

# ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Заснований у грудні 1993 р.,  
видається 6 разів на рік

---

№ 5

2013

---

## Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

В.Я. Михайловський

І.В. Гуцул

О.І. Рогачова

С.В. Мельничук

А.О. Снарський

## Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л.П. Булат, *Росія*

М.І. Федоров, *Росія*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

Засновники – Національна академія наук України,  
Інститут термоелектрики Національної академії  
наук та Міністерства освіти і науки України

Свідоцтво про державну реєстрацію – серія КВ № 15496-4068 ПР

Зав. редакцією Д.Д. Тащук

Редактори

Л.М. Вихор, Л.А. Косяченко, В.М. Крамар, В.М. Катеринчук, О.Я. Лусте, А.О. Фаріон

Схвалено до друку Вченою радою Інституту термоелектрики  
Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

Адреса редакції:

Україна, 58002, м.Чернівці, Головноштамт, а/с 86

Тел. : + (380-3722) 7 58 60.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

E-mail: [jt@inst.cv.ua](mailto:jt@inst.cv.ua)

<http://www.jt.cv.ua>

---

Підписано до друку: 25.10.13. Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк  
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

---

Надруковано з оригінал-макету, виготовленого редакцією журналу «Термоелектрика»,  
у типографії видавництва «Букрек»,  
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

© Інститут термоелектрики Національної академії  
наук та Міністерства освіти і науки України, 2013

## ЗМІСТ

### **Теорія**

Горський П.В., Михальченко В.П. До питання про механізм збільшення термоелектричної добротності об'ємних наноструктурованих матеріалів 5

Коржуєв М.О. Термоелектричні наноструктури. За і проти 11

### **Матеріалознавство**

Ольховська С.І., Рогачова О.І. Розмірні ефекти в тонких плівках телуриду свинцю й термоелектричні властивості 25

Щенніков В.В., Коробейніков І.В., Воронцов Г.В. Збільшення фактора потужності термоелектричного елемента з використання тиску 31

### **Конструювання**

Анатичук Л.І., Джен-Донг-Хван, Лисько В.В., Прибила А.В. Термоелектричні рекуператори тепла для цементних печей 39

Філін С.О., Ясінська Б. Експериментальні дослідження варіантів схем дворівневого регулювання температури в транспортних термоелектричних холодильниках 46

Анатичук Л.І., Вихор Л.М. Границі термоелектричного охолодження для фотоприймачів 58

Черкез Р.Г., Феняк П.П., Дем'янюк Д.Д. Комп'ютерне моделювання проникного термоелемента охолодження 64

### **Термоелектричні вироби**

Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. Про точність вимірювання температури електронним медичним термометром з термоелектричним джерелом живлення 75

Ісмаїдов Т.А., Євдулов О.В., Євдулов Д.В. Результати натурних випробувань зразка системи нерівномірного охолодження електронних плат 80

### **Новини**

Гуревич Ю.Г. (до 70-річчя від дня народження) 91



УДК 538.9

Горський П.В., **Михальченко В.П.**



Горський П.В.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна



Михальченко В.П.

**ДО ПИТАННЯ ПРО МЕХАНІЗМ  
ЗБІЛЬШЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ  
ДОБРОТНОСТІ ОБ'ЄМНИХ  
НАНОСТРУКТУРОВАНИХ МАТЕРІАЛІВ**

*Як механізм збільшення добротності об'ємного наноструктурованого матеріалу (ОНСМ) у порівнянні з монокристалом розглянуто розсіювання носіїв заряду й фононів на границях сферичної частки порошку. При цьому розсіювання носіїв заряду розглянуто в наближенні постійної довжини вільного пробігу, а розсіювання фононів – у рамках двох підходів: постійної довжини вільного пробігу й з урахуванням залежності часу релаксації фононів від їхньої частоти. Показано, що за постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів термоелектрична добротність наноструктурованого матеріалу суттєво менша, ніж монокристаа. Однак при враховуванні залежності часу релаксації фононів від частоти виходить, що за належного вибору розміру нанопорошку, а саме, якщо його частки мають радіус порядку 30-40 нм, добротність матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$  може бути підвищена в 2.1 раза порівняно з монокристалом за орієнтаційного пресування й збережена на рівні  $0.87 \div 1.23$  від її значення для монокристала за звичайного пресування, коли площини спайності окремих часток орієнтовані випадково.*

**Ключові слова:** наноструктурований матеріал, термоелектрична ефективність, фонони, електрони, розсіювання, час релаксації, нормальні процеси, процеси перекидання.

*Charge carrier and phonon scattering on the boundaries of spherical powder particle has been considered as the mechanism for increasing the figure of merit of the bulk nanostructured material as compared to a single crystal. In so doing, charge carrier scattering is considered in the approximation of constant mean free path, and phonon scattering – within two approaches, namely constant mean free path and with account of frequency dependence of phonon relaxation time. It is shown that with constant mean free paths of electrons and phonons the thermoelectric figure of merit of nanostructured material is considerably lower than that of a single crystal. However, with account of frequency dependence of phonon relaxation time it turns out that with a proper selection of nanopowder size, namely if its particles have the radius of the order of 30-40 nm, the figure of merit of  $Bi_2Te_3$  based material can be increased by a factor of 2.1 as compared to a single crystal under oriented pressing and retained at a level of  $0.87 \div 1.23$  of its value for a single crystal under conventional pressing, when cleavage planes of individual particles are randomly oriented.*

**Key words:** nanostructured material, thermoelectric figure of merit, phonons, electrons, scattering, relaxation time, normal processes, umklapp processes.

**Вступ**

Телурид вісмуту  $Bi_2Te_3$  – термоелектричний матеріал, найчастіше використовуваний для виготовлення робочих елементів різноманітних термоелектричних приладів і обладнань [1]. Його характерною рисою є добре виражена анізотропія електропровідності й теплопровідності.

Враховуючи, що цей кристал має симетрію групи  $R3m$  і площини спайності, по яких він легко розколюється, тензори його теплопровідності й електропровідності мають по дві незалежні компоненти кожний. Зокрема під час відсутності магнітного поля тензор електропровідності має компоненту  $\sigma_{11}$  у площині спайності й  $\sigma_{33}$  у перпендикулярному напрямку, причому  $\sigma_{11} > \sigma_{33}$ . Така ж нерівність вірна й для компонентів теплопровідності:  $\chi_{11} > \chi_{33}$ . Тому термоелектричні модулі з монокристала виготовляють так, щоб температурний градієнт і електричний струм були паралельні площинам спайності, у результаті чого безрозмірна термоелектрична ефективність  $ZT$  за 300 К досягає 1. Цей напрямок можна зберегти й з переходом від монокристала до матеріалів на основі порошків, одержуваних методами гарячого пресування, екструзії або іскрового плазмового спікання, якщо застосовувати орієнтаційне пресування. Однак набагато частіше використовується неорієнтоване пресування, коли площини спайності окремих часток орієнтовані випадково. У результаті добротність матеріалу відповідно до формули Оделевського з урахуванням показників анізотропії тепло- і електропровідності повинна б знижуватися приблизно в  $\sqrt{2} \div \sqrt{3}$  раз, тобто на 30 – 40%, однак на практиці такого зниження не спостерігається. З іншого боку, відомо достатньо багато теоретичних робіт, наприклад [2-4], у яких показується, що перехід від монокристала до об'ємного наноструктурованого матеріалу повинен збільшувати термоелектричну ефективність. Як механізми такого збільшення розглядаються, з одного боку, розсіювання фононів на границях наночасток [2], що призводить до зниження граткової теплопровідності, з іншого боку, – квантове тунелювання носіїв заряду через вакуумні або діелектричні зазори між частками, що призводить до росту електропровідності й термоелектрорушійної сили (ТЕРС), а, отже, і фактора потужності [3,4]. У цих роботах показано, що найкращі значення безрозмірної термоелектричної ефективності ОНСМ на основі телуриду вісмуту повинні б досягати  $3.5 \div 3.6$ , але на практиці такого росту не спостерігається. Розбіжність між теорією й експериментом звичайно зв'язують із більш сильними обмеженнями ТЕРС і електропровідності з переходом від монокристала до ОНСМ, ніж це прогнозується теорією. Ця обставина змушує експериментаторів застосовувати комбіновані матеріали на основі порошків, що складаються із наноконпоненти з розміром часток  $5 \div 20$  нм, і мікроконпоненти з розміром часток  $40 \div 70$  мкм [5]. Функцією мікроконпоненти є збереження фактора потужності, характерного для монокристала, функцією наноконпоненти – зниження граткової теплопровідності за рахунок додаткового розсіювання фононів на границях наночасток. Масове співвідношення між нано- і мікроконпонентою підбирається так, щоб забезпечити максимальне значення безрозмірної термоелектричної ефективності.

До недоліків теоретичних робіт [2-4] і низки інших, присвячених цій проблемі, можна віднести модельний характер розрахунків тунельних ефектів, обумовлений відсутністю достовірних знань про форму й висоту потенціальних бар'єрів між наночастками, а також ігноруванням частотної залежності часу релаксації фононів при розгляді їх розсіювання на границях наночасток.

Враховуючи вище викладене, метою пропонованої статті є розгляд механізму зміни термоелектричної добротності з переходом від монокристала до ОНСМ за рахунок розсіювання носіїв заряду й фононів на границях сферичних наночасток у дрейфовому наближенні.

## **Розгляд проблеми в рамках наближення постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів**

Розглянемо цю проблему в рамках наближення постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів. Можна показати, що в рамках цього наближення ТЕРС не змінюється, оскільки як термодифузійний потік, так і електричний струм пропорційні часу релаксації. Тому зміна термоелектричної добротності в цьому випадку цілком визначається зміною відношення

електропровідності до теплопровідності. Якщо довжини вільного пробігу електронів і фононів є  $l_e$  й  $l_{ph}$  відповідно, то відношення добротності  $Z_n$  ОНСМ радіуса  $r$ , що складається з однакових часток, до добротності  $Z_m$  монокристала відповідно до правила підсумовування обернених довжин вільного пробігу становитиме за аналогією з [6]:

$$Z_n / Z_m = \left[ \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} y^2 dz dy}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right] \left[ \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_{ph}) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} y^2 dz dy}{(r/l_{ph}) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right]^{-1}. \quad (1)$$

Подвійні інтеграли в цій формулі виникають внаслідок усереднення виразів для теплопровідності й електропровідності по довжинах вільного пробігу всередині сфери.

### Розгляд проблеми з урахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти

Тепер розглянемо цю проблему з урахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти. Для цього спочатку запишемо загальний вираз для більшої компоненти ґраткової теплопровідності, беручи до уваги, що вона в актуальній для термоелектричних застосувань температурній області визначається процесами перекидання, а також нормальними процесами, здатними модифікувати розсіювання на границях зразка в силу перерозподілу ймовірностей розсіювання по частотах [7,8]. Цей вираз має вигляд [9]

$$\chi_{||} = \frac{3\hbar \rho v_{||}^4 k_B}{32\gamma^2 (k_B T_D)^2 \theta^3 \pi} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left( \frac{1}{Q_{||}(x)} + \frac{2}{Q_{\perp}(x)} \right) dx. \quad (2)$$

У цій формулі індекс  $||$  ставиться до ґраткової теплопровідності в напрямку паралельному шарам (площинам спайності),  $\rho$  – густина кристала,  $v$  – швидкість звуку в ньому,  $\gamma$  – параметр Грюнаїзена,  $T_D$  – температура Дебая,  $\theta = T/T_D$ ,  $k_B$  – стала Больцмана  $Q_{||}(x)$  і  $Q_{\perp}(x)$  – частотні поліноми, обумовлені механізмами розсіювання поздовжніх і поперечних фононів, що відповідно й мають у цьому випадку вигляд:

$$Q_{||}(x) = x^4 + \mu_{||} x, \quad (3)$$

$$Q_{\perp}(x) = (\mu_{||} + 3.125\theta^3) x. \quad (4)$$

У цих формулах  $\mu_{||}$  – деякий коефіцієнт, що залежить у найпростішому випадку кубічної ґратки від її геометрії.

З приводу залежності теплопровідності від густини матеріалу відзначимо, що формула (2) у цьому розумінні точна для простих кубічних ґраток з одним атомом в елементарній комірці. Реальна ґратка  $Bi_2Te_3$  не є такою, але ми змушені замінити її такою за умови збереження реальної густини матеріалу. Коефіцієнт  $\mu$  приблизно обчислений для простих кубічних ґраток Лейбфридом і Шлеманом [7], але, як показують наведені в [6] експериментальні дані, навіть для матеріалів з такими ґратками він не універсальний. Тому ми «витаємо» коефіцієнт  $\mu_{||}$  із реального значення відповідного компонента тензора теплопровідності  $Bi_2Te_3$  [1], висуваючи умову збігу останньої з теоретичним значенням (2) при врахуванні (3) і (4). За  $\chi_{||} = 1.45$  Вт/м·К,  $\rho = 7859$  кг/м<sup>3</sup>,  $\gamma = 1.5$ ,  $v_{||} = 2952$  м/с,  $T_D = 155$  К і  $T = 300$  К одержимо  $\mu_{||} = 0.022$ .

Відношення теплопровідності наночастки до теплопровідності монокристала в цьому випадку становить [9]

$$\chi_l^{(nano)} / \chi_{l||m} = 1.5 \int_0^1 \int_{-1}^1 \int_0^1 \frac{z^2 x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left( \frac{(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{||}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} + \frac{2(r/L^*) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}}{1 + (r/L^*) Q_{||}(x) \sqrt{z^2 - 2zy + 1}} \right) dy dz dx \left\{ \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta)}{[\exp(x/\theta) - 1]^2} \left( \frac{1}{Q_{||}(x)} + \frac{2}{Q_{||}(x)} \right) dx \right\}^{-1}. \quad (5)$$

У формулі (5)  $L^* = \rho \hbar^4 v_{||}^6 / \gamma^2 (k_B T_D)^5$ .

У цьому випадку відношення добротності ОНСМ до добротності монокристала визначається як:

$$Z_n / Z_m = 1.5 \left[ \int_0^1 \int_{-1}^1 \frac{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} y^2 dz dy}{(r/l_e) \sqrt{y^2 + 2zy + 1} + 1} \right] [\chi_l^{(nano)} / \chi_{l||m}]^{-1}. \quad (6)$$

Залежність відносної термоелектричної ефективності ОНСМ на основі  $Bi_2Te_3$  залежно від радіуса наночасток зображена на рис.1.

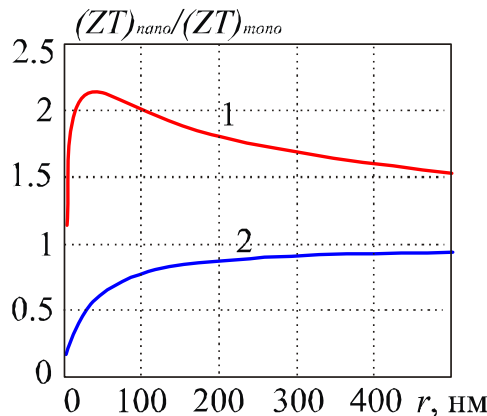


Рис.1. Залежність відносної термоелектричної ефективності ОНСМ від радіуса наночастки: 1) – з врахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти; 2) – у наближенні постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів.

У побудові кривої 2 на цьому рисунку, на підставі довідкових даних [1] було прийнято, що  $l_{ph}=4.16$  нм,  $l_e=38.6$  нм за температури 300 К. У зв'язку із цим рисунком може виникнути питання про правомірність переносу властивостей окремої наночастки на властивості матеріалу в цілому. Тому зазначимо, що коли пори в структурі матеріалу є вакуумними, тунелювання носіїв заряду відсутнє і пори між собою не пов'язуються, то пористість матеріалу як у рамках теорії протікання, так і в рамках підходу, викладеного, наприклад, в [4], входить у вираз для теплопровідності й електропровідності через той самий множник, і, отже, прямого впливу на термоелектричну ефективність не виявляє. Таким чином, якщо відволіктися від розподілу наночасток за розмірами, то термоелектрична ефективність ОНСМ у цілому повністю визначається кінетичними коефіцієнтами окремої частки.

З рисунка видно, що з врахуванням залежності часу релаксації фононів від частоти відносна термоелектрична ефективність має максимум, який дорівнює 2.14 і досягається в інтервалі радіусів наночасток 35÷40 нм. Однак він можливий тільки за орієнтованого пресуванні. У разі випадкової ж орієнтації площин спайності відносна термоелектрична ефективність ОНСМ на основі  $Bi_2Te_3$  буде в  $\sqrt{3}$  разів менша, тобто збережеться на рівні приблизно на 23% більшому від термоелектричної ефективності монокристала. Навіть з



радіусом наночастинок порядку 5 нм із виправленням на випадкову орієнтацію площин спайності термоелектрична ефективність ОНСМ повинна зберігатися на рівні не менш 97% від термоелектричної ефективності монокристалу. Ці результати не тільки якісно, але й кількісно узгоджуються з результатами експериментальних робіт [10,11], але суперечать результатам роботи [5], згідно з якою термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу з наночастинок радіусом 5÷20 нм на основі  $Bi_2Te_3$  за 300 К становить лише порядка 82% від термоелектричної ефективності монокристалу. Таким чином, з переходом від монокристалу до ОНСМ фактор потужності зберігається не завжди, що дає деякі підстави взяти під сумнів наявність енергетичної фільтрації носіїв струму, яка повинна б призводити до зростання термоЕРС. Якщо ж така фільтрація і є в наявності, то, очевидно, вона не завжди сприяє збереженню фактора потужності, оскільки електропровідність зменшується сильніше, ніж зростає квадрат термоЕРС. У наближенні ж постійних довжин вільного пробігу електронів і фононів з ростом радіуса наночастинок термоелектрична ефективність монотонно зростає від малого значення до 1. Тому в такому наближенні значення термоелектричної ефективності об'ємних наноструктурованих матеріалів, що перевершують одиницю відносно монокристалу, пояснюються головним чином тунельними ефектами.

## Висновки

1. У наближенні постійних довжин вільного пробігу носіїв заряду й фононів термоелектрична ефективність ОНСМ на основі  $Bi_2Te_3$ , розрахована без врахування можливого збільшення фактора потужності внаслідок тунельних ефектів, в інтервалі радіусів наночастинок 5÷500 нм за 300 К не перевершує 1, навіть якщо площини спайності окремих кристалітів орієнтовані паралельно напрямкам температурного градієнта й електричного струму.
2. З урахуванням залежності часу релаксації фононів, що розсіюються один на другому, від частоти навіть у дрейфовому наближенні виходить, що в інтервалі радіусів наночастинок 40÷500 нм термоелектрична ефективність об'ємного наноструктурованого матеріалу на основі  $Bi_2Te_3$  може досягати 1.5÷2.1 відносно монокристалу, якщо площини спайності окремих кристалітів орієнтовані паралельно напрямкам температурного градієнта й електричного струму. Якщо ж площини спайності орієнтовані випадковим чином, то термоелектрична ефективність такого наноструктурованого матеріалу зберігається на рівні 0.88÷1.23 від термоелектричної ефективності монокристалу.
3. Експериментально спостережувані в ряді випадків менші значення термоелектричної ефективності об'ємних наноструктурованих матеріалів можуть бути пояснені падінням фактора потужності за рахунок менших значень відновлення термоЕРС і електропровідності в цих матеріалах відносно монокристалів.

## Література

1. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе  $Bi_2Te_3$ . / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // М.: Наука, 1972, 320с.
2. Влияние рассеяния на границах на теплопроводность наноструктурированного полупроводникового материала  $Bi_xSb_{2-x}Te_3$  / Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев [и др.] ФТТ. – 2010. – 52. – С.1712-1716.
3. Исследование возможностей увеличения термоэлектрической эффективности в наноструктурированных материалах на основе  $Bi_2Te_3-Sb_2Te_3$  / Л.П. Булат, В.В. Освенский,

- Ю.Н. Пархоменко [и др.] // ФТТ. – 2012. – 54. – С. 20-26.
4. Термоэлектрическая добротность объемных наноструктурированных композитов с распределенными параметрами / А.А. Снарский, А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов [и др.] // ФТП. – 2012. 6. – С. 677-683.
  5. Fan S., Zhao J., Guo J., Yan Q., Ma J., Hang H.H. Influence of Nano inclusions on Thermoelectric Properties of *n*-type  $Bi_2Te_3$  Nanocomposites. // Journal of Electronic materials. – 2011. – 40, No.5. – P. 1018-1023.
  6. Gorsky P.V., Mikhachenko V.P. On the electric conductivity of contacting particles of thermoelectric material. // Journal of Thermoelectricity. – 2013. –No2. – P.12-18.
  7. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: Solid State Physics. Advances in Research and Applications. Vol.7, pp. 1-98. Academic Press. Inc. Publishers, New York – 1958, 526 p.
  8. Клеменс П. Влияние тепловых и фононных процессов на затухание ультразвука. П. Клеменс // – В кн.: Физическая акустика. Т.3. Часть Б. Динамика решетки. Под редакцией У. Мэзона. С.244-284. Мир, М.:1968, 526 с.
  9. Gorsky P.V., Mikhachenko V.P. Reduction of thermoelectric material lattice thermal conductivity using share-forming element optimization. // Journal of Thermoelectricity. – 2013. –No1. – P 18-25.
  10. Объемный наноструктурированный термоэлектрический материал на основе  $(Bi,Sb)_2Te_3$ , полученный методом искрового плазменного спекания (SPS). Термоэлектрики и их применение, / В.Т. Бублик, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев [и др.] // Санкт-Петербург 2012. – С.1-6
  11. Анизотропия термоэлектрических свойств объемного наноструктурированного материала на основе  $(Bi,Sb)_2Te_3$ , полученного методом искрового плазменного спекания (SPS). Термоэлектрики и их применение, / И.А. Драбкин, В.Б. Освенский, А.И. Сорокин [и др.] Санкт-Петербург 2012. – С.27-33

Надійшла до редакції 18.03.2013



Коржуєв М.О.

Коржуєв М.О.

Інститут металургії й матеріалознавства ім. А.А. Байкова РАН,  
Ленінський просп., 49, Москва, 119991, Росія

## ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ НАНОСТРУКТУРИ. ЗА І ПРОТИ

Визначено межі росту параметрів добротності  $Z$  і потужності  $W$  термоелектричних матеріалів (ТЕМ) за нано - структурування. Показано, що параметри  $Z$  і  $W$  наноструктур (НС) змінюються за рахунок переходів  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$  у ТЕМ (тут  $a$  - міжатомна відстань,  $\lambda_{ph}$  і  $\lambda_e$  - середня довжина вільного пробігу фононів і електронів у зразках). Виявлено, що в інтервалі  $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2-3$  перехід  $\lambda_e \rightarrow a$  може бути використаний для одночасного збільшення  $Z$  і  $W$  ТЕМ. Встановлено, що НС ТЕМ з параметрами  $Z$  і  $W$ , збільшеними одночасно, можуть ефективно працювати в режимі максимальної потужності в силових термоелектричних перетворювачах енергії. Виявлено також деякі негативні характеристики НС ТЕМ. Це - неузгодженість параметрів  $Z$  і  $W$  ТЕМ щодо оптимальної концентрації носіїв струму, підвищення електричних і теплових опорів контактів, а також розвиток дифузійної нестійкості зразків за високих температур  $T > T_T \sim 0.5 T_m \sim 400-500$  К. (Тут  $T_T$  і  $T_m$  - температури Таммана й плавлення матеріалів).

**Ключові слова:** термоелектрика, добротність  $Z$  і потужність  $W$ , нано - структури (НС).

*Limits of increase in parameters figure of merit  $Z$  and power  $W$  of thermoelectric materials (TEM) are defined at their nano - structurization. It is shown that parameters  $Z$  and  $W$  nanostructures change at the expense of transitions  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  and  $\lambda_e \rightarrow a$  in TEM. (Here  $a$  is an interatomic distance,  $\lambda_{ph}$  and  $\lambda_e$  are the mean free path of phonons and electrons in samples). In addition, it is revealed that in interval  $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2-3$  transition  $\lambda_e \rightarrow a$  can be used for simultaneous increase  $Z$  and  $W$  TEM. Furthermore, it is established that nano - structures TEM with parameters  $Z$  and  $W$ , increased simultaneously, can effectively work in a mode of the maximum capacity in power thermoelectric converters of energy. On the other hand, some negative characteristics nano - structures revealed also. They are - a mismatch of parameters  $Z$  and  $W$  TEM on optimum carrier concentration, increase of electric and thermal contact resistance, and also development diffusive instability nano - structures at high temperatures  $T_T \sim 0.5 T_m \sim 400-500$  K. (Here  $T_T$  and  $T_m$  are the temperatures of Tammann and melting of materials).*

**Key words:** thermoelectricity, figure of merit  $Z$  and power  $W$ , nano - structures (NS).

### Вступ

Нині багато дослідників вивчають властивості нано - розмірних часток речовини ( $x \sim 10^{-9}$  м), а також утворених на їхній основі об'ємних гетерогенних наноструктур (НС) з малим періодом ідентичності  $x = 1 - 100$  нм [1]. Знайдено, що властивості таких НС можуть суттєво відрізнятися від властивостей однорідних кристалічних матеріалів, що пов'язується, звичайно, з дією поверхневих і (або) квантово - розмірних ефектів [2]. Так, для ряду НС термоелектричних

матеріалів (ТЕМ) спостерігали істотний ріст параметрів термоелектричної добротності  $Z = W / \kappa$  ( до 5 разів і більше) і потужності  $W = \alpha^2 \sigma$  ( до ~1.5- 2 разів) за кімнатної температури (табл.1). (Тут  $\alpha$  – коефіцієнт Зеебека,  $\sigma$  і  $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$  – питомі електропровідність і теплопровідність,  $\kappa_L$  і  $\kappa_e$  – граткова й електронна складові теплопровідності) [3- 4]. Як відомо, максимальні значення добротності ТЕМ досягаються за температур  $T_{max} = E_g / b k_0$ , які визначаються початком розвитку власної провідності в зразках.

$$Z_{max} \sim W_{max} \kappa_p^{-1} \sim N_{m_d}^{3/2} \mu T^{3/2} e^{\gamma} \kappa_p^{-1}; \quad (1)$$

(Тут  $N$  – число еквівалентних екстремумів у зоні провідності (валентної),  $m_d$  – ефективна маса густини станів в окремому екстремумі,  $\mu = \sigma / (en(p))$  – рухливість,  $e$  – елементарний заряд,  $n(p)$  – концентрація електронів (дірок) у зразках,  $T$  – абсолютна температура,  $r$  – параметр розсіювання,  $E_g$  – ширина забороненої зони,  $k_0$  – постійна Больцмана,  $b = 5- 10$  – коефіцієнт, який змінюється залежно від співвідношення рухливостей електронів і дірок  $a = \mu_e / \mu_p$  у зразках) [3- 4]. Звичайно, вважають, що з переходом «кристал  $\rightarrow$  НС» зонна структура ТЕМ не змінюється ( $N, m_d \sim \text{const}$ ) [1]. При цьому ріст  $Z_{max}$  НС ТЕМ пояснюється зменшенням  $\kappa_L$  і ростом  $r$ , пов'язаними з додатковим розсіюванням фононів і електронів (дірок) на неоднорідностях з  $x = 1- 100$  нм (табл.1) [1, 2]. Дослідження НС ТЕМ є новим, перспективним напрямком сучасного матеріалознавства. При цьому поряд з очевидними перевагами НС ТЕМ виявлені також і деякі їхні істотні недоліки. Так, ріст  $Z$  зразків, як правило, супроводжується зниженням  $\sigma$  і  $W$ , що утрудняє використання НС ТЕМ у силових термоелектричних перетворювачах (ТЕП) (генераторах (ТЕГ), охолоджувачах (ТЕО), нагрівачах (ТЕН)), що працюють у режимі максимальної потужності [1]. Крім того, для НС ТЕМ характерні також складність одержання й дорожнеча, токсичність і знижена відтворюваність характеристик [5]. Істотний недолік НС – їхня нестійкість (морфологічна, дифузійна, хімічна), що проявляється в процесі виготовлення, зберігання й експлуатації зразків [1,2]. Нарешті, з установкою НС у ТЕП виникають додаткові проблеми, пов'язані з оптимізацією матеріалів і комутацією віток [1-6]. Метою пропонованої роботи був всебічний аналіз переваг і недоліків НС ТЕМ, а також визначення найближчих перспектив їх використання в ТЕП.

## 1. Одержання й властивості НС ТЕМ

### 1.1. Утворення фази «фононне скло – електронний кристал»

Об'ємні НС ТЕМ одержували різними методами, які умовно можна підрозділити на «штучні» і «природні» (табл.1) [5- 14]. У першому випадку необхідні періоди ідентичності  $x$  у зразках задавали за допомогою додаткових технологічних операцій (здрібнювання з наступним спіканням, напилювання й епітаксіальне нарощування нано - шарів, введення «квантових точок», опромінення й ін.) (табл.1) [5, 7-9]. У другому випадку (більш дешевому й перспективному) нано - подібні структури ТЕМ виходили «спонтанно», у результаті «самоорганізації» однорідних, нерівноважних зразків, за різних фазових переходів (розпад пересичених твердих розчинів, надструктурні переходи, легування й самолегування неупорядкованих фаз і ін.) (табл.1) [6, 10- 14]. У всіх випадках найближчою метою дослідників було одержання на основі ТЕМ фази «фононне скло - електронний кристал» (ФСЕК) (табл.1) [2]. ФСЕК є частково розупорядкованою фазою ТЕМ, яка характеризується низькою теплопровідністю  $\kappa_L$ , властивою аморфним матеріалам, і високою електропровідністю  $\sigma$ , властивою кристалам [1, 2]. У результаті з переходом «кристал  $\rightarrow$  ФСЕК» може спостерігатися значний ріст параметра  $Z$  ТЕМ [1].

Таблиця 1

Зміна властивостей зразків і «природньому» нано-структурування ТЕМ різними методами

Метод отримання НС	«Штучний»				«Природний»			
	Введення квантових точок [7]	Напилення надраток [8]	Подрібнення в мільні і пресуванні [5]	Надшвидке охолодження і пресування [9]	Спінодальний розпад, наночастинки $PbS$ (3-5 нм) [10] <sup>8</sup>	Легування паракристалічної фази ( $T_0 > 630-700$ К) [6] <sup>8</sup>	Перехід в суперіонну фазу ( $T > 413$ К) [11-13]	Кристалізація надраток [14]
Зразок	$PbTe/PbSeTe$	$Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$	$Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$	$Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$	$(PbTe)_{0.92}(PbS)_{0.08}$	$GeTe < 5\%B_i$	$Cu_{1.99}Se$	$GeBi_4Te_7$
X нм	10	16	10/(100-300)	$10^4/10^3$ *	10-20	$\sim 1.2^d$	$\sim 0.9^d$	2.4
T, К	300	300	300	300	650	800→750	800→75	300
$\lambda_e / a$	9.2→8.6**	8.8→6.4**	8.8→6.2**	9.2→6.0**	10→7.5**	3→2**	3→2**	14**
$\lambda_{ph} / a$	6.0→1.2**	3.3→1.03**	1.5→1.7**	2.5→1.7**	4.0→1.8**	3→1.1**	3→1**	~1.4**
$\alpha$ , мкВ/К	-300→330**	250→261**	196→213	230→250	-200→(-200)**	140→200	140→20	-160
$\sigma$ , См/см	300→290**	810→510	810→580	850→550	400→(300)**	2000→100	2000→1	500
$\kappa$ , Вт/(м К)	2.5→0.6	1.45→0.6	0.94→0.82	1.36→0.9	1.1→0.5**	4.5→~1.8	4.5→~2	0.8
W', Вт/(см К)	28→32	51→40	318.8→26	45→34	16→12	39→27	39→40	12.8**
Z 10 <sup>3</sup> , 1/К	~1.1→6.7	~3.5→6.7	~3.1→3.2	~3.3→3.7	1.4→2.3	0.9→1.7	0.9→1.7	1.1
Фаза ФСЕК	+	+	-	-	-	+	+	Скло

\* – до/ після пресування; \*\* – оцінка цієї роботи. <sup>a</sup> – порівняння з  $PbTe$ ; <sup>b</sup> – порівняння з  $GeTe$ ; <sup>c</sup> – середня відстань між атомами домішки; <sup>d</sup> – середня відстань між атомами міді розплавленими підтратками.

Можливість утворення фази ФСЕК у ТЕМ пов'язана з відмінністю середніх довжинах вільного пробігу фононів і електронів у кристалах:

$$\lambda_{ph} = 3 \kappa_{ph} / C V \quad (2)$$

$$l_e = v\tau = (2E_F / m_d)^{1/2} m_c m / e = \hbar (3\pi^2 n / N^2)^{1/3} \mu / e. \quad (3)$$

Тут  $C = C_{mol} d / M$  – теплоємність одиниці об'єму,  $C_{mol}$  – молярна теплоємність,  $d$  – густина,  $M$  – молекулярна маса,  $V$  – швидкість звуку,  $v$  і  $\tau = \tau_0 E^{r-1/2}$  – швидкість, і середній по енергії  $E$  час релаксації електронів або дірок,  $r$  – параметр розсіювання,  $\tau_0$  – незалежний від енергії множник,  $E_F$  – енергія Фермі,  $e$  – елементарний заряд,  $\mu$  – рухливість носіїв струму,  $N = m_d / m_c$  – число екстремумів у зоні,  $m_c$  і  $m_d$  – ефективні маси провідності й густини станів електронів (дірок) у зразках [15, 16]. Звичайно, для кристалічних напівпровідників маємо:  $a \ll \lambda_{ph} \ll \lambda_e$  (тут  $a \sim 0.3$  нм – міжатомна відстань) (3, рис.1) [16]. Однак кристалічні ТЕМ відбиралися серед напівпровідникових матеріалів за критерієм  $Z_{max}$  (1). Тому вони відрізняються низькими значеннями  $\kappa_p$  і більшими  $N$ , що згідно з (1) і (2) визначає низькі значення  $\lambda_{ph}$  і  $\lambda_e$  у зразках (рис.1) [15- 19]. Таким чином, ТЕМ виявляється ближче до переходів  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$ , чим звичайні напівпровідникові матеріали, що полегшує утворення фази ФСЕК у зразках [16]. Оскільки перехід  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  у ТЕМ, звичайно, завершується швидше, ніж перехід  $\lambda_e \rightarrow a$ , в інтервалі

$$a = l_{ph} < l_e \quad (4)$$

виявляється можливим утворення фази ФСЕК (5, 6, рис.1) [16].

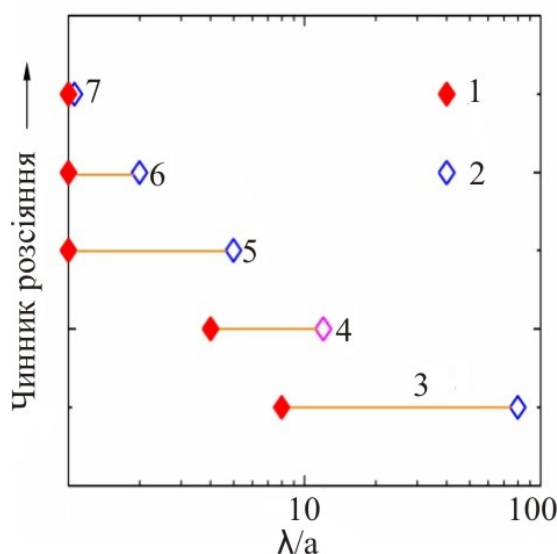


Рис. 1. Залежність довжини вільного пробігу фононів  $\lambda_{ph}/a$  (1) і електронів  $\lambda_e/a$  (2) від фактору розсіювання (3- 7). Зразки: 3 – тверді напівпровідники; 4- 7 – ТЕМ; 5- 6- фаза ФСЕК; 7 – аморфні тіла. Матеріали: 4- PbTe [1, 6]; 5- PbTe/ PbSeTe ( $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a$ ) [7]; 6 – TAGS ( $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2- 3$ ) [6, 10]; 7 –  $Cu_{1.99}Se$  ( $1 \sim \lambda_{ph}/a \sim \lambda_e/a$ ) [11- 13]. Температура, T, K: 5 – 300; 4 – 600; 6, 7 – 700.

## 1.2. А- діагностика НС ТЕМ

Для визначення приналежності зразків (табл.1) до фази ФСЕК (3) використаний метод  $\lambda$ -діагностики ТЕМ, заснований на оцінці величин  $\lambda_{ph}$  і  $\lambda_e$  за формулами (1) і (2) [16]. Під час

оцінок використовувалися дані оригінальних робіт, а також довідкові дані [20-21]. Для сплавів  $GeTe<Bi>$  і TAGS-90 параметри  $x$  розраховувалися в наближенні рівномірного розподілу по зразку легуючих добавок, а для сплавів  $Cu_{1.99}Se$  – рухливої міжвузлової міді ( $T > T_c = 700$  К) (табл.1). З табл.1 видно, що для зразків  $PbTe/PbSeTe$  [7] і  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  [8] фаза ФСЕК (3) утворюється вже за кімнатної температури, що підтверджується різким збільшенням  $Z$  в  $\sim 2-5$  разів. <sup>1</sup>Утворення фази ФСЕК (3) відзначено також у легуваних сплавах  $GeTe<Bi>$  і TAGS-90 [6] за температури  $T = 750-800$  К, що супроводжувалося збільшенням  $Z$  в  $\sim 2$  раза порівняно з  $GeTe$  (табл.1). Близькими до утворення фази ФСЕК були також зразки  $(PbTe)_{0.92}(PbS)_{0.08}$  [10] (ріст  $Z^{650K}$  в  $\sim 1.6$  раз у порівнянні з  $PbTe$ ) і  $GeBi_4Te_7$  [14] (ріст  $Z^{300K}$  в  $\sim 1.6$  раза у порівнянні з  $GeTe$ ) (табл.1). Однак, у зразках  $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$  [5] і  $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$  [9] перехід  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  виявився незавершеним, фазу ФСЕК одержати не вдалося, у результаті величина  $Z$  зростає незначно (табл.1). Незавершеність переходу  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  у зразку  $Bi_{0.52}Sb_{1.48}Te_3$  [9] (табл.1) пов'язана з недостатнім диспергуванням матеріалу ( $x \sim 103$  нм). У той же час зразок  $Bi_{0.3}Sb_{1.7}Te_3$  [5] (табл.1), отриманий з нано - часток необхідних розмірів ( $x \sim 10$  нм), у процесі гарячого пресування зазнавав рекристалізації зі збільшенням зерна (ефект «виштовхування» з нано - області) ( $x = 10 \rightarrow 300$  нм) [16]. Крім того, у всіх НС ТЕМ (табл.1) спостерігався також перехід  $\lambda_e \rightarrow a$ , пов'язаний зі збільшенням розсіювання електронів (дірок) за диспергування зразків. У суперіонному  $Cu_{1.99}Se$  обидва переходи  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$  повністю завершувалися ( $T = 700$  К), при цьому зразок ставав квазі - аморфним ( $\lambda_e \sim \lambda_{ph} \sim a$ ) (7, рис.1) [11-13]. Дані  $\lambda$ - діагностики НС ТЕМ (табл.1) дають можливість визначити основні механізми, відповідальні за зміну  $Z$  і  $W$ . З табл.1 видно, що утворення фази ФСЕК і ріст  $Z$  НС ТЕМ відбувається за рахунок зменшення  $\kappa_1 \sim \lambda_{ph}$  з переходом  $\lambda_{ph} \rightarrow a$ . При цьому супутній перехід  $\lambda_e \rightarrow a$  здебільшого знижує  $W$  ТЕМ через зменшення  $\sigma \sim \lambda_e$  (табл.1). Виняток становлять зразки  $PbTe/PbSeTe$  [7] і TAGS-90 [6] (табл.1), для яких спостерігався незначний ріст  $W$ , пов'язаний зі збільшенням  $\alpha$  зразків. У випадку НС [7] ріст  $\alpha$  пояснювався додатковим розсіюванням носіїв струму на «квантових точках» ( $x = 10-16$  нм) [1], а для зразка [6] - особливостями зонної структури ТЕМ у перехідній області  $1 < \lambda_e/a \sim 3$  [16].

### 1.3. Двоканальна зонна модель ТЕМ

Згідно з [15, 16], зонна структура ТЕМ у перехідній області  $1 < \lambda_e/a \sim 2-3$  суттєво змінюється. З переходом  $\lambda_e \rightarrow a$  в ТЕМ у доповнення до «зонного» каналу провідності ( $\lambda_e/a > 1$ ) (1, рис.2) у зоні провідності (валентній) утворюється дифузійний канал провідності (2), пов'язаний з появою групи носіїв струму з низькою рухливістю, що переміщуються по вузлах кристалічних ґраток ( $\lambda_e/a = 1$ ) [15]. З подальшим збільшенням розсіювання «зонні» носії струму зникають, а «дифузійні» захоплюють усю зону (стрілка, рис.2). Модель (рис.2) відповідає зразкам  $p$ -типу провідності й акустичному механізму розсіювання ( $r=0$ ). Зі збільшенням  $r > 1/2$  ситуація змінюється – «дифузійний» канал провідності (2, рис.2) утворюється поблизу краю зони, а потім поширюється по зоні в область більших енергій [16].

У двоканальній моделі (рис.2) кінетичні коефіцієнти зразків з постійною загальною концентрацією носіїв струму ( $p = p_1 + p_2 = \text{const}$ ) подаються виразами  $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ , і  $\alpha = \alpha_1 \cdot t_1 + \alpha_2 \cdot t_2$  (тут  $t_i = \sigma_i / \sigma$  - числа переносу,  $\alpha_i$  і  $\sigma_i$  – парціальні термоЕРС і питомі електропровідності,  $i = 1, 2$

<sup>1</sup> Згідно з [5], результати робіт [7,8] до теперішнього часу не вдалося відтворити ні в одній іншій лабораторії світу, прилади на основі отриманих НС також не створені.

– номери каналів з «зонною» ( $\lambda_e > a$ ) і «дифузійною» ( $\lambda_e = a$ ) провідністю відповідно) [16]. На рис.3 наведено результати розрахунків відносної зміни термоелектричної добротності  $Z$  (крива 1), потужності  $W$  (крива 2) й теплопровідності  $\kappa$  (крива 3) зразків ТЕМ в області існування фази ФСЕК. У розрахунках використовувались зонні параметри  $\mu_1/\mu_2 \sim \kappa_L/\kappa_e \sim 10$  і  $\kappa_L^{\text{крист}}/\kappa_L^{\text{ФСЕК}}=3$  (тут  $\mu_{1,2}$  – парціальні рухливості,  $\kappa_L$  і  $\kappa_e$  – граткова й електронна складові теплопровідності), а також параметри розсіювання  $r=0$  (акустичне розсіювання) і  $r=1/2$  (розсіювання на нейтральних центрах) для «зонного» (1) й «дифузійного» (2) каналів провідності відповідно (рис.2) [16].

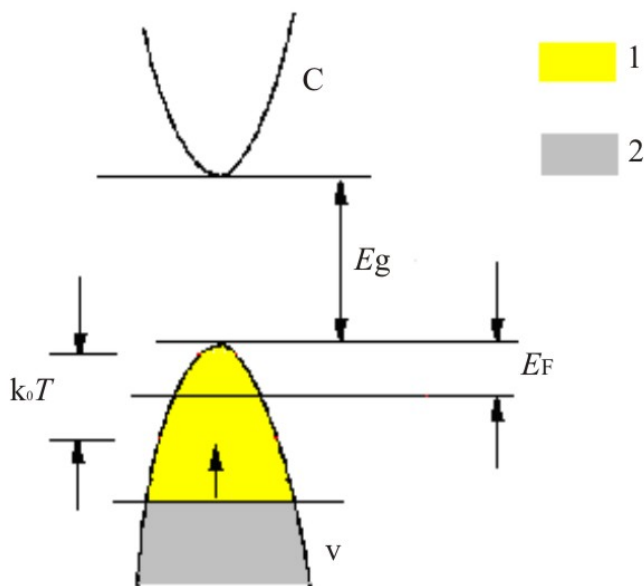


Рис. 2. - Двоканальна зонна модель ТЕМ. Зони:  $v$  – валентна;  $c$  – провідності. Канали: 1 – «зонний» ( $\lambda_e > a$ ), 2 – «дифузійний» ( $\lambda_e = a$ ). Стрілкою показано напрямок зсуву границі каналів по шкалі енергій з ростом розсіювання в зразках ( $p$ -тип провідності,  $r=0$ ) [15,16].

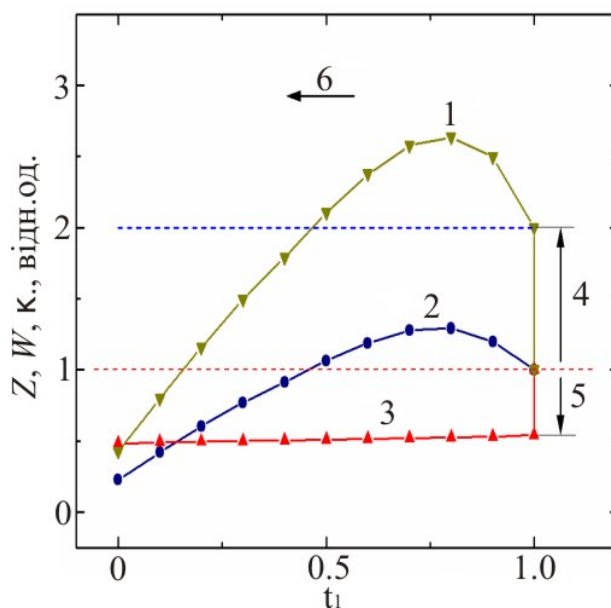


Рис. 3. Відносна зміна добротності  $Z$  (1), потужності  $W$  (2) й теплопровідності  $\kappa$  (3) з переходами  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  (4, 5) і  $\lambda_e \rightarrow a$  (6) в ТЕМ в залежності від числа переносу зонних носіїв струму  $t_1$  ( $T=const$ ).



З рис.3 випливає, що в інтервалі  $1 < \lambda_e/a < 2$ - 3 величини  $Z$  і  $W$  ТЕМ можуть зростати одночасно (криві 1 і 2). За  $t_1 \sim 0.8$  можливе максимальне підвищення  $Z$  в  $\sim 2.5$ - 3 рази й  $W$ - в 1.3- 1.4 рази (криві 1 і 2 рис.3) за рахунок спільної дії переходів  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$ . Можливість росту  $\alpha$  і  $W$  (3, рис.3) у моделі (рис.2) пов'язана із селекцією по енергії «зонних» і «дифузійних» носіїв струму, що брали участь у провідності [16]. Раніше модель (рис.2) використовувалася для пояснення аномального росту  $Z$  і  $W$  сплавів  $GeTe$  і  $Cu_{1.99}Se$  за високої температури [15]. Згідно з оцінками (рис.3), двоканальна провідність може бути відповідальна також за одночасний ріст  $Z$  і  $W$  за високої температури ( $T= 700$ - 800 К) у нано - подібних структурах типу  $p$ -TAGS ( $(AgSbTe_2)_{1-x}(GeTe)_x$ ) ( $\lambda_e/a \sim 2$ ) (табл.1) [6, 10], а також  $n$ ,  $p$ - LAST-  $m$  ( $AgPbmSbTe_{2+m}$ ,  $m= 18$ -22) ( $ZT= 1.6$ - 2.2) [10].

## 2. Порівняння НС ТЕМ і кристалічних ТЕМ

### 2.1. А- діагностика кристалічних ТЕМ

Результати А- діагностики кристалічних ТЕМ наведено на рис. 4 (а - е). На рис. 4а й 4б показано політерми  $\lambda_{ph} / a$  (а),  $\lambda_e / a$  (б) ( $T= T_{max}$ ) (криві 3 і 4) залежно від  $E_g$  кращих низько-, середньо- і високотемпературних ТЕМ [1,6,10,11-13, 21, 22]. На рис. 4в й 4г наведено відповідні політерми  $T_{max}$  (криві 5- 8), а також оптимальної концентрація носіїв струму  $n^{opt}(p^{opt})$  (крива 9) і енергія Фермі  $E_F$  ТЕМ (крива 11). З рис.4а й 4б видно, що з ростом  $E_g$  і  $T_{max}$  у кристалічних ТЕМ відбуваються переходи  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$ , що змінюють характеристики зразків. На рис.4в показано, як впливає перехід  $\lambda_e \rightarrow a$  на величину  $T_{max}$  ТЕМ (криві 7 і 8). Згідно з рис.4в, віддалені від переходу  $\lambda_e \rightarrow a$  ( $\lambda_e / a > 10$ ,  $E_g < 0.4$  еВ) ТЕМ поведуться як звичайні напівпровідники з високою рухливістю  $\mu$ , при цьому значення  $T_{max}$  перебувають в інтервалі  $5 < b < 10$  (5- 8, рис. 4в). Однак за  $E_g > 0.5$ - 0.7 еВ і  $\lambda_e / a < 2$ - 3 значення  $T_{max}$  виходять за межі інтервалу  $5 < b < 10$  (криві 7 і 8, рис. 4в). Ефект пояснюється появою в зразках «дифузійних» носіїв струму з низькою рухливістю ( $\lambda_e = a$ ), що збільшує відносний внесок неосновних носіїв струму в розвиток власної провідності в зразках ( $r= 0$ ) [15, 16]. При цьому маємо  $T_{max}(p) < T_{max}(n)$  (криві 7 і 8, рис. 4в), оскільки звичайно  $a = \mu_e / \mu_p > 1$  [11]. Перехід  $\lambda_e \rightarrow a$  впливає також на політерми  $n^{opt}(p)^{opt}$ ,  $E_F = f(E_g)$  ТЕМ (рис. 4г), де спостерігається зниження швидкості росту  $n^{opt}(p)^{opt}$  (крива 9) і навіть невелике зменшення  $E_F \sim 1/2 k_0 T_{max}$  (крива 11), зв'язане зі зниженням  $T_{max}$  в області  $\lambda_e \sim a$  (крива 10). На рис. 4д і 4е показано політерми добротності  $(ZT)_{max}$  (крива 12) і потужності  $W = f(E_g)$  кристалічних ТЕМ ( $T= T_{max}$ ). Крива 12 (рис. 4д) має протяжний максимум  $(ZT)_{max} \sim 1$  в інтервалі  $0.1$  еВ  $< E_g < 1.0$  еВ і спади в області малих і більших  $E_g$ . Згідно з рис. 4а й 4е, умова  $(ZT)_{max} \sim 1$  в інтервалі  $0.1$  еВ  $< E_g < 0.6$  еВ (крива 12, рис.4д) підтримується за рахунок дії, що компенсує, переходів  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$ , що призводять до одночасного зниження  $L$  і  $W$  зразків.

При цьому спад на кривій 12, рис.4д за  $E_g > 1.0$  еВ пов'язаний із завершенням переходу  $\lambda_e \rightarrow a$  ( $\lambda_e / a = 1$ ), а спад за  $E_g < 0.1$  еВ – з вимогами термодинаміки -  $\alpha$ ,  $W \rightarrow 0$ , за  $T \rightarrow 0$ , [1, 4, 6]. Отримані результати (рис.4) показують, що механізми підвищення  $Z$  і  $W$  у НС і в кристалічних ТЕМ за високої температури мають ту саму фізичну природу. При цьому відмінність характеристик НС ТЕМ і кристалічних ТЕМ за  $T= const$  пов'язана з різними стадіями переходів  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$  у зразках. Звідси випливає, що очікувані характеристики НС ТЕМ можуть бути оцінені, виходячи із властивостей кристалічних ТЕМ шляхом екстраполяції  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$ . Напрямки можливих змін характеристик ТЕМ з переходом «кристал  $\rightarrow$  ФСЕК» показано стрілками на рис. 4.

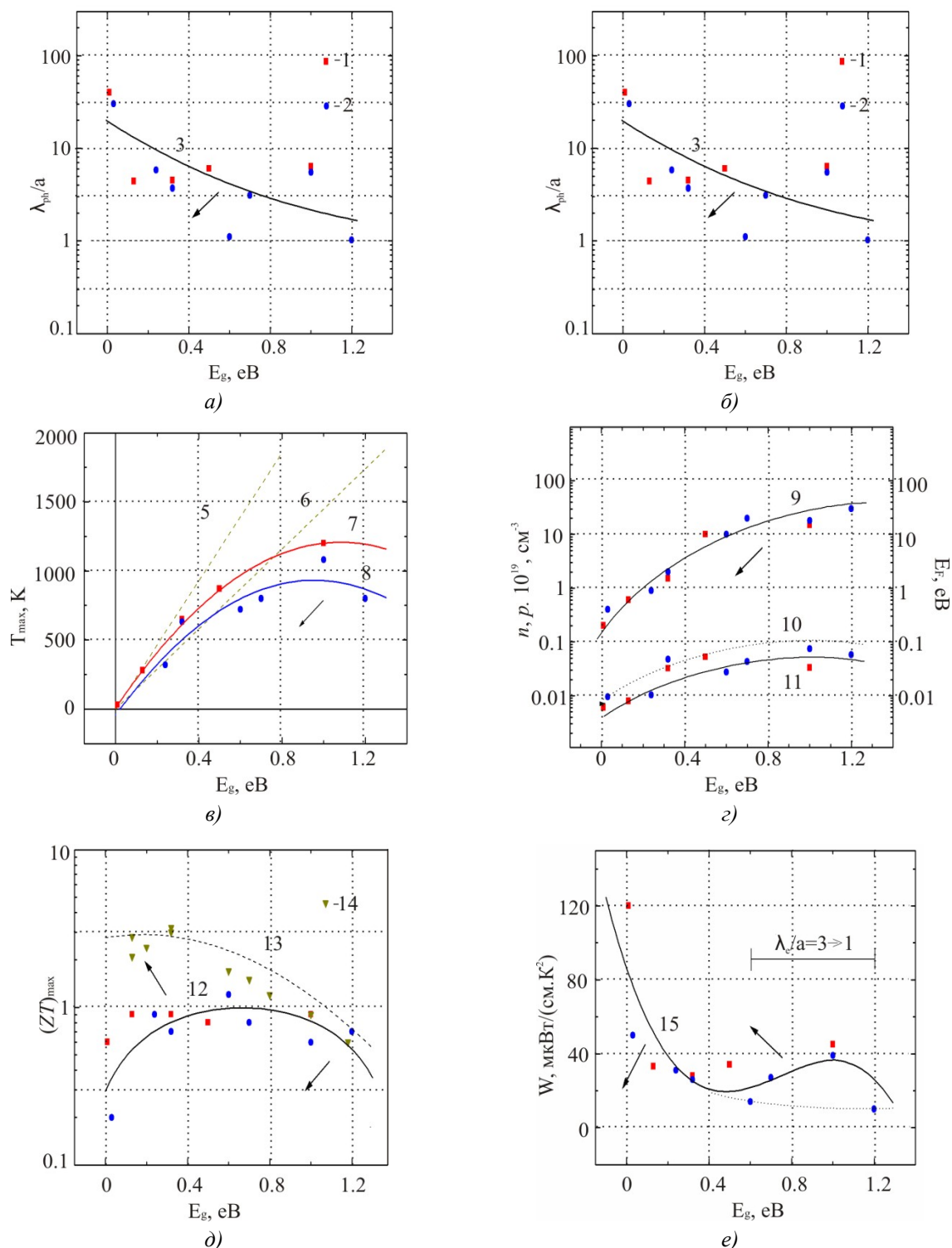


Рис. 4. Політерми  $\lambda_{ph}/a$  (а),  $\lambda_e/a$  (б),  $T_{max}$  (в),  $n^{onm}$  ( $p^{onm}$ ) и  $E_F$  (г)  $(ZT)_{max}$  (д) і  $W(T_{max})$  (е) в залежності від ширини забороненої зони  $E_g$  ТЕМ ( $T = T_{max}$ ).

Зразки: 1-12 – кристали [1, 6, 10, 11-13, 20-22]; 13-14 – НС [7, 8, 10, 22].

Матеріали (в порядку зростання  $E_g$ ): 1 – n-тип (BiSb, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe, CoSb<sub>3</sub>, SiGe);

2 – p-тип (BiSb<Sn>, Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, PbTe, TAGS, GeTe, SiGe, Cu<sub>1,99</sub>Se).

1, 2, 14- експеримент; 5, 6, 10, 13 – розрахунок. Розрахункові формули:

5, 6 -  $E_g = bk_0T$  ( $b$ : 5 – 5; 6 – 10); 10 -  $E = k_0T_{max}$ ; 13 -  $y = (ZT)_{max}$  (крива 12) \*  $(\lambda_{ph}/a)$ .

Напрями можливих змін характеристик ТЕМ з утворенням НС показано стрілками.

## 2.2. Перехід «кристал → ФСЕК»

Згідно з рис. 4 за умови  $E_g = \text{const}$  перехід «кристал → ФСЕК» у ТЕМ призводить до зменшення  $\lambda_{ph}$  і  $\lambda_e$ ,  $T_{max}$ ,  $n^{opt}$  ( $p^{opt}$ ),  $E_F$ , а також  $W$  (за  $E_g < 0.4$  еВ). При цьому для будь-яких значень  $E_g$  величина  $ZT$  збільшується за рахунок зменшення  $\kappa_L$  НС (криві 12 → 13, рис.4д). Крива 13, рис.4д дає верхню межу збільшення  $ZT$  зразків з переходом у фазу ФСЕК. Крива 13, рис.4д була розрахована для НС за формулою (1), виходячи із кривої 12 для кристалів за умови  $\lambda_{ph}/a = 1$  (рис. 4д). З рис.4д видно, що найбільше збільшення  $ZT$  з переходом у фазу ФСЕК (до  $\sim 10$ ) можна чекати тільки за  $T_{max} < 600$  К і  $E_g < 0.4$  еВ (крива 12 → 13). За  $T_{max} > 600$  К і  $E_g > 0.4$  еВ можливості збільшення  $ZT$  НС у фазі ФСЕК суттєво знижуються (до  $\sim 1.5$ ) (рис. 4д).<sup>2</sup> Експериментальні дані  $(ZT)_{max}$  НС ТЕМ (14, рис. 4д) у цілому підтверджують отриманий висновок. Додатковим фактором росту  $(ZT)_{max}$  НС ТЕМ може бути також ріст параметра потужності  $W$  з переходом  $\lambda_e/a \rightarrow 1$ , пов'язаний зі зрушенням особливості  $W$  в інтервалі  $1 < \lambda_e/a < 3$  в область малих  $E_g$  (рис. 4е).

## 2.3. Одночасне збільшення $Z$ і $W$ ТЕМ

Основною проблемою використання НС ТЕМ у ТЕП є зниження в більшості випадків параметра потужності  $W$  НС порівняно із кристалічними матеріалами (табл.1) [1,2]. Як відомо, величина  $Z$  ТЕМ визначає максимальний перепад температур ТЕО й ТЕН -  $\Delta T_{max} = \frac{1}{2} Z T_{12} = \frac{1}{2} Z((1+2T_0Z)^{1/2} - 1)/Z)^2$  і ККД ТЕП -  $\eta = \eta_z (M_{0-1}) / (M_0 + T_c / Th)$  (режим максимального ККД), або  $\eta = \eta_c / (2+4/ZTh - \eta_c/2)$  (режим максимальної потужності) (тут  $\eta_c = (T_0 + T_1) / T_1$  – фактор Карно,  $M = R/r$  – відносне електричне навантаження ТЕГ;  $R$  – електричний опір навантаження;  $M_0 = (1 + Z \bar{T})^{1/2}$ ;  $\bar{T} = \frac{1}{2} (T_0 + T_1)$  – середня температура) [1]. З іншого боку,  $W$  ТЕМ визначає максимальну холодопродуктивність ТЕО й ТЕН –  $Q_{max} = \Delta T_{max} \kappa S / l \sim \frac{1}{2} W T_{12}$ , а також максимальну корисну потужність ТЕГ  $W_{max} = W \Delta T^{2/4} = WS/4l$  [1, 6]. Як приклад на рис.5 наведена відносна зміна перепаду температур  $\Delta T / \Delta T_0$  ТЕО з різними  $Z$  і  $W$  залежно від холодопродуктивності  $Q / Q_0$ . З рис.5 видно, що з використанням НС ТЕМ з підвищеними  $Z$  (криві 2- 4) у режимі нульового теплового навантаження ( $Q = 0$ ) завжди можна чекати росту  $\Delta T_{max}$  у порівнянні із кристалами (крива 1). Однак з переходом до режиму максимальної потужності з ростом  $Q$  на рис.5 з'являється область (5), де характеристики НС поступаються перед кристалами. Звідси випливає, що для повноцінного використання НС ТЕМ у ТЕП необхідне одночасне збільшення параметрів  $Z$  і  $W$  (1 → 3, 4, рис.5) [1, 10, 20]. Для одночасного росту  $Z$  і  $W$  ТЕМ найбільшу ефективність показала оптимізація зонних параметрів матеріалів ( $N$ ,  $E_F$  і ширини забороненої зони  $E_g$ ). Також можливе використання квантово – розмірних ефектів (надгратки, квантові ями, дроти й точки й ін.), створення в дозволений зоні поблизу  $E_F$  «резонансних» станів, використання розсіювання на границях зерен, що забезпечує «фільтрацію» носіїв струму по енергіях (ріст  $r$  і  $\alpha$ ) [1, 4, 6, 8, 10]. Згідно з рис. 3 – 4 для одночасного збільшення  $Z$  і  $W$  НС ТЕМ можна використовувати також ефект «двохканальної» провідності, що діє в ТЕМ в інтервалі  $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2 - 3$ . За необхідністю подальше збільшення  $Z$  і  $W$  ТЕМ можливе за рахунок використання квантових ефектів у НС [1, 10, 20].

<sup>2</sup> Цей висновок стосується до усереднених значень  $Z$  ТЕМ. Наприклад, у сплавах  $SiGe$ , де  $\lambda_{ph}/a \sim 8$  (рис. 4а), існують значні додаткові резерви зростання  $Z$  [1].

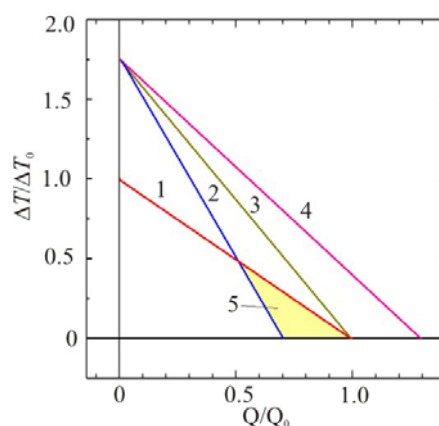


Рис. 5. Відносна зміна перепаду температур  $\Delta T / \Delta T_0$  (1- 4) в залежності від холодопродуктивності  $Q / Q_0$  ТЕО. Матеріали: 1 – кристали ( $\Delta T / \Delta T_0 = Q / Q_0 = 1$ ); 2- 4 - НС.  $Z_{НС} / Z_{КР} = 3$ ;  $W_{НС} / W_{КР}$ : 2 – 0.7; 3 – 1; 4 - 1.3. 5- область, де характеристики НС (2) поступають кристалам (1).

### 3. Інші проблеми використання НС ТЕМ

#### 3.1. Нестійкість НС ТЕМ

Різні види нестійкості НС ТЕМ безпосередньо пов'язані з нестійкістю утворюючих їх нано – часток, які мають підвищену поверхневу енергію [1, 2, 23]. Тому в процесі компактування таких нано – часток з одержанням об'ємних матеріалів спостерігається рекристалізація зерен, що супроводжується ростом їх розмірів на кілька порядків («ефект виштовхування» з нано – області) (табл.1) [5]. У деяких випадках ефект «виштовхування» вдається побороти, наприклад, шляхом використання методу плазмового спікання часток, що супроводжується утворенням вторинної субструктури зерен [1, 10, 22]. Однак основним видом нестійкості НС ТЕМ є їхня дифузійна нестійкість, що проявляється за підвищення температури  $T > T_T \sim 0.4- 0.6 T_m \sim 400- 700$  К (Тут  $T_T$  і  $T_m$  – температури Таммана й плавлення матеріалів відповідно) [22]. На рис. 6 наведено температури плавлення  $T_m$  (1),  $T_{max}$  (2) і Таммана  $T_T = 0.6 T_m$  (3) кристалічних ТЕМ залежно від  $E_g$  зразків.

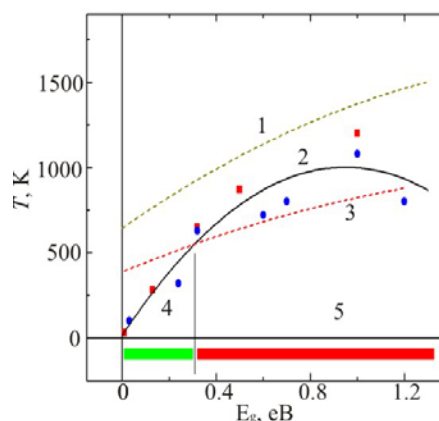


Рис. 6. Температури плавлення  $T_m$  (1),  $T_{max}$  (2) і Таммана  $T_T = 0.6 T_m$  (3) кристалічних ТЕМ в залежності від ширини забороненої зони  $E_g$ . 4 і 5 – інтервали стійкості і нестійкості НС за  $T = T_{max}$ . Зразки: див. підпис до рис.4.

З рис. 6 видно, що за  $T_{max} > 500- 600$  К і  $E_g > 0.3$  еВ НС ТЕМ виявляються нестійкими за температури  $T \sim T_{max}$  (інтервал 5). Стійкими за температури  $T_{max}$  залишаються тільки сплави з  $T_{max} < 500$  К і  $E_g < 0.3$  (інтервал 4), що суттєво обмежує перспективи використання НС в області високих температур. Цей висновок повною мірою стосується до «штучних» НС ТЕМ і меншою мірою – НС

ТЕМ, отриманих з розпадом пересичених твердих розчинів (табл.1). Ще менше цей висновок стосується природних надграток ТЕМ, отриманих кристалізацією з розплаву [1], а також сильно розупорядкованих нано - подібних структур типу  $Ge_{1-x}Te$ , TAGS, LAST і  $Cu_{2-x}Se$  (табл.1). З дифузійною нестійкістю НС ТЕМ безпосередньо зв'язана також їх хімічна нестійкість, обумовлена високою швидкістю дифузії реагентів по границях зерен. Для боротьби з хімічною нестійкістю НС ТЕМ успішно використовуються різні технічні методи [1, 22].

### 3.2. Зміна параметрів оптимізації матеріалів

Перехід «кристал  $\rightarrow$  НС» зменшує величини  $T_{max}$ ,  $n^{opt}$  ( $p^{opt}$ ), а в багатьох випадках і  $E_F$  зразків (рис. 4). Це викликає необхідність зміни правил оптимізації НС ТЕМ порівняно із кристалами. На рис.7 наведено діаграми Берхгольца, що якісно пояснюють відмінності в оптимальній концентрації носіїв струму в кристалах і НС [3]. З рис. 7 видно, що за умови  $\alpha(\text{крист}) \sim \alpha(\text{НС}) \sim \text{const}$  (табл.1) оптимальна концентрація носіїв струму  $n_{opt}$  НС буде зменшуватись, причому відома неузгодженість між  $n_{opt}$  для  $Z$  і  $W$  збільшиться ( $\Delta_1 > \Delta_2$ ).

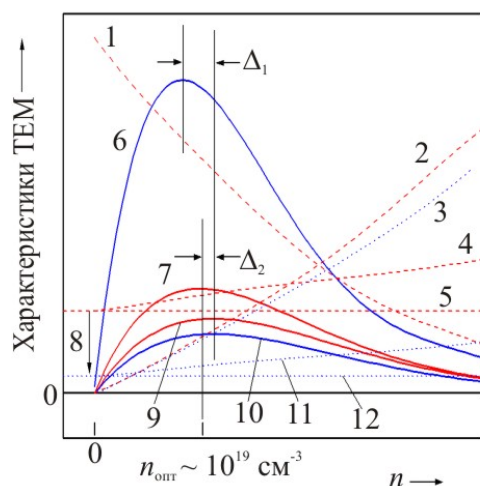


Рис. 7. Діаграми Берхгольца ТЕМ. 1, 2, 4, 5, 7, 9 – кристали; 1, 3, 6, 10, 11, 12 - НС ( $T=300\text{ K}$ ).

Характеристики: 1-  $\alpha \sim \alpha(\text{крист}) \sim \alpha(\text{НС}) \sim \text{const}$ ; 2, 3 -  $\sigma$ ; 4, 11 -  $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$ ; 5, 12 -  $\kappa_L$ ; 6, 7 -  $Z$ ; 9, 10 -  $W$ .

Розузгодження по  $n_{opt}$  між  $Z$  і  $W$ :  $\Delta_1$  - НС;  $\Delta_2$  - кристали. 8 - перехід  $\lambda_{ph} \rightarrow a$ .

Неузгодженість  $\Delta_1 > \Delta_2$  може призвести до необхідності розробки НС ТЕМ з різними параметрами стосовно режимів максимального ККД і максимальної потужності ТЕП.

### 3.3. Контактні ефекти й економія матеріалів

Перехід «кристал  $\rightarrow$  НС» супроводжується ростом теплового ( $r = \kappa^{-1}$ ) і електричного опору ( $\rho = \sigma^{-1}$ ) зразків. У результаті використання НС ТЕМ у ТЕП супроводжується ростом перехідних контактних теплових і електричних опорів термопар, що може призводити до необхідності збільшення довжини віток і зниження ККД приладів [1, 6]. Однак в [23] було показано, що для випадку автомобільних термоелектричних генераторів (АТЕГ), що використовують газоподібні теплоносії [6], внесок контактних опорів НС ТЕМ може бути несуттєвим порівняно з паразитними опорами теплообмінників. У цьому випадку використання НС ТЕМ може призводити до одночасного підвищення ККД ТЕП і істотної економії дорогих ТЕМ (до 3 разів і більше) [24]. Однак

у випадку ТЕП, що використовують рідкі та тверді теплоносії, внесок контактних опорів НС у ККД ТЕП може виявитися істотним, і це слід враховувати при розробці приладів [6].

## Висновок

Дослідження НС ТЕМ – новий, перспективний напрямок сучасного матеріалознавства [1, 2]. У пропонуваній роботі проведений всебічний аналіз характеристик НС ТЕМ і визначено механізми підвищення їх термоелектричної добротності  $Z$  і потужності  $W$ . Показано, що в основі росту параметра  $Z$  НС лежить перехід ТЕМ у фазу «фононне скло – електронний кристал» (ФСЕК). Можливість утворення фази ФСЕК у зразках ( $a = \lambda_{ph} < \lambda_e$ ) пов'язана в роботі із близькістю ТЕМ до переходів  $\lambda_{ph} \rightarrow a$  і  $\lambda_e \rightarrow a$  (тут  $a$  – міжатомна відстань,  $\lambda_{ph}$  і  $\lambda_e$  – середня довжина вільного пробігу фононів і електронів). Для визначення ступеня близькості до фази ФСЕК у роботі розвинений метод  $\lambda$  – діагностики ТЕМ, заснований на оцінці величин  $\lambda_{ph}$  і  $\lambda_e$  у зразках [16]. Застосування  $\lambda$  – діагностики дало можливість встановити, що ріст  $Z$  і  $W$  НС ТЕМ, а також кристалів ТЕМ за високої температури визначаються одними й тими ж механізмами. Цей результат дав можливість оцінити теоретичні межі підвищення параметрів  $Z$  і  $W$  НС ТЕМ у різних інтервалах температур. Оцінки показали, що найбільший ріст  $Z$  НС ТЕМ можливий за кімнатної і нижчих температурах, з ростом температури можливості росту  $Z$  НС ТЕМ знижуються. Застосування  $\lambda$  – діагностики дало можливість визначити також механізми, відповідальні за ріст  $Z$  і  $W$  НС ТЕМ. Показано, що утворення фази ФСЕК і ріст  $Z$  НС ТЕМ відбувається за рахунок зменшення  $\kappa_{\sim} \lambda_{ph}$  з переходом  $\lambda_{ph} \rightarrow a$ . При цьому супутній перехід  $\lambda_e \rightarrow a$  здебільшого знижує  $W$  ТЕМ через зменшення  $\sigma \sim \lambda_e$ . Оскільки зниження  $W$  утруднює використання НС ТЕМ у силових ТЕП, потрібне додаткове збільшення  $\alpha$  і  $W$  НС ТЕМ різними методами. У даній роботі для цього запропоновано використовувати ефект двоканальної провідності, що забезпечує одночасний ріст  $Z$  і  $W$  в інтервалі  $1 \sim \lambda_{ph}/a < \lambda_e/a < 2-3$ . У роботі розглянуто також деякі негативні характеристики НС ТЕМ, що перешкоджають їхньому широкому використанню в ТЕП. Зокрема визначені інтервали дифузійної нестійкості НС за високих температур. Показано, що нині «безпечний» інтервал використання «штучних» НС ТЕМ, очевидно, обмежується температурами, близькими до кімнатної й нижчими. Можна думати, що зазначені недоліки НС ТЕМ можуть бути переборені, а стійкість зразків за високих температур збільшена за допомогою різних технічних методів. Однак, оскільки в наш час зазначені проблеми не вирішені, найбільш перспективними для використання за високих температур поки представляються тільки «природні» НС типу природних надграток на основі багатокомпонентних систем.<sup>3</sup> Також великий інтерес являють собою «природні» нано - подібні структури типу GeTe, TAGS і LAST на основі сильно розупорядкованих фаз, що вже довели свою надійність безперебійною роботою на космічних об'єктах упродовж 10 років і більше [1, 6, 10].

## Література

1. Nolas G.S., Sharp J., Goldsmid H.J. Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments. – Berlin: Springer. 2001. – 293 p.
2. Slack G. New materials and performance limits for thermoelectric cooling // CRC Handbook of Thermoelectrics. Ed.: Rowe D.M. – N.Y.: Boca Raton. 1995. – P. 407 – 440.

---

<sup>3</sup> До «природних» НС належать також шаруваті кристали типу  $Bi_2Te_3$ , період ідентичності яких  $x \sim 3$  нм виявляється дещо меншим від оптимального для ТЕМ ( $x \sim 10 - 40$  нм) [1, 2].

3. Биркхольц У. Термоэлектрические элементы / У Биркхольц // В сб: Аморфные и поликристаллические полупроводники. Под ред. В. Хейванга. Пер. с нем. – М.: Мир. 1987. С.47–74
4. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Л.И. Анатычук // – К.:Наука думка, 1978. – 768 с.
5. Механизмы увеличения термоэлектрической эффективности в объемных нано – структурных поликристаллах / Л.П. Булат, Д.А. Пшеная-Северин, И.А. Драбкин [и др.] // Термоэлектричество. – 2011. – № 1. – С. 14 – 19.
6. Охотин А.С. Термоэлектрические генераторы. / А.С. Охотин, А.А. Ефремов, В.С. Охотин, А.С. Пушкарский // М.: Атомиздат. 1976. – 320 с.
7. Harman T.C., Taylor P.J., Walsh M.P., LaForge B.E. Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices // Science. – 2002. – V. 297. – P. 2229.
8. Ventkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit // Nature. 2001. – V. 413 (6856). – P. 597 – 602.
9. Материалы на основе твердого раствора  $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ , полученные с использованием метода спинингования / Л.Д. Иванова, Л.И. Петрова, Ю.В. Гранаткина [и др.] // Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.В. Ведерникова, Л.Н. Лукьяновой. – СПб: ПИЯФ РАН.– 2010. – С. 88 – 93.
10. Sootsman J., Chung D.Y., Kanatzidis M.G. New and Old Concept in Thermoelectric Materials // Angew. Chem. Int. Ed. – 2009. – V. 48. – P. 8616 – 8639.
11. Восканян А.А. Влияние характера теплового поля на электрические свойства селенида меди / А.А. Восканян, П.Н. Инглизьян, Я.М. Шевченко, Т.Б. Шмакова // ФТП. 1980.–Т.14.–№4.–С.80 – 806.
12. Коржуев М.А. Электрофизические свойства суперионного  $Cu_{2-x}Se$  / М.А. Коржев, В.Ф. Банкина, Б.Ф. Грузинов, Г.С. Бушмарина // ФТП. 1989. – Т.23. – №9. – С.1545- 1551.
13. Коржуев М.А., Банкина В.Ф., Ефимова Б.А., Филипович Н.Н. Электрофизические свойства сплавов  $Cu_{2-x}Se$ , легированных электроактивными добавками // ФТП. 1990. – Т.24.–№5.–С.805–812.
14. Термоэлектрические материалы на основе слоистых соединений в халькогенидных системах с гомологическими рядами / В.С. Земсков, Л.Е. Шелимова, О.Г. Карпинский, [и др.] // Термоэлектричество. 2010. – №5. – С.18 – 33.
15. Коржуев М.А. Использование двухканальной модели проводимости для описания кинетических коэффициентов кристаллов типа  $Ge_{1-x}Te$  и  $Cu_{2-x}Se$  в области высоких температур / М.А. Коржуев, А.В. Лаптев, В.Ф. Дегтярев // Термоэлектрики и их применения. – СПб.: НИЯФ. 2002. – С.133 – 138.
16. Коржуев М.А. Влияние средней длины свободного пробега фононов и электронов на параметры добротности  $Z$  и мощности  $W$  термоэлектрических нано- структур / М.А. Коржуев // Термоэлектрики и их применения. Под ред. М.И. Федорова, Л.Н.Лукьяновой. – СПб.: ПИЯФ. 2012. – С.99 – 105.
17. Коржуев М.А. Сопутствующие эффекты в высокоэффективных термоэлектрических материалах / М.А. Коржуев // Высокочистые вещества. – 1996. - №2. - С.74- 89.
18. Korzhuev M.A. Symmetry Analysis of Thermoelectric Energy Converters with Inhomogeneous Legs // JEMS. 2010. – V.39.- №9. – P.1381 – 1385.
19. Коржуев М.А. Эффект Холла в термоэлектрических материалах типа  $Ge_{1-x}Te$  и  $Cu_{2-x}Se$  в области  $\lambda \rightarrow a$  / М.А. Коржуев // ФТТ. – 1993. – Т.35. – №11. – С.3043 – 3052.
20. Физико- химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Под ред. Новоселовой А.В. – М.: Наука, 1979. – 340 с.

21. Киселева Н.Н. Запрещенная зона твердых тел (полупроводники, диэлектрики, полуметаллы). Определение запрещенной зоны неорганических веществ- полупроводников / Н.Н. Киселева, В.А. Дударев, М.А. Коржуев // Database «Bandgap» [b.g.imet-db.ru/ about database.asp](http://b.g.imet-db.ru/about/database.asp). 2007.
22. Кадзикава Т. Успехи в области термоэлектрической технологии генерирования электроэнергии в Японии / Т. Кадзикава // Термоэлектричество. 2011. – №3. – С.5 – 19.
23. Мейер К. Физико- химическая кристаллография. / К. Майер // Пер. с нем. – М.: Metallurgia, 1972. – С. 480
24. Коржуев М.А. Некоторые «узкие места» автомобильных термоэлектрических генераторов и поиск новых материалов для их устранения / М.А. Коржуев, Ю.В. Гранаткина // Термоэлектричество. – 2012. – №1. – С.81 – 94.

Надійшла до редакції 22.04.2013



УДК 544.62; 539.23; 538.93; 537.322

Ольховська С.І., Рогачова О.І.



Ольховська С.І.

Національний технічний університет  
«Харківський політехнічний інститут»,  
вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002, Україна



Рогачова О.І.

**РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ  
ТЕЛУРИДУ СВИНЦЮ Й ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ  
ВЛАСТИВОСТІ**

Проведено дослідження впливу товщини  $d$  на термоелектричні властивості (коефіцієнт Зеєбека  $S$ , електропровідність  $\sigma$ , коефіцієнт Холла  $R_H$  і рухливість носіїв заряду  $\mu_H$ ) плівок товщиною  $d = 8 - 170$  нм, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі кристалів  $PbTe$  з надлишком свинцю на підложки (001)  $KCl$  і покритих шаром  $Al_2O_3$ . Встановлено, що плівки з товщинами  $d < 75$  нм мають діркову провідність, а при  $d > 75$  нм перенос заряду визначається носіями заряду  $n$ -типу. Інверсія знака провідності поблизу  $d \approx 75$  нм зв'язується зі зміною умов термодинамічної рівноваги в плівках у порівнянні із кристалом, а також з особливостями випаровування й конденсації матеріалу. На  $d$ -залежностях кінетичних коефіцієнтів плівок з дірковою провідністю спостерігаються осциляції, наявність яких пояснюється квантуванням діркового газу носіїв. Розрахунки періоду осциляцій  $\Delta d$  з використанням моделі нескінченно глибокої прямокутної потенційної ями добре узгоджуються з експериментальним значенням  $\Delta d$ . Для плівок з  $n$ -типом провідності значення кінетичних коефіцієнтів збільшуються з ростом  $d$ , що вказує на прояв класичного розмірного ефекту.

**Ключові слова:** тонка плівка, класичний і квантовий розмірний ефект, товщина.

*The influence of thickness  $d$  on thermoelectric properties (the Seebeck coefficient  $S$ , electric conductivity  $\sigma$ , the Hall coefficient  $R_H$ , charge carrier mobility  $\mu_H$ ) of films  $d=8-170$ nm in thickness, prepared by vacuum evaporation of  $PbTe$  crystals with lead excess onto (001)  $KCl$  substrates coated with  $Al_2O_3$  layer has been studied. It has been established that films with  $d<75$ nm possess hole conductivity, and at  $d>75$  nm carrier transport is determined by  $n$ -type charge carriers. The inversion of conductivity sign close to  $d\approx 75$  nm is attributed to a change in thermodynamic equilibrium conditions in the films as compared to crystal, as well as to material evaporation and condensation features. Oscillations on the  $d$ -dependences of the kinetic coefficients of films with  $p$ -type conductivity are attributable to quantization of the hole gas of carriers. Calculation of oscillation period  $\Delta d$  using a model of infinitely deep rectangular potential well is in good agreement with the experimentally determined  $\Delta d$  value. For  $n$ -type conductivity films the values of kinetic coefficients increase with increase in  $d$ , which points to manifestation of a classical size effect.*

**Key words:** thin film, classical and quantum size effect, thickness.

## Вступ

Напівпровідникові сполуки IV-VI широко застосовуються в термоелектриці, оптоелектроніці, ІЧ-техніці й інших галузях науки й техніки [1-4]. Телурид свинцю ( $PbTe$ ) добре відомий як один із кращих матеріалів для термоелектричних (ТЕ) генераторів, що працюють в інтервалі середніх температур [2,3].

Виявлення значного збільшення ТЕ добротності у надгратках на основі напівпровідників класу IV-VI [5-8], передбачене раніше теоретично [5], викликає інтерес до вивчення термоелектричних властивостей  $PbTe$  у тонкоплівковому стані.

До однієї з основних задач нанофізики й нанотехнологій можна віднести розробку методів одержання й дослідження властивостей матеріалів у низькорозмірному стані (квантові ями, квантові нитки, квантові точки). У тонкоплівковому стані розмір зразка в одному напрямку значно менший від розмірів зразка у двох інших напрямках. Значний вплив на транспортні властивості 2D-структур можуть виявляти розмірні ефекти: класичний (КлРЕ), який можна спостерігати у випадку, коли довжина вільного пробігу носіїв заряду порівняна з товщиною  $d$  плівки, і квантовий (КРЕ), що проявляється, коли товщина плівки стає порівняною з величиною довжини хвилі де Бройля [9].

У низці робіт (див., наприклад, [10-16]) для плівок халькогенідів свинцю ( $PbS$ ,  $PbSe$ ,  $PbTe$ ), отриманих термічним випаровуванням у вакуумі шихти з різною концентрацією носіїв заряду як  $n$ -, так і  $p$ -типу (від  $\sim 10^{18}$  до  $10^{20}$   $\text{см}^{-3}$ ), автори спостерігали осцилюючий характер залежностей ТЕ властивостей (коефіцієнта Зеєбека  $S$ , електропровідності  $\sigma$ , рухливості носіїв заряду  $\mu_H$  і ТЕ потужності  $P = S^2\sigma$ ) від товщини  $d$  плівок, пов'язуючи це явище із проявом КРЕ. Виявлений у плівках  $PbSe$ , отриманих із кристалів стехіометричного  $p$ - $PbSe$ , ріст із товщиною монотонних складових  $\sigma$  і  $\mu_H$ , автори роботи [17] пояснили проявом КлРЕ, обумовленого збільшенням внеску дифузійного розсіювання носіїв на інтерфейсах зі зменшенням  $d$ . Результати, отримані в роботах [16,17], продемонстрували, що, змінюючи товщину плівок з малим кроком по величині  $d$  у широкому інтервалі товщин, можна на тих самих об'єктах одночасно вивчати КРЕ й КлРЕ.

Мета пропонованої роботи – дослідити розмірні ефекти в плівках, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі на підложки (001)KCl кристалів  $n$ - $PbTe$  з надлишком свинцю (2 ат.%  $Pb$ ) і покритих шаром  $Al_2O_3$ . У роботі [15] на плівках, отриманих аналогічним способом, захищених від взаємодії з киснем повітря шаром  $EuS$  товщиною  $\sim 30$  нм, що мають  $n$ -тип провідності, були виявлені товщинні осциляції кінетичних властивостей з періодом  $\Delta d \sim 100$  нм, хоча теоретичний розрахунок  $\Delta d$  з використанням моделі прямокутної ями з нескінченно високими стінками давав суттєво менше значення:  $\Delta d = 20$  нм. Спостережувану невідповідність автори [15] пов'язали зі значною кількістю спрощень, використовуваних у моделі, а також з недостатньою кількістю тонкоплівкових зразків з різними значеннями  $d$ . Остання обставина визначила постановку пропонованої роботи.

У результаті проведених в роботі досліджень удалося виявити наявність в інтервалі малих товщин області з  $p$ -типом провідності, виявити осцилюючий характер  $d$  – залежностей кінетичних властивостей у цій області, визначити період осциляцій, що практично відповідає теоретично розрахованому, а також спостерігати прояв КлРЕ в області товщин з електронним типом провідності.

## Методика експерименту

Епітаксійні плівки  $PbTe$  товщинами  $d = 8$ -170 нм були отримані термічним випаровуванням у вакуумі ( $\sim 10^{-5}$ - $10^{-6}$  Па) кристалів  $PbTe\langle Pb \rangle$  з надлишком свинцю (2 ат. %  $Pb$ ) з наступною конденсацією на свіжі відколи (001) KCl за температури  $(520 \pm 10)$  К. Швидкість конденсації матеріалу становила 0.5-1.0 нм/с. Товщину плівки  $d$  контролювали за допомогою кварцового резонатора, попередньо відкаліброваного за допомогою інтерферометра (для  $d > 100$  нм) і методу малокутової рентгенівської дифракції (для  $d < 100$  нм). Зверху на плівку електронно-променевим методом наносили шар  $Al_2O_3$  товщиною  $\sim 10$ -15 нм. Широкозонний напівпровідник  $Al_2O_3$ , з одного боку, охороняв плівки  $PbTe\langle Pb \rangle$  від окислення й механічних ушкоджень, а, з іншого боку, виступав

як бар'єрний шар, внесок якого в провідність малий. Електропровідність  $\sigma$  і коефіцієнт Холла  $R_H$  вимірювали стандартним *dc* методом з похибкою, що не перевищує  $\pm 5\%$ . В якості контактів використовували індій. Холлівську рухливість носіїв заряду  $\mu_H$  розраховували за формулою  $\mu_H = R_H \cdot \sigma$ , а концентрацію носіїв заряду визначали в припущенні одного сорту носіїв заряду як  $n = r/(e \cdot R_H)$ , де холл-фактор  $r = 1$ . Вимірювання  $S$  здійснювали компенсаційним методом щодо міді в площині плівок з точністю  $\pm 3\%$ . Тип носіїв заряду визначали за знаком  $R_H$  і  $S$ . Вимірювання здійснювали на свіжоприготовлених зразках за кімнатної температури.

## Результати

Вимірювання показали, що кристал  $PbTe\langle Pb \rangle$ , використовуваний як шихта для одержання плівок, мав електронну провідність (що узгоджується з відомими літературними даними [1]) і мав такі електрофізичні параметри:  $n = 7 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ,  $S = -180 \text{ мкВ/К}$ ,  $\sigma = 140 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $\mu_H = 125 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ . З переходом до тонкоплівкового стану електронний тип провідності спостерігався тільки в плівках з товщиною  $d \geq 75 \text{ нм}$ , а при менших товщинах знак провідності змінювався на протилежний.

Однією з можливих причин появи діркової провідності за  $d \leq 75 \text{ нм}$  у плівках  $PbTe\langle Pb \rangle$  може бути зміна умов термодинамічної рівноваги в тонкоплівковому стані порівнянно з об'ємним кристалом і як наслідок – зміна рівноважної концентрації дефектів у плівці. Можна також припустити, що зміна типу провідності зі зміною товщини плівки визначається особливостями випаровування кристалів. У процесі нагрівання  $PbTe$  випаровується в основному у вигляді молекул  $PbTe$  (енергія дисоціації молекули  $PbTe$  229.2 Дж/моль значно перевищує теплоту сублимації 224.6 Дж/моль), хоча, крім молекул  $PbTe$ , у парах у незначній кількості можуть бути наявні атоми свинцю або телуру [18]. Хоча вміст вільного  $Te$  в парах малий, за конденсації цей надлишковий  $Te$  може акумулюватися в обсязі плівки, що осаджується, і приводить до *p*-типу провідності. Вплив даного фактора буде найбільш значним при малих товщинах плівки. Слід також враховувати можливість часткового ревіпаровування надлишкового свинцю в процесі осадження на підложки. Той факт, що в роботі [15] з використанням шихти того ж матеріалу, що й у даній роботі, *p*-область не спостерігалася, очевидно, можна пояснити тим, що товщина (30 нм) і матеріал ( $EuS$ ) захисного покриття на плівці  $PbTe$  відрізнялися від значень цих величин у даній роботі й краще охороняли плівку від окислення. У роботах [15,19] було встановлено, що типом провідності можна керувати шляхом зміни товщини  $d$  плівки й товщини захисного шару  $d_{EuS}$ : наявність  $EuS$  з  $d_{EuS} > 30 \text{ нм}$  повністю захищає плівку халькогенідів свинцю від окислення й зберігає *n*-тип провідності, а за  $d_{EuS} < 30 \text{ нм}$  точка інверсії типу провідності зміщується в область менших товщин.

На рис. 1 наведено  $d$ -залежності  $S$ ,  $\sigma$ ,  $R_H$  і  $\mu_H$  тонких плівок  $PbTe\langle Pb \rangle$ , отримані у пропонованій роботі.

З рис. 1 видно, що в інтервалі товщин, які відповідають *p*-типу провідності в плівках  $PbTe\langle Pb \rangle$ , спостерігається немонотонний характер зміни  $S$ ,  $\sigma$ ,  $R_H$  і  $\mu_H$  з товщиною: кінетичні коефіцієнти осцилюють з ростом  $d$ . Відзначимо, що положення максимумів на залежностях  $S(d)$  і  $R_H(d)$  збігаються між собою й відповідають мінімумам на кривих  $\sigma(d)$  і  $\mu_H(d)$  (рис. 1). Цей факт, а також та обставина, що  $\sigma$ ,  $S$  і  $R_H$  вимірювалися незалежно одне від одного, підтверджує реальність наявності осциляцій. Середня відстань між максимумами або мінімумами (період осциляцій) становить  $\Delta d = (16 \pm 2) \text{ нм}$ . Слід зазначити, що амплітуди осциляцій на залежностях  $S(d)$ ,  $\sigma(d)$ ,  $R_H(d)$  і  $\mu_H(d)$  досить великі, досягаючи 25%, 100%, 80% і 80% відповідно. З ростом товщини плівки амплітуда  $d$ -осциляцій кінетичних коефіцієнтів зменшується.

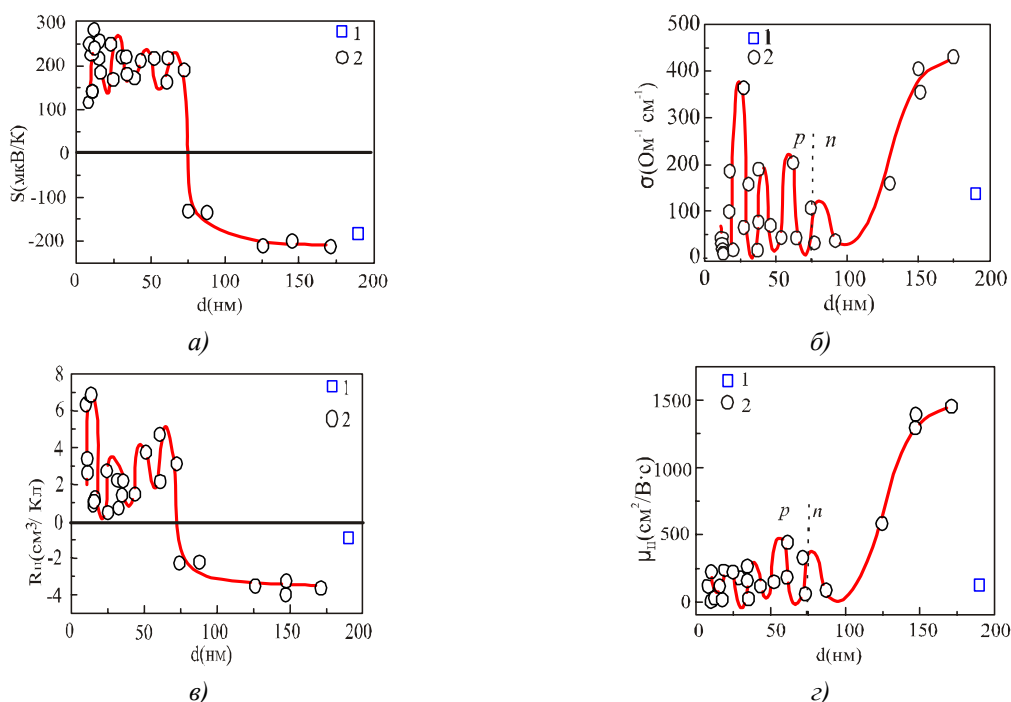


Рис. 1. Товщинні залежності коефіцієнта Зеєбека  $S$  (а), електропровідності  $\sigma$  (б), коефіцієнта Холла  $R_H$  (с) і холлівської рухливості  $\mu_H$  (д):  
1 – кристал  $PbTe<Pb>$ ; 2 – плівки  $(001)KCl/PbTe<Pb>/Al_2O_3$ .

Наявність осциляцій на  $d$ -залежностях кінетичних властивостей плівок  $p$ - $PbTe<Pb>$  ми пов'язуємо із проявом КРЕ. Враховуючи, що плівка  $PbTe<Pb>$  розташована між двома ізоляторами – підложкою  $(001) KCl$  і захисним шаром  $Al_2O_3$ , рух носіїв заряду (у цьому випадку, дірок) у напрямку, перпендикулярному площині тонкої плівки, обмежений, що приводить до квантування поперечної складової квазіімпульсу дірок у даному напрямку й утворення поперечних енергетичних підзон. Рух носія в площині плівки не квантується. Тому структуру  $(001)KCl/PbTe<Pb>/Al_2O_3$  приблизно можна уявити як прямокутну потенційну квантову яму з нескінченно високими стінками. У такому випадку в наближенні ефективної маси рівні енергії записуються як [9]

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_z^*} \frac{\pi^2}{d^2} N^2 + \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m_x^*} + \frac{\hbar^2 k_y^2}{2m_y^*}, \quad (1)$$

де  $m_z^*$  – ефективна маса уздовж напрямку, перпендикулярного квантовій ямі,  $k_x$ ,  $k_y$  і  $m_x^*$ ,  $m_y^*$  – компоненти хвильового вектора й ефективної маси, відповідно, за руху носія заряду паралельно квантовій ямі. Зі зміною  $d$  на величину, рівну половині довжини хвилі де Бройля,  $\lambda_F/2$  ( $\lambda_F$  – довжина хвилі де Бройля на рівні Фермі), підзони  $N$  будуть послідовно перетинати рівень Фермі  $\varepsilon_F$ , що спричинить стрибкоподібну зміну густини станів. Осциляції густини станів приводять до осциляцій транспортних властивостей. Величини періоду осциляцій  $\Delta d$  і  $N$  можуть бути визначені з використанням наступних виразів [9]:

$$\Delta d = \frac{\lambda_F}{2} = \frac{h}{\sqrt{8m_z^* \varepsilon_F}}, \quad (2)$$

$$N = \frac{k_F d}{\pi} = \frac{d}{\lambda_F/2} = \frac{d \sqrt{8m_z^* \varepsilon_F}}{h}. \quad (3)$$

Неважко показати [14], що товщина  $d_1$ , за якої перша підзона перетинає рівень Фермі ( $E_1 = \varepsilon_F$ ), рівна  $d_1 = h/\sqrt{8m_z^*\varepsilon_F} = \Delta d$ , тобто є не що інше, як період осциляцій. Тому для визначення  $\Delta d$  немає необхідності проводити вимірювання транспортних властивостей плівок у широкому інтервалі товщин, а досить експериментально виявити перший екстремум на  $d$ -залежностях властивостей, який і дасть найбільш точне значення величини  $\Delta d$ .

Для досліджуваних структур  $(001)KCl/PbTe<Pb>/Al_2O_3$  з урахуванням відомих значень ефективної маси дірок у  $p$ - $PbTe$  (поперечна й поздовжня компоненти ефективної маси  $m_l^* = 0.022 m_0$ ,  $m_t^* = 0.31 m_0$  відповідно) [1] і значення  $\varepsilon_F$ , визначеного за середньою концентрацією дірок ( $p = 3.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) на ділянці з  $p$ -типом провідності ( $d < 75 \text{ нм}$ ), за формулою (2) був розрахований період осциляцій, який склав  $\Delta d = (17 \pm 2) \text{ нм}$ . Отримане значення  $\Delta d$  дуже добре узгоджується з експериментально визначеною середньою відстанню між сусідніми максимумами на  $d$ -залежностях  $S$ ,  $R_H$ ,  $\sigma$  і  $\mu_H$ , також як і з положенням першого екстремуму в  $p$ -області ( $d_l = 14 \pm 1 \text{ нм}$ ) (рис. 1).

Квантові товщинні осциляції кінетичних властивостей чітко виявляються за кімнатної температури, хоча згідно з теоретичним представленням помітний прояв осциляцій можливий тільки за низьких температур [20]. Факт спостереження КРЕ може вказувати на досить високий ступінь структурної досконалості плівок і/або на вплив інших факторів.

У плівках  $n$ - $PbTe<Pb>$  (з  $d > 75 \text{ нм}$ ) отримані більші значення  $\sigma$  і  $\mu_n$ , ніж у кристалі  $PbTe<Pb>$ , з якого препарувалися плівки, що може свідчити про більш високу структурну досконалість плівок порівняно із кристалом.

З аналізом характеру зміни кінетичних коефіцієнтів від товщини плівок з  $n$ -типом провідності ( $d > 75 \text{ нм}$ ) видно (рис. 1), що з ростом  $d$  монотонна складова  $S$ ,  $\sigma$  і  $\mu_n$  збільшується й поступово виходить на насичення. Такий характер зміни  $S$ ,  $\sigma$  і  $\mu_n$  з товщиною вказує на наявності КЛРЕ.

## Висновки

Методом термічного випаровування у вакуумі кристалів  $PbTe$  з надлишком свинцю з наступною конденсацією на підложки  $(001) KCl$  отримані тонкі плівки  $PbTe<Pb>$  товщинами  $d = 8\text{-}170 \text{ нм}$ . Встановлено, що має місце зміна типу провідності з  $n$ - на  $p$ -тип за товщини шару  $PbTe$   $d \approx 75 \text{ нм}$ . Пропускається, що інверсія знака провідності може бути пов'язана зі зміною умов термодинамічної рівноваги в 2  $D$ -стані порівняно з об'ємним кристалом, особливостями процесів випаровування й конденсації або з недостатньою товщиною захисного покриття  $Al_2O_3$ .

Показано, що в інтервалі товщин  $d \leq 75 \text{ нм}$  спостерігаються товщинні осциляції коефіцієнта Зеєбека, коефіцієнта Холла, електропровідності й рухливості дірок з періодом  $\Delta d = (16 \pm 2) \text{ нм}$ , що зв'язується із квантуванням енергетичного спектра дірок і проявом КРЕ. Теоретичні розрахунки періоду квантових осциляцій з використанням моделі нескінченно глибокої прямокутної потенціальної ями добре узгоджується з експериментально визначеними значеннями  $\Delta d$ .

Аналіз монотонних складових залежностей транспортних коефіцієнтів від товщини плівок з електронною провідністю ( $d \geq 75 \text{ нм}$ ) показав, що значення коефіцієнта Зеєбека, електропровідності й рухливості електронів збільшуються з ростом товщини й поступово виходять на насичення, що пов'язується із проявом класичного розмірного ефекту.

Робота виконана за підтримки Державного Фонду Фундаментальних досліджень України (Грант #UU 42/006) і Фонду цивільних досліджень і розвитку США (CRDF Global, грант # UKP-7074-KK-12).

## Література

1. Равич Ю.И. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца *PbTe*, *PbSe* и *PbS*. – / Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов // М.: Наука, 1968. – С. 384.
2. Sorrell C.C., Sugihara S., Nowotny J. Materials for energy conversion devices. – Woodhead Pub. Limited, 2005. – 416 p.
3. LaLonde A.D., Pei Y., Wang H., Snyder G.J. Lead telluride alloy thermoelectrics // *Materials Today*. – 14. – 2011. – P. 526-532.
4. Pei Y., Wang H., Snyder G.J. Band engineering of thermoelectric materials // *Advanced Materials*. – 24. – 2012. – P. 6125-6135.
5. Dresselhaus M.S., Lin Y.-M., Cronin S.B., Rabin O., Black M.R., Dresselhaus G. Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research. – San Diego, CA: Academic Press, 2001. – P. 1-121.
6. Hicks L.D., Harman T.C., Sun X., Dresselhaus M.S. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B*. – 53. – 1996. – R10493- R10496.
7. Harman T.C., Spears D.L., Manfra M.J.J. High thermoelectric figures of merit in *PbTe* quantum wells // *J. Electron. Mater.* – 25. – 1996. – P. 1121-1127.
8. Harman T.C., Spears D.L., Walsh M.P. *PbTe/Te* superlattice structures with enhanced thermoelectric figures of merit // *J. Electron. Mater.* – 28. – 1999. – P. L1-L5.
9. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. – / Ю.Ф. Комник // М.: Атомиздат, 1979. – 264 с.
10. Rogacheva E.I., Tavrina T.V., Nashchekina O.N., Grigorov S.N., Nasedkin K.A., Dresselhaus M.S., Cronin S.B. Quantum size effects in *PbSe* quantum wells // *Appl. Phys. Lett.* – 80. – 2002. – P/2690-2693.
11. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Tavrina T.V., Us M., Dresselhaus M.S., Cronin S.B., Rabin O. Quantum size effects in IV-VI quantum wells // *Physica E*. – 17. – 2003. – P. 313-315.
12. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Vekhov Y.O., Dresselhaus M.S., Cronin S.B. Effect of thickness on the thermoelectric properties of *PbS* thin films // *Thin Solid Films*. – 423. – 2002. – P. 115-118.
13. Rogacheva E.I., Vodoretz O.S., Nashchekina O.N., Sipatov A.Yu., Fedorov A.G., Olkhovskaya S.I., Dresselhaus M.S. Oscillatory Behavior of Thermoelectric Properties in *p-PbTe* Quantum Wells // *J. Electronic Materials*. – 39(9). – 2010. – P. 2085-2091.
14. Rogacheva E.I. and Dresselhaus M.S. Quantum size effects and thermoelectric transport in IV-VI - based 2D-structures // *Proc. ECT (Odessa, Ukraine)*. – 2007. – P. 29-34.
15. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Grigorov S.N., Us M. A., Dresselhaus M.S., Cronin S.B. Oscillatory behaviour of the transport properties in *PbTe* quantum wells // *Nanotechnology*. – 14. – 2003. – P. 53-59.
16. Рогачева Е.И. Размерные эффекты в тонких пленках *PbSe* / Е.И. Рогачева, О.Н. Нащечкина, С.И. Ольховская, М.С. Дресселхаус // *Термоэлектричество*. – №4. – 2012. – С. 27-35.
17. Рогачева Е.И. Размерный эффект в тонких пленках селенида свинца / Е.И. Рогачова, С.И. Ольховская, А.Ю. Сипатов, А.Г. // *Вісник ХНУ, серія «Фізика»*. – 914(13). – 2010. – С. 115-118.
18. Фрейк Д.М. Получение пленок соединений  $A^{IV}B^{VI}$  (обзор) / Д.М. Фрейк // *Приборы и техника эксперимента*. – 1976. – №5. – С. 7-17.
19. Rogacheva E.I., Krivulkin I.M., Nashchekina O.N., Sipatov A.Yu., Volobuev V.V., Dresselhaus M.S. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of *PbTe* and *PbS* epitaxial films // *Applied Physics Letters*. – 78. – 2001. – P. 1661-1663.
20. Тавгер Б.А. Квантовые размерные эффекты в полупроводниковых и полуметаллических пленках / Б.А. Тавгер, В.Я. Демиховский // *УФН*. – 96. – 1968. – С. 61-86.

Надійшла до редакції 20.09.2013

---

## ЗБІЛЬШЕННЯ ФАКТОРА ПОТУЖНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ЕЛЕМЕНТА З ВИКОРИСТАННЯМ ТИСКУ

---

*У роботі розглянуто задачу створення термоелемента з поліпшеними характеристиками за рахунок використання впливу високого тиску. Здійснено відбір термоелектриків p- і n-типу, що покращують термоелектричні характеристики під впливом тиску. Виміри проведені на автоматизованій установці з використанням як алмазних, так і твердосплавних ковадл. Отримані результати для деяких сполук вказують на принципову можливість створення термоелектричного елемента, що складається з p- і n-віток, які підвищують свої характеристики в однаковому діапазоні тисків. Оцінено збільшення параметра потужності термоелемента при конкретних значень прикладеного тиску відносно нормальних умов. Розглянуті різні варіанти використання високого тиску в термоелектричних пристроях. Робота частково підтримана програмою Президії РАН.*

**Ключові слова:** термоелемент, високі тиски, сполуки на основі  $Bi_2Te_3$ , термоелектрична потужність.

*In the present work the task of creating a thermoelectric element with improved characteristics using high-pressure impact is considered. The search for p- and n-type thermoelectrics whose thermoelectric parameters are improved under pressure has been performed. The measurements have been carried out using an automated set-up with both diamond and hard alloy anvils. The results obtained for some compounds indicate the possibility of creating a thermoelectric element containing both n- and p-type legs with enhanced characteristics within the same pressure range. The power factor of the element has been estimated for specific values of applied pressure with respect to normal conditions. Various variants of using high pressure in thermoelectric devices have been discussed. The work is partly supported by the Program of the RAS Presidium.*

**Key words:** thermoelement, high pressures,  $Bi_2Te_3$  based compounds, thermoelectric power

### Вступ

Поліпшення термоелектричних (ТЕ) параметрів, а саме фактор потужності  $\alpha=S^2/\rho$  і коефіцієнта добротності  $Z=S^2/(\rho\lambda)$ , де  $S$  – коефіцієнт термоЕРС,  $\rho$  – питомий електричний опір,  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності, дотепер є основним завданням дослідження термоелектричних матеріалів [1, 2]. Серед основних матеріалів для високоякісних низькотемпературних термоелементів телурид вісмуту є найперспективнішим. Причому нарівні із традиційними сполуками n-типу на основі  $Bi_2Te_3$  у термоелектричній індустрії також затребувані матеріали p-типу з подібною структурою [3-6]. ТЕ параметри  $Bi_2Te_3$  звичайно оптимізуються за допомогою «технологічних факторів», таких, як (і) легування й іонне заміщення [5-8], модифікація мезоструктури (наноструктурування, надгратки, квантові точки й квантові дротики) [3, 9-15], і зміна умов синтезу [15-18]. Не припиняється також пошук альтернативних ТЕ матеріалів

середньотемпературного діапазону [19]. Останнім часом було виявлено поліпшення ТЕ властивостей в  $p$ - $Bi_2Te_3$  під впливом високого тиску [20, 21].

У даній роботі здійснено вимірювання коефіцієнта термоЕРС  $S$  і електричного опору  $R$  у потрійних і четверних халькогенідів на основі кристалів  $Bi_2(Sb_2)Te_3$ , що мають високі вихідні ТЕ параметри в нормальних умовах. Мета роботи – пошук можливостей збільшення вихідних ТЕ параметрів ( $P$ ,  $Z$ ) як у кристалів  $n$ -типу, так і в кристалів  $p$ -типу для створення високоефективного термоелемента.

### Деталі експерименту

Залежності  $S(P)$  і  $R(P)$ , де  $P$  – тиск отримані з використанням автоматизованої установки високого тиску, що дає можливість одночасно заміряти кілька характеристик мікроразка за високого тиску [22]. Для створення високого тиску використовувалися камери із двома різними типами ковадл: ковадла Бріджмена, виготовлені із синтетичних алмазів з робочим діаметром  $d \sim 0.6$  мм, і ковадла тороїдальної форми, виготовлені з карбіду вольфраму з робочим діаметром центрального напівсферичного поглиблення в ковадлі  $d \sim 1$  мм [23, 24].

*Таблиця 1*

*ТЕ параметри зразків за нормальних умов*

No	Речовина	Коефіцієнт термоЕРС $S$ , мкВ К <sup>-1</sup>	Електропровідність $\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> см <sup>-1</sup>	Потужність $P$ , 10 <sup>-5</sup> Вт см <sup>-1</sup> К <sup>-2</sup>
2	$Bi_2Te_{2.73}Se_{0.27}$	-227	938	4.83
3	$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	-225	882	4.47
4	$Bi_2Te_{2.82}Se_{0.09}S_{0.09}$	-216	987	4.60
6	$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	205	1216	5.11
7	$Bi_{0.6}Sb_{1.4}Te_3$	209	998	4.36
8	$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	220	1037	5.02

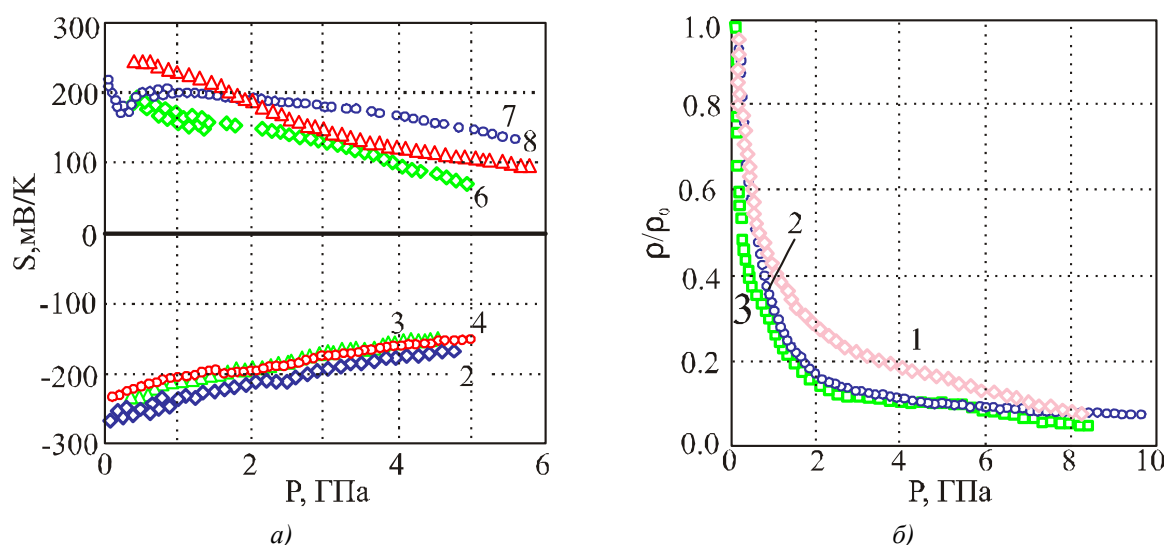


Рис. 1. Залежність коефіцієнта термоЕРС  $S$  (ліворуч) і відносного опору  $\rho/\rho_0$  (праворуч) від тиску  $P$  для зразків, показаних у таблиці 1. Номери кривих відповідають номерам зразків [26].



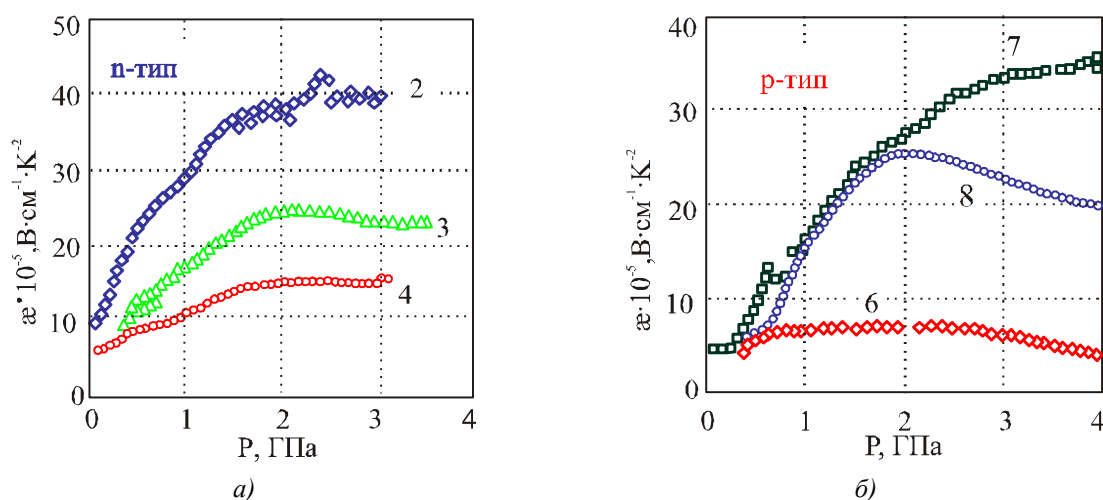


Рис. 2. Залежності параметра потужності  $\alpha$  для зразків 2, 3, 4 (ліворуч) і 6, 7, 8 (праворуч), показаних у таблиці 1. Номери кривих відповідають номерам зразків.

Зразок розміром  $200 \times 200 \times 30 \text{ мкм}^3$  ( $200 \times 200 \times 250 \text{ мкм}^3$ ) розміщувався в отворі контейнера з літографського каменю для камери з ковадлами Бріджмена (тороїдальними ковадлами) [23, 24]. Величина тиску в камері визначалася з точністю  $\sim 10\%$  по каліброваній кривій «зусилля–тиск», побудованій по реєстрації фазових переходів в  $\text{Bi}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{PbSe}$ ,  $\text{CdSe}$ , і т.д. [25]. Зусилля, що прикладається, визначалося за показниками цифрового динамометра з тензорезистивними датчиками [23]. Оскільки ковадла мають високу електричну провідність, вони використовувалися також як електричні контакти до зразка. Під час вимірювання термоЕРС нагрівалося верхнє ковадло. Температурна різниця уздовж зразка  $\Delta t$  визначалася у фіксованих точках ковадл із використанням мідно-константанових термопар. Розрахунки температурного розподілу в системі «ковадла-контейнер-зразок» були проведені в [22, 25]. Для кожного зразка було здійснено кілька циклів вимірів (до 5-ти) із підвищенням/зниженням тиску.

## Результати термоелектричних випробувань і обговорення

Для досліджень були взяті потрібні й четвертні кристали  $p$ - і  $n$ -типу на основі  $\text{Bi}_2(\text{Sb}_2)\text{Te}_3$ , що мають високі ТЕ параметри за нормальних умов (див. таблицю 1). Характеристики зразків у таблиці 1. Оскільки відомо, що  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  і сполуки на його основі мають структурний фазовий перехід за тиску, вищого від 6-8 ГПа [27, 28], то верхня межа тиску, що прикладається, була обмежена значеннями  $\sim 5$ -6 для перевірки оборотності ТЕ властивостей зі зміною тиску.

Поступове зменшення величини термоЕРС  $S$  (в абсолютних значеннях) з підвищенням тиску спостерігалось як для зразків  $n$ -типу, так і для зразків  $p$ -типу (рис. 1). Електричний опір також демонструє падіння зі збільшенням тиску, як у випадку подвійної сполуки  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  (рис. 1) [20]. Розрахункові значення параметра потужності, отримані з використанням експериментальних даних  $S(P)$  і  $R(P)$ , для сполук  $p$ -типу мають немонотонну залежність тиску  $P$  з максимумом у діапазоні  $\sim 2$  – 4 ГПа (рис. 2), у той час як для сполук  $n$ -типу досягаються максимальні значення за  $\sim 2$  ГПа й далі не міняються зі збільшенням тиску (див. рис. 2). Немонотонна залежність  $\alpha$  від  $P$  очевидно, пов'язана зі зміною електронної структури під тиском [20, 27-29]. Беручи до уваги експериментальні результати, можливий добір пари сполук  $p$ - і  $n$ -типу, що мають максимальні значення,  $P$  в одному діапазоні тиску, як, наприклад: зразки № 2 – 4 ( $n$ -тип) і зразок № 7 ( $p$ -тип) при  $\sim 3$  – 5 або зразки № 2 – 4 ( $n$ -тип) і зразок № 8 ( $p$ -тип) за  $\sim 2$  ГПа, і зразки № 2 – 4 ( $n$ -тип) і зразок № 6 ( $p$ -тип) за  $\sim 2$  – 3,5 ГПа. Найбільші значення  $\alpha$

досягаються у пари “зразки 3 або 4 (*n*-тип) – зразок 7 (*p*-тип)” поблизу  $P \sim 4$  ГПа (див. рис. 2). Цикли декомпресії вказують на оборотність ефекту підвищення параметра потужності зі збільшенням тиску. Таким чином, виготовлення високоефективного термоелемента, що складається з *p*- і *n*-віток, здається можливим за рахунок збереження тиску  $\sim 2 - 4$  ГПа в невеликому пристрої або стислих плівках. Варіант автономної камери високого тиску з ковадлами із синтетичних алмазів, використовуваної для випробувань у магнітних полях [21], може стати оптимальним обладнанням, тому що штучні алмази мають як чудову теплопровідність, так і високу електропровідність, і дають можливість підводити тепловий потік і здійснювати електричне сполучення в термоелементі.

Спостережуване збільшення параметра потужності під тиском пов'язане з помірним зменшенням абсолютного значення  $S$  і швидшим падінням електричного опору. У подвійній сполуці  $Bi_2Te_3$  ширина забороненої зони  $E_g=0.17$  еВ зменшується з ростом тиску, що пояснює поведінку  $S$  і  $R$ . У потрійних й четвертних халькогенідах на основі  $Bi_2(Sb_2)Te_3$  значення  $E_g$  трохи змінене за рахунок хімічного заміщення в ґратці, що призводить до досягнення «оптимальної» ширини забороненої зони [21] (і таким чином найбільших ТЕ параметрів) за інших значень  $P$  (рис. 2).

Із загального виразу для електропровідності ( $\sigma$ ), і термоЕРС  $S: \sigma = \int \sigma(E)(-\partial\phi/\partial E)dE$  і  $S = k/|e| \left[ \frac{(E - E_F)}{kT} \right] \left[ \frac{\sigma(E)}{\sigma} \right] (-\partial\phi/\partial E) dE$  (де  $f$  – функція розподілу,  $E_F$  – енергія Ферми,  $E$  – енергія електронів,  $k$  константа Больцмана, і  $e$  – заряд електрона), можна одержати рівняння для коефіцієнта Зеебека напівпровідника з однією додатковою дірковою зоною [20]

$$\frac{S}{k/|e|} = \left\{ \sum_i \frac{\sigma_{pi} - \sigma_{ni}}{\sigma} \times (r+2) + \sum_i \frac{(\sigma_{pi} - \sigma_{ni})}{\sigma} \frac{E_g}{2kT} + \frac{3}{4} \ln \frac{m_p^*}{m_n^*} + \frac{\Delta E_v}{kT} \frac{\sigma_{p2}}{\sigma} \right\}, \quad (1)$$

де  $\sigma = \Sigma(\sigma_{vt} + \sigma_{\pi t})$  – загальна провідність і  $r$  – параметр розсіювання носіїв. Індекс  $i$  відповідає електронній та дірковій зонам, а також додатковій дірковій зоні ( $i=2$ ). Згідно з недавніми обчисленнями [30], сама верхня валентна зона в  $Bi_2Te_3$  лежить уздовж напрямку  $Z-U$  у зоні Бріллюена й перевищує другу зону за енергією на  $\Delta eV \approx 3.8$  меВ ( $\Delta eV \approx 40$  меВ в [31]). Друга валентна зона відіграє важливу роль у досягненні високих значень ТЕ властивостей як у бінарній сполуці  $Bi_2Te_3$  [20, 29], так і в потрійних й четвертних халькогенідах на основі  $Bi_2Te_3$ . Енергетична щілина між дірковими зонами  $\Delta eV$  росте з тиском ( $deV/dp \sim +30$  меВ/ГПа [32]), тоді як ширина забороненої зони зменшується з коефіцієнтом – 20/60 меВ/ГПа до/після  $P \sim 3$  ГПа [28]. Оскільки додаток тиску веде до звуження ширини забороненої зони і таким чином до збільшення концентрації носіїв заряду, то це в підсумку призводить до збільшення власної провідності. Подане рівняння дає можливість пояснити складну поведінку термоЕРС від тиску для цих сполук.

Цікаво також зробити оцінку для зміни добротності  $ZT$  під тиском (де  $T$  – температура). У нормальних умовах для *n*- і *p*-матеріалів добротність  $ZT \sim 0.9$ . Експериментальні дані зміни теплопровідності за високих тисків 1.6-10 ГПа для сполук  $Bi_2Te_3$  і  $Sb_2Te_3$  указують на максимальне збільшення теплопровідності  $\lambda$  удвічі за тиску до 4 ГПа [33-35]. Таким чином, можна грубо оцінити значення, що досягаються, добротності для досліджених зразків як  $ZT \approx 3$ . Ця величина близька до величини добротності в передових об'ємних термоелектриків на основі  $Bi_2(Sb_2)Te_3$  [1-3]. Така оцінка певною мірою може бути завищена в силу невідомого внеску

електронної складової теплопровідності в досліджених зразках, яка повинна збільшуватися через сильне зменшення опору.

### Випробування термоелемента високого тиску

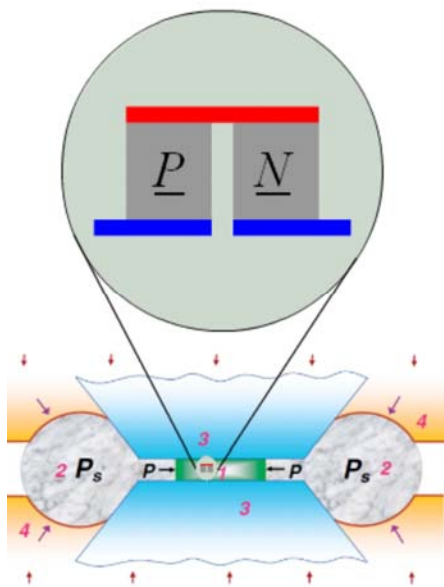


Рис. 3. Принципова схема термоелемента високого тиску  
1-термоелемент, 2-контейнер,  
3-ковадла, 4-плунжери.

У рамках пропонованої роботи був створений і випробуваний термоелемент високого тиску. Принципова схема такого обладнання являє собою мініатюрну камеру високого тиску з ковадлами типу Бріджмена з ізолюючого матеріалу – нітриду бору (рис. 3). Вітки *p*-типу й *n*-типу даного термоелемента, виготовлені зі зразків N. 8 і N. 2 (табл. 1), закладені в контейнер, подібний тому, що використовувався в описаних вище експериментальних установках (рис. 3). Діаметр робочої поверхні ковадл 2.0 мм. Електричні контакти до кожної вітки термоелемента й до електричних виводів усього термоелемента були виконані з тонких бронзових стрічок. У відповідності з експериментальними даними, показаними на рис. 2, найбільший параметр потужності для даного термоелемента досягається за тиску

~2-3 ГПа. Обладнання має притиску гайку, яка дає можливість збереження високого тиску після зняття зусилля з термоелемента.

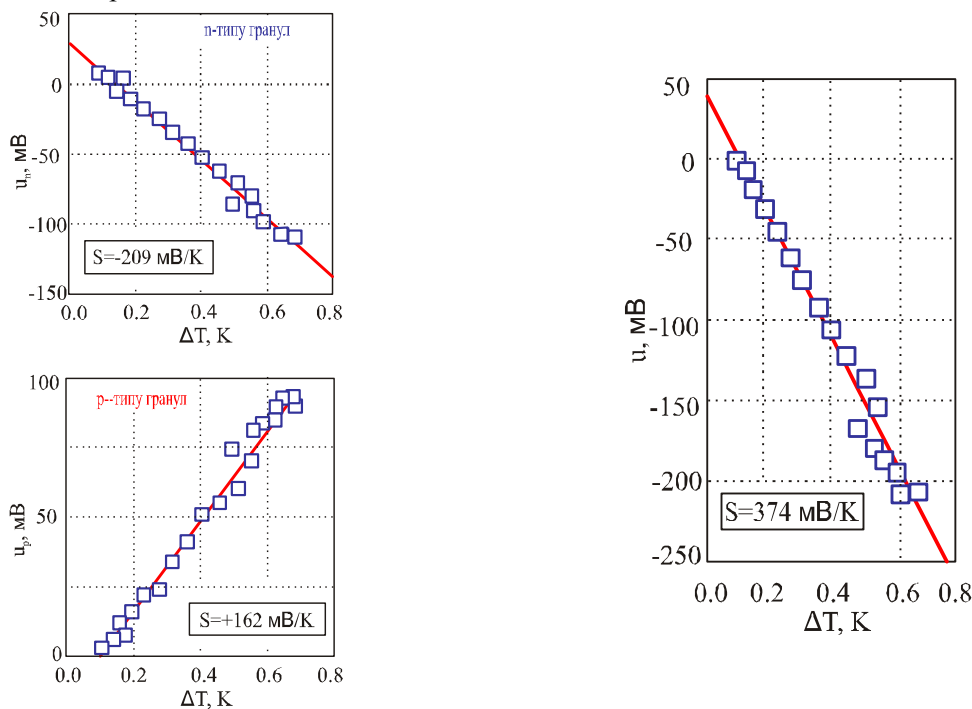


Рис. 4. Експериментальні дані термоелектричних випробувань для кожної вітки (ліворуч) і для

цілого термоелемента (праворуч) за тиску  $P \sim 2.5$  ГПа. Графіки показують експериментальні залежності ТЕ сигналу від різниці температур (відзначені квадратами). Коефіцієнт Зеебека  $S$  визначався з лінійного нахилу залежності (прямі лінії).

Високий тиск  $\sim 2.5$  ГПа у термоелектричному обладнанні створювався за допомогою гідравлічного преса, після чого тиск фіксувався для ТЕ випробувань. Результати термоелектричних випробувань дали можливість оцінити ТЕ параметр потужності термоелемента високого тиску (рис. 4). За даними залежностей електричного опору (не показано) і термоЕРС від тиску (рис. 4) виявлено збільшення ТЕ параметра потужності в  $3.4 \pm 0.9$  раза для кожної вітки і для цілого термоелемента (рис. 4). За відомостями авторів, випробування термоелемента під тиском до  $\sim 2.5$  ГПа здійснено вперше.

## Висновок

Підводячи підсумок, можна сказати, що зростання тиску призводить до істотного збільшення ТЕ ефективності  $p$ - і  $n$ -зразків потрійних і четвертих халькогенідів на основі  $Bi_2(Sb_2)Te_3$ , що мають високі вихідні ТЕ параметри за нормальних умов. Величина ефекту перевищує значення, отримані раніше [36].

Було створено модель термоелемента, випробувана за тиску  $\sim 2.5$  ГПа. Досягнуто збільшення термоелектричного параметра потужності в  $3.4 \pm 0.9$  рази для кожної вітки і для термоелемента в цілому. Є кілька шляхів збереження високих тисків у нормальних умовах: мініатюрні ковадла із синтетичних алмазів (нітриду бору), тиск у напружених плівках, створення тиску за допомогою температурного градієнта за рахунок застосування матеріалів з високим коефіцієнтом температурного розширення (вода за низьких температур, деякі полімери і т.д.).

Слід зазначити, що пошук високих ТЕ параметрів звичайно обмежений нормальним тиском. Однак на даний момент кращі показники у відомих термоелектриків досягаються аж ніяк не за нормальної температури. Так, для деяких сполук на основі  $Bi_2Te_3$  діапазон оптимальних температур лежить нижче кімнатної температури, а для сполук на основі  $PbTe$  і сплавів  $SiGe$  оптимальні значення ТЕ параметрів досягаються за більш високих температурах  $\sim 600-1000$  К. Модифікація хімічного складу цих речовин не призводить до зрушення оптимального температурного діапазону до нормальної температури. Використовуючи дану аналогію, можна припустити, що для згаданих матеріалів оптимальний діапазон тисків, що відповідає найбільшим ТЕ параметрам, також може лежати далеко від нормальних умов (атмосферному  $P$ ), і з такого погляду істотне підвищення параметра потужності під тиском, отримане в нашій роботі, для термоелемента не виглядає настільки несподіваним.

Подяка. Робота виконана за фінансової підтримки програми РАН (проект № 01.2.006 13394), УрВ РАН у рамках програми "Речовина за високої густої енергії" Президії РАН (проект 2-1004) і Міністерства освіти й науки Росії (контракт 14.518.11.7020).

## Література

1. DiSalvo F.J., Thermoelectric cooling and power generation, Science, 285, 1999, P.703-706.
2. Tritt T.M., Holey and unholey semiconductors, Science, 283, 1999, P.804-805.
3. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B., Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, Nature, 413, 2001, P.597-602.

4. Tang X.F., Xie W.J., Li H., Zhao W.Y., Zhang Q.J., Niino M., Preparation and thermoelectric transport properties of high-performance *p*-type  $Bi_2Te_3$  with layered nanostructure, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 2007, 012102.
5. Chung D.-Y., Hogan T., Brazis P., Rocci-Lane M., Kannewurf C., Bastea M., Uher C., Kanatzidis M.G.,  $CsBi_4Te_6$ : A high-performance thermoelectric material for low-temperature applications, *Science*, 287, 2000, P.1024 – 1027.
6. Polvani D.A., Meng J.F., Shekar N.V.C., Sharp J., Badding J.V., Large improvement in thermoelectric properties in pressure-tuned *p*-type  $Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te_3$ , *Chem. Mater.*, 13, 2001, 2068 – 2071.
7. Wang G.F., Cagin T., Investigation of effective mass of carriers in  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  superlattices via electronic structure studies on its component crystals, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 2006, 152101.
8. Лукьянова Н. Анализ термоэлектрической эффективности твердых растворов  $n-(Bi, Sb)_2(Te, Se, S)_3$  в рамках модели с изотропным механизмом рассеяния, / Н. Лукьянова, В.А. Кутасов, П.П. Константинов // ФТТ, 42, 2000, 1985 – 1991.
9. Singh M.P., Bhandari C.M., Thermoelectric properties of bismuth telluride quantum wires, *Solid State Commun.*, 127, 2003, P.649 – 654.
10. Zhao X.B., Ji X.H., Zhang Y.H., Zhu T.J., Tu J.P., Zhang X.B., Bismuth telluride nanotubes and the effects on the thermoelectric properties of nanotube-containing nanocomposites, *Appl. Phys. Lett.*, 86, 2005, 062111.
11. Zhou J.H., Jin C.G., Seol J.H., Li X.G., Shi L., Thermoelectric properties of individual electrodeposited bismuth telluride nanowires, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 2005, 133109.
12. Lee S., Allmen P., Tight-binding modeling of thermoelectric properties of bismuth telluride, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 2006, 022107.
13. Bulman G.E., Siivola E., Shen B., Venkatasubramanian R., Large external  $\Delta T$  and cooling power densities in thin-film  $Bi_2Te_3$ -superlattice thermoelectric cooling devices, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 2006, 122117.
14. Yang B., Han Z.H., Temperature-dependent thermal conductivity of nanorod-based nanofluids, *Appl. Phys. Lett.*, 89, 2006, 083111.
15. Ni H.L., Zhao X.B., Zhu T.J., Ji X.H., Tu J.P., Synthesis and thermoelectric properties of  $Bi_2Te_3$  based nanocomposites, *J. Alloys Compd.*, 397, 2005, P.317-321.
16. Yamashita O., Tomiyoshi S., Makita K.J., Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit, *Appl. Phys.*, 93, 2003, 368-374.
17. Walachova J., Zeipl R., Zelinka J., Malina V., Pavelka M., Jelinek M., Studnicka V., Lost'ak P., High room-temperature figure of merit of thin layers prepared by laser ablation from  $Bi_2Te_3$  target, *Appl. Phys. Lett.*, 87, 2005, 081902.
18. Su T.C., Zhu P.W., Ma H.A., Ren G.Z., Chen L.X., Guo W.L., Iami Y., Jia X.P., Electrical transport and high thermoelectric properties of  $PbTe$  doped with  $Bi_2Te_3$  prepared by HPHT, *Solid State Commun.*, 138, 2006, P.580-584.
19. Lowhorn N.D., Tritt T.M., Abbott E.E., Kolis J.W., Enhancement of the power factor of the transition metal pentatelluride  $HfTe_5$  by rare-earth doping, *Appl. Phys. Lett.*, 88, 2006, 022101.
20. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Vorontsov G.V., Manakov A.Y., Likhacheva A.Y., Kulbachinskii V.A., Giant improvement of thermoelectric power factor of  $Bi_2Te_3$  under pressure, *J. Appl. Phys.*, 104, 2008, 53713.
21. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., High-pressure routes in the thermoelectricity or how one can improve a performance of thermoelectrics., *Chem Mater*, 22, 2010, P.635-647.

22. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Derevskov A.Y., Shchennikov Jr.V.V., Automated portable high-pressure setup for study of phase transitions in solids, *J. Phys. Chem. Solids*, 67, 2006, 2203-2209.
23. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Observation of a new high-pressure semimetal phase of GaAs from pressure dependence of the thermopower, *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, 2006, L551.
24. Ovsyannikov S.V., Shchennikov V.V., Pressure-tuned colossal improvement of thermoelectric efficiency of *PbTe*, *Appl. Phys. Lett.*, 90, 2007, 122103.
25. Shchennikov V.V., Ovsyannikov S.V., Bazhenov A.V., A composite high-pressure cell with sintered diamond insets for study of thermoelectric and thermomagnetic properties in a range up to 30 GPa: Application to Pr and PbTe, *J. Phys. Chem. Solids*, 69, 2008, 2315-2324.
26. Термоэлектрические свойства трех- и четырехкомпонентных соединений на основе  $Bi_2Te_3$  при высоком давлении, Сборник докладов XIII Семинара «Термоэлектрики и их применения», / В.В. Щеников, И.В. Коробейников, Г.В. Воронцов [и др.] // 13-14 ноября 2012 г., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия, P.162-167.
27. Ovsyannikov S.V., Grigor'eva Yu.A., Vorontsov G.V., Luk'yanova L.N., Kutasov V.A., Shchennikov V.V., Thermoelectric properties of *p-Bi<sub>2-x</sub>Sb<sub>x</sub>Te<sub>3</sub>* solid solutions under pressure, *Phys. Solid State*, 54, 2012, P.261-266.
28. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе теллурида висмута ( $Bi_2Te_3$ ), / Б.М. Гольцман, В.А. Кудинов, И.А. Смирнов // Москва, Наука, 1972, 320.
29. Askerov B.M., *Electron transport phenomena in semiconductors*, Singapore, World Scientific, 1994, P.416.
30. Youn S.J., Freeman A.J., First-principles electronic structure and its relation to thermoelectric properties of  $Bi_2Te_3$ , *Phys. Rev. B*, 63, 2001, 085112.
31. Scheidemantel T.J., Ambrosch-Draxl C., Thonhauser T., Badding J.V., Sofo J.O., Transport coefficients from first-principles calculations, *Phys. Rev. B*, 68, 2003, 125210.
32. Влияние давления на энергетический спектр  $Bi_2Te_3$ , / В.А. Кульбачинский, Н.Е. Клокова, Я. Хорак [и др.] // ФТТ, 31, 1989, P.205 – 208.
33. Averkin A.A., Zhaparov Z.Z., Stilbans L.S., Influence of hydrostatic pressure on thermal conductivity of semiconducting materials, *Sov. Phys. Semicond.*, 5, 1972, 1954-1956.
34. Sakai N., Kajiwara T., Takemura K., Minomura S., Fujii Y., Pressure-induced phase transition in  $Sb_2Te_3$ , *Solid State Commun.*, 40, 1981, 1045-1047.
35. Jacobsen M.K., Sinogeikin S.V., Kumar R.S., Cornelius A.L., High pressure transport characteristics of  $Bi_2Te_3$ ,  $Sb_2Te_3$ , and  $BiSbTe_3$ , *J. Phys. Chem. Solids*, 73, 2010, 1154–1158.
36. Khvostantsev L.G., Orlov A.I., Abrikosov N.K., Svechnikova T.E., Chizhevskaya S.N., Thermoelectric properties and phase transitions in  $Bi_2Te_3$  under hydrostatic pressure up to 9 GPa and temperature up to 300 °C, *Phys. Status Solidi A*, 71, 1982, P.49-53.

Надійшла до редакції 18.05.2013

УДК 537.322.11

Анатичук Л.І.<sup>1</sup>, Жен-Донг-Хванг<sup>2</sup>, Лисько В.В.<sup>1</sup>, Прибила А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;

<sup>2</sup>Інститут дослідження промислових технологій, MCL/ITRI,  
Корп.77,N 195 Сек. 4 Чунь Сінь Роуд, Чутунг, Сіньчжу, Тайвань

---

## ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ РЕКУПЕРАТОРИ ТЕПЛА ДЛЯ ЦЕМЕНТНИХ ПЕЧЕЙ

---

*У роботі показано результати досліджень, спрямованих на вивчення можливості використання термоелектричного перетворення енергії для рекуперації тепла, випромінюваного нагрітими обертовими поверхнями цементних печей, не змінюючи при цьому температурні технологічні умови функціонування самих печей. Така можливість встановлена шляхом зміни ступеня чорноти поверхні печі. Побудовані залежності максимального ККД і температури гарячого теплообмінника термоелектричного генератора від ступеня чорноти поверхні цементної печі. Розраховано максимальний ККД термоелектричного генератора і його проектна потужність.*

**Ключові слова:** рекуператор, цементна піч, термоелектричний модуль.

*In the present work the results of the research aimed at the studies of the possibility of use of thermoelectric energy conversion for recuperation of the heat radiated by the preheated rotating surfaces of the cement kilns are presented. The temperature specifications of the kilns functioning remain unchanged, though. To reach this, the degree of emissivity of the kiln surface should be changed. The dependences were obtained of the maximum efficiency and temperature of the thermoelectric generator hot heat exchanger on the emissivity of the cement kiln surface. Both maximum efficiency of a thermoelectric generator and its designed capacity were estimated.*

**Key words:** recuperation, cement kiln, thermoelectricity module.

### Вступ

*Загальна характеристика проблеми.* Практично вся апаратура й устаткування для технологічних процесів у промисловості, теплові машини (турбіни, двигуни внутрішнього згорання й ін.) під час своєї роботи розсіюють величезну кількість теплових відходів, які є важливою складовою термального забруднення навколишнього середовища [1]. У зв'язку з цим зниження теплових відходів, а також їх використання, (у першу чергу для одержання електричної енергії,) є винятково важливим завданням. Температури таких теплових відходів досить різні й орієнтовно перебувають в інтервалі 50-700 °С. Застосування теплових машин для цього інтервалу температур, особливо нижчих, ніж 400 °С, у більшості випадків нераціональне. Як показує аналіз, найбільш сприятливим для рекуперації тепла за таких температур є термоелектричний спосіб прямого перетворення теплової енергії в електричну [2-4]. Крім того, властивості джерел тепла (їх габарити, режими роботи, переносники тепла) досить різноманітні. Зокрема цікавою є задача рекуперації тепла випромінюваного нагрітими обертовими поверхнями цементних печей. Для таких умов термоелектричний спосіб перетворення енергії є найбільш придатним, оскільки термоелектричні перетворювачі легко адаптуються до різних джерел теплової енергії [5].

Важливою є й та обставина, що останнім часом було розроблено такі перетворювачі (модулі), питома вартість яких 0.5-2 \$/Вт забезпечує рентабельність термоелектричних рекуператорів тепла.

*Аналіз літератури.* Відомі термоелектричні обладнання для рекуперації відпрацьованого тепла двигунів внутрішнього згорання [6], газових прокатних печей [7], турбін газоперекачувальних агрегатів [8]. У всіх розглянутих випадках термоелектричний генератор (його гаряча теплообмінна поверхня) перебуває в контакті з нагрітою поверхнею, що віддає тепло. Однак у випадку використання тепла від оберткової цементної печі така конструкція не прийнятна. У такому випадку ефективним є використання теплового випромінювання цих нагрітих поверхонь [9]. Перешкодою до використання таких генераторів для рекуперації тепла цементних печей є те, що наявність термоелектричного генератора змінює температурний режим самої печі, що не бажано для технологічного процесу виготовлення цементу.

*Мета пропонованої роботи* – вивчення можливості використання термоелектричного перетворення енергії для рекуперації тепла, випромінюваного нагрітими обертковими поверхнями цементних печей, не змінюючи при цьому температурні технологічні умови функціонування самих печей.

## Постановка задачі

Зовнішній вигляд і схема цементної печі показано на рис. 1-2.



Рис. 1. Зовнішній вигляд цементної печі [10].

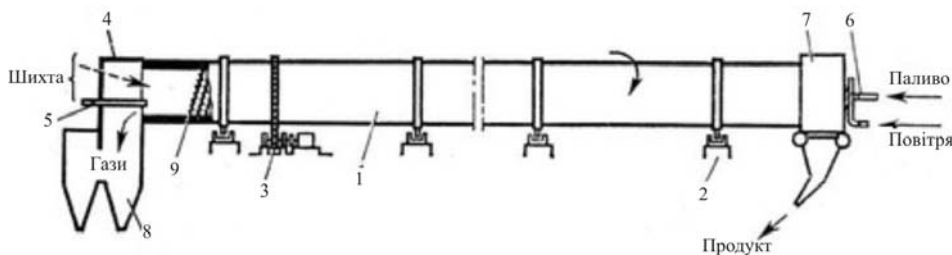


Рис. 2. Схематичне зображення цементної печі [11].

1 – металевий барабан, 2 – опорні ролики, 3 – електродвигун з редуктором і зубчастою передачею, 4 – голівка для завантаження шихти, 5 – форсунки для подачі шихти, 6 – форсунки для введення палива, 7 – гаряча голівка, 8 – система очищення від пилу, 9 – теплообмінні обладнання.

Для досягнення цілей роботи використано дві фізичні моделі теплообміну від цементної печі. У першій розглянуто теплообмін печі без наявності термоелектричного генератора (рис.3). Це було необхідно для визначення тепловіддачі без наявності зовнішнього споживача тепла. У другій моделі проводився облік наявності термоелектричного генератора, який вносить зміни в температурний і



тепловий режим цементної печі, а також розрахунки необхідного збільшення ступеня чорноти поверхні печі, за якого тепловіддача від неї не змінюється.

### Теплообмін цементної печі за відсутності термоелектричного генератора

Розглянута модель цементної печі являє собою циліндр 1 діаметром  $d = 4.8$  м і довжиною  $L = 76$  м, підтримуваний за температури  $T_1 = 300$  °С (рис. 3).

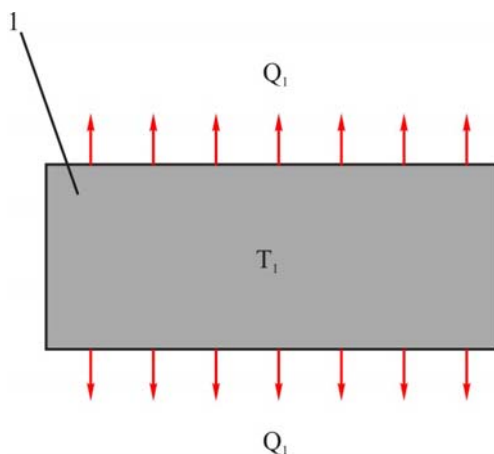


Рис. 3. Модель цементної печі за відсутності термоелектричного генератора.

Температура печі встановлюється внаслідок балансу тепла, що виділяється в її об'ємі, з теплопередачею в навколишнє середовище. При цьому передача тепла в навколишнє середовище здійснюється шляхом вільної конвекції й випромінювання. Повний тепловий потік з бічної поверхні такого циліндра можна записати у вигляді

$$Q_1 = Q_{conv} + Q_{rad}, \quad (1)$$

де  $Q_{conv}$  – тепловий потік конвекцією,  $Q_{rad}$  – тепловий потік випромінюванням.

Тепловий потік випромінюванням може бути визначений на основі закону Стефана-Больцмана

$$Q_{rad} = \varepsilon_1 \sigma S (T_1^4 - T_0^4), \quad (2)$$

де  $\varepsilon_1$  – ступінь чорноти поверхні,  $\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8}$  Вт·м<sup>-2</sup>·К<sup>-4</sup> – постійна Стефана-Больцмана,  $S = \pi dL$  – площа бічної поверхні печі,  $T_0$  – температура навколишнього середовища.

Для розрахунків конвективної складової необхідно визначити критерій Нуссельта, який за вільної конвекції є функцією критеріїв Прандтля й Грасгофа й слабо залежить від форми тіла [12, 13]:

$$\frac{\alpha l}{\kappa} = f \left( \frac{\nu}{a}; \frac{g l^3}{\nu^2} \beta \Delta t; \text{форма тіла} \right). \quad (3)$$

Тут  $\beta$  [1/град] – коефіцієнт об'ємного розширення середовища;  $\Delta t$  – тепловий напір;

$$\frac{\nu}{a} = Pr, \quad \frac{g l^3}{\nu^2} \beta \Delta t = Gr. \quad (4)$$

У газах термічний опір зосереджується у вузькому пристінному шарі, у якому переважає молекулярне тертя. Таким чином, система рівнянь руху буде містити тільки чотири незалежні змінні замість п'яти ( $a$ ,  $g \beta \Delta t$ ,  $\nu$ ,  $l$ ) і дає тільки один визначальний критерій:

$$Pr Gr = \frac{g l^3}{a \nu} \beta \Delta t. \quad (5)$$

За лінійний розмір  $l$  для горизонтальної труби береться її діаметр. Розрахункові формули мають вигляд:

а) за  $10^3 < Pr Gr < 5 \cdot 10^2$

$$\alpha = A_1 \left( \frac{\Delta t}{l^5} \right)^{1/3} \quad (6)$$

б) за  $5 \cdot 10^2 < Pr Gr < 2 \cdot 10^7$

$$\alpha = A_2 \left( \frac{\Delta t}{l} \right)^{1/4} \quad (7)$$

в)  $Pr Gr > 2 \cdot 10^7$

$$\alpha = A_3 \Delta t^{1/3} \quad (8)$$

Для повітря за середньої температури  $T_{av} = \frac{1}{2}(T_1 + T_0)$  значення коефіцієнтів  $A_{1-3}$  такі:  $A_1 = 0.28$ ,  $A_2 = 1.07$ ,  $A_3 = 1.05$ .

У розглянутому випадку  $Pr Gr = 1.3 \cdot 10^{12}$  і відповідно  $\alpha = 6.8$  Вт/(м<sup>2</sup>\* К). Таким чином, повний тепловий потік  $Q_l$  з бічної поверхні печі буде становити 5.07 МВт, включаючи 2.1 МВт конвекцією й 2.97 МВт випромінюванням.

#### Теплообмін цементної печі за наявності термоелектричного генератора на її бічній поверхні

З установою на бічній поверхні печі блоків термоелектричних генераторів (рис. 2), температура гарячої сторони яких повинна перевищувати температуру навколишнього середовища, тепловий потік від печі зменшиться, що неприпустимо. Тому для забезпечення колишнього відводу тепла, ступінь чорноти поверхні печі потрібно збільшити.

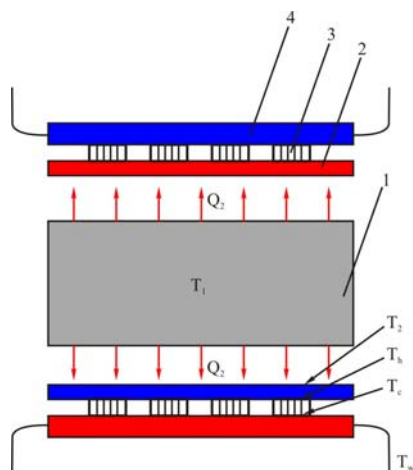


Рис. 4. Модель цементної печі за наявності термоелектричного генератора.  
 1 – частина поверхні печі, 2 – гарячий теплообмінник,  
 3 – термоелектричні модулі,  
 4 – холодний водяний теплообмінник.

Повний тепловий потік з бічної поверхні печі в такому випадку можна записати у вигляді

$$Q_2 = \varepsilon'_1 \varepsilon_2 \sigma S (T_1^4 - T_2^4) + Q'_{conv} \quad (9)$$

При цьому теплопередачу конвекцією  $Q'_{conv}$  можна вирахувати за формулами теплопровідності для твердої стінки за допомогою введення еквівалентного коефіцієнта теплопровідності повітряного прошарку.

Еквівалентний коефіцієнт теплопровідності прошарку, при неврахуванні тепловіддачі випромінюванням від однієї стінки до іншої визначається за формулою

$$K_{eq} = \varepsilon_{conv} K, \quad (10)$$

де  $\kappa$  – коефіцієнт теплопровідності середовища, що заповнює прошарок,  $\kappa=0.0355$  Вт/м\* К для повітря за температури 150°C),  $\varepsilon_{conv} = f(Pr Gr)$  – коефіцієнт, що враховує вплив конвекції.

Розрахункові формули для визначення коефіцієнта конвекції:

$$\text{а) за } 10^4 < Pr Gr \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^k \left(\frac{d}{\delta}\right)^n < 10^7$$

$$\varepsilon_{conv} = 0.062 \left[ Pr Gr \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^k \left(\frac{d}{\delta}\right)^n \right]^{1/3}, \quad (11)$$

$$\text{б) за } 10^7 < Pr Gr \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^k \left(\frac{d}{\delta}\right)^n < 10^{10}$$

$$\varepsilon_{conv} = 0.22 \left[ Pr Gr \left(\frac{L_1}{L_2}\right)^k \left(\frac{d}{\delta}\right)^n \right]^{1/4}, \quad (12)$$

де  $\delta$  – товщина шару,  $L_1 / L_2$  – відношення довжини шляху конвективного потоку від нижньої грані нагрівача до зустрічі з холодильником до висоти цього шляху,  $d$  – діаметр нагрівача. Для похилого циліндричного шару  $L_1 / L_2 = 1$ ,  $k=3$ ,  $n=0$ ; для горизонтального циліндричного шару  $L_1 / L_2 = \pi r + \delta / d + \delta$ ,  $k=3$ ,  $n=0$ .

Зі значенням комплексу  $Pr Gr (L_1/L_2)^k (d/\delta)^n < 10^3$  вплив конвекції в щілині практично відсутній і розрахунки ведуться тільки по теплопровідності.

При обчисленні критеріїв за визначальну температуру прийнято середню температуру

$$T_{av} = \frac{1}{2}(T_1 + T_0), \quad (13)$$

за визначальний розмір приймається товщина шару  $\delta$  (5 см).

Для даного випадку величина  $Pr Gr (L_1/L_2)^k (d/\delta)^n = 7.6 \cdot 10^5$ , а  $\varepsilon_{conv} = 2.62$ . Відповідно  $\kappa_{eq} = 0.093$  Вт/(м\*К), а тепловий потік конвекцією від бічної поверхні печі до гарячого теплообмінника термоелектричного генератора буде залежати від температури, що встановилася,  $T_2$ .

Вплив обертання внутрішнього циліндра на тепловіддачу в подібних задачах, задачах Куетта-Тейлора, враховується через безрозмірні параметри – число Рейнольдса  $Re_h$ , що характеризує вимушену кільцеву течію або число Тейлора. При цьому зручним для використання є модифіковане число Тейлора [14]

$$T_{am} = \frac{\Omega^2 d^2 \delta^3}{2\nu(d + \delta)} \left( \frac{1697}{\pi^4} C \right), \quad (14)$$

$$C = 0.0571 \left( 1 - 0.652 \frac{2\delta}{d} \right) + 0.00056 \left( 1 - 0.652 \frac{2\delta}{d} \right)^{-1}, \quad (15)$$

де  $\Omega$ - кутова швидкість обертання.

До виникнення вторинних течій ( $T_{am} < 1700$ ) число Нуссельта  $Nu^*$  визначається рівністю і не залежить від властивостей газу, розмірів і швидкості обертового циліндра.

$$Nu^* = 2 \quad (16)$$

З виникненням макровихрових вторинних течій уже необхідно враховувати число Тейлора  $T_{am} \approx$

17000...1\*10<sup>5</sup> для повітря коефіцієнт тепловіддачі визначається емпіричною формулою

$$Nu^* = 0.128T_{am}^{0.367} \quad (17)$$

У діапазоні  $T_{am} \approx 10^4 \dots 2 \cdot 10^8$

$$Nu^* = 0.42T_{am}^{0.25} Pr^{0.25} \quad (18)$$

У діапазоні  $T_{am} \approx 10^7 \dots 2 \cdot 10^9$

$$Nu^* = 0.28T_{am}^{0.285} \quad (19)$$

У такий спосіб врахування обертання печі дає підвищення тепловіддачі конвекцією в 2.2 рази.

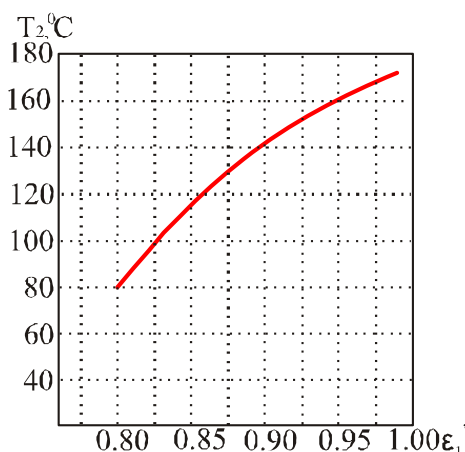


Рис. 5. Залежність температури гарячого теплообмінника від ступеня чорноти печі.

Для знаходження нового ступеня чорноти бічної поверхні печі  $\varepsilon_1'$ , необхідної для забезпечення заданого тепловідводу, потрібно добитися рівності потоків тепла  $Q_1$  і  $Q_2$ . При цьому температура гарячого теплообмінника буде залежати від значення  $\varepsilon_1'$ . Розрахунки показали, що значення температури гарячого теплообмінника  $T_2$  з покриттям поверхні печі спеціальною фарбою зі ступенем чорноти від 0.80 до 0.99 будуть перебувати в діапазоні від 80 до 172°C (рис. 5).

Залежність ККД термоелектричної батареї від  $\varepsilon_1'$ , отримана з експериментальних залежностей  $\eta$  від перепаду температур ( $T_h - T_c$ ), наведено на рис. 6.

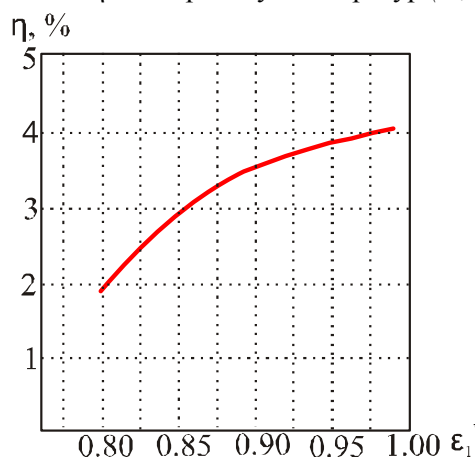


Рис. 6. Залежність максимального ККД термоелектричної батареї від ступеня чорноти печі.

Таким чином, максимальний ККД спеціалізованих для даних умов термоелектричних модулів компанії «Алтек-М» (Україна), з урахуванням того, що температура їх холодної сторони з використанням водяного охолодження  $T_c \approx 30$  °C, буде дорівнювати 4.05%. При цьому проектна

потужність генератора з урахуванням витрат на забезпечення живлення системи охолодження термоелектричних модулів становить 130 Вт/м<sup>2</sup>.

## **Висновки**

1. Побудовано математичну модель, яка дає можливість розрахувати вплив термоелектричного генератора на теплообмін цементної печі з урахуванням її обертання. Встановлена можливість усунення цього впливу шляхом зміни ступеня чорноти поверхні печі.
2. Побудовано залежності максимального ККД і температури гарячого теплообмінника термоелектричного генератора від ступеня чорноти поверхні цементної печі.
3. Розраховано максимальний ККД термоелектричного генератора для розглянутого варіанта конструкції цементної печі, який становить 4.05%.
4. Проектна потужність генератора з урахуванням витрат на забезпечення живлення системи охолодження термоелектричних модулів становить 130 Вт/м<sup>2</sup>.

## **Література**

1. Паньяків В. Когенерація: Як це працює / В. Паньяків // *Сети и бизнес*. – 2010 - №4. – С.96–101.
2. Анатичук Л.І. Рациональные области исследований и применений термоэлектричества / Л.І. Анатичук // *Термоэлектричество*. – 2001. – №1. – С. 3 – 14.
3. Анатичук Л.І. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества / Л.І. Анатичук // *Термоэлектричество*. – 2007. – №2. – С. 7 – 20.
4. Бернштейн А.С. Термоэлектрические генераторы. / А.С. Бернштейн // – М.: Госэнергоиздат, 1956. – 47 с.
5. Анатичук Л.І. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – К.: Наук. Думка, 1979. – 768 с.
6. Anatyshuk L.I., Luste O.J., Kuz R.V. Theoretical and experimental studies of thermoelectric generator for vehicles // *Journal of Electronic Materials*, Vol. 40, Issue 5, 2011. P. 1326
7. Anatyshuk L.I., Jenn-Dong Hwang, Prybyla A.V. Thermoelectric generator for conversion of heat from gas rolling furnaces // *29-th International Conference on Thermoelectrics*. – 2010. – China, Shanghai.
8. Анатичук Л.І., Прибила А.В. Термоелектричний рекуператор тепла для газових турбін // XIII Міждержавний семінар «Термоелектрики и их применение». Санкт-Петербург, Росія, 2012 // XIII Межгосударственный семинар «Термоелектрики и их применения» 13-14 ноября 2012 г. – Санкт-Петербург, Россия, 2012.
9. Кадзикава Т. Современное состояние технологии термоэлектрического генерирования мощности в Японии / Т.Кадзикава // *Термоэлектричество*. – 2007. – №2. – С. 21 – 31.
10. <http://www.innovaterussia.ru/project/gallery/current/16325>
11. Ходоров Е. И. Печи цементной промышленности / Е.И. Ходоров // Л., 1968. С.3–7
12. Кутателадзе С.С. Боришанский В.М. Справочник по теплопередаче. – // С.С. Кутателадзе, В.М. Боришанский // Л.; М.: Госэнергоиздат, 1958. – 414 с.
13. Цветков Ф.Ф. Григорьев Б.А. Тепломассообмен. – / Ф.Ф. Цветков, Б.А. Григорьев // М.: Издательство МЭИ, 2005. – 550 с.
14. Мочалин Е.В. Теплообмен и гидравлические потери в зазоре между вращающимися цилиндрами. – // Е.В. Мочалин, С.А. Юрьев // *Технологический аудит и резервы производства*. – № 3/1(11), 2013. – №3. – С.45–49

Надійшла до редакції 12.09.2013

**Філін С.О., Ясінська Б.**



Філін С.О.

Західно-поморський технологічний університет  
Ал. Пястів, 17, Щецин, 70310, Польща



Ясінська Б.

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ  
ВАРІАНТІВ СХЕМ ДВОРІВНЕВОГО  
РЕГУЛЮВАННЯ ТЕМПЕРАТУРИ В  
ТРАНСПОРТНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ  
ХОЛОДИЛЬНИКАХ**

*У статті показано проблематику енергозбереження в транспортних термоелектричних холодильниках, забезпечених регулятором температури, і описані результати випробувань вибраного об'єкта - вбудованого в меблеву секцію термоелектричного холодильника з об'ємом камери 27.7 дм<sup>3</sup> при різних схемах його електроживлення від бортової мережі, що дають можливість реалізувати ідею дворівневого регулювання температури. Експериментальним шляхом доведено можливість та доцільність використання цього типу регулювання із зазначенням конкретних найбільш ефективних технічних рішень. Показник питомої споживаної потужності випробуваного холодильника порівнянно з регулюванням типу ON-OFF знижений у середньому втричі.*

**Ключові слова:** термоелектричний холодильник, регулювання температури, електроживлення, енергозбереження.

*This paper presents the problems of energy saving in transport thermoelectric refrigerators equipped with temperature controller, and describes the results of testing the selected object, namely embedded into furniture section thermoelectric refrigerator with compartment volume 27.7 dm<sup>3</sup> with different supply circuits from on-board mains, allowing practical implementation of the idea of two-level temperature control. The possibility and expedience of using this type of control with indication of concrete most efficient technical solutions is proved experimentally. The specific power consumption of tested refrigerator as compared to ON-OFF control has been reduced, on the average, by a factor of 3.*

**Key words:** thermoelectric refrigerator temperature control, power, energy.

## **Вступ**

У нашому повсякденному житті ми все частіше вживаємо поняття «енергетичної безпеки», яке пов'язує воедино технічні, організаційні та політичні проблеми. Перші з них можуть бути вирішені на різних рівнях і в різних площинах, починаючи від заміни в квартирах і офісах ламп розжарювання на енергозберігаючі та закінчуючи диверсифікацією поставок енергоресурсів в масштабах окремої країни чи регіону. Частка холодильного обладнання та кондиціонерів, що використовуються в промисловості, на транспорті, в побуті, становить від 20 і навіть до 80 % у структурі загальнодержавного енергоспоживання [1-6].

Як було показано в попередніх роботах співробітників кафедри кондиціонування та холодильного транспорту Західно – поморського технологічного університету в Щецині [7,8], використання дворівневого регулювання температури в камерах термоелектричних холодильників (далі – ТЕХ) різного призначення є найбільш ефективним і одночасно доступним методом зниження

їх енергоспоживання. Вперше цей метод, за якого термостат перемикає живлення холодильного агрегату ТЕХ з більш високого рівня напруги на низький, був використаний в конструкції холодильника ТЕХ -40 «Чайка» обсягом 40 дм<sup>3</sup> [14]. Однак згаданий холодильник не був запроєктований на постійну роботу в режимі економії енергії, названому авторами режимом «струму паузи». Крім того, відоме рішення, як і його пізніші модифікації, не унеможливили реалізацію ідеї дворівневого регулювання за живлення холодильника від бортової мережі транспортного засобу з номінальною напругою 12 або 24 В постійного струму.

### Об'єкт, мета і результати попереднього етапу випробувань

Як об'єкт випробувань було вмонтовано в меблеву секцію термоелектричного холодильника з об'ємом камери 27.7 дм<sup>3</sup>. Цей тип холодильника використовується в каютах суден і яхт, будиночках – автопричіпах, автомагазинах, залізничних вагонах, літаках і на інших транспортних засобах. Внутрішні розміри камери ТЕХ: ширина – 440 мм, глибина – 240 мм, висота – 262 мм. Камера виконана з меблевої плити завтовшки 18 мм і шару теплоізоляції з пінополістиролової плити товщиною 30 мм. Холодильний агрегат ТЕХ містить два термоелектричних модулі типу МТ- 2-1.6 - 127 ([12], додаток 1), два однотипних, виконаних з алюмінієвих профілів радіатора (по одному на гарячій і холодній стороні агрегату) і два осьових вентилятори<sup>1</sup> типу VD 9225 HS, встановлені на кожному з радіаторів і живляться номінальною напругою 12 В постійного струму.

Холодильник також містить манометричний термостат типу Danfoss 077B7008 і електромагнітне реле типу R8, що живиться номінальною напругою 12 В постійного струму. Датчик термостата встановлений в безпосередньому контакті з поверхнею холодного радіатора. Випробувальний стенд містить кілька джерел живлення (далі ДЖ), тобто перетворювачів змінного струму в постійний зі стабілізацією вихідної напруги та / або струму. Їх деякі характеристики показані в таблиці 1. Під час випробувань переважно використовувалось джерело PowerLab RXN3010D.

*Таблиця 1*

*Основні технічні характеристики джерел живлення*

Тип ДЖ	Діапазон регулювання	Роздільна здатність	Стабілізація напруги/струму
БП-20 (виготовлений по замовленню)	12...22 В до 5 А	0.01 В* 0.01 А*	-/-
М10-ДР двухканальний	2 x 0...30 В 2 x 0...5 А	0.1 В, 0.01 В* 0.1 А, 0.01 А*	+ / +
PowerLab RXN3010D	0...30 В 0...10 А	0.1 В, 0.01 В* 0.1 А, 0.01 А*	+ / +

\* - за використання зовнішніх приладів типу М838.

Вимірювальна частина випробувального стенду складається з 8-канального реєстратора даних AR205, до входів якого підключені термопари типу J. Роздільна здатність приладу в режимі вимірювання температури – 0.1 К. Під час випробувань вимірювалися такі температури: навколишнього повітря, поверхні холодного і гарячого радіаторів, повітря в камері у трьох точках на різній висоті відповідно до вимог відповідних стандартів. Верифікація температурних вимірювань проводилася за допомогою цифрових вимірювачів температури: 10-канального ЦР7701-02 з термопарами типу L і одноканального ЦР7702 з термістором опором 50 Ом. Обидва вимірювача

<sup>1</sup>Це означає, що вибрано характерне для сучасних моделей ТЕХ технічне рішення з вимушеною конвекцією повітря в камері.

мають клас точності 0.05 при роздільній здатності 0.1 К. Загальний вигляд випробувального стенду і холодильника показано на рис. 1.



Рис. 1. Транспортний термоелектричний холодильник (вигляд з боку термоелектричного агрегату) під час випробувань.

Вимірювання добової витрати електроенергії здійснюється під час використання електронних вимірювачів серії Energy Logger (моделі 3000 і 3500) з роздільною здатністю всього 1 Вт/год, що надзвичайно істотно під час випробувань пристроїв з малою споживаною потужністю. Крім досягнення високої точності вимірювання, досягається скорочення часу випробувань в кілька разів. Вимірювачі серії Energy Logger крім витрати електроенергії забезпечують вимірювання наступних параметрів: поточних значень напруги і сили змінного струму, частоти струму в мережі, коефіцієнта потужності ( $\cos \phi$ ), дійсного та уявного поточних значень споживаної потужності (див. рис.2), а з уведенням відповідних тарифів на електроенергію також роблять розрахунок вартості спожитої енергії з урахуванням різниці тарифів у денний і нічний час. Частота вимірювання параметрів – 1 секунда. У моделі Logger 3500 є можливість реєстрації і передачі даних на комп'ютер в режимі on – line. Верифікація вимірювання витрати електроенергії проводилася за допомогою електромеханічного лічильника енергії типу СО- I446. Час фіксувався таймером з роздільною здатністю 1 секунда.



Рис. 2. Робочий момент реєстрації електричних параметрів.

Було обрано 5 варіантів електричної схеми живлення холодильного агрегату ТЕХ, які показано в таблиці 2 і на рисунку 3. Всі варіанти передбачають перемикання живлення групи з двох



термоелектричних модулів з переходом з паралельного з'єднання на послідовне, за якого напруга на кожному модулі знижується з 12 В до 6 В постійного струму. Варіанти відрізняються один від одного способом підключення та переключення вентиляторів М1 і М2. У варіанті I (схема а) напруга вентиляторів в обох режимах роботи не змінюється і становить 12 В. У варіанті II (схема б) тільки внутрішній вентилятор М2 перемикається на нижчу напругу. У варіанті III (схема в) обидва вентилятори перемикаються на напругу 6 В. У варіанті IV (схема з) вентилятори постійно живляться напругою 6 В. У варіанті V (схема д) у робочому режимі вентилятор М1 живиться напругою 12 В, а вентилятор М2 не працює, а в режимі «струму паузи» обидва вентилятори живляться напругою 6 В.

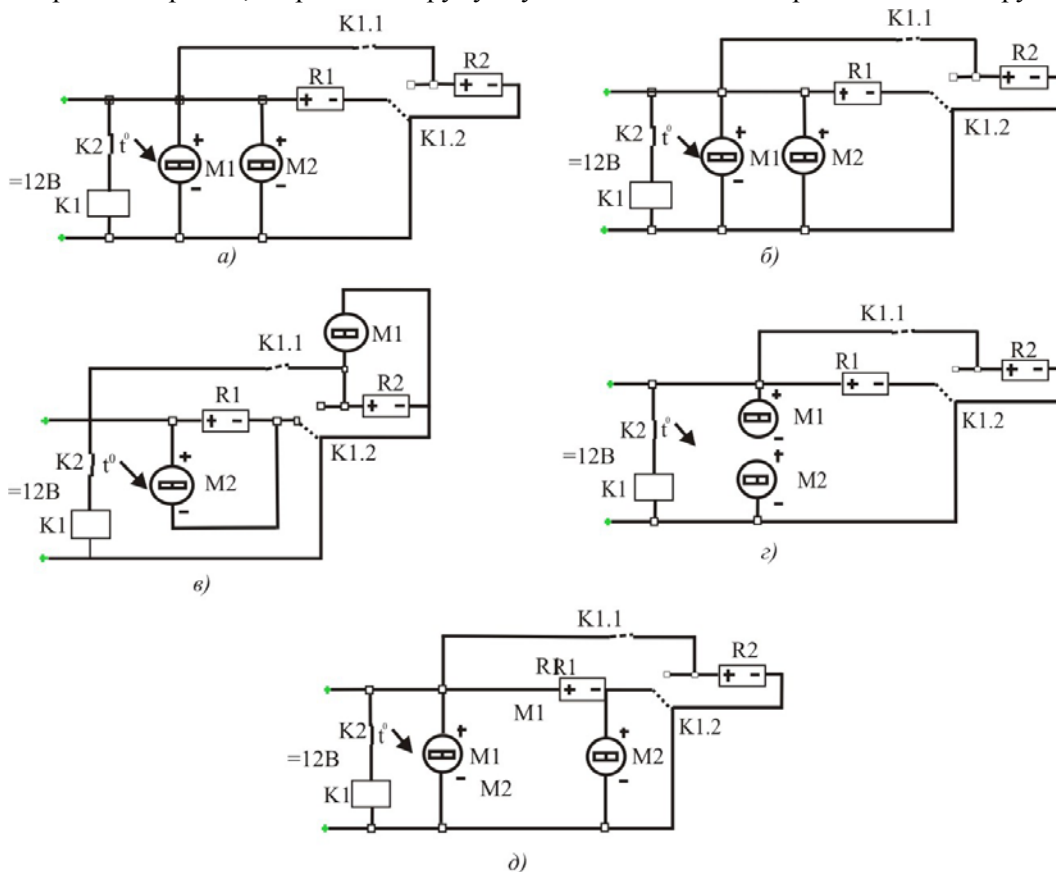


Рис. 3. Обрані варіанти принципових електричних схем холодильного агрегату випробувань холодильника.

Таблиця 2

План експерименту зі зміною електричних схем живлення ТЕХ

Режим роботи агрегата	Підключення			
	модуль	зовнішній вентилятор М1	внутрішній вентилятор М2	Номер варіанта /схеми
„робота”	паралельне (12)	12	12	I, II, III (рис. 1а)
		6	6	IV (рис. 1d)
		12	0	V (рис. 1е)
„пауза”	послідовне (6)	12	12	I (рис. 1а)
		12	6	II (рис. 1б) V (рис. 1е)
		6	6	III (рис. 1с) IV (рис. 1d)
		6	6	

\*0, 6, 12 – напруга живлення даного елемента

Як базу порівняння прийнято: режими роботи без регуляції температури за постійного живлення 12 В і режим з регуляцією типу «включено-виключено» (ON – OFF). Дослідження цих двох режимів стало суттю попереднього етапу випробувань, а його метою було:

- експериментальна перевірка працездатності обраних схем живлення під час реалізації дворівневого регулювання температури в камері ТЕХ;
- виявлення впливу вибраних параметрів на витрату електроенергії об'єкта дослідження, тобто транспортного ТЕХ (на даному етапі було вирішено обмежитися зміною напруги живлення в діапазоні від 6 до 14 В з кроком 0.5 В і зміною настроювання термостата);
- порівняльний аналіз витрати електроенергії ТЕХ за різних способів регулювання температури.

Попередні випробування здійснювалися за однієї постійної навколишньої температури 22<sup>0</sup>С, з різним налаштуванням термостата, порожньою камерою і відсутністю її освітлення. Температура у випробувальному приміщенні підтримувалася на постійному рівні з точністю +0.3 К за допомогою кондиціонера Sanyo, модель SAP KR (CR) 127ENAX. Головний вимірюваний параметр – добова витрата електроенергії ТЕХ. Додатково вимірювалися і розраховувалися: час від моменту запуску до моменту досягнення найнижчої середньої температури в камері (за постійної роботи), час до першого спрацьовування термостата, час роботи, час паузи, час циклу, коефіцієнт робочого часу (за циклічної роботи). Витрата електроенергії вимірювалась від моменту запуску ТЕХ, але для порівняльного аналізу приймалися витрати в період усталеної роботи холодильника, початок якого визначається згідно з принципами, описаними в роботі [7]. Інші суттєві нюанси методики випробувань показано нижче під час обговорення окремих результатів.

Результати попередніх випробувань наведено в таблицях 3 і 4. У режимі постійної роботи середня температура повітря в камері холодильника знизилася до 4.3<sup>0</sup>С. Зафіксована різниця температур між повітрям в камері і холодним радіатором становить 2.2<sup>0</sup>С, що слід вважати дуже добрим результатом порівняно з відомими конструкціями ТЕХ з вентилятором у камері, описаними в роботах [7, 8, 10].

Визначено величини споживаної потужності та добового енергоспоживання джерела живлення і безпосередньо ТЕХ. Крім того, з метою полегшення подальшого порівняльного аналізу визначався показник питомої споживаної потужності [7], величини якого показано в таблиці 3.

За температури навколишнього повітря 22<sup>0</sup>С застосування обраного типу термостата у випробуванні холодильнику дає можливість реалізувати дворівневе регулювання температури в його камері тільки в діапазоні налаштування від <sup>①</sup> до <sup>②</sup>. Це обмеження, безсумнівно, звужує можливий діапазон налаштування температури в камері, але не ускладнює порівняльний аналіз, що має таке пояснення. З одного боку, розширення зони нечутливості термостата вгору, тобто вище 7.3<sup>0</sup>С, не вписується в концепцію холодильника загального призначення, а, з іншого боку, зниження температури спрацьовування нижче 2.1<sup>0</sup>С (що рівнозначно з переходом з налаштування <sup>②</sup> на <sup>③</sup>) призведе до ситуації, коли не відбудеться спрацьовування термостата і агрегат залишиться в режимі постійної роботи.

Аналіз результатів, наведених у таблиці 4, показує, що мінімальна середня температура в камері  $T_{кам}$  відповідає напрузі живлення 12.0 В. Такий результат про правильність закладених технічних рішень для умов постійної роботи. Дуже плоский характер залежності  $T_{кам}$  [U] в області змін напруги від 9 до 14 В (рис. 4) якісно добре збігається з результатами, отриманими для ТЕХ інших типів [10], [11], в тому числі без вентилятора в камері [12]. Цю особливість ТЕХ

слід оцінити як позитивну, тому що завдяки їй холодильник менш чутливий до коливань напруги живлення і змін напруги, пов'язаних з перемиканням живлення з акумулятора (12В) на генератор бортової мережі транспортного засобу (13.5 ... 13.8 В).

Таблиця 3

## Результати досліджень холодильника в базових режимах роботи

Вимірювані і розрахункові характеристики	Режими роботи		
	постійна робота	ON-OFF	ON-OFF
Налаштування термостата	7 (min)	1 (max)	2
Температурні [°C]:			
Середня температура в камері в сталому режимі роботи та в моменти спрацьовування термостата	4.3 -	9.5 7.3/11.6	7.6 5.2/10.0
Середня температура холодного радіатора або його температури в моменти спрацьовування термостата	2.1	5.0/10.4	2.9/8.5
Середня температура гарячого радіатора або його температури в моменти спрацьовування термостата	32.0	32.6/23.2	32.0/23.0
Часові			
Час досягнення сталого режиму роботи [хв]	150	30 <sup>1</sup> 108 <sup>2</sup>	65 <sup>1</sup> 50 <sup>2</sup>
Час циклу (час режиму «робота» + час режиму «пауза») [сек]	-	1270 (840+430)	2115 (1620+495)
Коефіцієнт робочого часу [-]	-	0.661	0.766
Електричні і енергетичні			
Напруга живлення агрегату [В]	12.00	12.0/0	12.0/0
Сила струму живлення агрегату в сталому режимі роботи або в моменти спрацьовування термостата [А]	5.14	5.46/5.22/0	5.32/5.12/0
Споживана агрегатом потужність в усталеному режимі роботи або в моменти спрацьовування термостата [Вт]	61.7	65.5/62.6/0	63.9/61.4/0
Потужність споживана ДЖ (від мережі змінного струму) [Вт]	157.2	169.1/158.2/2 7.3	169.0/156.3/2 7.4
Середній електричний ККД джерела живлення [-]	0.392	0.399 <sup>3</sup>	0.399 <sup>3</sup>
Добове енергоспоживання ДЖ [кВтгод]	3.78	2.72	3.10
Добове енергоспоживання агрегату [кВтгод]	1.48	1.01	1.15
Добове енергоспоживання агрегату [кВтгод]	0.126	0.185	0.157

<sup>1</sup> – час до першого спрацьовування термостата;

<sup>2</sup> – час стабілізації параметрів циклу;

<sup>3</sup> – в режимі «робота».

Відносно невелика відмінність температур  $T_{кам}$  за різних напруг живлення 12В і 6В (відповідно 4.3 °С і 7.7°С) дає можливість зробити такі висновки:

- холодильник зберігає працездатність в дуже широкому діапазоні зміни напруги живлення;

- за результатами випробувань холодильника в базових режимах роботи можна розраховувати, що, за умови відсутності зміни в схемі живлення вентиляторів, перемикання живлення модулів з паралельної схеми на послідовну не викличе настільки великого зростання

температури в камері, щоб відбулося зворотне спрацювання термостата і повернення в робочий режим роботи.

Тобто агрегат залишиться працювати в режимі економії («струму паузи»), в якому споживана потужність приблизно в 4 рази менше, ніж у робочому режимі. Це означає можливість досягнення того ж ефекту, що був отриманий у ТЕХ, що живляться від мережі змінного струму при використанні спеціально запроєктованих для цієї мети джерел живлення. Наступний етап випробувань повинен підтвердити цей висновок.

Таблиця 4

*Залежність параметрів ТЕХ та ВП у режимі постійної роботи від напруги живлення*

Напруга живлення агрегата $U$ , [В]	Сила струму живлення $I$ , [А]	Потужність, споживана агрегатом $P_a$ , [Вт]	Потужність, споживана ДЖ $P_{дж}$ , [Вт]	Середній електричний ККД ДЖ $\epsilon_{дж}$	Середня температура в камері $T_{кам}$ [°С]	Температура холодного радіатора $T_x$ [°С]	Температура гарячого радіатора $T_z$ [°С]
5.0	2.09	10.5	60.9	0.172	9.0	6.5	26.4
6.0	2.54	15.2	68.0	0.224	7.7	5.3	27.0
7.0	2.96	20.7	75.2	0.276	6.4	4.0	27.8
8.0	3.40	27.2	114.2*	0.238*	5.5	3.0	28.4
9.0	3.84	34.6	126.0	0.274	4.8	2.5	29.2
10.0	4.28	42.8	135.8	0.315	4.7	2.4	30.6
10.5	4.50	47.3	141.2	0.335	4.6	2.3	30.9
11.0	4.72	51.9	146.2	0.355	4.5	2.2	31.2
11.5	4.93	56.7	151.8	0.374	4.4	2.2	31.6
12.0	5.14	61.7	157.2	0.392	4.3	2.1	32.0
12.5	5.35	66.9	163.9	0.408	4.4	2.1	32.5
13.0	5.55	72.1	166.4	0.433	4.5	2.2	33.1
13.5	5.75	77.6	172.1	0.451	4.5	2.2	33.5
14.0	5.95	83.3	176.8	0.471	4.6	2.3	34.1

\* - скачкоподібна зміна залежностей  $P_{дж}$  [У] і  $\epsilon_{дж}$  [У] пов'язані з пристроєм ДЖ й впливає з поділу діапазону регулювання напруги на піддіапазони, причому одна з границь між піддіапазонами знаходиться поблизу величини напруги 7.1 В.

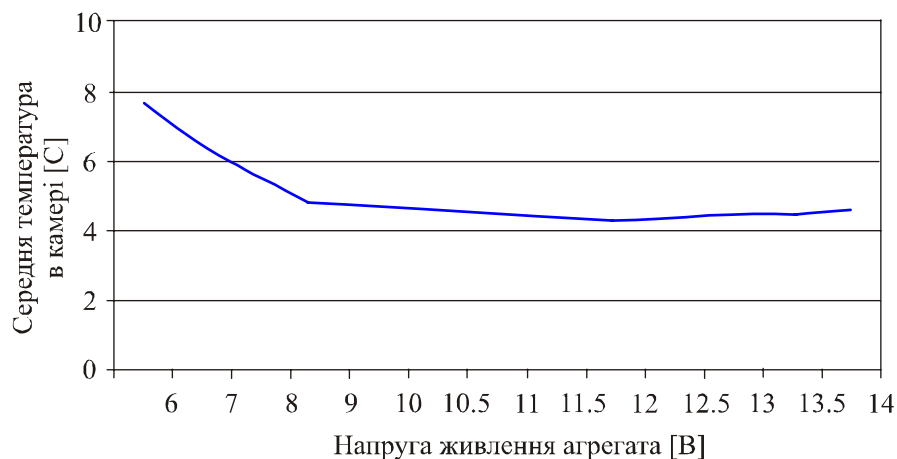


Рис. 4. Залежність середньої температури в камері ТЕХ від напруги живлення в режимі постійної роботи за навколишньої температури 22°С.

### Умови проведення та результати основного етапу випробувань

Перелік вимірюваних у процесі експерименту параметрів і результати вимірювань показані в таблиці 5.

Як і для базового варіанту ON-OFF, всі варіанти випробувані для двох налаштувань термостата <sup>①</sup> і <sup>②</sup>. Вимірювання витрати енергії здійснювалося безперервно, показання лічильників списувалися кожні 15 хвилин, а також в моментах спрацювання термостата. При визначенні добової витрати електроенергії враховувався тільки період сталих умов роботи (за стабілізованих температур в камері) тривалістю не менше 3 годин.

Таблиця 5

## Результати випробувань холодильника для різних варіантів схем живлення

Варіант схеми й налаштування термостата Характеристики	I (схема а)		II (схема б)		III (схема в)		IV (схема г)		V (схема д)	
	①	②	①	②	①	②	①	②	①	②
<b>Температурні</b>										
Середня температура в камері в усталеному режимі роботи	8.0	7.7	5.3	5.6	6.3	6.2	6.8	6.3	4.2	4.6
Середня оточуюча температура під час випробувань, [°C]	21.7	21.4	21.8	22.9	22.1	22.1	21.6	21.4	21.1	22.1
Створюваний ТЕХ перепад температур, [K]	13.7	13.7	16.5	17.3	15.8	15.9	14.8	15.1	16.9	17.5
Температури хол. і гар. радіатора в моменти спрацювання термостата, [°C]	4.1 33.6	2.5 33.4	4.2 32.9	2.2 32.8	4.1 34.3	2.5 32.7	4.0 38.9	2.5 39.2	0.9 32.6	-0.7 32.9
Температури хол. й гар. радіатора в усталеному режимі	6.2 26.0	6.0 25.8	2.2 26.3	3.0 28.2	3.7 27.8	3.6 27.5	4.4 27.8	3.9 27.5	1.8 25.9	2.3 25.8
Нерівномірність температури по висоті камери (верх-низ)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.6
<b>Часові</b>										
Час від увімкнення до першого спрацювання термостата, [хв: сек]	30:35	67:00	25:10	58:00	38:18	71:00	29:10	42:00	13:30	17:40
Час стабілізації умов роботи після спрацювання термостата [хв: сек]	25:00	23:00	35:00	32:00	33:00	27:00	24:00	28:00	47:00	51:00
<b>Енергетичні</b>										
Напруга живлення агрегату	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Сила струму живлення агрегату (з ввімкнення в момент спрацювання термостата / в сталому режимі), [A]	6.3/ 5.5/ 1.7	6.3/ 5.5/ 1.7	6.3/ 5.6/ 1.5	6.3/ 5.5/ 1.5	6.3/ 5.5/ 1.3	6.3/ 5.5/ 1.3	6.3/ 5.0/ 1.3	6.3/ 5.0/ 1.3	6.4/ 5.3/ 1.5	6.3/ 5.3/ 1.5
Середня споживана агрегатом потужність, [Вт]	20.4	20.4	18.0	18.0	15.6	15.6	15.6	15.6	18.0	18.0
Потужність споживана ДЖ, [Вт] (показання лічильника і розрахована як різниця енергоспоживання)	73.9 73.9 4	73.8 74.66	69.1 69.33	68.8 68.66	64.8 64.5	64.4 65.13	64.7 64.8 7	64.8 65.00	69.9 70.00	69.5 69.66
Середній електричний ККД джерела живлення	0.27 6	0.273	0.260	0.262	0.242	0.236	0.24 3	0.240	0.257	0.258
Добове енергоспоживання ДЖ [кВтгод]	1.77	1.79	1.66	1.64	1.55	1.56	1.56	1.56	1.68	1.67
Добове енергоспоживання агрегата [кВтгод]	0.49	0.49	0.432	0.432	0.375	0.375	0.375	0.375	0.432	0.432
Показник питомої споживаної потужності $P_{jo}$ холодильника [Вт/дм <sup>3</sup> К]	0.053 8	0.0538	0.0394	0.0376	0.0354	0.0354	0.038 0	0.0373	0.0384	0.0371

## Аналіз результатів і висновки

Усі п'ять обраних схем (див. рис. 3 і таб. 5) забезпечують можливість тривалої роботи холодильника в режимі економії роботи, коли температура в камері не піднімається до верхньої межі зони нечутливості використаного термостата.<sup>2</sup> У порівнянні з режимом постійної роботи при робочому струмі, коли створюваний перепад температур максимальний:  $\Delta T_{\max} = 17.7 \text{ K}$ , той же показник для згаданих вище схем поміщається в межах від 13.7 K (варіант I) до 17.5 K (варіант V), що становить відповідно від 77.4 % до 98.8 %  $\Delta T_{\max}$  (рис. 5). З точки зору суто математичного аналізу такий результат можна було б вважати задовільним.

Але, якщо розглянути середні температури в камері, то варіант I, в якому ця температура становила 7.7...8.0°C, вже має обмеження у застосуванні, маючи на увазі різновид збережених в ТЕХ продуктів. Наприклад, цей рівень температур згідно з нормативними документами не допустимий для зберігання таких кондитерських виробів, як торти і тістечка<sup>3</sup>, але при цьому цілком прийнятний в холодильниках і вітринах для зберігання і демонстрації більшості сортів вин і напоїв. Інші варіанти не мають цих обмежень, незважаючи на незначне перевищення порогу 6.0°C (варіанти III і IV), якого легко уникнути шляхом мінімального посилення теплоізоляції ТЕХ.

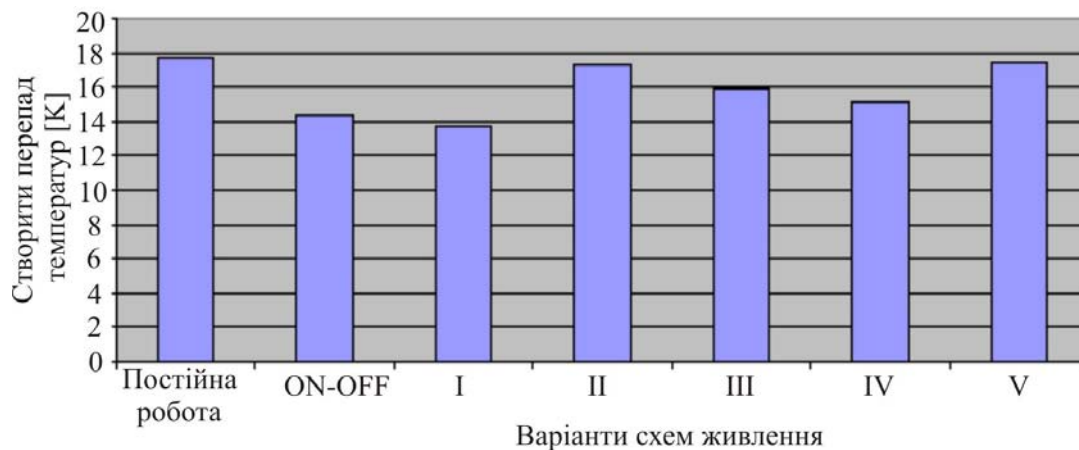


Рис. 5. Порівняння створюваних холодильником перепадів температур для досліджених варіантів схем живлення під час налаштування термостата<sup>②</sup>.

Незважаючи на більш інтенсивну циркуляцію повітря в камері, що має місце у варіанті I, температура в камері ТЕХ в цьому випадку більш висока (див. табл. 5). Цей парадокс має своє пояснення. Номінальна продуктивність встановленого в камері вентилятора (з його живленням напругою 12 В) занадто велика для порівняно невеликого обсягу камери. В результаті холодне повітря швидше «тікає» з камери через нещільності в ізоляції. Крім того, коефіцієнт тепловіддачі від внутрішніх стінок камери при цьому досить високий, що призводить до зростання загального коефіцієнта тепловіддачі K холодильної камери і збільшенню теплопритоків через ізоляцію. Звідси випливає висновок, що узгоджується з висновками попередніх досліджень [12] про те, що внутрішній вентилятор ТЕХ повинен живитися зниженою напругою і струмом або слід використовувати вентилятор як мінімум наполовину меншої потужності порівнянно з вентилятором гарячої сторони агрегату.

Подальший аналіз температурних характеристик холодильника показує, що нерівномірність температури по висоті його камери не залежить від режиму роботи вентилятора M2. Тільки при непрацюючому вентиляторі і, отже, відсутності вимушеної конвекції в період запуску для варіанту V

<sup>2</sup> У даному ТЕХ ця температура дорівнює 11.6 °C для налаштування ① і 10.0 °C для налаштування ②.

<sup>3</sup> Діапазон температур зберігання кондитерських виробів від 0 до +6 °C. Такі ж вимоги пред'являються до однокамерних холодильників загального призначення.

нерівномірність зростає до  $1.0 \dots 1.3 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>4</sup> Беручи до уваги основні температурні характеристики в режимі економії роботи ТЕХ, особливо температури в камері, гарячого радіатора і створюваний перепад температур, найбільш збалансованим рішенням здається варіант II.

Багато цікавої інформації для майбутнього більш докладного аналізу поведінки холодильника за раптового зростання теплового навантаження,<sup>5</sup> що приводить до тимчасового, зазвичай однократного, переходу на робочий режим, дають вимірювання тимчасових (динамічних) характеристик холодильника. З даних на рис. 4 і в таблиці 5 випливає, що перевагу має варіант V, який характеризується найкоротшим часом роботи в робочому режимі, тобто швидким переходом в енергозберігаючий режим. Це призводить до зменшення добового енергоспоживання холодильника. Проте, як випливає з роботи [17], ця теза справедлива тільки для порожнього холодильника або при відсутності дозавантаження холодильника теплими продуктами.

Загалом час до першого спрацьовування термостата для налаштування коливається в районі 1 години, а для налаштування воно майже вдвічі менше, що залежно від способу використання холодильника може становити від 0.5 % до 8 % загального добового часу роботи холодильника з відповідним зростанням його добового енергоспоживання. Докладніший аналіз режимів роботи ТЕХ з урахуванням зміни теплового навантаження становитиме предмет подальших досліджень.

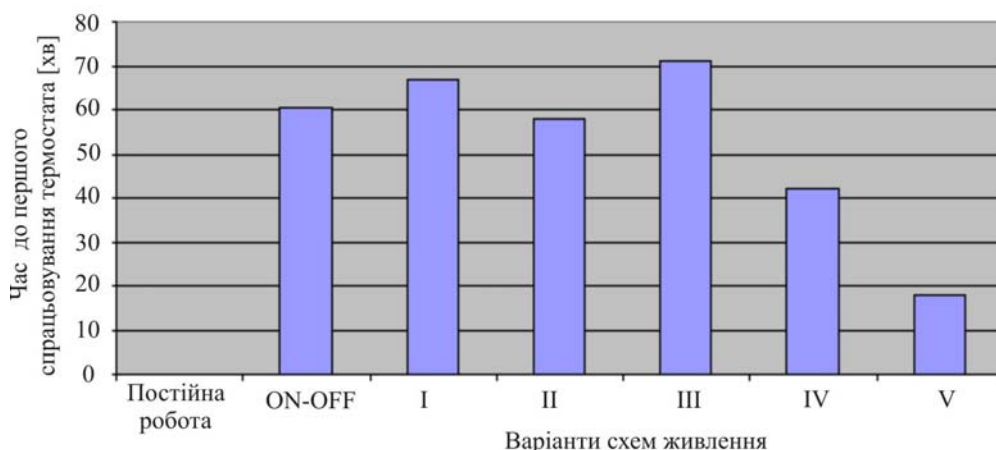


Рис. 6. Порівняння часу роботи холодильника в робочому режимі (до першого спрацьовування термостата) для досліджених варіантів схем живлення при налаштуванні термостата<sup>®</sup>.

Найважливіші результати виконаної роботи стосуються енергетичних характеристик досліджених варіантів схем живлення агрегату ТЕХ. Порівнянно з режимом роботи ON-OFF спостерігається 3-4-кратне зниження споживаної від мережі постійного струму (таблиця 5). З цим пов'язано і приблизно 3-кратне зменшення показника питомої споживаної потужності (рис.7). З енергетичної точки зору найбільш економічним варіантом є варіант III (схема с на рис. 3). Його перевага над варіантом II можна пояснити великою часткою потужності, споживаної вентиляторами, в загальній споживаній агрегатом потужності. Цей фактор превалює над незначним впливом зменшення створюваного ТЕХ перепаду температур.

Виміряне значення сили струму, що протікає через реле K1, становило 90 мА. У перерахунку на споживану потужність частка реле – це 1.8 % загальної споживаної агрегатом потужності. Враховуючи, що реле споживає потужність тільки в робочому режимі, можна вважати несуттєвою його роль в

<sup>4</sup> Ці дані не представлені в таблиці 5, але є в протоколах випробувань.

<sup>5</sup> Найбільш типовою такою ситуацією є тривале відкриття дверей холодильника.

енергоспоживанні холодильника, а, отже, застосування схеми живлення з використанням електромеханічного реле є доцільним.

Щоб сформулювати докладніші, остаточні рекомендації, слід продовжити дослідження, використовуючи більшу кількість об'єктів випробувань і точніші вимірні прилади, наприклад, лічильник енергії на постійний струм. У той же час отримані результати дають можливість стверджувати, що поставлена мета досягнута: експериментально підтверджена можливість і доцільність використання дворівневого регулювання температури «з струмом паузи» в транспортних ТЕХ із зазначенням конкретних найбільш ефективних технічних рішень залежно від поставленого завдання (схеми б, в або д).

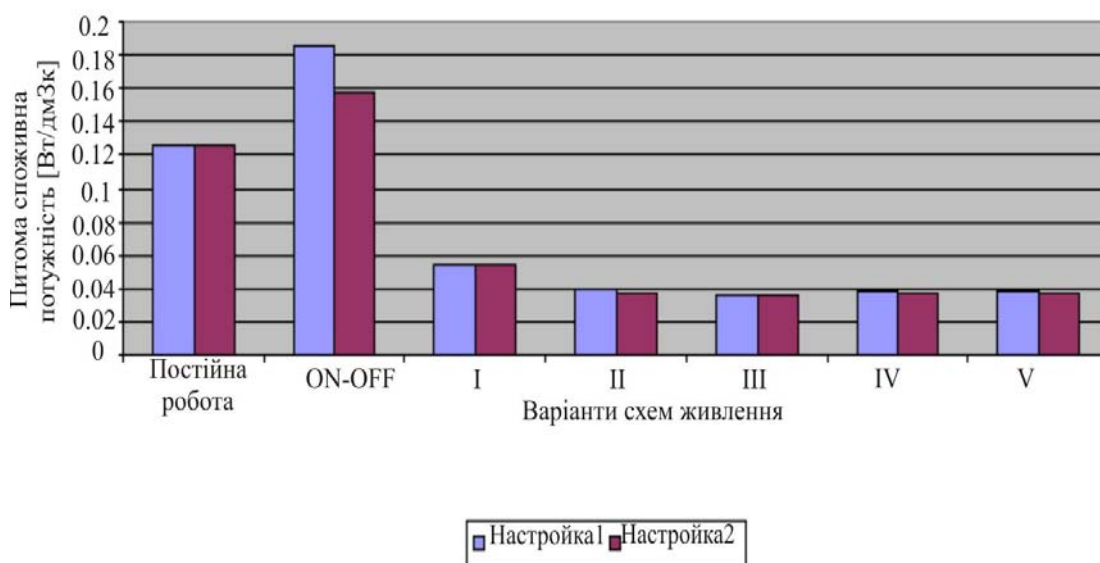


Рис. 7. Порівняння питомої споживаної потужності холодильника для досліджених варіантів схем живлення.

## Література

1. Коноплєва Н. Потребление электроэнергии холодильником. / Н. Коноплєва // <http://planetaklimata.com.ua/articles/?msg=1110> 15.09.2012
2. О путях снижения электрической мощности холодильной техники супермаркета. <http://planetaklimata.com.ua/articles/?msg=1110>
3. Kamiński A. Optymalizacja zużycia energii elektrycznej supermarketu. Projektowanie instalacji i dobór komponentów chłodniczych. 09.10.2012 [www.chlodnictwoiklimatyzacja.pl/index.php/artykuly/203-wydanie-092012/2356.html](http://www.chlodnictwoiklimatyzacja.pl/index.php/artykuly/203-wydanie-092012/2356.html)
4. Энергосбережение в торговом оборудовании. <http://tjet.ru/energoberezhenie>
5. Urządzenia chłodnicze dla sklepów – energooszczędne rozwiązania. 11.09.2012 [www.firmymiesne.pl/artukul/urządzenia-chłodnicze-dla-sklepow-energooszczędne-rozwiazania,241](http://www.firmymiesne.pl/artukul/urządzenia-chłodnicze-dla-sklepow-energooszczędne-rozwiazania,241)
6. Пазухин А. Методы снижения энергозатрат пищевых предприятий. Империя холода, / А. Пазухин, А. Юдина // n 10, 2011, С. 36-37.
7. Filin S., Owsicki A.: Zasady projektowania i eksploatacji chłodziarek termoelektrycznych. ZAPOL, Szczecin, 2010, P. 32-36
8. Філін С.О. Экспериментальное исследование стационарных термоэлектрических холодильников. / С.О. Філін, А. Овсицкий, Б. Закшевский // Астропринт, Одесса, 2011.



9. Бытовой термоэлектрический холодильник. / Орлов В.С., Иоффе Д.М., Ломакин В.Н. [и др.] // Холодильная техника – № 1. – 1970. – С. 11-15.
10. Filin S. Termoelektryczne urządzenia chłodnicze. IPPU Masta, Gdańsk, 2002.
11. Філін С.О. Транспортный термоэлектрический холодильник / С.О. Філін, С.О. Журбенко, Л.Н. Варюхина // ХТТ-30.– Холодильная техника и технология, 1994. Вып. 56 – С. 13-18.
12. S. Filin, B. Zakrzewski, A. Owsicki: Design and experimental research of glass door refrigeration of 100 l volume with thermoelectric cooling unit. Proceeding of 4-th Congress CEFood, 2006, Bulgarian, Sofia, Sofia, May 22-24, 2006.

Надійшла до редакції 15.08.2013



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І., Вихор Л.М.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна



Вихор Л.М.

### ГРАНИЦІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ОХОЛОДЖЕННЯ ДЛЯ ФОТОПРИЙМАЧІВ

Викладено результати дослідження граничних можливостей застосування термоелектричного охолодження для фотоприймачів. Впровадження сучасних технологій для ІЧ детекторів дає можливість змістити їхню робочу температуру із криогенної області в діапазон 120 – 200 К. Показано, що такі температури можуть досягатися термоелектричним охолодженням шляхом використання нових сучасних підходів у розробці й виготовленні каскадних термоелектричних модулів. Такими підходами є, по-перше, використання для віток охолоджуючих модулів оптимальних функціонально-градієнтних матеріалів на основі Bi-Te, по-друге, застосування для віток n-типу провідності в низькотемпературних каскадах сплавів Bi-Sb і розміщення цих каскадів в оптимально-однорідному або оптимально-неоднорідному магнітному полі. На основі результатів комп'ютерного моделювання визначено, що практичне впровадження цих підходів за розробки модулів забезпечує рівень термоелектричного охолодження ІЧ приймачів аж до 120 К з достатньою енергетичною ефективністю.

**Ключові слова:** фотоприймач, ІЧ детектор, термоелектричне охолодження.

*The results of research on the marginal opportunities of using thermoelectric cooling for photo detectors are presented. The introduction of modern technologies for IR detectors allows shifting their operating temperature from the cryogenic region to the range of 120 – 200 K. It is shown that such temperatures can be achieved by thermoelectric cooling through use of new up-to-date approaches in the development and manufacture of stage thermoelectric modules. Such approaches are: first, using optimal functionally graded materials based on Bi-Te for the legs of cooling modules, secondly, using Bi-Sb alloys for n-type legs in low-temperature stages and arrangement of these stages in optimally homogeneous or optimally inhomogeneous magnetic field. Based on the results of computer simulation it was determined that practical introduction of these approaches in the development of modules assures the level of thermoelectric cooling of IR detectors up to 120 K with sufficient energy efficiency.*

**Key words:** photo detector, IR detector, thermoelectric cooling.

### Вступ

Напівпровідникові фотоприймальні обладнання широко використовуються для реєстрації ІЧ випромінювання й формування ІЧ зображення в сучасній наземній і космічній апаратурі, системах для астрономічних спостережень, автоматичної орієнтації по зірках, у приладах нічного бачення й т.п. Приймачі з фотоелектричним перетворенням ІЧ сигналу мають добрі граничні характеристики (спектральну чутливість, виявну здатність) і високу швидкодію. Але для цього потрібне охолодження фотоприймача аж до криогенних температур [1]. Охолодження

необхідне для зменшення теплової генерації носіїв заряду в напівпровідниковому фоточутливому елементі. Теплові переходи носіїв конкурують із оптичними, що призводить до великого за величиною темного шуму в неохолоджених приладах.

Робоча температура фотоприймача пов'язана з робочим діапазоном довжин хвиль ІЧ детектора й залежить від матеріалу й технології фоточутливого елемента. Сучасні охолоджувані ІЧ сенсори ефективно працюють за температур, нижчих 200 К [1]. Для охолодження таких обладнань спеціально розроблені й використовуються мікрокріогенні системи на основі газової кріогенної машини Стирлінга, яка сполучається з кріостатованим фотоприймачем у єдину конструкцію [2-6]. Вони забезпечують температуру охолодження фотоприймача на рівні 75 – 150 К. Основний недолік таких систем – їх висока вартість. Такі механічні системи охолодження роблять ІЧ сенсорні обладнання громіздкими, дорогими й малонадійними, що перешкоджає широкому практичному використанню ІЧ приладів. Середньохвильові (3 – 5 мкм) і довгохвильові (5 – 30 мкм) ІЧ сенсори, що працюють без кріоохолодження, потрібні для багатьох важливих практичних застосувань.

Наукові дослідження останнього десятиліття показали, що добрі граничні характеристики сенсорів середньо- і довгохвильового ІЧ діапазону можуть забезпечуватися за робочих температур фотоприймачів суттєво вищих від кріогенних [7,8]. Ці температури легко досягаються за допомогою термоелектричного охолодження [9,10], яке в цьому випадку є раціональнішим порівняно з машинним способом одержання холоду.

Мета пропонованої роботи – аналіз можливостей термоелектрики для охолодження сенсорних пристроїв; визначення раціонального діапазону робочих температур фотоприймачів з термоелектричним охолодженням.

## Результати досліджень

Термоелектричне охолодження достатньо широко використовується для забезпечення необхідної робочої температури ІЧ детекторів [1,9,10]. Фотоприймальний пристрій, розміщений на теплопоглинальній грані термоелектричного охолоджуючого модуля, як правило, монтується в герметичний корпус, основа якого перебуває в доброму тепловому контакті з теплообмінником.

Однокаскадні термоелектричні модулі застосовуються для неглибокого охолодження ( до 250 К) ІЧ сенсорів і для стабілізації температури так званих неохолоджуваних фотоприймачів видимого й ІЧ діапазону. Для охолодження ІЧ сенсорів до робочої температури 230 К використовуються двокаскадні термоелектричні охолоджувачі (ТЕО), до температури 210 К – трикаскадні, до температури 190 К – чотирикаскадні ТЕО. Характеристики таких ТЕО (максимальні перепад температур  $\Delta T_{max}$ , холодопродуктивність  $Q_{max}$ , напруга  $U_{max}$ , струм живлення  $I_{max}$ ), якими комплектуються, наприклад, ІЧ приймачі компанії VIGO, наведено в таблиці 1 [10].

Багатокаскадні модулі випускаються різними компаніями. У таблиці 2 наведено характеристики каскадних модулів провідних фірм. Модулі виготовляються із традиційних термоелектричних матеріалів на основі *Bi-Te* з однорідним розподілом концентрації домішок у вітках термоелементів.

Таким чином, термоелектричні охолоджувачі в наш час забезпечують охолодження ІЧ сенсорів до 190 К. Такі пристрої малогабаритні, міцні, високонадійні й мають робочий ресурс

до 20 років. Основний недолік термоелектричного охолодження – низька енергетична ефективність.

Як ми вже зазначали, для ІЧ приймачів з робочими температурами в діапазоні 70 – 150 К застосовуються мікрокриогенні системи Стирлінга [3-5]. Це енергоефективні охолоджувачі. За холодопродуктивності в інтервалі 100 – 600 мВт їх холодильний коефіцієнт досягає величин  $10^{-2}$  –  $3 \cdot 10^{-2}$ .

Таблиця 1

*Характеристики каскадних ТЕО для охолодження ІЧ приймачів [10]*

	2-каскадний ТЕО	3-каскадний ТЕО	4-каскадний ТЕО
$T_{\text{приймача}}, \text{ К}$	~ 230 К	~ 210 К	~ 195 К
$Q_{\text{max}}, \text{ Вт}$	0.36	0.27	0.28
$\Delta T_{\text{max}}, \text{ К}$	92	114	125
$U_{\text{max}}, \text{ В}$	1.3	3.6	8.3
$I_{\text{max}}, \text{ А}$	1.2	0.45	0.5

Разом з тим, останні дослідження показали, що впровадження сучасних передових технологій для ІЧ детекторів робить можливим змістити робочу температуру ІЧ приймача із криогенної області в діапазон 150 – 200 К [8,11-13]. При цьому його граничні характеристики не погіршуються. У наш час такі температури можуть досягатися термоелектричним охолодженням шляхом використання нових сучасних підходів у розробці й виготовленні каскадних термоелектричних модулів.

Одним з таких підходів є використання функціонально-градієнтних термоелектричних матеріалів (ФГТМ) для віток термоелементів [14]. Це матеріали з оптимальною неоднорідністю основних термоелектричних властивостей: термоЕРС, електропровідності і теплопровідності.

Другий підхід – це застосування матеріалів з підвищеною ефективністю в області низьких температур. Прикладом таких матеріалів можуть бути сплави *Bi-Sb* *n*-типу провідності. Ці сплави мають високу термоелектричну добротність за температур, нижчих 160 К, яка до того ж зростає в магнітному полі. Застосування оптимально неоднорідного магнітного поля додатково підвищує ефективність охолодження модулів з таких матеріалів [14, 15].

У таблиці 3 наведено результати оцінки характеристик низькотемпературних каскадних термоелектричних модулів, що забезпечують охолодження до температури, нижчої 200 К, за температури тепловиділяючої поверхні 300 К. Максимальний холодильний коефіцієнт розраховувався з врахуванням вищевказаних підходів. Для розрахунків використовувалися комп'ютерні методи, розроблені на основі теорії оптимального керування [14].

Визначено, що для досягнення температур 160-200 К досить використовувати три-, чотирикаскадні модулі, термоелементи яких виконані із ФГТМ на основі *Bi-Te*. Такі ФГТМ можуть бути утворені шляхом формування відповідного неоднорідного розподілу домішок по матеріалу або зміни його складу.

Для охолодження до температур 150 – 120 К чотирикаскадний модуль із ФГТМ на основі *Bi-Te* повинен бути доповнений низькотемпературними каскадами. У цих каскадах доцільно застосовувати для віток *n*-типу провідності сплави на основі *Bi-Sb*. За кімнатної температури добротність *Z* в *n-BiSb* становить приблизно  $0.8 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$ , за низьких температур *Z* зростає, досягаючи  $5 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  за 100 К. Магнітне поле додатково підвищує це значення до  $8 - 9 \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$  [14, 15]. У цьому випадку ФГТМ *n*-типу провідності на основі *Bi-Sb*, тобто матеріал зі змінними

основними термоелектричними характеристиками  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\kappa$ , можна одержати за допомогою оптимальної зміни індукції магнітного поля, у якому розміщується цей матеріал. Для додаткового підвищення холодильного коефіцієнта можна використовувати комбінацію оптимальної функції неоднорідності поля й оптимальної неоднорідності матеріалу *Bi-Sb*, одержуваної шляхом зміни його складу [14, 15]. На жаль, дотепер в арсеналі термоелектрики немає матеріалів *p*-типу провідності з аналогічною залежністю добротності від магнітного поля. Тому для віток *p*-типу необхідно використовувати ФГТМ на основі традиційного складу *Bi-Te*.

*Таблиця 2*

*Характеристики каскадних модулів провідних компаній*

Компанія	Модуль	Кількість каскадів	Характеристики модуля			
			$\Delta T_{\max}$ , К	$Q_{\max}$ , Вт	$U_{\max}$ , В	$I_{\max}$ , А
Marlow Industries США [marlow.com]	SP402-01AB NL3040	3	111	0.5	7.5	4.5
		3	98	0.5	4.5	6.5
Ferrotec США [ferrotec.com]	9530/119/045B	3	111	9.7	8.6	4.5
Thermion Україна [thermion-company.com]	3TMC06-070-15	3	116	0.6	5.3	0.9
	4TMB 099-3112	4	126	0.27	6.5	0.5
	5TMB 113-B1224	5	130	0.57	6.4	1.2
	5TMB 164-X1224	5	136	1.8	10.2	3.7
Komatsu Японія [kelk.co.jp]	K3MC011	3	114	6.2	7.5	5.1
	K4MB005	4	134	3.6	15.3	5.1
	K5MB002	5	145	1.5	14.7	4.8
RMT.ltd Росія [rmtltd.ru]	3МДС04	3	116	0.27	5.7	0.4
Laird Technologies США [lairdtech.com]	MS3	3	118	3.6	6.5	6.5
	MS4	4	122	2.7	7.6	3.5
	MS5	5	123	2	14.5	1.6
Tellurex США [tellurex.com]	M3	3	98	6.6	7.8	3.6
	M4	4	112	3.4	15	3
ОАО “НППТФП ОСТЕРМ СПБ” Росія [osterm.ru]	PE3	3	117	3	6.5	6.5
	PE4	4	125	3.75	7.8	5.4
	PE5	5	133	8	16	7.1

Таблиця 3

Оціночні значення характеристик низькотемпературних ТЕО

Температура охолодження $T_c$ , К	Кількість каскадів	Холодильний коефіцієнт, $\epsilon_{\max}$	Потужність за теплового навантаження $Q_0=10$ мВт, W, Вт	Матеріал ТЕО
200	3	$4 \cdot 10^{-2}$	0.25	ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i>
190	3	$2.5 \cdot 10^{-2}$	0.4	ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i>
180	4	$1.2 \cdot 10^{-2}$	0.83	ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i>
170	4	$5 \cdot 10^{-3}$	2.0	ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i>
160	4	$2 \cdot 10^{-3}$	5.0	ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i>
150	5	$8 \cdot 10^{-4}$	12.0	4 каскади – ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i> , 1 верхній каскад – <i>n-BiSb</i> у неоднорідному магнітному полі, <i>p-BiTe</i> ФГТМ
140	6	$3 \cdot 10^{-4}$	33.5	4 каскади – ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i> , 2 верхніх каскади – <i>n-BiSb</i> у неоднорідному магнітному полі, <i>p-BiTe</i> ФГТМ
130	7	$1.8 \cdot 10^{-4}$	50.0	4 каскади – ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i> , 3 верхніх каскади – <i>n-BiSb</i> неоднорідний за складом, у неоднорідному магнітному полі, <i>p-BiTe</i> ФГТМ
120	7	$6 \cdot 10^{-5}$	170.0	4 каскади – ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i> , 3 верхніх каскади – <i>n-BiSb</i> неоднорідний за складом, у неоднорідному магнітному полі, <i>p-BiTe</i> ФГТМ
110	8	$1.4 \cdot 10^{-5}$	710.0	4 каскади – ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i> , 4 верхніх каскади – <i>n-BiSb</i> неоднорідний за складом, у неоднорідному магнітному полі, <i>p-BiTe</i> ФГТМ
100	9	$2.4 \cdot 10^{-6}$	4160	4 каскади – ФГТМ на основі <i>Bi-Te</i> , 5 верхніх каскадів – <i>n-BiSb</i> неоднорідний за складом, у неоднорідному магнітному полі, <i>p-BiTe</i> ФГТМ

**Висновки**

Результати цих досліджень свідчать про те, що практичне використання сучасних технологій у виготовленні модулів дає можливість розширити температурний діапазон

термоелектричного способу охолодження ІЧ сенсорів і може забезпечити робочі температури ІЧ приймачів аж до 120 К з достатньою енергетичною ефективністю.

## Література

1. Rogalski A. Progress in focal plane arrays technologies. Progress in Quantum Electronics, V. 36, N 2–3, 2012, P. 342–473.
2. Липин М.В. Результаты разработки ряда модульных МКС Сплит – Стирлинг для криостатирования М.В. Липин, А.В. Громов // ФПУ 1-го и 2-го поколений. Прикладная физика, №2, 2007г., С. 110 – 119.
3. Современное состояние разработки и перспективы развития МКС Сплит–Стирлинг для охлаждаемых ФПУ. / М.В. Липин, А.В. Громов // Доклад на XXI Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения, 25 –28 мая 2010 г., г. Москва 1. М.В. 2.
4. A. Veprik, S Zehtzer, H Vilenchik and N Pundak. Micro-miniature split Stirling linear cryocooler. AIP Conf. Proc. V. 1218, 2010, p.363-370.
5. Состояние разработки и перспективы развития МКС Сплит–Стирлинг для охлаждаемых ФПУ. / М.В. Липин, А.В. Громов // Доклад на XX Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения, 27 –30 мая 2008г., г. Москва, www.cryontk.ru.
6. Результаты модернизации модуля охлаждения фотоприемников 2 класса типа МКС МСМГ-3В-1/80 КВО.0733.000. / М.В. Липин, А.В. Смирнов, Е.А. Лохман, Е.В. Забенкова // Доклад на XXI Международной научно-технической конференции по фотоэлектронике и приборам ночного видения, 25 –28 мая 2010, г. Москва.
7. M.A. Kinch, Fundamental Physics of Infrared Detector Materials J. of electronic materials, V.29, N6, 2000, p.809-817.
8. Itay Shtrichman, Daniel Aronov, Michael ben Ezra, et al. High operating temperature *InSb* and *XBn-InAsSb* photodetectors. Proceedings of SPIE Volume 8353, Infrared Technology and Applications XXXVIII, 83532Y, May 1, 2012.
9. A. Piotrowski, J. Piotrowski, W. Gawron, J. Pawluczyk and M. Pedzinska Extension of Usable Spectral Range of Peltier Cooled Photodetectors ACTA Physica Polonica A, Vol. 116, 2009, P. s-52 – s-55.
10. <http://www.vigo.com.pl/>
11. Michel Vuillermet, Philippe Tribolet. Operating temperature: a challenge for cooled IR technologies. Proc. of SPIE, Vol. 7660, 2010.
12. Philip Klipstein, Olga Klin, Steve Grossman, Noam Snapi, et al. High Operating Temperature *XBn-InAsSb* Bariode Detectors. Proc. of SPIE, Vol. 8268, 2012.
13. S. Tsao, H. Lim, W. Zhang, and M. Razeghi. High operating temperature 320x256 middle-wavelength infrared focal plane array imaging based on an *InAs/InGaAs/InAlAs/InP* quantum dot infrared photodetector. Applied Physics Letters, V. 90, 2007, P. 201109-1 – 201109-3.
14. Анатичук Л.І. Термоелектричество, том IV. Функционально-градиентные термоелектрические материалы. / Л.І.Анатичук, Л.Н. Вихор // Институт термоелектричества, Черновцы, 2012, 180 с.
15. Anatyshuk L.I., Vihor L.N., Optical function of magnetic field for one- and multi- stage peltier coolers. J. of Thermoelectricity, 1998, №2, p. 14-19.

Надійшла до редакції 09.10.2013

---

## КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ПРОНИКНОГО ТЕРМОЕЛЕМЕНТА ОХОЛОДЖЕННЯ

---

*У роботі викладено результати комп'ютерних досліджень 3D моделі проникного термоелемента охолодження потоків рідин та газу. Приведено фізичну модель та конструкцію проникного термоелемента, подано її математичний опис. Розроблено метод розрахунку термоелемента на основі пакета прикладних комп'ютерних програм Comsol Multiphysics. Розраховано залежності енергетичних характеристик термоелемента з матеріалів на основі Bi-Te-Se-Sb від швидкості прокачки теплоносія та напруги живлення. Визначено оптимальні значення швидкості теплоносія на вході в термоелемент, за яких будуть максимальними значення холодопродуктивності та холодильного коефіцієнта. Порівняння енергетичних характеристик охолодження рідини та повітря показало на кращі їх значення з охолодженням води на 30÷50%.*

**Ключові слова:** проникний термоелемент, моделювання, термодинамічні характеристики, напівпровідники, холодопродуктивність, холодильний коефіцієнт.

*The results of computer research on a 3D model of permeable thermoelement for cooling liquid and gas flows are presented. The physical model and design of permeable thermoelement is described, its mathematical description is given. A method for thermoelement calculation based on the Comsol Multiphysics package of applied computer programs has been created. The energy characteristics of thermoelement of Bi-Te-Se-Sb based materials have been calculated as a function of heat carrier pumping rate and supply voltage. The optimal values of hear carrier rate at thermoelement inlet whereby the values of cooling capacity and coefficient of performance will be maximum have been determined. Comparison of the energy characteristics of liquid and air cooling has shown their 30 to 50% better values on water cooling.*

**Key words:** permeable thermoelement, simulation, thermodynamic characteristics, semiconductors, cooling capacity, coefficient of performance.

### Вступ

Найширше застосування термоелектричних перетворювачів енергії базується на використанні термопарного елемента [1,2], ефективність перетворення енергії якого визначається параметром добротності використаних матеріалів  $Z$ . Тому пошук матеріалів з максимальним значенням параметра добротності стає основною задачею термоелектричного матеріалознавства. Однак, незважаючи на інтенсивні дослідження в цьому напрямку, суттєвого зростання добротності за останні 20-30 років не спостерігається [3, 4]. Максимальні значення безрозмірного параметра добротності термоелектричних матеріалів промислового використання залишаються на рівні  $1\div 1.2$ . Отже, для покращення ефективності необхідне застосування нових, нетрадиційних підходів, які полягають у використанні інших



нетрадиційних варіантів фізичних моделей термоелементів, що є основною складовою термоелектричного перетворювача енергії.

Одним із них є використання термоелементів із розвиненою внутрішньою поверхнею теплообміну – проникних термоелементів. У таких термоелементах теплообмін з джерелом та стоком тепла відбувається не тільки на спаях, а й в об'ємі вітки. Вже перші теоретичні [5] та експериментальні [6] дослідження для охолодження потоків газів засвідчили їх перспективність. Вони вказують на можливість покращення ефективності перетворення енергії в  $1.3 \div 1.4$  раза.

Однак такі дослідження були проведені для одновимірної моделі, яка недостатньо точно описує спряжені процеси теплопереносу в системі тверде тіло-теплоносія. Тому необхідне створення та дослідження більш реальної 3D моделі проникного термоелемента, що є метою пропонованої роботи.

### Фізична модель та її математичний опис

Фізичну модель проникного термоелемента, у якого теплообмін між джерелом та стоком тепла відбувається не тільки через комутаційні пластини, а й в об'ємі вітки, наведено на рис. 1. Вона включає вітки  $n$  – та  $p$  – типу провідності 1, що виготовлені з матеріалів на основі  $Bi-Te-Se-Sb$ , які разом з отворами в комутаційних пластинах 3 утворюють систему каналів для прокачки теплоносія – води.

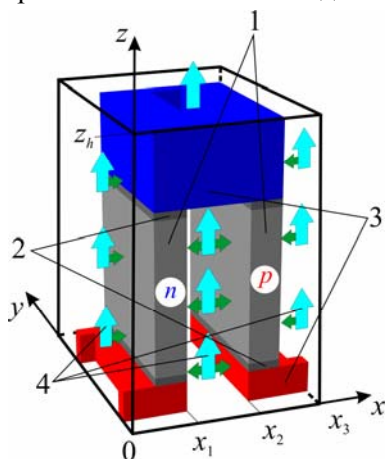


Рис. 1. Фізична модель проникного термоелемента: 1 – вітки  $n$ - та  $p$ -типу провідності; 2 – перехідний шар, що має властивості припою; 3 – комутаційні пластини; 4 – теплоносія

Модель враховує наявність перехідного шару 2, обумовленого з'єднанням комутаційних пластин з вітками термоелемента, що має властивості припою. Матеріал віток є однорідним і ізотропним з відомими температурними залежностями: електропровідності  $\sigma(T)$ , коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(T)$ , теплопровідності  $\kappa(T)$ . В термоелектричному середовищі враховані об'ємні ефекти Томсона, Джоуля-Ленца та приконтатного ефекту Пельтье. Температура теплоносія на вході в термоелемент приймалась рівній температурі гарячих спаїв.

Теплообмін на бічній поверхні віток 1 комутаційних пластин 3 та перехідного шару 2, які знаходяться в тепловому контакті з теплоносієм 4, описується законом Ньютона-Ріхмана:

$$q_0 = \alpha_T(t - T), \quad (1)$$

де  $\alpha_T$  – коефіцієнт теплообміну,  $T$  – температура термоелемента,  $t$  – температура теплоносія.

Система рівнянь, що описує розподіл температури і потенціалу в термоелектричному середовищі, описується фундаментальними законами збереження енергії та носіїв струму [7]:

$$\vec{\nabla} \vec{W} = 0, \quad (2)$$

$$\vec{\nabla} \vec{i} = 0, \quad (3)$$

де  $\vec{W} = \vec{q} + U\vec{i}$  – густина потоку енергії.

Використаємо узагальнені закони Фур'є та Ома для термоелектричного середовища

$$\vec{q} = -\kappa \vec{\nabla} T + \alpha \vec{i} T, \quad (4)$$

$$\vec{i} = -\sigma (\vec{\nabla} U + \alpha \vec{\nabla} T), \quad (5)$$

де  $U$  – потенціал,  $\kappa$  – коефіцієнт теплопровідності,  $\alpha$  – коефіцієнт термоЕРС,  $\sigma$  – електропровідність.

Можна отримати систему диференціальних рівнянь для знаходження розподілів температур та потенціалів:

$$\left. \begin{aligned} \vec{\nabla} \kappa \vec{\nabla} T + \frac{i^2}{\sigma} - T \vec{i} \vec{\nabla} \alpha &= 0; \\ \vec{\nabla} (-\sigma (\vec{\nabla} U + \alpha \vec{\nabla} T)) &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

Для опису руху теплоносія в каналі використовується система рівнянь Нев'є-Стокса та рівняння неперервності, а для розподілу температури в теплоносії – рівняння теплопровідності.

Рівняння Нев'є-Стокса та рівняння неперервності можна записати у вигляді [8]

$$\left. \begin{aligned} \rho \frac{d\vec{\mathfrak{G}}}{dt} &= \rho \vec{F} - \vec{\nabla} P + \mu \vec{\nabla}^2 \vec{\mathfrak{G}} + \frac{1}{3} \mu \vec{\nabla} (\text{div} \vec{\mathfrak{G}}), \\ \text{div} \rho \vec{\mathfrak{G}} &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

Ліва частина першого рівняння (7) являє собою силу інерції. Перший доданок у правій частині даного рівняння – масову силу, другий – дію поверхневих сил тиску (нормальних напружень), а останні два доданки – дію дотичних складових поверхневих сил (сил внутрішнього тертя).

Теплообмін в рідині описується рівнянням теплопровідності [9]

$$\rho C_p \left( \frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{\mathfrak{G}} \vec{\nabla}) T \right) = -(\vec{\nabla} \vec{q}) + \sum_{i,j} \tau_{ij} S_{ij} - \frac{T}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T} \left( \frac{\partial \rho}{\partial t} + (\vec{\mathfrak{G}} \vec{\nabla}) \rho \right) + Q \quad (8)$$

де  $\rho$  – густина,  $C_p$  – теплоємність,  $T$  – температура,  $\vec{\mathfrak{G}}$  – вектор швидкості рідини,  $q$  – густина потоку тепла,  $P$  – тиск,  $\tau_{ij}$  – тензор в'язкого напруження, де  $\eta$  – в'язкість,  $I$  – одиничний тензор,  $\vec{S}_{ij}$  – тензор швидкості деформації,  $Q$  – внутрішні джерела тепла.

Найбільше практичне значення представляє задача розрахунку енергетичних характеристик термоелемента в стаціонарному режимі роботи. В цьому випадку, похідні по часу в (7) і (8) зануляються. В наближенні малого впливу масових сил, незначного нагріву рідини за рахунок внутрішнього тертя, стискання, а також нагрівом рідини за рахунок внутрішніх джерел тепла нехтуємо у зв'язку їх малим внеском, в порівнянні з термоелектричними тепловими ефектами. В такому наближенні система рівнянь Нев'є-Стокса, неперервності і теплопровідності прийме вид :

$$\left. \begin{aligned} -\vec{\nabla} P + \mu \vec{\nabla}^2 \vec{\mathfrak{G}} + \frac{1}{3} \mu \vec{\nabla} (\text{div} \vec{\mathfrak{G}}) &= 0, \\ \text{div} \rho \vec{\mathfrak{G}} &= 0, \\ \rho C_p (\vec{\mathfrak{G}} \vec{\nabla}) T + \vec{\nabla} q &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Граничні умови для даної задачі (рис.1), мають вид:

– для термоелектричного середовища:

$$T|_{z=0} = 300\text{K}, \quad U|_{z=0} = 0, \quad U|_{x=x_3} = U_0, \quad q|_{S_b} = \alpha_T (t - T), \quad U|_{S_b} = 0; \quad (10)$$

– для теплоносія:

$$\vartheta|_{z=0} = \vartheta_0, P|_{z=z_n} = 0, \vartheta|_{S_b} = 0, t|_{z=0} = 300\text{K}, q|_{S_b} = \alpha_T(T - t); \quad (11)$$

де  $\vartheta_0$  – початкова швидкість теплоносія,  $U_0$  – фіксоване значення потенціалу,  $S_b$  – бічна поверхня термоелемента.

### Реалізація поставленої задачі в пакеті прикладних комп'ютерних програм Comsol Multiphysics

Для проведення розрахунку було обрано пакет прикладних комп'ютерних програм Comsol Multiphysics. [10] Загальний вигляд запису рівняння в часткових похідних в коефіцієнтній формі наступний:

$$e_a \frac{\partial^2 \vec{u}}{\partial t^2} + d_a \frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{\nabla}(-c\vec{\nabla}\vec{u} - \alpha\vec{u} + \gamma) + \beta\vec{\nabla}u + a\vec{u} = f \quad (12)$$

Це рівняння використано для термоелектричного середовища і приведено до вигляду  $\vec{\nabla}(-c\vec{\nabla}\vec{u}) = 0$ . Для цього  $e_a$ ,  $d_a$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $a$  зануляються, а величину  $c$  записують у вигляді матриці:

$$c = \begin{pmatrix} \kappa + \alpha^2 \sigma T + \sigma U & \alpha T \sigma + \sigma U \\ \alpha \sigma & \sigma \end{pmatrix} \quad (13)$$

Причому вектор  $\vec{u}$  має також вигляд матриці:

$$\vec{u} = \begin{pmatrix} T \\ U \end{pmatrix}. \quad (14)$$

Для опису руху та теплообміну рідини використовується модуль Comsol Multiphysics – Non-Isothermal Flow [11]. Модуль включає систему рівнянь Нев'є-Стокса, рівняння неперервності та рівняння теплопередачі рідини в стаціонарному режимі.

Значення електричного струму розраховувалось через інтеграл по площі поперечного перерізу  $S_V$ :

$$I = \iint_{S_V} I_n dS_V, \quad (17)$$

де  $I_n = n_x I_x + n_y I_y + n_z I_z$  – вектор густини електричного струму. Значення  $I_x$ ,  $I_y$ ,  $I_z$  визначались співвідношеннями:

$$I_x = -\sigma \frac{\partial U}{\partial x} - \sigma \alpha \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (16)$$

$$I_y = -\sigma \frac{\partial U}{\partial y} - \sigma \alpha \frac{\partial T}{\partial y}, \quad (17)$$

$$I_z = -\sigma \frac{\partial U}{\partial z} - \sigma \alpha \frac{\partial T}{\partial z}. \quad (18)$$

Витрата теплоносія визначалась інтегруванням швидкості  $v$  по площі перерізу каналу на виході рідини  $S_{V1}$ :

$$G = \iint_{S_{V1}} \vartheta dS_{V1}. \quad (19)$$

Електрична потужність термоелемента  $W = I \cdot U$ , холодопродуктивність визначалась через витрату теплоносія  $Q_c = G C_p \Delta t$ , холодильний коефіцієнт  $\varepsilon = Q_c / W$ .

### Результати комп'ютерних досліджень енергетичних характеристик рідинного та повітряного проникного термоелемента в матеріалах на основі *Bi-Te-Se-Sb*

Розрахунок проводився для матеріалів на основі *Bi-Te-Se-Sb*. Функціональні залежності параметрів матеріалу – коефіцієнта термоЕРС  $\alpha$ , теплопровідності  $k$  та електропровідності  $\sigma$  від температури отримано методом найменших квадратів з їх експериментальних даних.

Моделювання проникного термоелемента здійснювалось для наступної базової конструкції (рис. 2): висота  $h=10$  мм, довжина  $b=10$  мм, ширина  $a=2$  мм. Розміри нижньої комутації – висота  $j=2$  мм, довжина  $b=10$  мм, ширина  $k=4$  мм; верхньої – висота  $d=5$  мм, довжина  $c=10$  мм, ширина  $f=8$  мм.

Матеріал комутації – мідь. Комутаційні пластини мають прорізи для прокачки теплоносія, розміри яких – довжина  $n=8$  мм, ширина  $m=2$  мм, що розташовані по центру пластини. Ці прорізи в комутації разом з вітками утворюють систему каналів для прокачки теплоносія. Конструкція враховує наявність перехідного шару припою товщиною  $l=0.5$  мм.

Швидкість теплоносія на вході в термоелемент приймалась рівною 0.1 мм/с, 0.5 мм/с, 1 мм/с, 2 мм/с, 3 мм/с, 4 мм/с та 5 мм/с.

З кожним значенням швидкості напруга становила 0.02 В, 0.04 В, 0.06 В, 0.08 В, 0.10 В, 0.12 В, 0.14 В, 0.16 В та 0.18 В. Коефіцієнт теплообміну між водою і термоелементом – ( $\alpha_T$ ), в законі Ньютона-Ріхмана приймався рівним 1000 Вт/(м<sup>2</sup>·К).

Для вказаних параметрів визначались характеристики термоелемента – значення електричного струму  $I$ , А; витрати  $G$ , м<sup>3</sup>/с; температури рідини на виході  $t$ , °С; температури холодних спаїв термоелемента  $T$ , °С, перепад температури рідини  $\Delta t$ , °С та термоелемента  $\Delta T$ , °С; потужності  $W$ , Вт; холодопродуктивності  $Q_c$ , Вт; холодильного коефіцієнта  $\varepsilon$ .

За результатами комп'ютерного розрахунку отримано енергетичні характеристики: холодопродуктивність, холодильний коефіцієнт (рис. 3а) й перепад температури на воді та термоелементі (рис. 3б) в залежності від напруги на термоелементі та різної швидкості води.

Видно, що максимальне значення холодопродуктивності припадає на швидкість  $v=1$  мм/с і становить  $Q_c=0.68$  Вт за напруги  $u=0.07$  В, а перетворення енергії за максимальної холодопродуктивності відбувається з термодинамічною ефективністю  $\varepsilon=0.91$ . Перепад температури на термоелементі становить  $\Delta T=6.3$  °С за напруги  $u=0.12$  В, а перепад температури на рідині  $\Delta t=2.25$  °С.

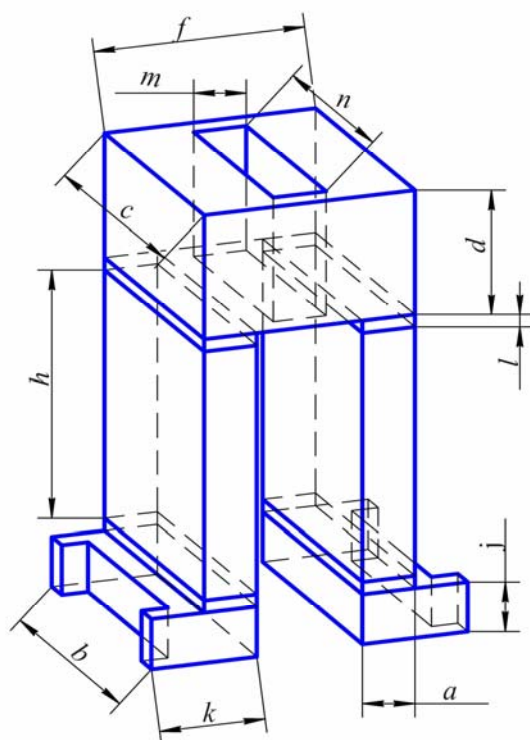


Рис. 2. Конструкція проникного термоелемента.

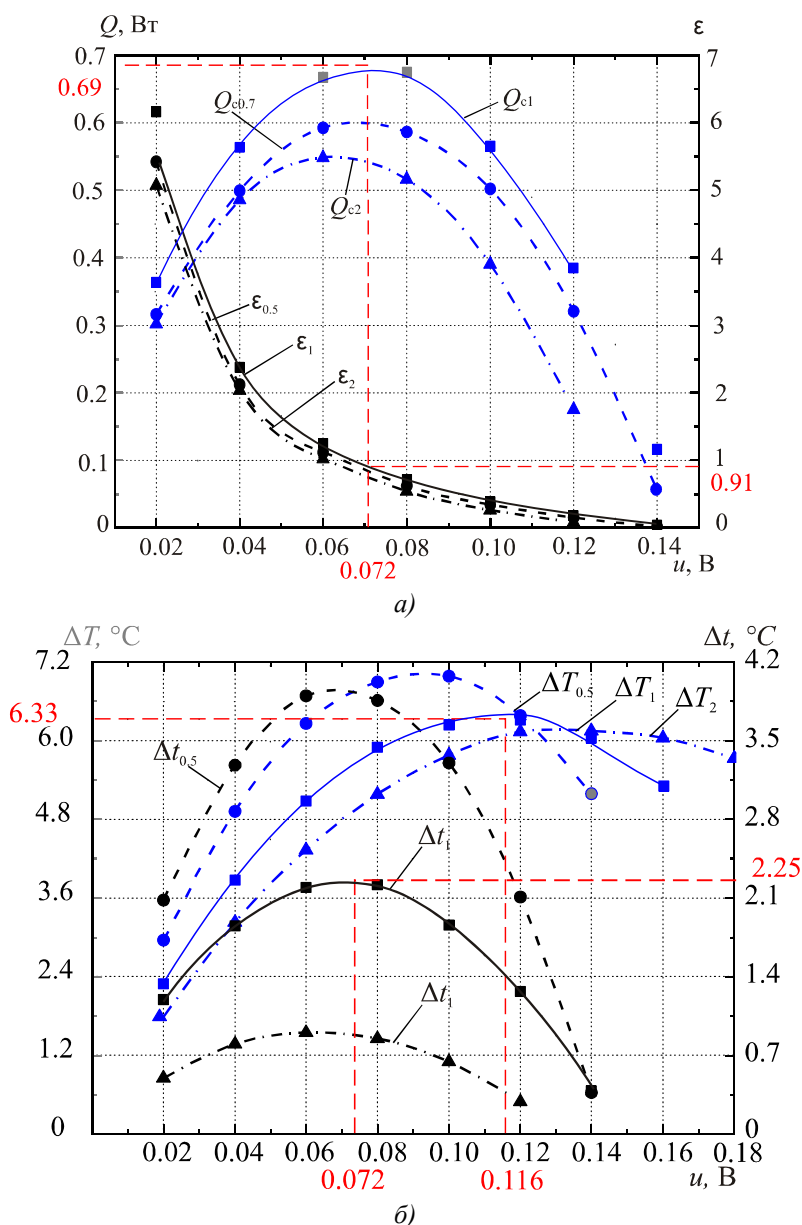


Рис. 3. Залежність холодопродуктивності, холодильного коефіцієнта (а) та перепаду температури рідини і термоелемента (б) від напруги для різної швидкості:  $Q_{c0.5}$ ,  $Q_{c1}$ ,  $Q_{c2}$ – холодопродуктивність за швидкості рідини 0.5 мм/с, 1 мм/с, 2 мм/с відповідно;  $\epsilon_{0.5}$ ,  $\epsilon_1$ ,  $\epsilon_2$ – холодильний коефіцієнт за швидкості рідини 0.5 мм/с, 1 мм/с, 2 мм/с відповідно;  $\Delta T_{0.5}$ ,  $\Delta T_1$ ,  $\Delta T_2$ – перепад температури термоелемента,  $\Delta t_{0.5}$ ,  $\Delta t_1$ ,  $\Delta t_2$ – перепад температури рідини за швидкості 0.5 мм/с, 1 мм/с, 2 мм/с.

Для уточнення величини оптимальної швидкості побудовано залежність максимальної холодопродуктивності за оптимальної напруги від швидкості (рис. 4). На цьому ж рисунку наведено залежність перепаду температури на рідині яка отримується в цих умовах.

Видно, що максимальне значення холодопродуктивності досягається за швидкості  $v=1.27$  мм/с. Перепад температури на рідині, зростає із зменшенням швидкості, чим забезпечується більша глибина охолодження води. Для більшої глибини охолодження необхідна менша швидкість подачі води, однак холодопродуктивність при цьому зменшується.

Отже, існують раціональні області значень швидкості подачі води, що визначаються режимом роботи термоелемента.

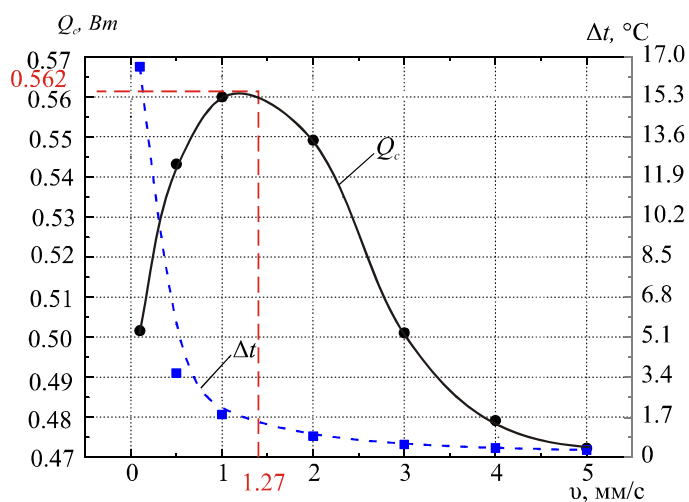
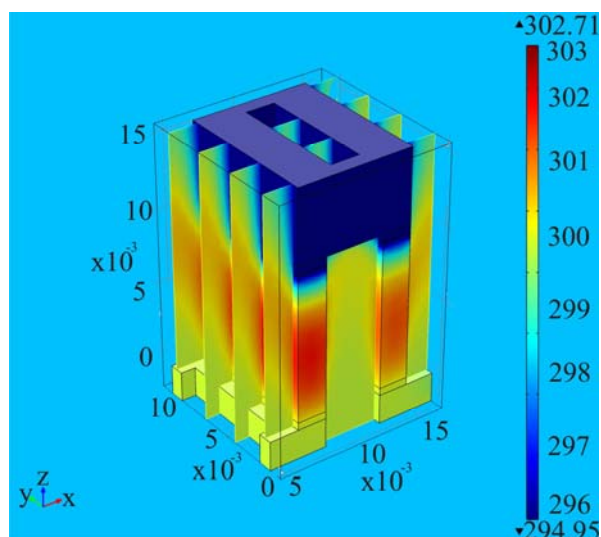
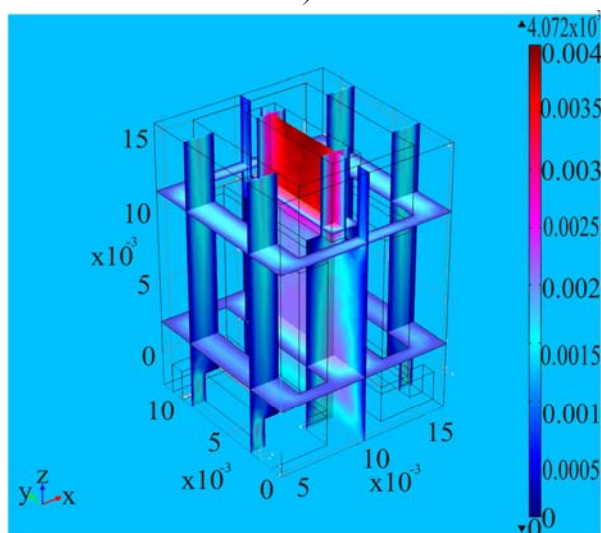


Рис. 4. Залежність максимальної холодопродуктивності та перепаду температур рідини від швидкості.



а)



б)

Рис. 5. Розподіли температур в термоелементі та рідині (а) й розподіл поля швидкостей в рідині (б).

Розподіл поля температур у термоелементі та рідині за напруги на термоелементі  $u=0.06$  В та оптимальній швидкості води на вході в канал  $v=1.27$  мм/с наведено на рис. 5а. Розподіл поля швидкостей за цих умов показано на рис 5б.

На рис. 5а видно, що середня частина віток перегрівається за рахунок тепловиділень Джоуля-Ленца та надходження тепла від рідини. Однак в області комутації вплив тепла Пельтье є більшим, що забезпечує охолодження води. З рис. 5б видно, що максимум швидкості досягається там, де переріз каналу найменший.

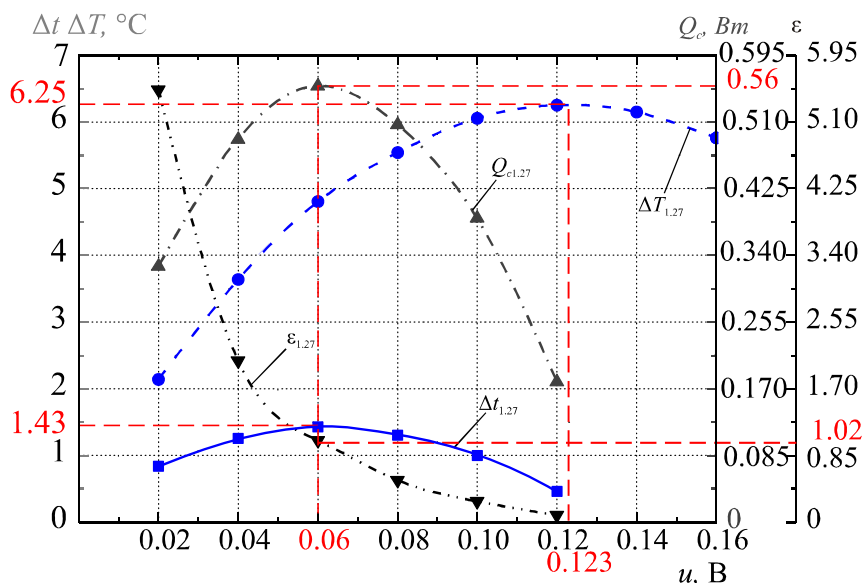


Рис. 6. Залежність максимальної холодопродуктивності  $Q_c$ , холодильного коефіцієнта  $\epsilon$ , перепаду температури рідини  $\Delta t$ , термоелемента  $\Delta T$  від напруги для оптимальної швидкості.

На рис. 6 наведено залежності енергетичних характеристик рідинного проникного термоелемента за оптимальної швидкості рідини на вході в канал від напруги на термоелементі. З рисунка видно, що максимальне значення холодопродуктивності  $Q_c=0.56$  Вт досягається за напруги  $u=0.06$  В, а перетворення енергії в режимі максимальної холодопродуктивності відбувається з термодинамічною ефективністю  $\epsilon=1.023$ .

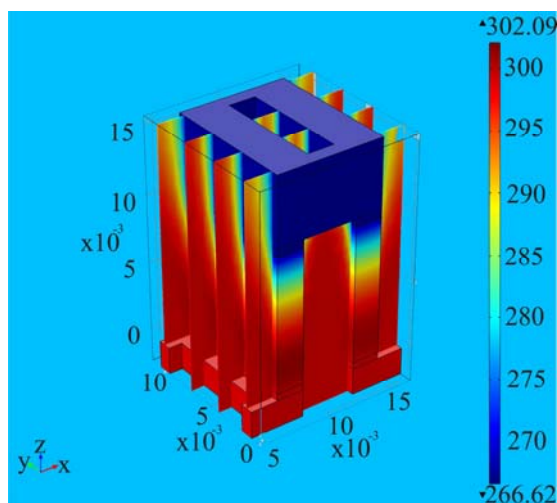
Максимальне значення перепаду температури термоелемента дорівнює  $\Delta T=6.25$ °С за напруги  $u=0.12$  В, а рідини –  $\Delta t=1.43$ °С за напруги  $u=0.06$  В.

Була розроблена аналогічна комп'ютерна модель для повітряного термоелемента в режимі охолодження. Особливістю даної моделі проникного повітряного термоелемента є те, що властивості теплоносія замінюються на теплофізичні властивості газу – повітря. Коефіцієнт теплообміну на границі середовищ вода-повітря в законі Ньютона-Ріхмана знаходиться на рівні 100 Вт/(м<sup>2</sup>·К). Швидкість повітря на вході в канал приймалась рівною  $v=0.4$  м/с. Як показують експериментальні дослідження, що наведені в роботі [6], дана швидкість є оптимальною для вказаної геометрії віток термоелемента.

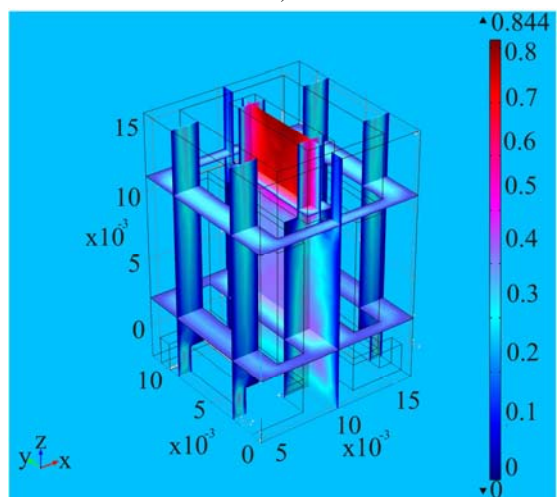
Розподіл поля температур в термоелементі та повітрі за швидкості повітря на вході в канал  $v=0.4$  м/с та напруги на термоелементі  $u=0.08$  В наведено на рис. 7 а, розподіл поля швидкостей в повітрі за цих умов наведено на рис.7 б.

З рис. 7а видно, що перегрів вітки за рахунок впливу ефекту Джоуля-Ленца та теплового потоку з повітря значно менший, ніж у рідинного проникного термоелемента. Отже, можна зробити висновок про вплив теплофізичних властивостей теплоносія – рідини або газу на полі

температур. Наявність тепла Пельтьє, що поглинається в приконтактній області, переважає нагрів та забезпечує охолодження. З рис. 7б видно, що максимального значення швидкість досягає там, де переріз каналу найменший, що аналогічно розподілу поля швидкості для води.



а)



б)

Рис. 7. Розподіл поля температур в термоелементі і повітрі (а) та розподіл поля швидкостей в повітрі (б).

На рис 8. наведено залежності енергетичних параметрів повітряного термоелемента для швидкості повітря на вході в канал  $v=0.4$  м/с від напруги.

З рис. 8 видно, що максимальне значення холодопродуктивності повітряного проникного термоелемента  $Q_c=0.42$  Вт досягається за напруги  $u=0.086$  В, а перетворення енергії за максимальної холодопродуктивності відбувається з ефективністю  $\varepsilon=0.41$ . Максимальне значення перепаду температури повітряного проникного термоелемента дорівнює  $\Delta T=35.7$  °С за напруги  $u=0.11$  В, а рідини –  $\Delta t=11.44$  °С за напруги  $u=0.086$  В.

На основі отриманих результатів розрахунку проникного термоелемента охолодження потоків рідин та газів у тримірному випадку за оптимальних умов побудовано порівняльні залежності холодопродуктивності та холодильного коефіцієнта, що наведені на рис. 9.

З наведених залежностей видно, що максимальне значення холодопродуктивності рідинного проникного термоелемента  $Q_{cB}=0.56$  Вт досягається за меншого значення напруги на



термоелементі  $u=0.06$  В, ніж повітряного –  $Q_{c\Pi}=0.42$  Вт за напруги  $u=0.086$  В. Причому холодопродуктивність рідинного термоелемента переважає повітряний в 1.3 раза.

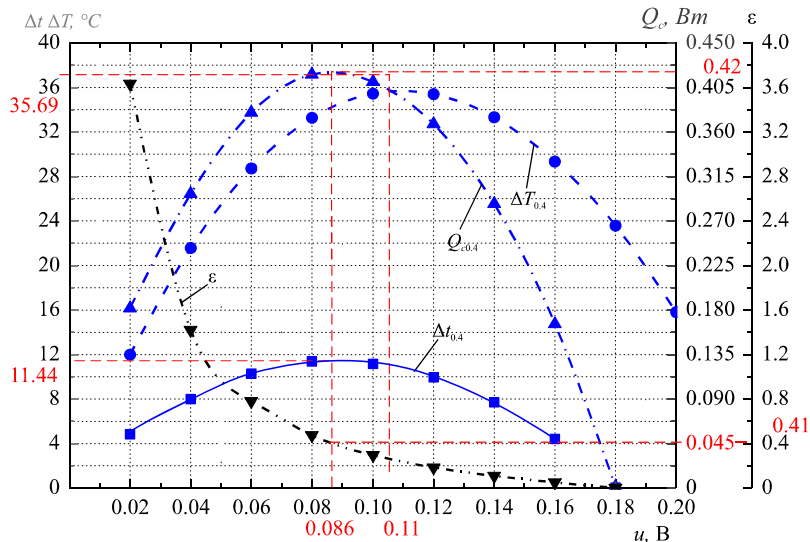


Рис. 8. Залежність максимальної холодопродуктивності  $Q_c$ , холодильного коефіцієнта  $\varepsilon$ , перепаду температури повітря  $\Delta t$ , термоелемента  $\Delta T$  для оптимальної швидкості від напруги.

З наведених залежностей видно, що максимальне значення холодопродуктивності рідинного проникного термоелемента  $Q_{cB}=0.56$  Вт досягається за меншого значення напруги на термоелементі  $u=0.06$  В, ніж повітряного –  $Q_{c\Pi}=0.42$  Вт за напруги  $u=0.086$  В. Причому холодопродуктивність рідинного термоелемента переважає повітряний в 1.3 раза.

Хлодильний коефіцієнт рідинного термоелемента за напруги на  $u=0.02$  В переважає повітряний в 1.5 раза, а за напруги  $u=0.06$  В – в 1.3 раза.

Отже, є такі раціональні області значень напруг, де енергетичні можливості проникного термоелемента для охолодження води переважають енергетичні характеристики для охолодження повітря. Тому необхідне проведення багатопараметричної оптимізації конструкційних та теплофізичних параметрів проникного термоелемента, що дасть можливість оптимізувати термодинамічні характеристики.

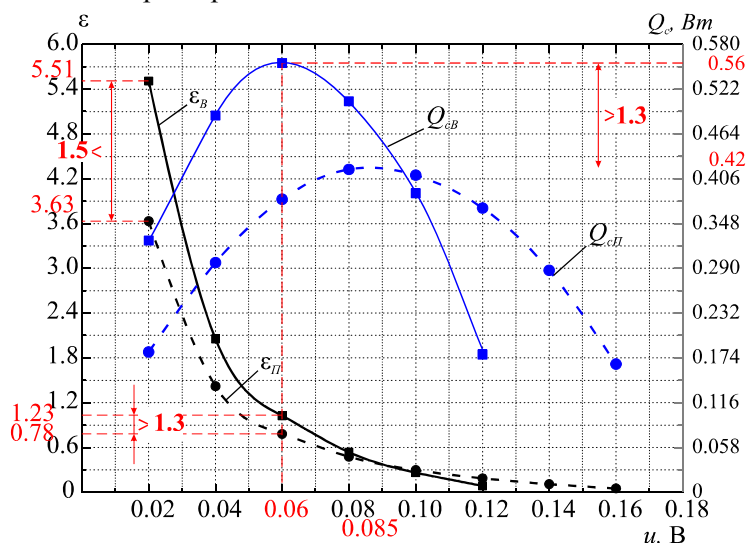


Рис. 9. Порівняльна залежність холодопродуктивності  $Q_c$ , холодильного коефіцієнта  $\varepsilon$  для рідини (індекс В) та повітря (індекс  $\Pi$ ) від напруги на термоелементі за оптимальних умов.

## Висновки

1. Розроблено 3D модель проникного термоелемента для охолодження потоків рідин та газів у пакеті прикладних комп'ютерних програм Comsol Multiphysics.
2. Визначено розподіли температур в матеріалі віток термоелемента та теплоносіїв, потенціалів у термоелементі, швидкостей рідини та енергетичні характеристики проникного термоелемента з матеріалів на основі *Bi-Te-Se-Sb*.
3. Досліджено вплив швидкості прокачки теплоносія та напруги живлення термоелемента на перепад температур й характеристики перетворення енергії. Визначено оптимальні значення швидкості подачі води на вході в канали та різницю потенціалів на термоелементі, за яких реалізується максимальна холодопродуктивність під час охолодження рідини та повітря.
4. Порівняння результатів досліджень показало наявність такого діапазону напруг на термоелементі, за яких рідинний проникний термоелемент переважає повітряний в 1.3÷1.5 рази.

## Література

1. Анатычук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства /Л.И. Анатычук // Справочник – К.: Наук. думка, 1979. – 768 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлектричество, Т.1. Физика термоэлектричества. / Л.И. Анатычук // Черновцы. – 2008. – 388 с.
3. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials // Nature materials. – 2008. – Vol. 7. – P. 105 – 114.
4. Анатычук Л.И. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества / Л.И. Анатычук // Термоэлектричество. – 2007. – №2. – С. 7 – 20.
5. Anatyshuk L. I., Vikhor L. N., Cherkez R. G. Optimal control of semiconductor material inhomogeneity for permeable cooling thermocouples // Thermoelectricity. – 2000. – №3. – P. 45 – 55.
6. Дослідження енергетичних характеристик проникного площинного термоелемента / Л.И. Анатычук, Р.Г. Черкез, [и др.] // Термоэлектрика. – 2012. – № 2. – С. 88 – 92.
7. Анатычук Л. И. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. / Л.И. Анатычук, В.А. Семенюк // – Черновцы: Прут, 1992. – 264 с.
8. Каденко І.М. Основи тепло гідравліки ядерних енергетичних установок. / І.М. Каденко, О.М Харитонов, Р.В. Єрмоленко // – К.: ВПЦ «Київський університет», 2010. – 320 с.
9. Охрименко Д.И. Применение пакета COMSOL Multiphysics 3.4 для решения задач гидродинамики и теплообмена в химической технологии: Курс. раб. / Д.И. Охрименко // – Д., 2009. – 64 с.
10. Бирюлин Г.В. Теплофизические расчеты в конечно-элементном пакете COMSOL / Г.В. Бирюлин // FEMLAB: Методическое пособие. – С.– П.: СПб ГУ ИТМО, 2006. – 78 с.
11. <http://www.comsol.com>.

Надійшла до редакції 09.10.2013

УДК 537.32



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р.

Інститут термоелектрики НАН і МОН України,  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна



Кобилянський Р.Р.

**ПРО ТОЧНІСТЬ ВИМІРЮВАННЯ  
ТЕМПЕРАТУРИ ЕЛЕКТРОННИМ  
МЕДИЧНИМ ТЕРМОМЕТРОМ З  
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМ ДЖЕРЕЛОМ ЖИВЛЕННЯ**

*У роботі наведено результати комп'ютерних досліджень впливу термоелектричного джерела живлення електронного медичного термометра на точність вимірювання температури. За допомогою комп'ютерного моделювання встановлено залежність похибки вимірювання температури, що викликана впливом термоелектричного джерела живлення, від відстані між датчиком температури і термоелектричним джерелом живлення. Розроблено вдосконалену конструкцію електронного медичного термометра з термоелектричним джерелом живлення.*

**Ключові слова:** комп'ютерне моделювання, термоелектричне джерело живлення, електронний медичний термометр, точність вимірювання температури.

*The paper presents the results of computer studies on the impact of thermoelectric power supply of electronic medical thermometer on the accuracy of temperature measurement. Computer simulation was used to establish the dependence of the magnitude of temperature measurement error due to the impact of thermoelectric power supply on the distance between the sensor and thermoelectric power supply. An improved design of electronic medical thermometer with thermoelectric power supply was developed.*

**Key words:** computer simulation, thermoelectric power source, electronic medical thermometer, accuracy of the temperature measurement.

## Вступ

*Загальна характеристика проблеми.* Сьогодні вимірювання температури тіла людини в медицині – один із перших і найбільш розповсюджених показників стану здоров'я. Уже понад 300 років для вимірювання температури людини використовують ртутні термометри.

У світі донедавна випускалося щорічно близько 45 млн. ртутних термометрів, на виготовлення яких витрачалося 45 тонн ртуті. Рано чи пізно через необережне використання термометрів вони розбивалися, а ртуть залягала десь по шпаринах житлових приміщень або лікарень, поступово отруюючи людей, що там знаходяться. Тому в останні десятиріччя завдяки досягненням у мікроелектроніці розроблено електронні медичні термометри, які поступово замінюють ртутні.

Однак цим екологічні проблеми не розв'язані повною мірою. Як джерело живлення для електронних термометрів використовуються хімічні гальванічні елементи, що містять у своєму складі отруйні речовини такі, як луги, свинець, кадмій, ртуть, цинк та нікель. Згідно із статистичними даними вже виготовлено майже 200 млн. електронних термометрів, а для забезпечення населення такими термометрами їх необхідно майже 1 млрд. штук. Тобто така кількість хімічних гальванічних елементів має щороку замінюватися у термометрах, оскільки ресурс

роботи їх не більше одного року, а за інтенсивного використання термометра, наприклад, у лікарні, він значно менший. Проте належної утилізації і переробки таких гальванічних елементів практично немає.

Хімічні гальванічні елементи мають ще один недолік – у період, коли закінчується їх термін придатності, виникає проблема достовірності показів електронного термометра. Ця проблема важлива, оскільки від показів термометра залежить прийняття першочергових дій. Звідси слідує, що заміна хімічних гальванічних елементів та розробка термоелектричного джерела живлення для електронного термометра, завдяки якому термометр буде працювати від тепла тіла людини, є актуальною [1-10]. Однак не менш важливим при цьому залишається питання точності вимірювання температури за допомогою електронного медичного термометра з термоелектричним джерелом живлення.

Тому *мета роботи* – визначення впливу термоелектричного джерела живлення електронного медичного термометра на точність вимірювання температури.

### **Комп'ютерне моделювання впливу термоелектричного джерела живлення електронного медичного термометра на точність вимірювання температури**

Електронний медичний термометр з термоелектричним джерелом живлення складається з трьох основних функціональних вузлів: датчика температури, реєстратора температури та термоелектричного джерела живлення, що працює від тепла тіла людини. Загально відомо, що наявність тепловідводу, яким в даному випадку є термоелектричне джерело живлення, призводить до зміни температурного та теплового полів в області вимірювання температури. Це, у свою чергу, знижує точність вимірювання температури за допомогою такого термометра.

З метою визначення впливу термоелектричного джерела живлення електронного медичного термометра на точність вимірювання температури було створено тривимірну комп'ютерну модель біологічної тканини, поверхня якої контактує з термоелектричним джерелом живлення термометра. Для побудови комп'ютерної моделі використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [11], що дає можливість моделювати теплофізичні процеси у біологічній тканині тіла людини з урахуванням кровообігу та метаболізму. Розрахунок розподілів температур та густини теплових потоків у біологічній тканині та термоелектричному тепломірі здійснювався методом скінченних елементів.

Комп'ютерним моделюванням було визначено вплив термоелектричного джерела живлення електронного медичного термометра на температуру поверхні шкіри тіла людини в умовах реальної експлуатації. Встановлено залежність похибки вимірювання температури від відстані між датчиком температури і термоелектричним джерелом живлення (рис.1 а, б).

Встановлено, що для зменшення похибки вимірювання температури тіла людини за допомогою такого термометра необхідно, щоб датчик температури і термоелектричне джерело живлення були розташовані на такій відстані між ними, за якої зміна температури тіла, викликана термоелектричним джерелом живлення, не приводить до зміни температури тіла, де розташований датчик температури.

З рис.1 а видно, що з розміщенням датчика температури і термоелектричного джерела живлення на поверхні тіла людини на відстані  $L = 2$  см відхилення виміряного значення температури від істинного складає  $\Delta T = 0.1$  °C.

На відстані датчика температури і термоелектричного джерела живлення  $L = 5$  см відхилення температури складає  $\Delta T = 0.01$  °C (рис.1 б). Таким чином, точність вимірювання температури тіла людини за допомогою електронного медичного термометра з термоелектричним джерелом

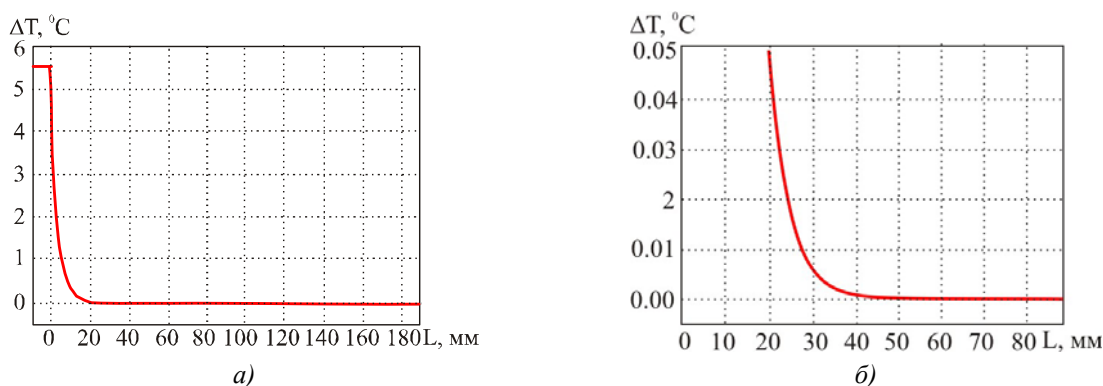


Рис.1. Відхилення температури тіла людини в області вимірювання, зумовлене впливом термоелектричного джерела живлення електронного медичного термометра  
 а) в повному діапазоні зміни величини похибки вимірювання температури,  
 б) в області оптимальної величини похибки вимірювання температури  
 ( $\Delta T$  – відхилення температури (похибка вимірювання температури),  $L$  – відстань від краю термоелектричного джерела живлення термометра)

живлення буде залежати від вибору конструкції термометра, тобто від відстані між датчиком температури та термоелектричним джерелом живлення.

Звідси слідує, що конструктивно електронний медичний термометр з термоелектричним джерелом живлення має бути виготовлений таким чином, щоб відстань між датчиком температури і термоелектричним джерелом живлення була більшою від величини, яка визначається функцією  $L(\Delta T)$ , що є оберненою функцією до наведеної на рис.1 а. За допомогою комп'ютерної апроксимації залежності  $L(\Delta T)$  отримано такий аналітичний її вигляд:

$$L(\Delta T) = (a + c \cdot \Delta T^{0.5} + e \cdot \Delta T + g \cdot \Delta T^{1.5} + i \cdot \Delta T^2) / (1 + b \cdot \Delta T^{0.5} + d \cdot \Delta T + f \cdot \Delta T^{1.5} + h \cdot \Delta T^2 + j \cdot \Delta T^{2.5}), \quad (1)$$

Тут  $L$  – відстань між датчиком температури і термоелектричним джерелом живлення,  $\Delta T$  – похибка вимірювання температури, коефіцієнти  $a = 56.667757$ ,  $b = 55.97536$ ,  $c = 4504.9994$ ,  $d = 5420.2644$ ,  $e = 193369.08$ ,  $f = 16196.544$ ,  $g = -62445.826$ ,  $h = -7992.4153$ ,  $i = -8885.923$ ,  $j = 4548.9939$ .

### Конструкція електронного медичного термометра з термоелектричним джерелом живлення

На рис.2 показано схематичну конструкцію електронного медичного термометра з термоелектричним джерелом живлення. Такий термометр містить власне сам електронний медичний термометр та термоелектричне джерело живлення. У свою чергу, електронний медичний термометр містить корпус 1, датчик температури 2, аналого-цифровий перетворювач 3, стабілізатор напруги 4, конденсатор 5 та цифровий дисплей 6. Термоелектричне джерело живлення складається з двох термоелектричних мікромодулів 7 та тепловідвідного радіатора 8, що відводить тепло з холодних сторін термоелектричних мікромодулів 7 у навколишнє середовище. Тепловідвідний радіатор 8 виконаний у вигляді корпусу із матеріалу з високою теплопровідністю. Датчик температури 2 розташований на вістрі нетеплопровідного елемента 9, з'єданого з термоелектричним джерелом живлення. Довжина нетеплопровідного елемента 9 вибрана згідно залежності (1) із врахуванням умови неперевищення заданої похибки вимірювання температури. Кожен термоелектричний мікромодуль 7 містить плоску термоелектричну батарею [1, 2], яка складається із сукупності з'єднаних у послідовне електричне коло напівпровідникових термопарних

елементів, проміжки між якими заповнені електроізоляційним епоксидним компаундом, та дві керамічні пластини, що щільно контактують з верхньою і нижньою гранями термопарних елементів, а також два електричних виводи. Такий мікромодуль виготовлений на базі сучасних високоефективних термоелектричних матеріалів на основі *Bi-Te*.

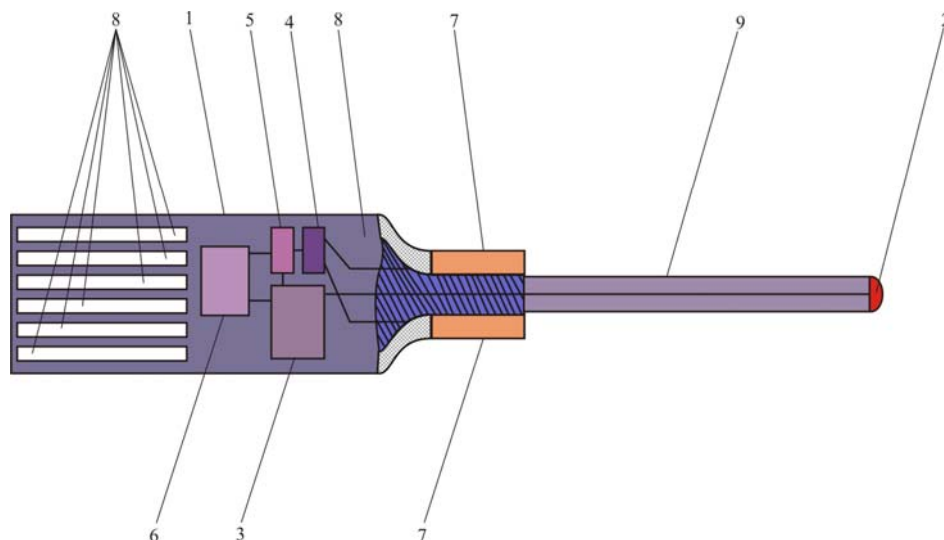


Рис.2. Конструкція електронного медичного термометра з термоелектричним джерелом живлення [10]:

- 1 – корпус, 2 – датчик температури, 3 – аналого-цифровий перетворювач, 4 – стабілізатор напруги, 5 – конденсатор, 6 – цифровий дисплей, 7 – термоелектричні мікромодулі, 8 – тепловідвідний радіатор, 9 – нетеплопровідний елемент

Вимірювання температури тіла людини за допомогою електронного медичного термометра здійснюється датчиком температури 2, який безпосередньо контактує з тілом людини, а електричне живлення такого термометра забезпечується термоелектричними мікромодулями 7 за рахунок тепла тіла людини. Для того, щоб отримати необхідні електричну напругу та потужність за допомогою термоелектричних мікромодулів 7 для живлення електронного медичного термометра, слід забезпечити перепад температури між гранями мікромодулів. З прикладанням електронного медичного термометра з термоелектричним джерелом живлення до тіла людини (наприклад, під пахву) створюється градієнт температури між відповідними гранями термоелектричних мікромодулів 7, внаслідок чого на їх виводах генерується термоелектрорушійна сила (термоЕРС), що забезпечує електричне живлення такого приладу. Величина термоЕРС відповідає значенню теплового потоку, що проходить через термоелектричні мікромодулі 7, холодні сторони яких контактують з тепловідвідним радіатором 8, який відводить тепло у навколишнє середовище. В конструкції приладу використовується також стабілізатор напруги 4 термоелектричних мікромодулів 7 до рівня 1.5 В та конденсатор 5 для накопичення електричного заряду, необхідного для включення електронного медичного термометра.

Перевага такого термометра порівняно із звичайним електронним в екологічній безпечності, оскільки він не містить хімічних гальванічних джерел живлення, що потребують спеціальної утилізації, а також в простоті експлуатації, що зумовлена відсутністю періодичної заміни джерел живлення. Запропонована конструкція термометра забезпечує підвищену точність вимірювання температури тіла людини за допомогою електронного медичного термометра з термоелектричним джерелом живлення, причому електричне живлення такого термометра стабільне в часі та не потребує затрат на обслуговування.

## **Висновки**

1. За допомогою комп'ютерного моделювання визначено вплив термоелектричного джерела живлення електронного медичного термометра на точність вимірювання температури. Встановлено залежність величини похибки вимірювання температури, що викликана впливом термоелектричного джерела живлення, від відстані між датчиком температури і термоелектричним джерелом живлення.
2. Розроблено конструкцію електронного медичного термометра з термоелектричним джерелом живлення, що дає можливість підвищити точність вимірювання температури тіла людини за допомогою такого термометра.

## **Література**

1. Анатичук Л.І. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – / Л. И. Анатичук // К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Анатичук Л.І. Термоэлектричество. Т.2. Термоэлектрические преобразователи энергии. – / Л.И. Анатичук // Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. – 376 с.
3. Струтинская Л.Т. Термоэлектрические микрогенераторы. Современное состояние и перспективы использования / Л.Т. Струтинская // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2008. – №4. – с. 5-13.
4. Анатичук Л.І. Рациональные области исследований и применений термоэлектричества / Л.И. Анатичук // Термоэлектричество.– 2000.– №4. – С.3-15.
5. Анатичук Л.І. Современное состояние и некоторые перспективы термоэлектричества // Л.И. Анатичук // Термоэлектричество – 2007. – №2. – С. 7-20
6. Анатичук Л.І. Электронный медицинский термометр с термоэлектрическим источником питания / Л.И. Анатичук, Р.Р. Кобилянский, С.Б. Романюк // Стендовый доклад XV Международного форума по термоэлектричеству 21-24 мая 2013 года. – Таллинн, Эстония, 2013.
7. Заявка № u201308794 від 15.07.13. Електронний медичний термометр з термоелектричним джерелом живлення // Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Романюк С.Б. – 2013.
8. Заявка № u201308855 від 15.07.13. Електронний медичний термометр з фотоелектричним джерелом живлення // Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Романюк С.Б. – 2013.
9. Заявка № u201308793 від 15.07.13. Електронний медичний термометр з комбінованим джерелом живлення // Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Романюк С.Б. – 2013.
10. Заявка № u201312570 від 28.10.2013. Електронний медичний термометр з термоелектричним джерелом живлення // Анатичук Л.І. – 2013.
11. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.

Надійшла до редакції 29.10.2013

---

## РЕЗУЛЬТАТИ НАТУРНИХ ВИПРОБУВАНЬ ЗРАЗКА СИСТЕМИ НЕРІВНОМІРНОГО ОХОЛОДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ПЛАТ

---

*У роботі розглянуто опис дослідного зразка системи нерівномірного охолодження електронних плат, експериментального стенду для проведення його натурних випробувань. Наведено відповідні результати експериментальних досліджень. У результаті натурних випробувань визначено, що нерівномірне охолодження електронних плат має переваги над рівномірним за енергетичними й габаритними показниками. Встановлено, що використанням розробленої системи на практиці потрібна оптимізація між струмом живлення термоелектричних батарей і кількістю використаної робочої речовини.*

**Ключові слова:** дослідний зразок, експериментальний стенд, натурні випробування, електронна плата, термоелектричний модуль, нерівномірний тепловідвід, плавка речовина.

*This paper is concerned with a description of a prototype system for non-uniform cooling of electronic boards and a test bench for conducting its full-scale test. The respective results of experimental research are given. Based on the full-scale test it has been determined that non-uniform cooling of electronic boards is superior to uniform one in the energy and mass-dimensional parameters. It has been established that practical use of the elaborated system requires optimizing between thermopile supply current and the amount of working agent used.*

**Key words:** prototype, test bench, full-scale test, electronic board, thermoelectric module, non-uniform heat removal, melting agent.

Одними з найпоширеніших елементів сучасної радіоелектронної апаратури (РЕА) є електронні плати. Серед них залежно від розміщення провідного малюнка виділяються односторонні, двосторонні та багатопланові. Незважаючи на тип електронної плати, основною їх особливістю є розсередження за площею тепловиділяючих елементів. Нині відвід теплоти від тепловиділяючих компонентів зазначених систем здійснюється на основі повітряного, рідинного, випаровувального, термоелектричного охолодження. Перелік деяких фірм – виробників цього устаткування наведено в табл. 1. Аналізуючи випущену ними продукцію стосовно відведення теплоти від електронних плат, що характеризуються нерівномірним по поверхні рівнем тепловиділення, необхідно відзначити, що системи охолодження РЕА на основі повітряного й кондуктивного методів є малоефективними внаслідок низької інтенсивності тепловідведення й точності підтримки температури на необхідному рівні. Рідинні та випарні системи відводу теплоти складні для реалізації, вимагають громіздкого й складного в конструктивному виконанні обладнання. Термоелектричні охолоджувачі в основному реалізують рівномірний відвід теплоти від усіх компонентів електронної плати й також не є ефективними в даному контексті застосування.

Тому, ґрунтуючись на яскраво вираженій нерівномірності температурного поля електронних плат, автори запропонували систему охолодження її компонентів [20], що



враховує цей фактор.

Таблиця 1.

№ п/п	Компанії	Тип виробленої продукції	Посилання на літературу
1	2	3	4
1	AAVID Thermalloy (США)	Рідинні охолоджувачі й повітряні радіатори	[1]
2	Лигра (Росія)	Радіатори голчасті й пластинчасті	[2]
3	Протон-електротекст (Росія)	Радіатори голчасті й пластинчасті	[3]
4	Summit heat sinks metal co. (Тайвань)	Радіатори голчасті й пластинчасті	[4]
5	Alutronik (Німеччина)	Радіатори голчасті й пластинчасті, корпуси для РЕА	[5]
6	Thermoflo (США)	Радіатори всіх типів	[6]
7	Melcor (США)	Термоелектричні системи охолодження	[7]
8	Marlow Inc. (США)	Термоелектричні системи охолодження	[8]
9	Ferro Tec. (США)	Термоелектричні системи охолодження	[9]
10	Fandis (Італія)	Термоелектричні системи охолодження	[10]
11	Komatsu Electronics (Японія)	Термоелектричні системи охолодження	[11]
12	Кріотерм (Росія)	Термоелектричні системи охолодження	[12]
13	Остерм (Росія)	Термоелектричні системи охолодження	[13]
14	РМТ (Росія)	Термоелектричні системи охолодження	[14]
15	Evercool (Тайвань)	Вентиляторні агрегати, рідинні системи	[15]
16	Titan (Тайвань)	Вентиляторні агрегати, рідинні системи	[16]
17	Zalman (Південна Корея)	Вентиляторні агрегати, рідинні системи	[17]
18	Sunon (Тайвань)	Вентиляторні агрегати, рідинні системи	[18]
19	Thermoltake (Тайвань)	Вентиляторні агрегати, рідинні й випарувальні системи	[19]

Схематичне зображення приладу наведено на рис.1, а зовнішній вигляд на рис.2.

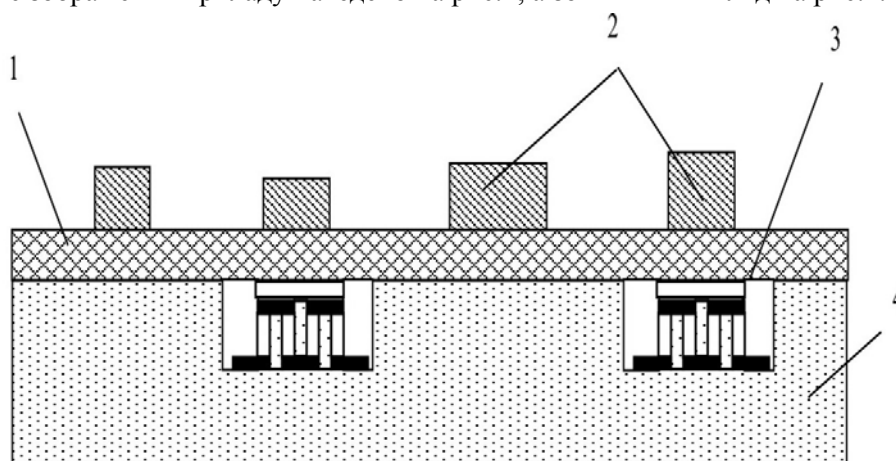


Рис. 1. Схема охолодження електронної плати за спільного використання плавких робочих речовин і термоелектричні батареї (ТЕБ) (1 - електронна плата, 2 - радіоелементи, 3 - ТЕБ, 4 - ємність з плавкою робочою речовиною).

Пристрій містить металеву ємність, заповнену робочою речовиною, що має велике

значення теплоти плавлення і температуру плавлення в діапазоні 35-65<sup>0</sup>С (наприклад, парафін, віск, азотнокислий нікель та ін.). Поверхня ємності, на якій встановлюється електронна плата з відповідними тепловідільними елементами РЕА, виконана профільованою з утворенням поглиблень у місцях розміщення найбільш критичних до температурного режиму функціонування або потребуючих істотного зниження температури елементів РЕА. У зазначених поглибленнях встановлені ТЕБ, заживлені енергією від джерела постійного електричного струму. Розміри поглиблень підбираються таким чином, щоб відповідати розмірам ТЕБ.

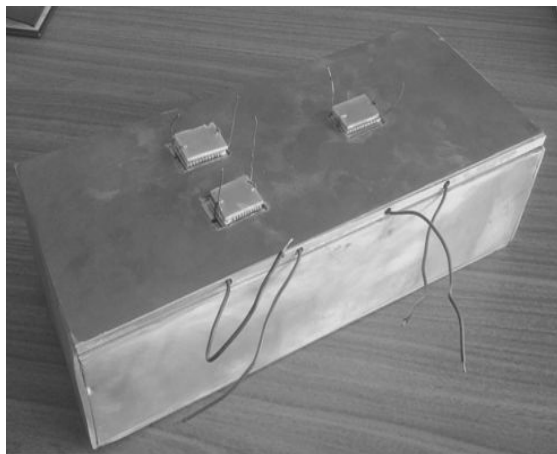


Рис. 2. Зовнішній вигляд пристрою для охолодження електронних плат з імітатором електронної плати.

Під час функціонування приладу тепло, яке надходить від елементів РЕА, встановлених на електронній платі, передається металевій ємності й через поверхню торкання робочій речовині. Далі відбувається прогрів робочої речовини до температури плавлення й процес плавлення, що супроводжується поглинанням теплоти, затраченої на зміну агрегатного стану речовини. Тепловідведення за рахунок зміни агрегатного стану робочої речовини є базовим і може бути використане для забезпечення необхідного температурного режиму функціонування елементів РЕА, що не вимагають істотного зниження температури, або не критичних до істотної величини перегріву відносно до навколишнього середовища. Для охолодження елементів РЕА, особливо критичних до перегрівів або потребуючих істотного зниження температури використовуються ТЕБ, які організують додаткове знімання тепла, причому величина холодопродуктивності кожної ТЕБ визначається відповідно до рівня тепловіділень конкретного елемента РЕА. При цьому відвід теплоти від гарячих спаїв ТЕБ здійснюється також у ємність з робочою речовиною, кількість якої розраховується, виходячи з тривалості функціонування елементів РЕА, потужності їх тепловіділень, теплопродуктивності ТЕБ, а також умов експлуатації. Для зняття характеристик приладу зібраний експериментальний стенд, схематично зображений на рис.3.

Дослідження здійснювалися в теплоізольованій кліматичній камері 1, термостатований робочий об'єм якої становить 120 л. Камера забезпечує підтримання температури в межах від 283 до 343 К з точністю 0.2 <sup>0</sup>С і відносній вологості від 30% до 98%. Задана температура й відносна вологість у камері регулюється блоком управління 2, пов'язаним з датчиком температури й вологості 3, покази якого реєструються цифровим табло 4.

Об'єктом експериментальних досліджень був дослідний зразок системи охолодження, що являє ємність 5, заповнену робочою речовиною – парафіном. Верхня поверхня ємності виконана профільованою з утворенням двох пазів, у яких розміщені стандартні ТЕМ 6 типу DRIFT-08. Місце знаходження пазів відповідає розміщенню на імітаторі електронної плати 7

тепловіділяючих елементів 8, у якості яких застосовувалися плоскі ніхромові електронагрівачі. Топологію розміщення на імітаторі електронної плати тепловіділяючих елементів показано на рис.4.

Імітатор відповідає проектованій електронній платі високочастотного підсилювача потужності ВАТ «Ізбербашський радіозавод ім. П.С. Плешакова» (Росія, Республіка Дагестан, м. Ізбербаш).

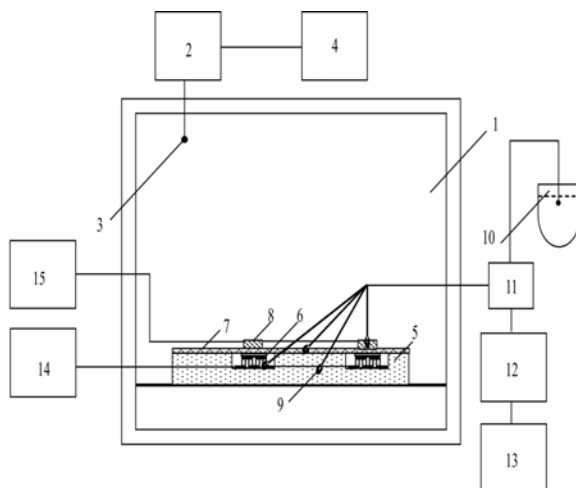


Рис. 3. Принципова схема експериментального стенда.

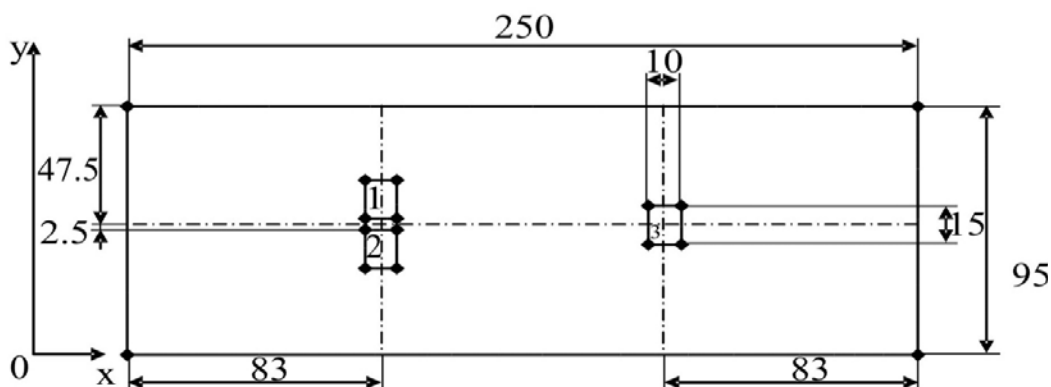


Рис. 4. Топологія імітатора електронної плати.

Для визначення основних параметрів досліджуваного дослідного зразка під час випробувань замірялися такі величини: напруга й струм на ТЕМ; температури на їхніх спаях; напруга й струм на нагрівачах, температури в контрольних точках імітатора електронної плати, включаючи нагрівачі, оболонки ємності з робочою речовиною.

Температури на гарячій і холодній сторонах ТЕМ, а також у контрольних точках імітатора електронної плати вимірялися мідь-константовими термопарами 9, опорні спаї яких перебували в посудині Дьюара 10. Вихідні сигнали з термопар через багатоканальний перемикач 11 надходили на вимірювальний комплекс ИРТМ 12, до виходу якого підключалася персональна ЕОМ 13, що реєструє показання вимірюваних температур через заданий проміжок часу. Живлення ТЕМ здійснювалося регульованим джерелом постійного струму 14.

Струм, що проходить через ТЕМ, і напруга на ньому контролювалися вбудованими в блок живлення приладами. Для живлення імітаторів теплового навантаження (електронагрівників) використовувалося аналогічне джерело постійного струму 15.

Основним завданням, що стояло під час проведення експериментальних досліджень, було визначення температурних залежностей тепловиділяючих елементів імітатора електронної плати за їхнього нерівномірного охолодження від параметрів ТЕМ і робочої речовини, а також зміни в часі температури оболонки ємності з робочим агентом. Важливим було порівняння експериментальних даних з теоретичними.

На рис. 5-6 показано експериментальні залежності зміни температури в контрольних точках імітатора електронної плати в часі без системи охолодження за різних потужностей. Для порівняння там же наведено теоретичні графіки, отримані на основі розробленої математичної моделі [21]. Згідно із показаними даними температура тепловиділяючих елементів значно підвищується. Так, для джерела тепла 1 (див. рис.2) у стаціонарному режимі її значення становить 428 К за потужності тепловиділення 120 Вт і 410 К за потужності тепловиділення 100 Вт (ті ж значення температури й для тепловиділяючого елемента 2), а для джерела теплоти 3 відповідно – 396 К і 382 К. При цьому та ж висока температура в областях імітатора електронної плати, прилеглих до джерел теплоти. На рис. 5-6 її значення становить 415 К і 403 К, що свідчить про наявність значного температурного фону, який може позначитися на роботі елементів електронної плати – бути причиною виходу їх з ладу.

При цьому також знижується температурний фон, створюваний тепловиділяючими елементами в прилегли до них області імітатора електронної плати.

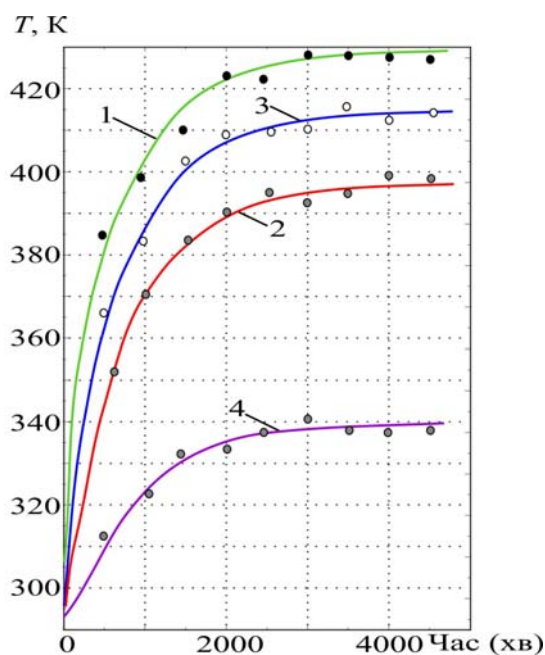


Рис. 5. Зміна температури різних точок електронної плати в часі за потужності тепловиділяючих елементів 120 Вт:  
 1 – температура джерела тепла 1  
 2 – температура джерела тепла 3  
 3 – температура за  $x=125$  мм,  $y=47.5$  мм  
 4 – температура за  $x=17$  мм,  $y=14$  мм

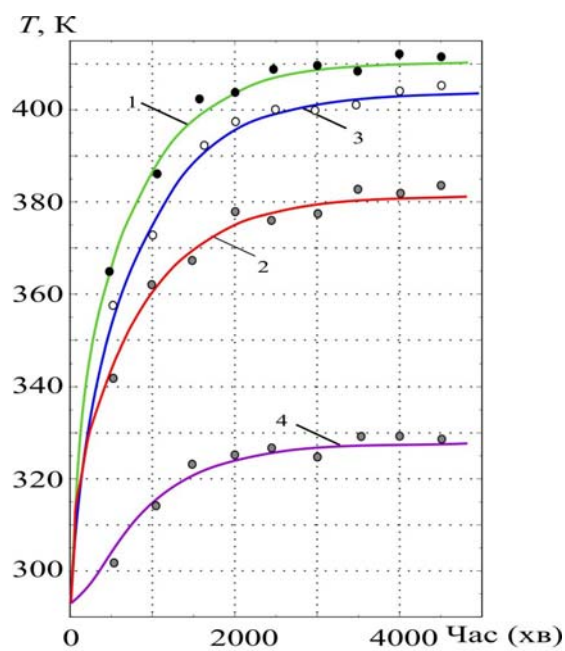


Рис. 6. Зміна температури різних точок електронної плати в часі за потужності тепловиділяючих елементів 100 Вт:  
 1 – температура джерела тепла 1  
 2 – температура джерела тепла 3  
 3 – температура за  $x=125$  мм,  $y=47.5$  мм  
 4 – температура за  $x=17$  мм,  $y=14$  мм

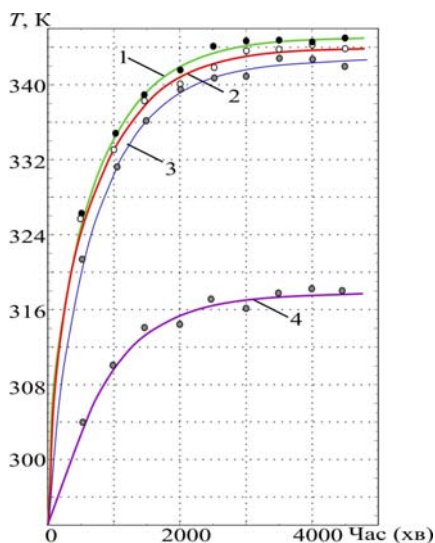


Рис. 7. Зміна температури різних точок електронної плати в часі за потужності тепловіділяючих елементів 120 Вт і струмі живлення 10 А:

- 1 – температура джерела тепла 1,
- 2 – температура джерела тепла 3,
- 3 – температура за  $x=125$  мм,  $y=47.5$  мм,
- 4 – температура за  $x=17$  мм,  $y=14$  мм.

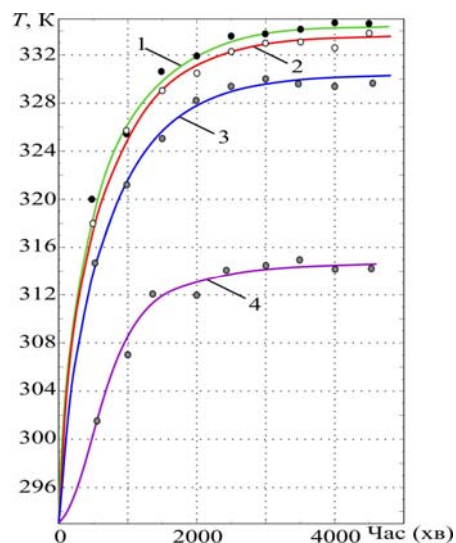


Рис. 8. Зміна температури різних точок електронної плати в часі за потужності тепловіділяючих елементів 100 Вт і струмі 10 А

- 1 – температура джерела тепла 1,
- 2 – температура джерела тепла 3,
- 3 – температура за  $x=125$  мм,  $y=47.5$  мм,
- 4 – температура за  $x=17$  мм,  $y=14$  мм

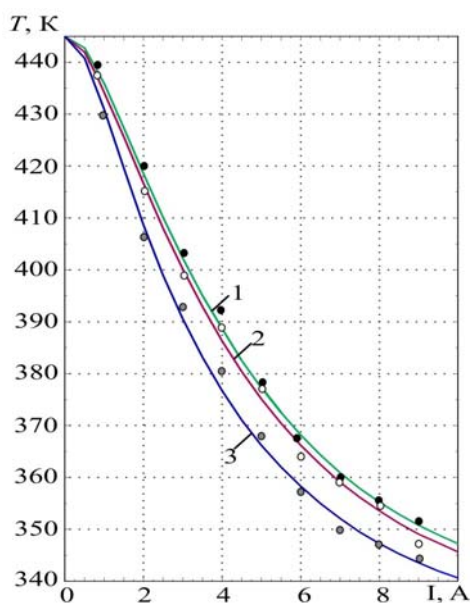


Рис. 9. Зміна температури різних точок електронної плати в стаціонарному режимі від струму живлення за потужності тепловіділяючих елементів 120 Вт:

- 1 – температура джерела тепла 1,
- 2 – температура джерела тепла 3,
- 3 – температура при  $x=125$  мм,  $y=47.5$  мм.

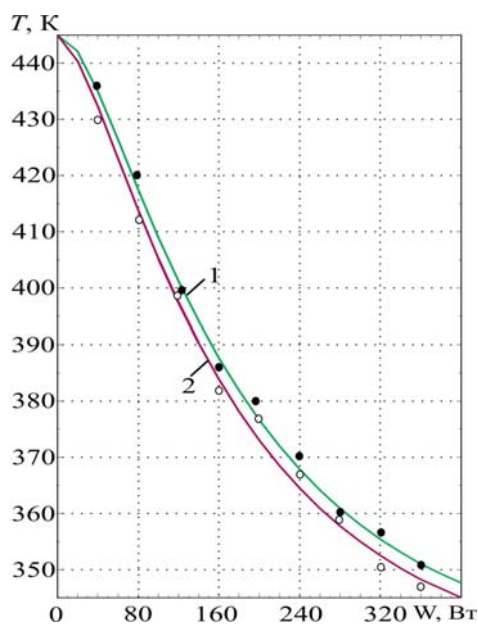


Рис. 10. Зміна температури різних точок електронної плати в стаціонарному режимі від потужності живлення за потужності тепловіділяючих елементів 120 Вт:

- 1 – температура джерела тепла 1,
- 2 – температура джерела тепла 3.

Для аналізу енергетичних характеристик системи охолодження на рис.9-10 показано зміни температури контрольних точок імітатора електронної плати від сили електричного струму живлення ТЕБ й споживаної електричної енергії. Відповідно до отриманих даних зі збільшенням сили струму, що протікає через ТЕБ, температура всіх контрольних точок зменшується. При цьому її найменше значення для даного випадку за потужності джерел теплоти 120 Вт становить 344 К, що відповідає струму живлення ТТБ 9 А. Очевидно, що подальше збільшення електричного струму аж до оптимального для даного типу ТЕМ значення (11,3 А) дасть подальше зниження температури контрольних точок.

Відповідно з ростом струму живлення ТЕБ збільшується споживана нею електрична потужність. Для випадку, наведеного на рис.10, струму 9 А відповідає споживана потужність 360 Вт.

На рис.11 наведено дані про зміну температури контрольних точок імітатора електронної плати з відводом теплоти в робочу речовину без використання ТЕБ. Згідно з наведеними результатами подібне охолодження не забезпечує необхідний температурний режим елементів імітатора електронної плати. Так, температура тепловиділяючих елементів знижується лише до значень 383 К і 385 К, що є недостатнім для забезпечення їх температурного режиму роботи.

На рис. 12 показано експериментальні залежності температури оболонки залежно від часу під час плавлення робочої речовини для різних значень струму живлення ТЕБ. Згідно з наведеними графіками з ростом струму живлення збільшується кількість теплоти, підведеної до поверхні ємності в одиницю часу (теплової потужності), що підвищує температуру оболонки. Так, з використанням парафіну як робочого агента збільшення струму живлення ТЕБ з 3 до 9 А підвищує температуру оболонки приблизно на 40 К через 1.5.

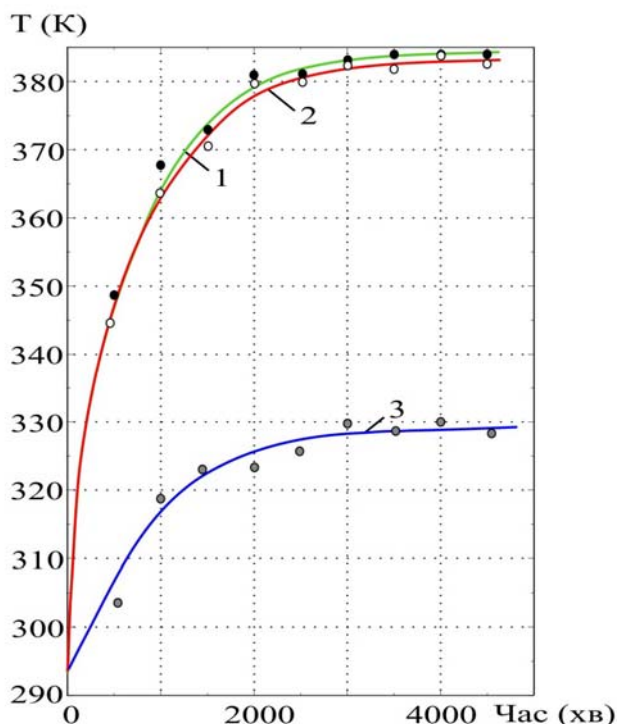


Рис. 11. Зміна температури різних точок електронної плати в часі за потужності тепловиділяючих елементів 120 Вт і відводом тепла в плавку робочу речовину без ТЕБ: 1 – температура джерела тепла 1; 2 – температура джерела тепла 3; 3 – температура при  $x=17$  мм,  $y=14$  мм.

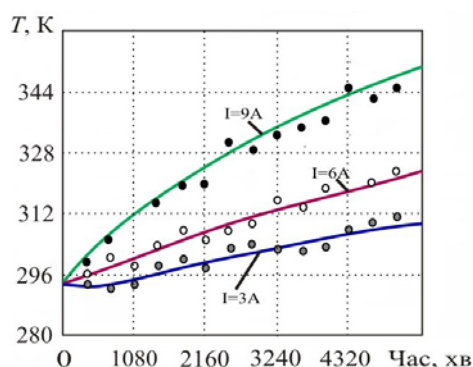


Рис.12. Залежність температури оболонки смноті з робочою речовиною від часу за різних струмів живлення ТЕБ.

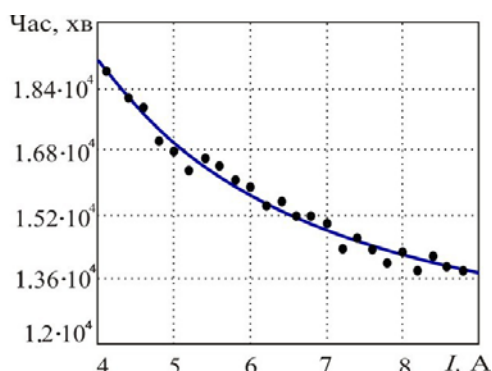


Рис.13. Залежність зміни часу повного проплавлення робочої речовини від струму живлення ТЕБ.

Відповідно підвищується й швидкість плавлення речовини. Згідно рис. 13, де наведено дані про тривалість повного плавлення речовин за різних значень струму живлення ТЕБ, збільшення електричного струму з 4 до 9 А знижує час повного плавлення агентів з 5.1 год. до 3.3 год. На практиці це може призвести до того, що при відповідних теплових навантажень може порушитися нормальний режим роботи елементів електронної плати. Тому зазначену обставину слід ураховувати під час проектування охолоджуючої системи.

На основі проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

1. Для ефективного охолодження елементів електронної плати через нерівномірний розподіл теплового потоку по її площі доцільним є застосування відповідного охолодження, що характеризується нерівномірністю теплопроводу по площі електронної плати.
2. Зазначений спосіб охолодження має переваги перед звичайним рівномірним за енергетичними показниками, відповідно проведеним експериментальним дослідженням значення споживаної потужності може бути знижено в 1.35 – 1.5 раза, крім того знижується кількість використовуваних термоелементів, маса радіатора і відповідно маса всього охолоджуючого обладнання.
3. Зі збільшенням потужності елементів РЕА, розміщених на електронній платі росте потужність використовуваних для її охолодження ТЕБ, що позначається на кількості застосовуваної робочої речовини й вимагає врахування при проектуванні системи охолодження.

## Література

1. <http://www.aavidthermalloy.com>
2. <http://www.ligra.narod.ru>
3. <http://www.eletex.ru>
4. [http://www.heat\\_sink.com.tw](http://www.heat_sink.com.tw)
5. <http://www.alutronic.de>
6. <http://www.thermaflo.com>
7. <http://www.melcor.com>
8. <http://www.marlow.com>
9. <http://www.ferrotec.com>
10. [http://www.fandis\\_tm.com](http://www.fandis_tm.com)

11. [http://www.komatsu\\_electronics.co.jp](http://www.komatsu_electronics.co.jp)
12. <http://www.kryotherm.ru>
13. <http://www.osterm.ru>
14. <http://www.rmtltd.ru>
15. <http://www.evercool.com.tw>
16. [http://www.titan\\_cd.com](http://www.titan_cd.com)
17. <http://www.zalman.co.kr>
18. <http://www.sunon.com.tw>
19. <http://www.thermaltake.com>
20. Патент РФ №2365072, 2009, бюл. №23. Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Агаев М.У.
21. Исмаилов Т.А. Математическое моделирование системы неравномерного охлаждения электронных плат при совместном использовании плавящихся рабочих веществ и термоэлектрического метода преобразования энергии / Т.А. Исмаилов, О.В. Евдулов, М.У. Агаев // Известия вузов России. Радиоэлектроника. – СПб. 2010. – №6. – С. 51 – 58.

Надійшла до редакції 12.07.2013



---

# НОВИНИ



---

**МІЖНАРОДНА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНА  
АКАДЕМІЯ**

**ГУРЕВИЧ ЮРІЙ ГЕНРІХОВИЧ**

**(ДО 70-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ)**



1 листопада нинішнього року виповнюється 70 літ Юрію Генріховичу Гуревичу – відомому вченому-фізику, доктору фізико-математичних наук, віце-президенту Міжнародної термоелектричної академії, професору кафедри фізики Центру досліджень Національного політехнічного інституту Мексики (CINVESTAV – I.P.N).

Коло його науково-дослідницьких інтересів стосується нелінійної теорії поширення електромагнітних хвиль у напівпровідниках і плазмі; теорії явищ переносу обмежених напівпровідників у сильних температурних і електричних полях; нових механізмів генерування термо- і фотогальваніки в напівпровідниках; електричної нестійкості в напівпровідниках; створення термоелектричних і екологічно чистих фотоелектричних перетворювачів; електричних і фотонних теплових хвиль у напівпровідниках.

Ю.Г. Гуревич – автор трьох монографій, дванадцяти глав наукових видань, п'яти навчальних посібників для університетів, майже двохсот журнальних публікацій, понад чотирьохсот доповідей на наукових конференціях, двох авторських свідоцтв. Під керівництвом вченого підготовлено три доктори і дев'ятнадцять кандидатів наук.

Юрій Генріхович Гуревич – академік Міжнародної термоелектричної академії, член наукової ради «Термоелектричні матеріали і їх застосування» Національної академії наук України, експерт урядових науково-технічних програм «Україна – 2002», член-кореспондент Академії машинознавства України (1996 р.), Постійний член Мексиканської академії наук, почесний член Консультативної Ради Дослідників (Американський Біографічний інститут, США), з 1995 р. – почесний член Консультативної ради Міжнародного Біографічного Центру (Кембридж, Англія), член Комітету присудження призів Мексиканського товариства поверхні і вакууму за найкращу кандидатську дисертацію. Професор Гуревич Ю. Г. був дослідником і керівником у багатьох проектах Каліфорнійського Інституту Мексики та США (UC MEXUC) і Національної Ради науки і технології (CONACYT) Мексики з 1994 по 2012 р.

Професора Гуревича Ю. Г. обрано членом редакційних колегій журналів «Фізика та хімія твердого тіла» та «Термоелектрика»

За плідну науково-дослідницьку та організаторську діяльність Ю. Г. Гуревича відзначено Дипломом Міжнародної термоелектричної академії, удостоєно звання «Національний дослідник II категорії» (1995 р.) і «Національний дослідник III категорії», Національної системи дослідників, Мексика, 1998 р.» та премії Francisco Mejia Liga, Мексиканське Товариство і технології поверхонь і металів (2003 р.), а також оголошено подяку за участь у проєкті ETI@home і вивчення даних з пошуку позаземних цивілізацій, який проводився

---

Каліфорнійським університетом у Берклі і спонсорувався Планетарним Товариством (США, 2000 р.)

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики Національної академії наук України МОН, редакція журналу «Термоелектрика» щиро вітають шановного Юрія Генріховича Гуревича з 70-річним ювілеєм, бажають міцного здоров'я, невичерпної енергії щастя і нових досягнень.

## ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

Стаття повинна відповідати профілю журналу. Зміст статті має бути чітким, стислим, без повторень.

В редакцію направляють електронну версію статі.

Текст статті повинен бути набраним у текстовому редакторі не нижче MS Word 6.0/7.0.

Параметри сторінки: «зеркальні поля» верхнє поле – 2,5 см, нижнє поле – 2,0 см, всередині – 2,0 см, ззовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього – 1,27 см, нижнього – 1,27 см.

Графічні матеріали, фотографії подаються кольоровими, як виняток чорно – білими, у форматах .orj чи .cdr, допускається у форматах .jpg чи .tif. За бажанням автора таблиці і частина тексту також можуть бути кольоровими.

Статті подаються англійською мовою для англійськомовних авторів. Для російськомовних та україномовних авторів статті подаються англійською мовою і, відповідно, російською чи українською. Формат сторінок А4. Кількість сторінок – не більше 12. За узгодженням з редакцією число сторінок може бути збільшено.

**Для пришвидшення публікації статті просимо просимо дотримуватись наступних правил:**

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
  - ініціали та прізвище авторів – з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру;
  - назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна) - з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру; назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заглавними буквами полу жирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретним і в теж час по можливості коротким;
  - анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині російською та англійською мовами;
  - ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;
  - основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;
- формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;
- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, а використовувані символи повинні бути пояснені;
  - рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними, осі графіків - паралельними краям листа, усуваючи тим самим можливість появи

зрушення кутів при масштабуванні;

таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру;

- список літератури наводять у кінці статті. Посилання на літературу вказують за текстом в квадратних дужках. Послідовність джерел у списку літератури має відповідати порядку їх згадування в тексті. Нижче наведені приклади різних типів посилань на літературу.

- Журнальна стаття: автор (спочатку прізвище, потім ініціали), назва статті, назва журналу, номер випуску, рік, номер сторінки (першої та останньої сторінок статті).

- Книга: автор (спочатку прізвище, потім ініціали), назва книги, номер тому або видання, місто, де видавалася, видавництво, рік, число сторінок.

- Патент: Bengen M.E., German Patent Appl. OZ 123, 438, 1940; German Patent 869,070, 1953, Tech. Oil Mission Reel, 143,135, 1946.

- Якщо в джерелі більше одного автора, то вказують всі прізвища та ініціали. Не використовуйте скорочення "і інші".

**До статті додається:**

- лист з клопотанням про публікацію (від організації, де виконувалась робота, або від авторів статті);

- відомості про автора (авторів): прізвище, ім'я, по батькові російською та англійською мовами; повна назва та поштова адреса установи, де працює автор, науковий ступінь, посада, номер телефону, електронна пошта;

- кольорова або, як виняток, чорно-біла фотографія автора (авторів). При числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться;

- заява автора такого змісту:

Ми, що нижче підписалися автори, . . . . передаємо засновникам і редколегії журналу «Термоелектрика» право на опублікування статті. . . . . українською, російською та англійською мовами. Ми підтверджуємо, що дана публікація не порушує авторського права інших осіб чи організацій.

Дата Підписи

**Нижче наводиться приклад оформлення статті.**

Фото  
автора  
3 x 4 см

Касіян А.І.<sup>1</sup>, Горєлов В.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Технічний університет Молдови,  
просп. Штефана чел Маре, 168, Кишинів,  
MD-2004, Молдова;

<sup>2</sup>Інститут хімії поверхні НАН України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Фото  
автора  
3 x 4 см

## СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ НА ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ

*Зроблено аналіз очікуваних термоелектричних можливостей органічних матеріалів, включаючи деякі високопровідні квазіодномірні кристали. Показано, що інтерес дослідників до цих матеріалів в останні роки зростає. Великі перспективи термоелектричних застосувань мають квазіодномірні органічні кристали. Ці матеріали поєднують властивості багатокомпонентних систем з більш різноманітними внутрішніми взаємодіями й квазіодномірних квантових дротів зі збільшеною щільністю електронних станів. Показано, що значення термоелектричної добротності  $ZT \sim 1.3 - 1.6$  за кімнатної температури очікуються в реально існуючих органічних кристалах тетратіотетрацена-йодиду,  $TTT_2I_3$ , якщо параметри кристала наближаються до оптимальних.*

**Ключові слова:** термоелектрика, тетратіотетрацена-йодиду, поляризація.

*The aim of the paper is to analyze the expected thermoelectric opportunities of organic materials, including some highly conducting quasi-one-dimensional crystals. It is shown that interest of investigators in these materials has been growing recently. Quasi-one-dimensional organic crystals have high prospects for thermoelectric applications. These materials combine the properties of multi-component systems with more diverse internal interactions and of quasi-one-dimensional quantum wires with increased density of electronic states. It is shown that the values of the thermoelectric figure of merit  $ZT \sim 1.3 - 1.6$  at room temperature are expected in really existing organic crystals of tetrathiotetracene-iodide,  $TTT_2I_3$ , if the crystal parameters are approaching the optimal ones.*

**Keywords:** thermoelectricity, tetrathiotetracene-iodide, polarizability.

### Вступ

Відомо, що провідні органічні матеріали зазвичай мають нижчу теплопровідність, ніж неорганічні матеріали. Більше того, органічні матеріали можуть бути отримані простішими хімічними методами, і очікується, що такі матеріали будуть дешевшими порівняно з неорганічними. Саме ці властивості давно привернули увагу до таких матеріалів з метою термоелектричних (ТЕ) застосувань [1, 2]. Незважаючи на відносно високе значення термоелектричної добротності  $ZT = 0.15$  за кімнатної температури, спостережуване в полімідному фталоціаніні [2] ще 1980 року, термоелектричні властивості органічних матеріалів усе ще вивчені слабо. ...

Мета роботи – коротко показати сучасні дослідження в галузі нових органічних термоелектричних матеріалів і описати очікувані найближчим часом результати для реально існуючих квазіодномірних органічних кристалів тетратіотетрацена-йодиду,  $TTT_2I_3$ .

### Квазіодномірні органічні кристали $TTT_2I_3$

Короткий опис структури квазі-одномірних органічних кристалів тетратіотетрацен-йодиду,

$TTT_2I_3$  наведено у праці [34]. Ці голчасті кристали утворені окремими ланцюжками або стопами плоских молекул тетраіотетрацену  $TTT$  і іонів йоду. Хімічна сполука  $TTT_2I_3$  має змішану валентність: дві молекули  $TTT$  віддають один електрон ланцюжку йоду, який утворюється з іонів  $I_3^-$ . Провідність ланцюжків йоду знехтувано мала, тому електропровідними є тільки ланцюжки  $TTT$ , а носіями є дірки. Електропровідність  $\sigma$  уздовж ланцюжків  $TTT$  за кімнатної температури коливається від  $10^3$  до  $10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  для кристалів, вирощених з газової фази [35], і від 800 до  $1800 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  для кристалів, вирощених з розчину [36]. ...

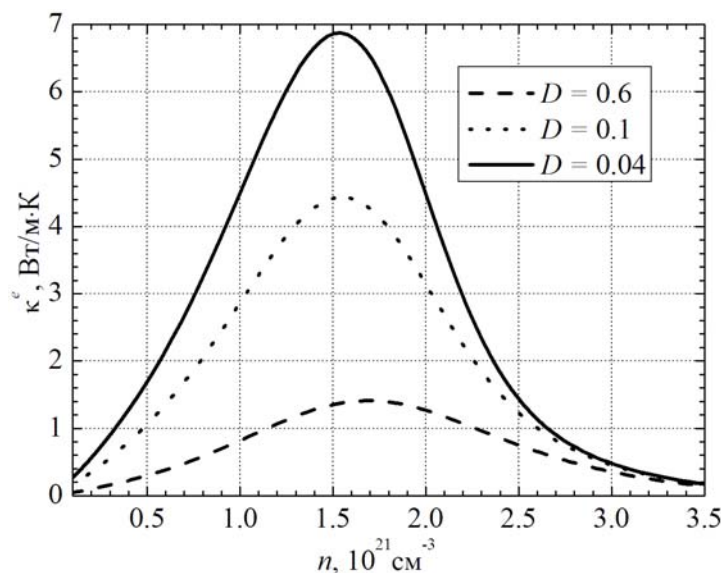


Рис. 1. Залежності електронної теплопровідності  $\kappa^e$  від  $n$ .

$$\sigma = R_0, S = R_1 / eTR_0, \kappa^e = (e^2 T)^{-1} (R_2 - R_1^2 / R_0), \quad (1)$$

### Термоелектричні властивості

Вирази (2) – (3) розраховано для визначення термоелектричних властивостей квазі-одномірних органічних кристалів  $TTT_2I_3$  різного ступеня чистоти. ...

### Висновки

Розглянуто сучасні дослідження нових органічних матеріалів для термоелектричних застосувань. Показано, що інтерес дослідників до цих матеріалів останніми роками зростає. Найвище значення  $ZT \sim 0.38$  за кімнатної температури отримано в легованому ацетилені, з єдиною проблемою, що цей матеріал не є стійким. ...

### Література

1. Ali Shakouri, Recent Developments in Semiconductor Thermoelectric Physics and Materials, Annu. Rev. Mater. Res. 41. - 2011. - 399 – 431.
2. Anatyshuk L.I. Thermoelectricity. V. 2. Thermoelectric power converters. – Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, 2003. - 376 p.
3. Bengen M.E., German Patent Appl. OZ 123, 438, 1940; German Patent 869,070, 1953, Tech. Oil Mission Reel, 143,135, 1946.