии теплового поля: $S_{1,2} = \pm 300 \mu\text{V/K}$; остальные параметры те же.

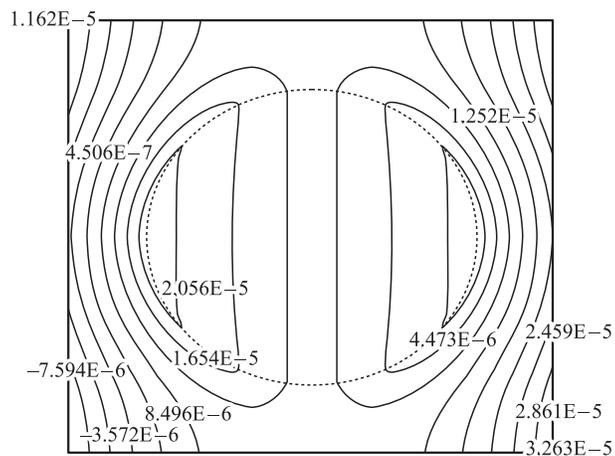


Рис. 5. Распределение электрического потенциала в гетерогенной системе (для системы, представленной на рис. 1, с).

Температурная зависимость эффективной теплопроводности представлена кривыми 2, 3 (рис. 3). Наблюдается рост теплопроводности с повышением температуры. Это связано с линейной зависимостью коэффициента Пельтье от температуры.

Влияние граничных условий на теплопроводность показывают кривые 1, 2 (рис. 3). Уменьшение ширины входящего и выходящего потоков приводит к уменьшению интегральной теплопроводности, в том числе и в гомогенном образце.

Практический интерес представляют распределение полей по образцу и их зависимость от парциальных кинетических коэффициентов и геометрии включений. На рис. 4, а, б представлены изотермы теплового поля и их зависимость от величины термоэлектродвижущей силы. Несмотря на то что парциальные теплопроводности компонент одинаковы, циркуляционные электрические токи вносят существенный вклад (рис. 4, б) в распределение тепловых потоков. На рис. 5 показано распределение электрического поля для включения в виде эллипса. Изопотенциальные линии позволяют определить и области генерации и рекомбинации электронов и дырок, а также (по значению электрического потенциала) интенсивность этих процессов.

Рассмотренные эффекты необходимо учитывать при создании новых материалов с заданными термоэлектрическими характеристиками, а также при анализе экспериментальных данных о термоэлектрических свойствах полупроводниковых и полуметаллических систем с отклонениями от стехиометрии. Последнее особенно важно для соединений переходных металлов, при получении которых современные технологии все еще не могут обеспечить требуемый в полупроводниковом материаловедении уровень чистоты.

Список литературы

- [1] Арамян М.А., Каранетян Г.К. // ИФЖ. 2001. Т. 74. № 1. С. 92–98.
- [2] Балагуров Б.Я., Кашин В.А. // ЖЭТФ. 1994. Т. 106. Вып. 3 (9). С. 811–827.
- [3] Балагуров Б.Я. // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. Вып. 1. С. 142–153.
- [4] Крюк В.В., Пиллогин А.В., Повзнер А.А. и др. // ИФЖ. 2002. Т. 75. № 3. С. 1–4.
- [5] Балмуш И.И. Термоэлектрические эффекты в многослойных полупроводниковых структурах. Кишинев, 1992. 144 с.
- [6] Дульнев Г.Н., Новиков В.В. Процессы переноса в неоднородных средах. Л., 1991. 290 с.
- [7] Wolfe R., Wernick J.H., Hazsko S.E. // Phys. Lett. 1965. Vol. 19. N 6. P. 449–450.
- [8] Buschinger B., Geibel C., Steglich F. et al. // Physica B. 1997. Vol. 230–232. P. 784–786.
- [9] Hunt M.B., Chernikov M.A., Felder E. et al. // Phys. Rev. B. 1994. Vol. 50. N 20. P. 14 933–14 941.
- [10] Алексеева Т.Г., Гуриева Е.А., Константинов П.П. и др. // ФТТ. 1996. Т. 30. Вып. 12. С. 2159–2163.
- [11] Алексеева Т.Г., Ведерников М.В., Гуриева Е.А. и др. // ФТТ. 2000. Т. 34. Вып. 8. С. 935–939.