

Un enfriamiento silencioso

J. E. Rodríguez^{1,*}

¹ Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia

Resumen

Actualmente existe un renovado interés en la investigación de materiales termoeléctricos, generado por una parte por las nuevas posibilidades de diseño, preparación y caracterización que ofrece la ciencia de materiales y por otra, a la necesidad de encontrar materiales que permitan la fabricación de refrigeradores y generadores eléctricos de estado sólido eficientes y ambientalmente amigables. Hay una cantidad de diferentes sistemas de materiales con potenciales propiedades termoeléctricas, los cuales están bajo investigación por varios grupos de investigación. Algunos de estos esfuerzos investigativos están enfocados hacia la reducción de la conductividad térmica, mientras que otros lo están hacia la búsqueda de materiales que muestren un elevado coeficiente Seebeck pero sin dejar de ser buenos conductores eléctricos. Aquí, se muestran las propiedades de algunos de los nuevos materiales termoeléctricos más promisorios, se revisan y discuten los requerimientos básicos y las estrategias para la investigación y optimización de nuevos sistemas de materiales potencialmente útiles en aplicaciones termoeléctricas. De la misma manera, se muestran los resultados de la investigación acerca de las propiedades termoeléctricas de los compuestos de YBCO, los cuales se muestran como posibles materiales termoeléctricos a temperaturas inferiores a la del ambiente.

Palabras claves: Termoelectricidad, Coeficiente Seebeck, Figura de Mérito, Propiedades de transporte

Abstract

Recently, there has been a renewed interest about thermoelectric materials research driven by the new possibilities of design and growth that the materials science offer nowadays and by the need of find materials that allow to build efficient solid state coolers and power generators. There are a number of different systems of potential thermoelectric materials (TE) that are under investigation by various research groups. Some of these research efforts are focused on minimizing lattice thermal conductivity while other efforts focus on materials that exhibit large Seebeck coefficient but keeping their good electrical properties.

*. jerodriguezl@unal.edu.co

An overview of some requirements and strategies for the investigation and optimization of a new systems of materials for potential thermoelectric application are discussed. Thermoelectric properties of YBCO compounds are presented which show that this kind of materials are potential thermoelectric materials under room temperature.

1. Introducción

En la noche cuando todo esta en silencio, un sonido emerge de la cocina: es el inconfundible ruido producido por el refrigerador, el cual trabaja duro para mantener el hielo congelado y la leche fría. En el refrigerador un compresor repetidamente provoca la evaporación y la condensación de un fluido, (a menudo un gas fluorocarbonado). Cuando el líquido hierve absorbe calor del interior del refrigerador y cuando se condensa lo descarga fuera, creando así un ambiente frío dentro del refrigerador. Algún día, el desarrollo de nuevos materiales permitirá la fabricación de refrigeradores silenciosos, funcionales y energéticamente eficientes.

Muchos investigadores buscan hoy mejores materiales termoeléctricos (materiales que cambian su temperatura cuando una corriente eléctrica pasa a través de ellos y también generan corriente eléctrica cuando se les aplica calor). Estos podrían reemplazar los refrigeradores de hoy por sistemas que no tuvieran partes móviles y al no utilizar gases refrigerantes fueran ambientalmente amigables.

Después de 30 años de lentos progresos, la investigación en materiales termoeléctricos experimentó un resurgimiento durante la última década del siglo 20, inspirado básicamente en el desarrollo de nuevos conceptos y teorías en la ciencia de materiales que permiten “manipular” el transporte electrónico y fonónico tanto en nanoestructuras como en materiales en bloque [1, 2, 3].

En nanoestructuras los efectos del tamaño a nivel cuántico y clásico brindan la oportunidad de controlar el flujo electrónico y fonónico a través de ellas. En esta dirección, pozos cuánticos, superredes, alambres y puntos cuánticos han sido empleados para cambiar la estructura de bandas y la densidad de estados electrónicos permitiendo mejorar la capacidad de conversión de energía de sus portadores de carga, en comparación con los de los materiales en bloque. Adicionalmente, la dispersion de fonones en las interfases de estos dispositivos, ha sido utilizada para reducir las pérdidas de calor por conducción a través de ellas [1, 2].

Por otra parte, en materiales en bloque, nuevas rutas de fabricación conducen a la creación de complejas estructuras cristalinas cuyas propiedades intentan acercarse a una estructura ideal con propiedades de “*phonon-glass*

electron-crystal" (PGEC), es decir un material para el cual, el transporte fonónico muestre las propiedades de un vidrio, mientras que para el transporte eléctrico tenga las de un cristal [1, 3].

Estos resultados han dado lugar a una intensificación de los esfuerzos científicos para identificar, diseñar, crear y caracterizar nuevos materiales más eficientes, en muchos casos lejos de los materiales semiconductores convencionales. De manera muy especial se buscan materiales que trabajen cerca y bajo la temperatura ambiente, rango de temperatura donde los semiconductores convencionales presentan dificultades en su funcionamiento.

2. Ideas básicas

En los materiales que conducen tanto la electricidad como el calor, las corrientes eléctrica y térmica están acopladas entre si. Este acoplamiento termoeléctrico puede ser utilizado en el diseño y construcción de sensores de temperatura (termopares), bombas de calor o generadores de potencia eléctrica. Una diferencia de temperatura ΔT a través de cualquier conductor eléctrico genera una diferencia de potencial ΔV , la razón entre estas dos magnitudes: $\Delta V/\Delta T$ define el efecto Seebeck, S , el cual fue descubierto por Thomas Seebeck hacia 1823 [4, 5]. Probablemente el uso más familiar de este efecto es el termopar en el cual la unión de dos metales diferentes generan una diferencia de potencial como respuesta a una diferencia de temperatura. Sin embargo sus aplicaciones más atractivas desde el punto de vista tecnológico están orientadas hacia la fabricación de generadores de potencia eléctrica.

Por otra parte, una corriente I , pasando a través de una junta formada por dos materiales diferentes da origen a la absorción o emisión de calor en la vecindad de la junta dependiendo de la dirección de la corriente. La habilidad para calentar o enfriar de esta forma fue descubierta por Peltier y explicada posteriormente por Lord Kelvin [4]. Este último mostró que la cantidad de calor producido (o absorbido) cerca de la junta es dado por¹

$$\Pi I - SIT \quad (1)$$

donde Π es el coeficiente de Peltier, S es coeficiente Seebeck, I la corriente que circula a través de la junta y T la temperatura, este es el principio básico que hace posible la refrigeración de estado sólido. A pesar de su baja eficiencia los refrigeradores y generadores de potencia termoeléctricos son atractivos desde el punto de vista tecnológico, teniendo en cuenta que ellos no tienen partes

¹Esta es una de las dos relaciones de Kelvin.

móviles (excepto los electrones y los huecos), no utilizan líquidos refrigerantes y pueden ser utilizados indefinidamente dada su alta confiabilidad.

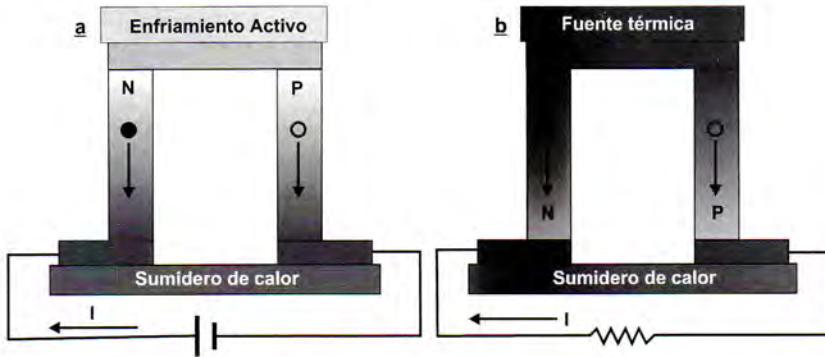


Figura 1. Acoplamiento termoeléctrico configurado como refrigerador (a) y como generador (b). Las letras P y N hacen referencia al tipo de portadores de carga. La refrigeración es posible en estos dispositivos porque los portadores de carga transportan calor y pueden ser forzados por la batería a circular fuera del terminal frío del dispositivo. Si una diferencia de temperatura se impone externamente a través del dispositivo se puede extraer potencia eléctrica útil del dispositivo.

En un refrigerador (figura 1 a), el flujo de portadores de carga (electrones y huecos) a través del dispositivo transporta energía térmica del extremo superior al inferior creando así una diferencia de temperatura entre estos. La cantidad de calor que puede ser bombeada usando el efecto Peltier es justamente STI , por lo tanto es deseable contar con materiales con altos valores de S , baja resistividad eléctrica ρ , puesto que las pérdidas de calor de naturaleza irreversible ocurrirán por el calentamiento Joule (I^2R), además la conductividad térmica del material deberá ser pequeña para reducir el flujo natural de calor desde el extremo caliente hacia el frío.

El generador termoeléctrico básico, por otra parte, tiene la misma estructura de un refrigerador Peltier pero trabaja en sentido inverso a este, como se muestra en la figura 1 b, en este caso el dispositivo se somete a una diferencia de temperatura de tal forma que los electrones y los huecos del extremo caliente tendrán en promedio mayor energía térmica que los del extremo frío haciendo que estos se difundan hacia el sumidero de calor, creando una diferencia de potencial entre sus extremos, la cual puede hacer trabajo útil al conectarse a una resistencia de carga externa. Adicionalmente, a la diferencia de temperatura entre los extremos frío y caliente, la cual es un parámetro fundamental en todas las máquinas térmicas, la eficiencia de los dispositivos termoeléctricos es determinada por su figura de mérito termoeléctrica, Z , la

cual se define como [2, 5]

$$Z = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} \quad (2)$$

donde σ es la conductividad eléctrica, κ la conductividad térmica y S el coeficiente Seebeck.

La figura de mérito tiene unidades de $[K^{-1}]$, sin embargo es más frecuente expresarla en forma adimensional como su producto con la temperatura absoluta:

$$ZT = S^2 \sigma T / \kappa \quad (3)$$

En un conductor eléctrico tanto los portadores de carga como los fonones son responsables del transporte térmico a través de él. De aquí que la conductividad térmica total presenta dos contribuciones [4, 6, 7]

$$\kappa_{total} = \kappa_e + \kappa_f \quad (4)$$

donde, κ_e describe el calor conducido por los electrones (huecos) y κ_f el conducido por la red cristalina. De esta manera la figura de mérito toma la siguiente forma

$$ZT = \frac{TS^2}{(\kappa_e + \kappa_f)\rho} \quad (5)$$

El problema central en la investigación en materiales termoeléctricos es el **incremento de ZT**. Sus mejores valores los muestran los materiales semiconductores y especialmente los altamente dopados, esto se debe a que por una parte los materiales aislantes tienen una pobre conductividad eléctrica, mientras que los metales una alta conductividad eléctrica pero bajo coeficiente Seebeck ($S < 10 \mu V/K$). Además, la conductividad térmica en los metales es dominada por electrones y en la mayoría de los casos es proporcional a la conductividad eléctrica, de acuerdo con la ley de Wiedemann-Franz [4, 8]. Como consecuencia de esto es difícil encontrar altos valores de ZT en los metales, por lo que solamente se les utiliza en la fabricación de sensores de temperatura (termopares). Actualmente los refrigeradores Peltier usan aleaciones semiconductores de Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 ($ZT < 1$) los cuales producen únicamente moderadas cantidades de enfriamiento y son ineficientes comparados con los refrigeradores convencionales. Como un resultado los refrigeradores termoeléctricos son utilizados principalmente en aplicaciones en las cuales la confiabilidad o la conveniencia son más importantes que la economía. Estas aplicaciones incluyen refrigeradores termoeléctricos portátiles que pueden ser alimentados por una batería de automóvil, la refrigeración de detectores de infrarrojo y muy especialmente la refrigeración de microprocesadores electrónicos.

Los generadores termoeléctricos (usualmente fabricados a partir de aleaciones de SiGe, $ZT < 0,8$) son ampliamente usados por la NASA como fuentes de poder en los proyectos relacionados con la investigación del espacio profundo, donde no es posible la utilización de celdas fotovoltaicas, en general ellos son de interés en la generación de potencia eléctrica de bajo nivel [2].

3. Un vidrio para los fonones y un cristal para los electrones (PGEC)

Una de los retos más interesantes en el área de la investigación de los materiales termoeléctricos es el diseño de un sólido que sea mal conductor térmico como un vidrio y que a la vez tenga buenas propiedades eléctricas como los cristales. Slack [2, 9] fue el primero en proponer la síntesis de un compuesto semiconductor en el cual uno de los átomos (o moléculas) estuviera ligado débilmente dentro de una caja atómica de gran tamaño. Estos átomos vibrarán localmente en forma anarmónica y casi independiente de los otros átomos del cristal, de tal manera que se asemejan a un vibrador o sonajero "rattler"

Se ha encontrado que en cristales aislantes térmicos estos vibradores localizados (u osciladores de Einstein) pueden en algunos casos reducir dramáticamente la conductividad térmica hasta valores comparables con el calor conducido por un vidrio.

De acuerdo con la ecuación 5 la reducción de la conductividad térmica de carácter fonónico (κ_f) debería conducir a la obtención de grandes valores para ZT . Sin embargo, la concentración de estos vibradores, la relación de su masa respecto a la de los otros átomos del cristal y la frecuencia del vibrador determina cuanto la conductividad térmica se reduce en un determinado rango de temperatura. Por otra parte, Cahill, Watson y Pohl [10] predijeron que la conductividad térmica de un cristal no puede ser menor que un valor mínimo, κ_{\min} , el cual se alcanza cuando el camino libre medio del transporte térmico fonónico es del orden de magnitud de la longitud de onda fonónica, lo cual corresponde a la conductividad térmica de un sólido amorfo.

Es claro que la presencia de estos vibradores debería reducir la conductividad térmica, pero no es evidente que las buenas propiedades de transporte se puedan mantener en un determinado material bajo estas condiciones.

4. Skutteruditas llenas

Un tipo de material que satisface muchos de los requerimientos de un PGEC son las skutteruditas llenas. La familia básica de estos compuestos semiconductores binarios puede ser representada mediante la relación MX_3 donde M

puede ser Co, Rh o Ir y X puede ser P, As o Sb. En esta estructura hay ocho formulas unitarias por celda unitaria, la cual presenta una estructura cristalográfica cúbica con un grupo espacial $Im\bar{3}$. Una propiedad destacable en estos materiales es que poseen una red de “estructura abierta” donde existen dos vacancias relativamente grandes, las cuales pueden ser intersticialmente ocupadas por otros átomos. La celda unitaria puede entonces escribirse en general como $R_2M_8X_{24}$ donde R representa una vacancia, en las skutteruditas llenas estos espacios son ocupados por átomos de La, Ce, Pr, Nd o Eu [1, 2, 11]

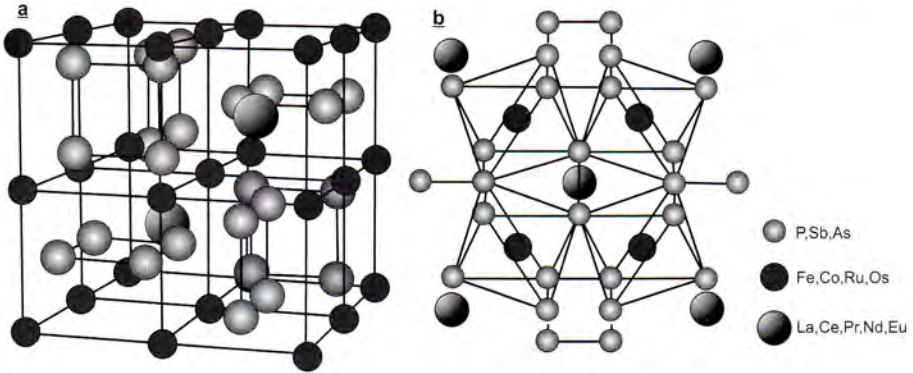


Figura 2. a) Representación esquemática de una celda unitaria correspondiente a una skutterudita llena, donde se ilustran las dos vacancias ocupadas por átomos nitrogenoides (La, Ce Pr Eu). b) Celda unitaria centrada en una vacancia ocupada, la cual está enjaulada un dodecaedro irregular de 12 átomos nitrogenoides.

Este ion intersticial en esta estructura es encerrado en un dodecaedro irregular de átomos X. La estructura puede así describirse como consistente en anillos cuadro-planares de cuatro átomos nitrogenoides X orientados a lo largo de las direcciones cristalográficas: (1 0 0), (0 1 0) y (0 0 1). Por otra parte, los átomos metálicos (M) forman cuatro subredes cúbicas simples.

A partir de los trabajos originales de Jeitschko y Braun, muchas otras variaciones con esta misma estructura han sido sintetizadas [12]. Sin embargo, teniendo en cuenta que estos compuestos no son fáciles de sintetizar en forma pura muchas de sus propiedades eléctricas, térmicas y estructurales hasta el momento no están completamente determinadas.

La evidencia más directa de la existencia del “rattling” proviene del refinamiento de estructura utilizando dispersión de rayos-x o neutrones en monocristales, mediante mediciones del parámetro de desplazamiento atómico, ADP (formalmente llamado parámetro térmico), el cual, en la situación más simple mide el desplazamiento cuadrático medio del átomo al rededor de su posición de equilibrio y de ahí que es una medida del rattling. Braun y Jeitschko [13]

notaron que en compuestos de $\text{LaFe}_4\text{Sb}_{12}$ los átomos de la muestra vibran con gran amplitud. La figura 3a muestra los parámetros ADP para La, Fe, Co y Sb obtenidos para un monocristal con la composición refinada $\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$. Los valores ADP para el La sin embargo, son anormalmente grandes, particularmente cerca de la temperatura ambiente. Estos valores indican que el La es pobremente ligado a la estructura y vibra al rededor de su posición de equilibrio con una amplitud promedio de 0.015 nm.

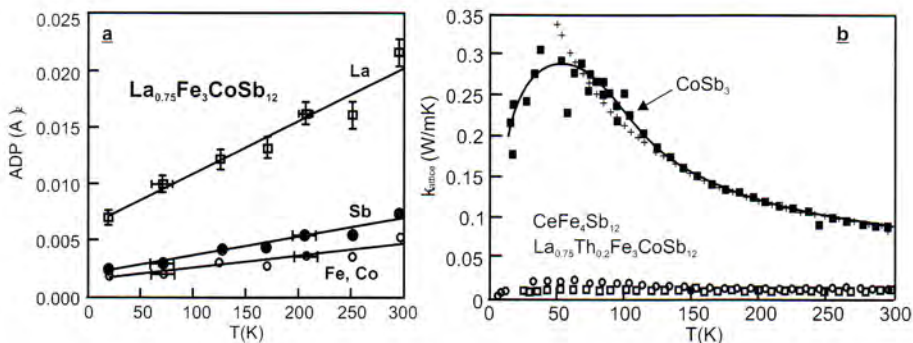


Figura 3. a) Comportamiento del parámetro de desplazamiento atómico (ADP) obtenido para un monocristal $\text{La}_{0,75}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ utilizando difracción de neutrones. Los grandes valores de ADP para el átomo de La es una indicación de la presencia del “rattling” del La en su caja atómica de gran tamaño. b) Componente fonónica de la conductividad térmica de CoSb_3 y dos skutteruditas llenas de $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ y $\text{La}_{0,75}\text{Th}_{0,2}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$ [1, 11].

Por otra parte, Nolas y colaboradores [14] fueron los primeros en tratar de identificar análogos modos locales en varias skutteruditas llenas (por ejemplo $\text{Ir}_4\text{LaGe}_3\text{Sb}_9$ y $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$) utilizando dispersion Raman.

En la figura 3 b se compara la conductividad térmica fonónica de CoSb_3 y la de dos skutteruditas llenas $\text{CeFe}_4\text{Sb}_{12}$ y $\text{La}_{0,75}\text{Th}_{0,2}\text{Fe}_3\text{CoSb}_{12}$. A temperatura ambiente los valores para la conductividad térmica para las muestras con “rattling” es de 6 a 8 veces más pequeña que para las cerámicas no llenas de CoSb_3 , donde la relación de Wiedemann–Franz ha sido empleada para determinar y sustraer la contribución electrónica a la conductividad térmica y así determinar la componente fonónica. En otras skutteruditas llenas [1, 2] una reducción similar en la conductividad térmica fonónica ha sido igualmente atribuida al efecto del “rattling”

5. Compuestos de YBCO como termo-elementos

La familia de los cupratos superconductores se caracteriza por presentar una estructura del tipo perovskita deficiente en oxígeno, formada por planos de

CuO_2 , separados por reservorios de carga, este tipo de compuestos muestran dramáticos cambios en sus propiedades eléctricas y magnéticas como resultado de pequeñas alteraciones en su estructura química [15, 16].

En particular, los compuestos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) conocidos ampliamente gracias a sus propiedades superconductoras a alta temperatura (temperatura crítica $T_C \approx 90$ K), motivo por el cual a partir de su descubrimiento en 1986 han sido objeto de profundas investigaciones a todos los niveles.

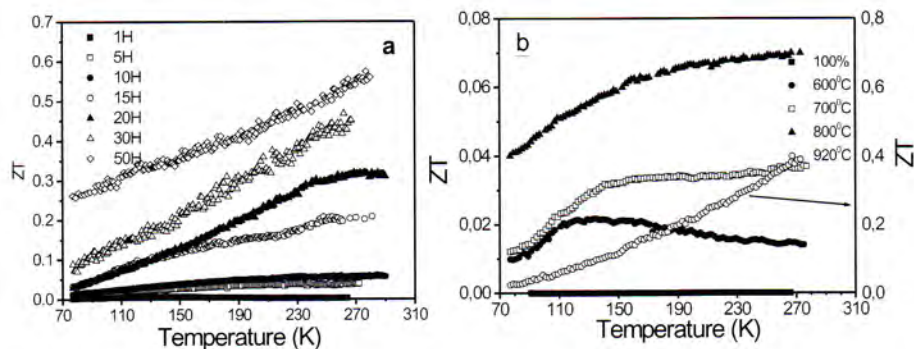


Figura 4. Figura de mérito adimensional, ZT en función de la temperatura para a) Muestras de YBCO con tratamiento térmico a 600°C durante diferentes periodos de tiempo. b) Muestras de YBCO sometidas a procesos de "quenching" desde diferentes temperaturas [18].

En especial sus propiedades de transporte son críticamente dependientes del contenido de oxígeno presente en ellas ($7 - \delta$), por lo tanto, la manipulación de este parámetro da lugar a su modificación y optimización. El comportamiento de sus propiedades eléctricas, por ejemplo, cambia de metálico a semiconductor a medida que el valor de δ toma valores desde 1 hasta 0

El coeficiente Seebeck en el estado normal de este tipo de materiales es positivo en la mayoría de los casos y muestra una dependencia casi lineal con la temperatura, su magnitud es fuertemente dependiente del contenido de oxígeno presente en las muestras, esta cambia desde valores menores a $10 \mu\text{V}/\text{K}$ hasta valores inclusive mayores que $500 \mu\text{V}/\text{K}$ para las muestras con altas deficiencias de oxígeno ($\delta \approx 1$) [17, 18].

Por otra parte, la conductividad térmica en todos en estos cupratos es menor que $10 \text{ W}/\text{mK}$, encontrándose que el transporte térmico en ellos se da casi en su totalidad vía fonones [15, 16]

Existen estudios en los que se ha tratado de utilizar estos compuestos como materiales termoeléctricos pasivos en juntas híbridas formadas por aleaciones de Bismuto-Antimonio (Bi-Sb) e YBCO [19, 20, 21, 22]. En este caso las propiedades termoeléctricas de la junta serán solo las de la aleación dado

que el coeficiente Seebeck del material superconductor se considera nulo bajo su temperatura crítica. [16].

Sin embargo, la construcción de este tipo de dispositivos no ha sido muy exitosa debido entre otras cosas a los valores de la temperatura crítica y la densidad de corriente crítica propios de estos materiales superconductores [15].

Otra posibilidad explorada recientemente consiste en utilizar este tipo de materiales en su estado normal como termo-elementos activos aprovechando la posibilidad de modificar sus propiedades de transporte. Esto permite incrementar los valores del coeficiente Seebeck y reducir la conductividad térmica, lo cual los hace potencialmente útiles como materiales termoeléctricos.

En un primer estudio las muestras se sometieron a tratamientos térmicos de diferente duración a 600°C desde una hora hasta 50 horas con el fin de modificar el contenido de oxígeno presente en ellas, En el segundo las muestras se calentaron a diferentes temperaturas desde 100°C hasta 920°C durante 30 minutos y luego sometidas a un proceso de “quenching” hasta la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (≈ 77 K).

La figura de mérito adimensional (ZT) de acuerdo con la ecuación 3, se calculó en todos los casos a partir de las medidas de resistividad eléctrica, conductividad térmica y coeficiente Seebeck. ZT en ambos casos se incrementó desde valores del orden de 10^{-3} en las muestras con altos contenidos de oxígeno hasta alcanzar valores del orden de 10^{-1} en las muestras con bajo contenido de oxígeno las cuales tienen una estructura tetragonal y un comportamiento de tipo semiconductor (ver figura 4).

Estos valores de ZT son comparables con los mostrados por los materiales semiconductores convencionales tales como Bi_2Te_3 y Sb_2Te_3 , este resultado es de interés en cuanto que abre la posibilidad de utilizar las cerámicas de YBCO deficientes en oxígeno como termo-elementos activos a temperaturas inferiores a la del ambiente región donde los semiconductores convencionales presentan problemas en su funcionamiento.

Si las nuevas aproximaciones al viejo problema de la termoelectricidad producen avances significativos, entonces será posible generar electricidad a partir de las fuentes térmicas existentes en la casa y el automóvil y tal vez en nuestras cocinas se escuchará el sonido del silencio en lugar del persistente ruido del compresor del refrigerador.

Referencias

- [1] G. S. Nolas, J. Sharp and H. J. Goldsmid *Thermoelectrics, basic principles and new materials developments*, Springer-Verlag, Berlin (2001)

- [2] D. M. Rowe, *CRC handbook of thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton Fl (1995)
- [3] G. Mahan, B. Sales and J Sharp *Physics Today* **50** 42 (1997)
- [4] J M. Ziman *Electrons and phonons*, Oxford University Press, Oxford (1960)
- [5] D. K. C. McDonald *Thermoelectricity. an introduction to the principles* Wiley, New York (1962)
- [6] A. B. Kaiser *Physics of Novel Materials*, ed. M. P Das, World Scientific, Singapore (1998)
- [7] J E. Parrott and A. Stuckes *Thermal conductivity of solids* Pion Limited, London (1975)
- [8] N W Ashcroft and N D. Mermin *Solid State physics*, Sounders College publishing, Orlando Fl (1976)
- [9] G. Slack *CRC Handbook of thermoelectrics* (ed. D. M. Rowe) 407–440, Boca Raton, CRC Press (1995)
- [10] D. G. Cahil, S. K. Watson and R. O. Pohl *Phys. Rev. B* **46** 6131 (1992)
- [11] B. C. Sales *MRS Bulletin* **23** 15 (1998)
- [12] W Jeitschko and D. J Braun *Acta Crystallogr. Sec. B* **33** 3401 (1977)
- [13] D. J Braun and W Jeitschko *J. Less. Common. Metals* **76** 147 (1980)
- [14] G. S. Nolas, G A. Slack, T. Caillat and Meisner *J. Appl. Phys.* **79** 2622 (1996)
- [15] A. B. Kaiser and C. Uher *Handbook of Applied Superconductivity*, ed. B Seeber Institute of Physics Publishing, Bristol (1998)
- [16] C. P Poole, H. Farach and R. Creswich *Superconductivity*, Academic Press, London (1995)
- [17] A. B. Kaiser and C. Uher *Studies of high Temperature Superconductors*, Vol. 7 ed. Narlikar A. V (Nova Science, New York) P.353.
- [18] J E. Rodríguez and J López *Thermoelectric Properties of Quenched $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ Samples*, Pre-print, Sometido para publicación en *Br. J. Phys.* (2004)

-
- [19] M. G. Fee, *Appl. Phys. Lett.* **62** 1161 (1993)
- [20] H. J. Goldsmid, K. K. Gapinathan, D. N. Matthews, K. N. Taylor and C. A. Baird *J. Phys. D* **21** 344 (1988)
- [21] Z. M. N. Dashevskii, A. Sidorenko, N. A. Tsvetkovat, C. Y. Skidarov and A. B. Mosolov *Supercond. Sci. Technol* **5** 693 (1992)
- [22] M. Casart and J. P. Issi *CRC Handbook of thermoelectrics* Rowe D. M. CRC Press Boca, Raton Fl, chap. 30 (1995)