

ФАКТОР ЭЛЕКТРОННОЙ ДОБРОТНОСТИ И УНИВЕРСАЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТЕРМОЭЛЕКТРИКА $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}O_y$

Вахтанг Джгამაძე, გიორგი Кахნიაშვილი, იამზე კვარცხავა, ნიკოლოზ მარგიანი, გიორგი მუმლაძე, ირაკლი ნაхუციриშვილი

Институт кибернетики Грузинского технического университета 0186 Тбилиси, ул.
З.Анджапаридзе, 5

Резюме

В статье рассмотрены фактор электронной добротности (B_E) и универсальная электропроводность (σ') термоэлектрического материала $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}O_y$. Приводятся данные по $B_E - T$, $B_E - S$, $\sigma' - T$, $\sigma' - \sigma$, $S - \sigma'$ и $B_E - \sigma'$ зависимостям, где T – абсолютная температура, S – коэффициент Зеебека, σ – удельная электропроводность. Показано, что степень допирования $Sr(BO_2)_2$ –ом кобальтита $Bi_2Sr_2Co_{1.8}O_y$ не влияет на зависимостях $\sigma' - T$ и $S - \sigma'$, что обусловлено фактором параметра B_E .

Ключевые слова: *Фактор электронной добротности, универсальная электропроводность, термоэлектрик*

Фактор электронной добротности (B_E) и универсальная (масштабированная) электропроводность (σ') являются важными характеристиками термоэлектрических материалов [1,2]. B_E связана с фактором мощности (σS^2) равенством:

$$B_E = \frac{\sigma S^2}{B_S}, \quad (1)$$

где

$$B_S = \frac{\left(\frac{qS}{k_B}\right)^2 e^{2-\frac{qS}{k_B}}}{1+e^{-5\left(\frac{qS}{k_B}-1\right)}} + \frac{\frac{\pi^2 qS}{3k_B}}{1+e^{5\left(\frac{qS}{k_B}-1\right)}}; \quad (2)$$

ა

$$\sigma' = \frac{\sigma}{V_E \left(\frac{k_B}{q}\right)^2} \quad (3)$$

(σ – удельная электропроводность, S – коэффициент Зеебека, q – элементарный заряд, k_B – постоянная Больцмана) [1]. V_E имеет размерность фактора мощности, т.к. V_S безразмерная величина: $[V_E] = W \cdot K^{-2} \cdot m^{-1}$; а $[\sigma'] = Sim \cdot W^{-1} \cdot V^{-2} \cdot K^4$.

Керамика $Bi_2Sr_2Co_{1.8}O_y$ является перспективным материалом для конвертирования тепловой энергии в электрическую. Ее допирование боратом стронция ($Sr(BO_2)_2$) значительно повышает величину фактора мощности термоэлектрика [3]. В настоящей статье изучены фактор электронной добротности и универсальная электропроводность $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}O_y$.

На рис.1 представлены температурные зависимости фактора электронной добротности исследуемых образцов. Эти зависимости описываются эмпирическим выражением $V_E = aT^b + c$, где T – абсолютная температура. Значения констант a , b и c приведены в табл.1. Величины V_E соответствуют фактору мощности до $5 \cdot 10^{-5} W \cdot K^{-2} \cdot m^{-1}$.

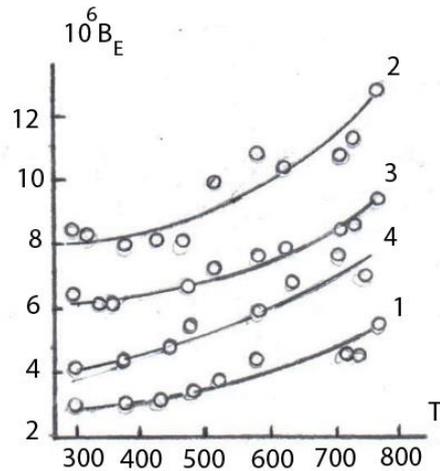


Рис.1. Температурные зависимости фактора электронной добротности $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}O_y$: (1) $x=0$, (2) $x=0.075$, (3) $x=0.1$, (4) $x=0.15$.

$$[V_E] = W \cdot K^{-2} \cdot m^{-1}, [T] = K.$$

Таблица 1

Значения констант a , b и c для разных x в $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}O_y$.

$x=0$	$a = 4.45 \cdot 10^{-9}$	$b = 3.05$	$c = 2.04 \cdot 10^{-6}$
$x=0.075$	$a = 8.13 \cdot 10^{-16}$	$b = 3.39$	$c = 7.80 \cdot 10^{-6}$
$x=0.1$	$a = 1.25 \cdot 10^{-16}$	$b = 3.61$	$c = 5.99 \cdot 10^{-6}$
$x=0.15$	$a = 3.35 \cdot 10^{-9}$	$b = 1.10$	$c = 2.36 \cdot 10^{-6}$

$$[a] = W * \text{°K}^{-3} * \text{m}^{-1}, \quad b - \text{безразм.}, \quad [c] = W * \text{°K}^{-2} * \text{m}^{-1}.$$

Для идеального термоэлектрика фактор электронной добротности не зависит от температуры, а также от степени допирования образца [1] и любое отклонение от этого указывает на наличие дополнительных эффектов. В нашем случае это эффект от band convergence (band movement) [1,4].

На рис.2 приведены зависимости фактора электронной добротности от коэффициента Зеебека. Эти зависимости проявляют прямолинейный характер: $V_E = k'S + b'$. Коэффициент k' -наклон прямых, а параметр b' - ордината точки пересечения этих прямых с осью V_E при их экстраполяции. Расчитанные значения констант k' и b' приведены в табл.2. Отметим, для исследуемых образцов диапазон изменения коэффициента Зеебека составляет $S \cong (1.0 \div 1.5)10^{-4} \text{ V} * \text{°K}^{-1}$. Для сравнения мы рассчитали значения V_E при $S \cong (1.75 \div 3.6)10^{-4}$ и $S \cong (1.5 \div 5.0)10^{-4} \text{ V} * \text{°K}^{-1}$ по данным работ [1] (термоэлектрик $(Ge_{0.98}Cu_{0.04}Te)_{1-x}(PbSe)_x$) и [5] (термоэлектрик $Cu_{1.98}S_xSe_{1-x}$). Для указанных сравнительно высоких значений коэффициента Зеебека, а также диапазона его изменения на $V_E - S$ зависимостях было наблюдено отклонение от прямолинейности, что и должно реализоваться, согласно формулам (1) и (2).

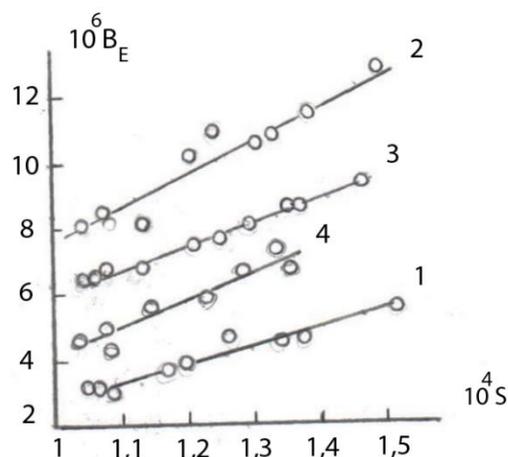


Рис.2. Зависимости фактора электронной добротности $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}$ от коэффициента Зеебека: (1) $x=0$, (2) $x=0.075$, (3) $x=0.1$, (4) $x=0.15$. $[V_E]=W * \text{°K}^{-2} * \text{m}^{-1}$, $[S]=V * \text{°K}^{-1}$.

Таблица 2

Значения констант k', b', k'' и b'' для разных x в $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}O_y$.

$x=0$	$k' = 0.06$	$b' = -3.60 * 10^{-6}$	$k'' \approx 0$	$b''=925$
$x=0.075$	$k' = 0.1$	$b' = -3.10 * 10^{-6}$	$k'' = 1.4 * 10^{-14}$	$b''= 1875$
$x=0.1$	$k' = 0.074$	$b' = -1.70 * 10^{-6}$	$k'' = 4.1 * 10^{-15}$	$b''=1550$
$x=0.15$	$k' = 0.095$	$b' = -5.64 * 10^{-6}$	$k'' = 8 * 10^{-15}$	$b''=1160$

$$[k'] = W * (^\circ K * m * V)^{-1}, [b'] = W * ^\circ K^{-2} * m^{-1}, [k''] = W * V^2 * ^\circ K^{-4} * m^{-1}, [b''] = Sim * m^{-1}.$$

Допирование $Bi_2Sr_2Co_{1.8}O_y$ $Sr(BO_2)_2$ -ом значительно меняет удельную электропроводность образцов [3]. Напр., при $x=0.075$ в $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}$ σ примерно в 3-раза больше, чем в недопированном образце ($x=0$) для всего исследуемого интервала температур. В отличие от этого, универсальная (масштабированная) электропроводность (σ') уже практически не зависит от степени допирования образцов (рис.3).

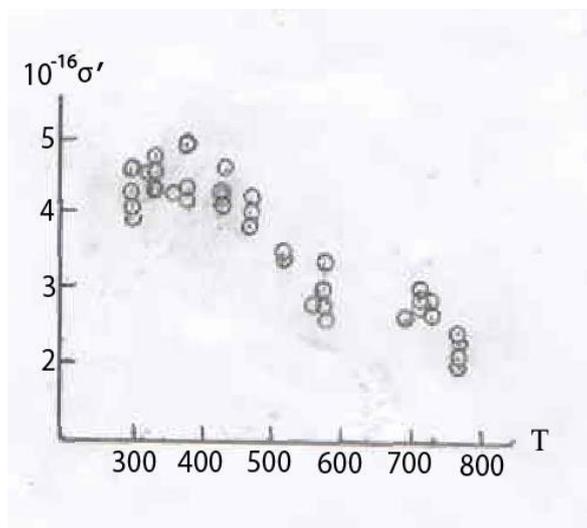


Рис.3. Температурная зависимость универсальной электропроводности. (Точки принадлежат ко всем значениям x в $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}O_y$.)

$$[T] = ^\circ K, [\sigma'] = Sim * W^{-1} * V^{-2} * ^\circ K^4.$$

На рис.4 показана взаимосвязь между универсальной и удельной электропроводностями, а на рис.5 – зависимость коэффициента Зеебека от σ' . Из последнего рисунка видно, что экспериментальные точки образуют закономерную совокупность вне зависимости от степени допирования образцов. Этот эффект, как и в случае $\sigma' - T$ зависимости, обусловлен параметром B_E [1]. Зависимость $S - \sigma'$ описывается эмпирической формулой $S = 8.037 * 10^{-8} (\sigma')^{-0.840} + 0.537 * 10^{-4}$.

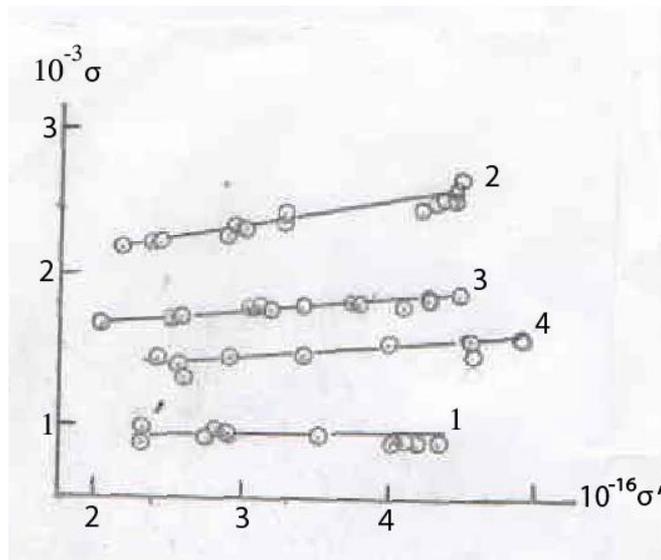


Рис.4. Зависимости $\sigma' - \sigma$ в $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}$: (1) $x=0$, (2) $x=0.075$, (3) $x=0.1$, (4) $x=0.15$.

$$[\sigma]=Sim * m^{-1}, \quad [\sigma'] = Sim * W^{-1} * V^{-2} * ^\circ K^4.$$

Формулу (3) представим в виде: $V_E = C\sigma/\sigma'$, где $C = (q/k)^2 = 1.347 * 10^8 V^{-2} * ^\circ K^2$. Исходя из представленных на рис.4 графиков, $\sigma = k''\sigma' + b''$ (k'' - наклон прямых, b'' - ордината точки пересечения этих прямых с осью σ при их экстраполяции). Окончательно,

$$V_E = Ck'' + Cb''/\sigma'. \quad (4)$$

Значения констант k'' и b'' приведены в табл.

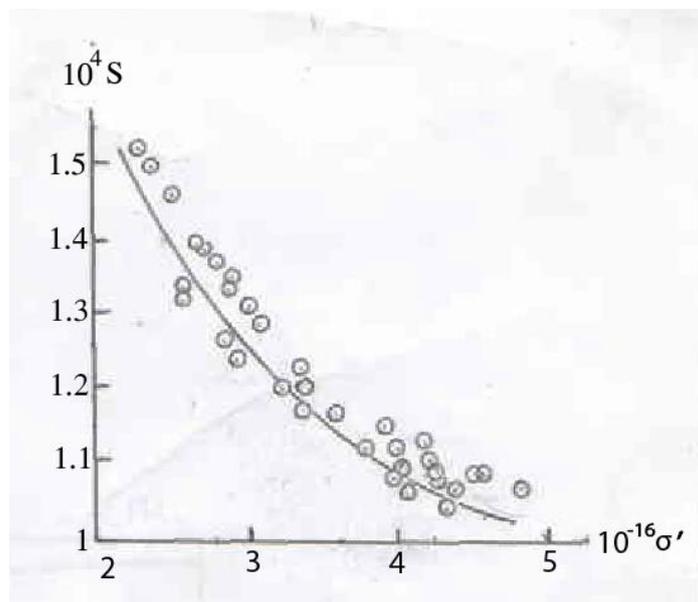


Рис.5. Зависимость коэффициента Зеебека от универсальной электропроводности. (Точки принадлежат ко всем значениям x в $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]xCo_{1.8}O_y$.)

$$[\sigma'] = \text{Sim} * W^{-1} * V^{-2} * \text{°K}^4, [S] = V * \text{°K}^{-1}.$$

В заключение представим графики зависимостей между фактором электронной добротностью и универсальной электропроводностью, которые показаны на рис.6 для отдельных значений x . Рассчитанные по формуле (4) кривые хорошо совпадают с экспериментальными данными (рис.6).

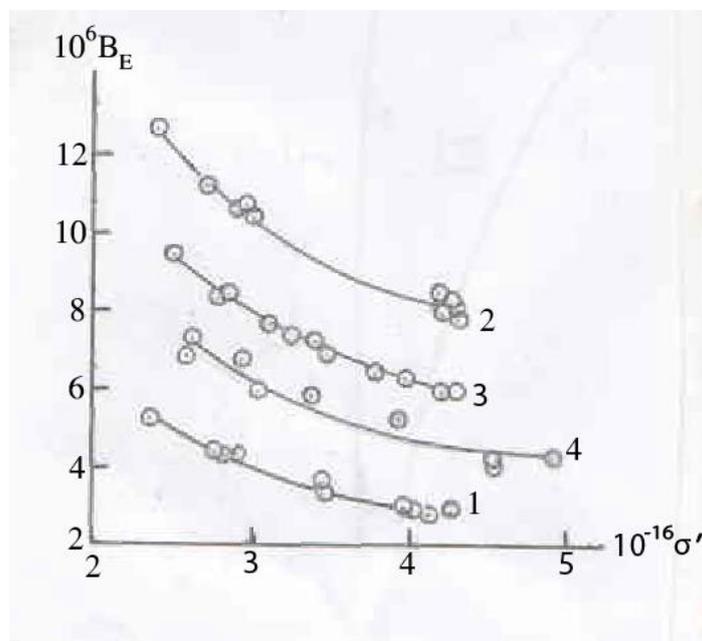


Рис.6. Зависимости $B_E - \sigma'$ в $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}O_y$: (1) $x=0$, (2) $x=0.075$, (3) $x=0.1$, (4) $x=0.15$.

$$[\sigma'] = \text{Sim} * W^{-1} * V^{-2} * \text{°K}^4, [B_E] = W * \text{°K}^{-2} * m^{-1}.$$

Литература

1. X.Zhang, Z.Bu et al. Electronic quality factor for thermoelectrics. *Science Advances*, 2020, 6, eabc0726 (1-5).
2. G.Gianza, S.Molto et al. SnSe:K intermetallic polycrystals prepared by arc-melting. *Materials Sci.*, 2022, 10.1007/s10853-021-06864-4.
3. A.S.Kuzanyan, N.G.Margiani et al. Impact of $Sr(BO_2)_2$ dopant on power factor of $Bi_2Sr_2Co_{1.8}O_y$ thermoelectric. *Proc. Acad. Sci. Arm., Physics*, 2021, 56, 228-233.
4. Y.Pey, X.Shi et al. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics. *Nature*, 2011, 473, 66-69.
5. L.Zhao, F.Y.Fei et al. Improvement of thermoelectric properties and their correlations with electron effective mass in $Cu_{1.98}S_xSe_{1-x}$. *Sci. Reports*, 2017, 7, 4036 (1-11).

თერმოელექტრიკ $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}O_y$ -ის ელექტრონული
ვარგისიანობის ფაქტორი და უნივერსალური ელექტროგამტარებლობა

ვახტანგ ჯღამაძე, გიორგი კახნიაშვილი, იამზე ქვარცხავა, ნიკოლოზ მარგიანი, გიორგი
მუმლაძე, ირაკლი ნახუტჩიშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის კიბერნეტიკის ინსტიტუტი, 0186 თბილისი,
ზ.ანჯაფარაძის 5

რეზიუმე

სტატიაში განხილულია თერმოელექტრული მასალის $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}O_y$ -ის ელექტრონული ვარგისიანობის ფაქტორი (B_E) და უნივერსალური ელექტროგამტარებლობა (σ'). მოყვანილია მონაცემები $B_E - T$, $B_E - S$, $\sigma' - T$, $\sigma' - \sigma$, $S - \sigma'$ და $B_E - \sigma'$ დამოკიდებულებებზე, სადაც T არის აბსოლუტური ტემპერატურა, S – ზეებეკის კოეფიციენტი. ხოლო σ – ხვედრითი ელექტროგამტარებლობა. ნაჩვენებია, რომ $Sr(BO_2)_2$ – ით კობალტიტ $Bi_2Sr_2Co_{1.8}O_y$ -ის დოპირება არ ახდენს გავლენას $\sigma' - T$ და $S - \sigma'$ დამოკიდებულებებზე, რაც განპირობებულია პარამეტრ B_E – ს ფაქტორით.

საკვანძო სიტყვები: ელექტრონული ვარგისიანობის ფაქტორი, უნივერსალური ელექტროგამტარებლობა, თერმოელექტრიკი

Electronic Quality Factor and Universal Electrical Conductivity of Thermoelectric
 $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}O_y$

Vakhtang Zhgamadze, Giorgi Kakhniashvili, Yamze Kvartskhava, Nikoloz Margiani, Giorgi
Mumladze, Irakli Nakhutsrishvili

Institute of Cybernetics of the Technical University of Georgia, 5 Z. Andjapharidze St., 0186 Tbilisi

Summary

The electronic suitability factor (B_E) and universal electrical conductivity (σ') of thermoelectric material $Bi_2Sr_{2-x}[Sr(BO_2)_2]_xCo_{1.8}O_y$ are discussed in the article. The data on $B_E - T$, $B_E - S$, $\sigma' - T$, $\sigma' - \sigma$, $S - \sigma'$ and $B_E - \sigma'$ dependences, where T is the absolute temperature, S is the Seebeck coefficient, and σ -specific electrical conductivity, are given. It is shown that the doping of cobaltite $Bi_2Sr_2Co_{1.8}O_y$ with $Sr(BO_2)_2$ does not affect the $\sigma' - T$ and $S - \sigma'$ dependences, which is determined by the parameter B_E factor.

Key words: *electronic stability factor, universal electrical conductivity, thermoelectric*