

# ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

---

№ 4

2014

---

## 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 О.В. Пуганцева

Редактори

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

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

Адреса редакції:

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

Тел. : + (380-372) 90 31 65.

Факс :+(380-3722) 4 19 17

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

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

---

Підписано до друку: 25.10.2014 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, 2014



## ЗМІСТ

### **Теорія**

<i>Снарський А.О., Безсуднов І.В.</i> . Термоелектричний пристрій в періодичному стаціонарному режимі	5
---	---

### **Матеріалознавство**

<i>Галушак М.О., Криницький О.С., Фреїк Д.М.</i> . Термоелектрика твердих розчинів на основі плюмбум телуриду	25
---	----

<i>Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В., Ромака Л.П., Корж Р.О., Качаровський Д., Крайовський В.Я., Горинь А.М.</i> . Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $VFe_{1-x}Ti_xSb$	41
--	----

<i>Сандуляк І.І.</i> . Термоелектричний фактор потужності квазіодновимірних кристалів $TbT_2I_3$ в тривимірній фізичній моделі	53
--	----

### **Конструювання**

<i>Аракелов Г.А.</i> . Деякі питання термоелектричної термостабілізації мікроболометричних матриць інфрачервоних діапазонів	61
---	----

<i>Лобунець Ю.Н.</i> . Про перспективи застосування термоелектрики в енергетиці	65
---	----

<i>Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р.</i> . Про зростання ефективності термогенератора при використанні теплової енергії людини в динамічних режимах	70
--	----

<i>Анатичук Л.І., Кузь Р.В.</i> . Вплив повітряного охолодження на ефективність секційного термоелектричного генератора для автомобіля з дизельним двигуном	81
---	----

### **Метрологія і стандартизація**

<i>Анатичук Л.І., Лисько В.В.</i> . Способи забезпечення якісних електричних та теплових контактів при вимірюванні параметрів термоелектричних параметрів	88
---	----

### **Новини**

Стокгольм Д. (до 80-річчя від дня народження)	99
---	----

Теут А.О. (до 60-річчя від дня народження)	100
--	-----





УДК 537.32, 53084.866, 542.455



Снарський А.О.

Снарський А.О.<sup>1,2</sup>, Безсуднов І.В.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Кафедра загальної і теоретичної фізики  
Національний технічний університет «КПІ»  
просп. Перемоги, 37, Київ, 0356, Україна;

<sup>2</sup>Інститут проблем реєстрації інформації НАН України,  
вул. Шпакова, 2, Київ, 03113, Україна;

<sup>3</sup>ЗАТ «Наука – Сервіс» вул. Новая Басмаянная, 20,  
Москва, 107066, Росія

<sup>4</sup>Санкт – Петербурзький Національно дослідний університет  
проспект Кронверкський, 49, Санкт – Петербург, 197101, Росія



Безсуднов І.В.

## ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ПРИСТРІЙ В ПЕРІОДИЧНОМУ СТАЦІОНАРНОМУ РЕЖИМІ

---

Нами запропоновано поворотний термоелектричний (ТЕ) пристрій, що складається з одного ТЕ провідника, який працює у двох періодичних усталених режимах: періодичному режимі перемикання (Р-режимі), коли температури гарячого і холодного кінців ТЕ провідника періодично миттєво змінюються на протилежну, і неперервному синусоїдальному режимі (S-режимі), коли температури граней ТЕ провідника постійно змінюється по синусоїді. Режими генерування потужності і охолодження поворотного ТЕ пристрою в періодичному режимі, що встановився, були вивчені аналітично. Встановлено, що ККД і температура охолодження поворотного ТЕ пристрою залежать не тільки від безрозмірної ТЕ добротності, але й від додаткового безрозмірного параметра, що містить період обертання, розміри і температуропровідність ТЕ провідника. Запропонований аналітичний метод може бути узагальнений навіть на більш складні режими синхронізації і дає можливість розв'язати проблему оптимізації параметрів ТЕ пристрою. Досліджено можливість досягнення покращених характеристик для поворотного ТЕ пристрою в порівнянні із традиційним стаціонарним режимом і показано, що S-режим дає глибше охолодження в певні моменти часу.

**Ключові слова:** термоелектричний пристрій, періодичний усталений режим, добротність, генерування потужності, охолодження.

*We propose a rotating thermoelectric (TE) device comprised of a single TE conductor operating in two periodic steady state modes: switching periodic mode (P-mode) when the hot and cold ends of the TE conductor are periodically instantly reversed and continuous sinusoidal mode (S-mode) when the temperature of TE conductor edges varies continuously according to sine wave. Power generation and cooling regimes of the rotating (TE) device in the periodic steady state were studied analytically. The efficiency and cooling temperature of the rotating TE device was found to depend not only on a dimensionless TE figure of merit, but also upon an additional dimensionless parameter comprising of the rotation period, the size and the thermal diffusivity of the TE conductor. The proposed analytical method can be generalized to even more complex timing modes and allows solving the optimization problem for TE device parameters. We investigated whether it is possible to achieve better performance for the rotating TE device comparing to conventional stationary steady state, S-mode was shown to demonstrate deeper cooling at certain times.*

**Key words:** thermoelectric device, periodic steady state, figure of merit, power generation, cooling.

## Вступ

Головний спосіб покращення ККД термоелектричних (ТЕ) пристроїв – генераторів потужності, охолоджувачів і т.д. полягає в збільшенні безрозмірної добротності ТЕ матеріалів –  $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ , де  $\alpha$  – термоЕРС, або коефіцієнт Зеебека,  $\sigma$  – коефіцієнт електропровідності,  $T$  – абсолютна температура,  $\kappa$  - коефіцієнт теплопровідності.

На відміну від надпровідності, де були винайдені нові матеріали з високими температурами переходу в надпровідний стан, успіхи в покращенні  $ZT$  ТЕ матеріалів досить невтішні. Так, наприклад, за кімнатної температури ( $T = 300^\circ K$ ) з 1950 р. дотепер добротність  $ZT \sim 1$  виросла лише до  $ZT \sim 1.2 \div 1.3$  [1-5]. Більше того, промислових ТЕ матеріалів із  $ZT \sim 1.3$  сьогодні немає. Справді, для звичайних застосувань, наприклад, для побутового або промислового охолодження, потрібні ТЕ матеріали з добротністю  $ZT \geq 2.0$  [6-8]. Покладалися надії на прогрес за допомогою тунельних ефектів і інших квантових ефектів у наноструктурних ТЕ матеріалах [5, 9-13]. Однак значного успіху поки що не досягнуто.

Параметри ТЕ пристрою в режимі, що встановився, залежать тільки від  $ZT$  добротності [14]. Чим вище  $ZT$ , тим нижче температура охолодження, що досягається.

У перехідних режимах на ККД ТЕ пристрою впливають багато інших параметрів, такі як температуропровідність, тривалість імпульсу струму в імпульсному режимі [6, 15-20], час релаксації теплових процесів і т.д. Такі перехідні режими постійно привертають увагу дослідників [5, 15-29], тому що мають перевагу над усталеними. Наприклад, у певні моменти часу можна досягти більш глибокого охолодження в імпульсному режимі охолодження [15-20]. Оптимізація параметрів перехідного режиму дає можливість покращити роботу ТЕ пристрою порівняно з усталеним режимом навіть за використання однакових ТЕ матеріалів.

У якісному відношенні характеристики ТЕ пристроїв у перехідному режимі можна покращити завдяки тому, що час релаксації електричних процесів порівняно з часом релаксації теплових процесів незначний [14]. При проходженні струму через ТЕ пристрій в режимі охолодження в усталеному режимі тепло Пельтьє, що відводиться від холодного спаю, і тепло Джоуля, що генерується в ТЕ провіднику, збалансовані. Підвищений струм і відповідно збільшене тепло Джоуля вивели б ТЕ пристрій з ладу. У перехідному режимі за рахунок різниці часу релаксації тепловий баланс є некомпенсованим. Більш високий струм, що пропускається через ТЕ пристрій впродовж короткого часу, створює додаткове охолодження. Оптимізація довжини і форми імпульсів струму може дати глибше охолодження на обмежені інтервали часу [18] або охолодження невеликих об'єктів за коротший термін [19].

Імпульсне охолодження [21-24] складається із двох основних фаз. Перша фаза, перехідна, реалізує швидке і глибоке охолодження, друга фаза – релаксація, впродовж якої, як правило, ТЕ пристрій не використовується. Таким чином, якщо в імпульсному режимі час другої фази рівний або більше часу релаксації теплових процесів (тобто того часу, за який встигає встановитися теплова рівновага), то розглянутому нами режимі характерні часи (період зміни граничних умов у генераторному режимі, або струму, у холодильному), загалом, менше часу релаксації теплових процесів.

Пропоновану статтю присвячено ТЕ пристроям, які працюють у періодичному усталеному режимі. На відміну від імпульсного охолодження ТЕ пристрій в періодичному усталеному режимі працює безупинно. Основне питання, яке розглядається тут – чи можна в даному періодичному усталеному режимі досягти покращення характеристик у порівнянні з усталеним режимом принаймні у певні моменти часу. У цьому дослідженні

ми випускаємо технічні деталі, такі як контактний опір пластин, поперечне теплоперенесення, параметри об'єкта, що охолоджується, і т.д.

Пропоновані ТЕ пристрої складаються з одного ТЕ провідника з постійним поперечним перерізом, виготовленого з ТЕ матеріалу, а роль другого провідника виконує корпус ТЕ пристрою, який є звичайним металевим провідником.

Нами розглянуто два типи періодичних усталених режимів для запропонованих ТЕ пристроїв: періодичний режим перемикавання (*P*-режим), коли температури гарячого і холодного кінців ТЕ провідника періодично миттєво змінюються на протилежну, і неперервний синусоїдальний режим (*S*-режим), коли температури граней ТЕ провідника безупинно змінюються по синусоїді.

Для періодичних усталених режимів поряд з *ZT* ми встановили новий безрозмірний параметр, що поєднує в собі період зміни температури, розміри ТЕ провідника і його температуропровідність. Було розраховано оптимальне значення вищевказаного параметра.

У наступному розділі схематично показано ТЕ пристрої в *P*- і *S*-режимах. Подальші розділи містять аналітичні розрахунки і результати для *P*-режиму генерування потужності і охолодження, і для *S*-режиму охолодження. Останній розділ містить обговорення і висновки.

### Модель ТЕ пристрою в періодичному усталеному режимі

ТЕ пристрій, що працює в періодичному режимі перемикавання (*P*-режим), схематично показано на рис. 1а. ТЕ провідник періодично обертається в площині рисунка, і його гарячий і холодний кінці (спаї) миттєво міняються місцями.

ТЕ пристрій, що працює в безперервному синусоїдальному режимі (*S*-режим), схематично представлено на рис. 1б. Припустимо, ТЕ провідник обертається в отворі діафрагми з лінійним розподілом температури зверху вниз (див. рис. 1б), відповідно, на кінцях (спаях) поворотного ТЕ провідника (див. рис. 1б) температура якого неперервно змінюється за синусоїдою.

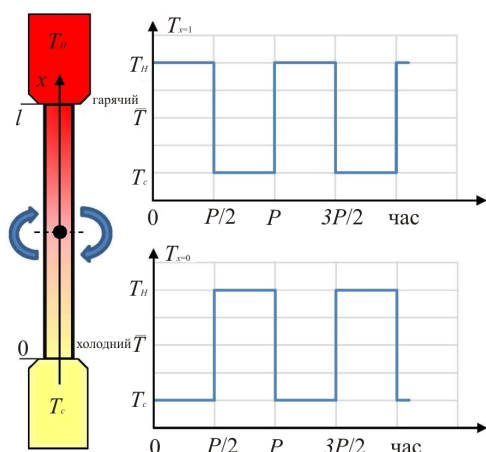
ТЕ пристрій (рис. 1а, б) складається з одного ТЕ провідника з постійним поперечним перерізом *S* довжиною  $l = 2a$ . Інші деталі ТЕ пристрою не мають ТЕ властивостей. Період обертання *P* фіксований.

Виконуючи подальші аналітичні розрахунки для *P*- і *S*-режимів, ми вважаємо для зручності, що ТЕ провідник є фіксованим у площині, але температура на його кінцях (спаях) змінюється за періодичним законом, особливим для кожного режиму.

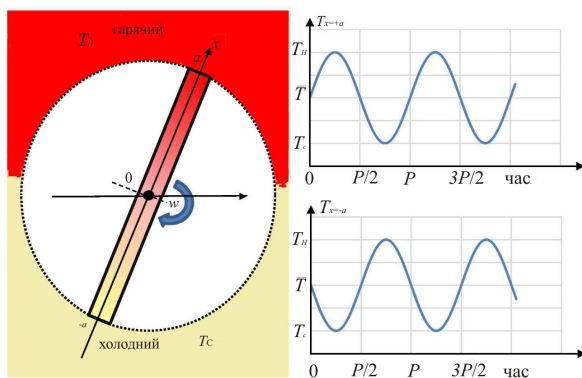
Рівняння теплопровідності для ТЕ провідника в ТЕ пристроях має стандартний вигляд [14]

$$c_v \rho_0 \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \rho j^2, \quad (1)$$

де *t* – час, *x* – координата уздовж ТЕ провідника,  $T(x, t)$  – температура ТЕ провідника,  $j(t)$  – густина струму в ТЕ провіднику,  $\rho = 1/\sigma$  – питомий опір,  $\kappa$  – питома теплопровідність,  $c_v$  – питома теплоємність,  $\rho_0$  – об'ємна густина,  $\chi = \kappa / c_v \rho_0$  – температуропровідність.



а)



б)

Рис. 1. Схема пропонуваніх ТЕ пристроїв, що працюють в а) періодичному режимі перемикання (P-режим) і б) безперервному синусоїдальному режимі (S-режим), (колір у режимі онлайн).

Граничні умови для P-моди (рис. 1а) такі:

$$\begin{aligned} T(x,t)|_{x=0} &= \bar{T} - T_0\theta(t) \\ T(x,t)|_{x=l} &= \bar{T} + T_0\theta(t) \end{aligned} \quad (2)$$

де  $\bar{T}$  – зовнішня середня температура,  $T_0$  – амплітуда зміни зовнішньої температури, функція  $\theta(t)$  рівна  $-1$  для парних півперіодів, а для непарних дорівнює  $+1$ .

$$\theta(t) = \begin{cases} +1, & nP < t < (n+1/2)P \\ -1, & (n+1/2)P < t < (n+1)P \end{cases} \quad (3)$$

S-режим (рис. 1б) відповідає випадку, коли температура на кінцях (спаях) ТЕ провідника постійно змінюється по синусоїді, тому граничні умови в S-режимі такі:

$$T(x,t)|_{x=\pm a} = \bar{T} \pm T_0 \sin(\omega t), \quad (4)$$

де  $\omega = P/2\pi$  – кутова частота зміни температури,  $\bar{T}$  і  $T_0$  мають однакові значення, як в P-режимі.

Таким чином, упродовж періоду ТЕ провідник в P- і S-режимах має максимальну температуру на гарячому кінці (спаї)  $T_H = \bar{T} + T_0$  і мінімальну на холодному кінці (спаї)  $T_C = \bar{T} - T_0$ .

Струм, що протікає через ТЕ провідник у режимі охолодження, установлений на

$$\begin{aligned} j &= j_0 \theta(t), & (P\text{-режим}) \\ j &= j_0 \sin\left(\frac{2\pi}{P}t\right). & (S\text{-режим}) \end{aligned} \quad (5)$$

У режимі генерування потужності струм ТЕ провідника розраховується за законом Зеебека  $j \sim \alpha \Delta T$ , де  $\alpha$  – термоЕРС, або коефіцієнт Зеебека, і, припустимо, не залежить від температури

$$\begin{aligned} j &= \alpha \Delta T, & \Delta T &= 2T_0, & (P\text{-режим}) \\ j &= \alpha \Delta T, & \Delta T &= 2T_0 \sin\left(\frac{2\pi}{P}t\right). & (S\text{-режим}), \end{aligned} \quad (6)$$

де  $2T_0 = \Delta T$  – максимальна різниця температур між гарячим і холодним кінцями (спаями).

Рівняння (1) із граничними умовами (2) або (4) і відношення для струму ТЕ провідника (5) або (6) у періодичному установленому режимі вирішуються аналітично в наступних розділах.

## Розподіл температури і теплові потоки в періодичному режимі перемикання (P – режим)

### Розподіл температури в P-режимі

Розв'язок рівняння (1) із граничними умовами (2) для P-режиму розраховано аналітично за допомогою методу, описаного в [30, глава 15].

По-перше, подамо  $T(x,t)$  у такому вигляді:

$$T(x,t) = \bar{T} + \frac{\rho j^2}{2\kappa} x(l-x) + \tilde{T}(x,t). \quad (7)$$

Тоді (1) дає рівняння для  $\tilde{T}(x,t)$

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial x^2} \quad (8)$$

і граничні умови (2) стають

$$\begin{aligned} \tilde{T}(x,t) \Big|_{x=0} &= -T_0 \theta(t), \\ \tilde{T}(x,t) \Big|_{x=l} &= +T_0 \theta(t). \end{aligned} \quad (9)$$

Потім згідно з [30] запишемо  $\tilde{T}(x,t)$  у вигляді ряду

$$\tilde{T}(x,t) = \sum_{k=1}^{\infty} T_k(t) \sin \frac{k\pi}{l} x. \quad (10)$$

Підстановка  $\tilde{T}(x,t)$  (10) в рівняння (8), інтегрування по частинах двічі і використання граничних умов (9) дає наступне співвідношення для  $T_k(t)$ :

$$\frac{dT_k}{dt} + \chi \left( \frac{k\pi}{l} \right)^2 T_k = -\chi \frac{2\pi k}{l^2} T_0 \theta(t) \left[ 1 + (-1)^k \right]. \quad (11)$$

Звичайне диференціальне рівняння (11) розв'язується таким способом [31-33]:

$$T_k(t) = T_0 e^{-A_k t} - \chi \frac{2\pi k}{l^2} [1 + (-1)^k] e^{-A_k t} \int_0^t \theta(t) e^{A_k t} dt, \quad (12)$$

де

$$A_k = \chi \left( \frac{k\pi}{l} \right)^2. \quad (13)$$

За більш тривалих термінів, коли досягається періодичний усталений режим перший перехідний член повинен зникнути.

Нехай  $t = mP + \tau$ , де  $0 < \tau < P/2$  й  $m \gg 1$ , тобто час  $\tau$  вимірюється з початку періоду, і в цей час лівий спай ( $x = 0$ ) холодний, а правий ( $x = l$ ) – гарячий (див. рис. 1а). Тоді згідно (3) інтеграл в (12) ділиться на три члени, які становлять суму непарних ( $\theta(t) = +1$ ) і парних ( $\theta(t) = -1$ ) напівперіодів, а третій член, залежить від  $\tau$ :

$$\int_0^t \theta(t) e^{A_k t} dt = \sum_{n=0}^m \int_{nP}^{\left(n+\frac{1}{2}\right)P} e^{A_k t} dt - \sum_{n=0}^m \int_{\left(n+\frac{1}{2}\right)P}^{(n+1)P} e^{A_k t} dt + \int_{(m+1)P}^{(m+1)P+\tau} e^{A_k t} dt. \quad (14)$$

Вираховуючи інтеграли в першому і другому членах (14) і враховуючи  $e^{-m A_k} \ll 1$  при  $m \gg 1$ , одержимо геометричні прогресії. Сума прогресій, які ми використовуємо в (12) для одержання остаточних формул –

$$T_k(\tau) = -T_0 \frac{2}{k\pi} [1 + (-1)^k] + 2T_0 \frac{2}{k\pi} [1 + (-1)^k] \frac{e^{-A_k \tau}}{1 + e^{-A_k \frac{P}{2}}}. \quad (15)$$

Підставляючи (15) в (1) і враховуючи, що

$$\sum_{k=1}^{\infty} \frac{1}{k} \sin \frac{k\pi}{l} x = \frac{\pi}{2} \left( 1 - \frac{x}{l} \right), \quad (16)$$

одержимо

$$\tilde{T}(x, \tau) = -T_0 \left( 1 - 2 \frac{x}{l} \right) + T_0 \sum_{k=1}^{\infty} N_k e^{-A_k \tau} \sin \frac{k\pi}{l} x, \quad (17)$$

де

$$N_k = \frac{4}{k\pi} \cdot \frac{1 + (-1)^k}{1 - e^{-A_k \frac{P}{2}}}. \quad (18)$$

В кінцевому підсумку розв'язок (1) із граничними умовами (3) для  $P$ -режиму має вигляд

$$T(x, \tau) = \bar{T} + \frac{\rho j^2}{2\kappa} x(l-x) - T_0 \left( 1 - 2 \frac{x}{l} \right) + T_0 \sum_{k=1}^{\infty} N_k e^{-A_k \tau} \sin \frac{k\pi}{l} x, \quad (19)$$

де  $\tau$  належить  $[0 \dots P/2]$ .

На рис.2 показано розподіл температури уздовж ТЕ провідника в  $P$ -режимі в різні моменти часу.

За  $t = P, 2P, 3P, \dots$  температура граней ТЕ провідника змінюється миттєво. Потім після цього стрибка ТЕ провідник починає нагріватися, це чітко видно з рис. 2, але як і раніше існує частина ТЕ провідника з температурою  $T(x, \tau) < \bar{T}$ . У результаті ця частина зменшується в розмірах, а її температура зростає.

Вибраний ТЕ провідник і робочі параметри демонструють випадок, коли температура на середині ТЕ провідника стабільна, тобто теплові хвилі глибоко не проникають у ТЕ провідник.

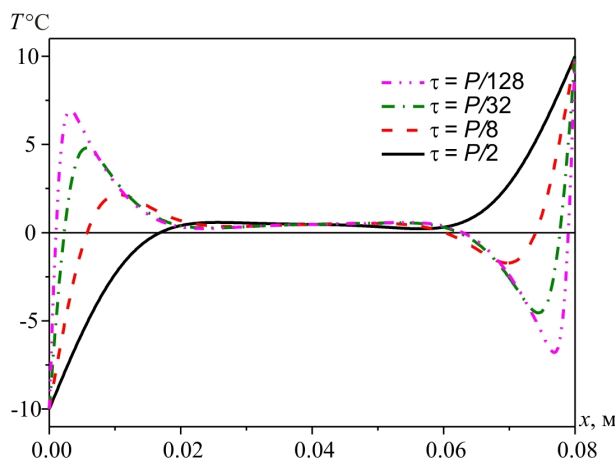


Рис. 2. Розподіл температури ТЕ провідника в  $P$ -режимі в різні моменти, виміряний з початку періоду:  $P/128 \dots P/2$ . Зовнішні температури:  $\bar{T} = 0^\circ\text{C}$ ,  $T_0 = 10^\circ\text{C}$ , довжина ТЕ провідника  $l = 0.08\text{м}$ , параметри ТЕ матеріалу  $\kappa = 1.7\text{Вт/мК}$ ,  $\chi = 1.2 \times 10^{-6}\text{ м}^2/\text{с}$ , густина струму  $j = 0.1 \times 10^6\text{ А/м}^2$  і період обертання  $P = 1\text{с}$ . (копір у режимі онлайн).

Це аналогічно вічній мерзлоті, коли періодичні зміни температури на поверхні Землі не виявляють впливу на температуру на певній глибині.

Слід також зазначити, що температура на середині ТЕ провідника трохи вища, ніж  $\bar{T}$  із-за Джоулевого тепла, що виділяється. За відсутності струму температура в центрі ТЕ провідника, звичайно, дорівнює  $\bar{T}$ .

### ККД генерування потужності в $P$ -режимі

ККД генерування потужності  $\eta$  ТЕ пристрою в  $P$ -режимі залежить від теплового потоку, що надходить до гарячого спаю, і вихідного з холодного спаю ТЕ провідника (за  $x = 0$  й  $x = l$  відповідно) [14]. Густина теплового потоку  $q_x$  є сумою густин потоків, створених розподілом температур  $\sim \partial T / \partial x$  і тепловим потоком Пельтьє  $\Pi j$ , де  $\Pi = \alpha T$  – коефіцієнт Пельтьє (ми вважаємося, що термоЕРС або коефіцієнт Зеєбека  $\alpha$  не залежить від температури).

$$q_x = -\kappa \frac{\partial T}{\partial x} - \alpha T j. \quad (20)$$

Знаходимо тепловий потік на холодному –  $\dot{Q}_C$  і гарячому –  $\dot{Q}_H$  спаюх за допомогою (19):

$$\dot{Q}_C = q_x S|_{x=0} = -\frac{\rho J^2 l}{2} S - \kappa \frac{2T_0}{l} S - \kappa T_0 S \sum_{k=1}^{\infty} \frac{k\pi}{l} N_k e^{-A_k \tau} + \alpha T_c J, \quad (21)$$

$$\dot{Q}_H = q_x S|_{x=l} = -\frac{\rho J^2 l}{2} S - \kappa \frac{2T_0}{l} S - \kappa T_0 S \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \frac{k\pi}{l} N_k e^{-A_k \tau} + \alpha T_H J. \quad (22)$$



Тут  $S$  – поперечний переріз ТЕ провідника,  $J$  – потоки струму через ТЕ провідник.  $J$  визначається ЕРС  $\varepsilon$ , генерованим згідно з ефектом Зеебека  $\varepsilon = \alpha(T_H - T_C)$  і з'єднаним послідовно опором ТЕ провідника  $r = \rho l / S$  і опором навантаження  $R$ :

$$J = \alpha \frac{T_H - T_C}{r + R} = \alpha \frac{2T}{r(1 + \Omega)}, \quad \Omega = \frac{r}{R}. \quad (23)$$

Знаки компонентів тепла Пельтьє в (21) і (22) обрані таким чином, щоб потік був позитивно спрямований від гарячого до холодного спаю, тобто тепловий потік, що надходить до гарячого спаю, ( $x = l$ ) і вихідний з холодного спаю ( $x = 0$ ), вважаємо позитивним.

Тепло, що виходить із гарячого  $Q_H$  і надходить до холодного  $Q_C$  спаю, залежить від часу, тому, щоб одержати ККД  $\eta$ , ми повинні інтегрувати  $Q_H$  і  $Q_C$  за певний час, таким часом для  $P$  – режиму є напівперіод  $P/2$ :

$$Q_H = \int_0^{P/2} \dot{Q}_H d\tau, \quad Q_C = \int_0^{P/2} \dot{Q}_C d\tau. \quad (24)$$

Підставляючи у (24) вирази для  $\dot{Q}_H$  (21) й  $\dot{Q}_C$  (22), знаходимо

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{P/2} Q_C &= \frac{1}{2} r J^2 + \frac{2T_0}{l} S \kappa_e + \alpha T_C J \\ \frac{1}{P/2} Q_H &= -\frac{1}{2} r J^2 + \frac{2T_0}{l} S \kappa_e + \alpha T_H J \end{aligned} \right\}, \quad (25)$$

де перенормована теплопровідність

$$\kappa_e = \kappa \left[ 1 + \frac{4\mu_0^2}{\pi} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{1 + (-1)^k}{(k\pi)^2} \operatorname{th} \left( A_k \frac{P}{4} \right) \right] \quad (26)$$

і

$$\mu_0^2 = J^2 \frac{1}{P\chi}. \quad (27)$$

Порівнюючи співвідношення (25) і (26) для  $P$ -режиму і формули для усталеного режиму [14] можна зрозуміти, що вони відрізняються тільки величиною теплопровідності. ККД  $\eta$  в усталеному режимі залежить тільки від теплопровідності –  $\kappa_e$ , але в  $P$  – режимі він залежить від перенормованої теплопровідності  $\kappa_e$  (26), яка є комплексним параметром, пропорційним не тільки теплопровідності ТЕ провідника –  $\kappa_e$ , але і довжині ТЕ провідника, періоду перемикання  $P$  і температуропровідності  $\chi$ .

Отже відповідний вираз для ККД  $\eta = (Q_H - Q_C) / Q_H$  для  $P$ -режиму аналогічний стаціонарному режиму, але використовує перенормовану теплопровідність  $\kappa_e$  (26). Відповідні розрахунки можна знайти, наприклад, в [14] і нижче наводиться остаточний вираз

$$\eta = \frac{Z_e \Delta T \Omega}{(1 + \Omega)^2 \left[ 1 + \frac{Z_e T_H}{1 + \Omega} - \frac{1}{2} \frac{Z_e \Delta T}{(1 + \Omega)^2} \right]}, \quad (28)$$

де  $Z_e = \sigma \alpha^2 / \kappa_e$  – перенормована за допомогою (26) безрозмірна ТЕ добротність.

Як і в усталеному режимі [14], максимальний ККД  $\eta$  в  $P$  – режимі досягається за оптимальним співвідношенням  $\Omega_{opt} = R / r = \sqrt{1 + Z_e \bar{T}}$ . Використовуючи  $\Omega_{opt}$  в (28), знаходимо значення максимального ККД  $\eta_{max}$  для  $P$  – режиму, яке залежить тільки від  $T_H, T_C$  і  $Z_e$

$$\eta_{max} = \frac{\Delta T}{T_H} \frac{\sqrt{1 + Z_e \bar{T}} - 1}{\sqrt{1 + Z_e \bar{T}} - \frac{T_C}{T_H}}. \quad (29)$$

Максимальний ККД  $\eta_{max}$  є монотонно зростаюча функція  $Z_e$ , тому більш високе  $Z_e$  і відповідно більш низьке  $\kappa_e$  дають покращене значення  $\eta_{max}$ .

Перенормована теплопровідність  $\kappa_e$  в  $P$ -режимі (26) завжди вища, ніж  $\kappa$ ,  $\kappa_e > \kappa$ , тому ККД в  $P$ -режимі (28) завжди нижчий, ніж ККД в усталеному режимі. У випадку, коли  $\chi P \pi^2 / 4l > 3$ , гіперболічний тангенс у (26) майже дорівнює одиниці, і з врахуванням  $\sum_{k=1}^{\infty} \left[ \frac{1 + (-1)^k}{(k\pi)^2} \right] = 1/12$  одержуємо апроксимований вираз для перенормованої теплопровідності

$$\kappa_e \approx \kappa \left( 1 + \frac{1}{3} \mu_0^2 \right). \quad (30)$$

Щоб ККД ТЕ пристрою в  $P$ -режимі був якнайвищим, нам необхідно  $\kappa_e \rightarrow \kappa$  або  $\mu_0^2 \rightarrow 0$  [30]. Останнє означає більш високі значення  $\chi$  або більш короткі довжини  $l$  ТЕ провідника. Іншими словами, половину періоду ТЕ провідник нагрівається майже як ТЕ провідник в усталеному режимі.

### Охолодження в $P$ -режимі

Розрахунки для режиму охолодження в  $P$ -режимі аналогічні розрахункам для ККД, лише слід враховувати, що струм визначається (5)  $J = J_0 \theta(t)$ , а не ефектом Зеебека. Оптимальний струм  $J_{opt}$  мінімізує температуру охолодження або максимально збільшує холодильний коефіцієнт  $K$ .

Теплові потоки  $\dot{Q}_C$  й  $\dot{Q}_H$  у режимі охолодження  $P$  – режиму відрізняються від (21) і (22) лише знаками компонента тепла Пельтьє, бо струм у ТЕ провіднику протікає у зворотному напрямку порівняно з режимом генерування потужності.

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{P/2} \dot{Q}_C &= \frac{1}{2} r J^2 + \frac{2T_0}{l} S \kappa_e - \alpha T_C J \\ \frac{1}{P/2} \dot{Q}_H &= -\frac{1}{2} r J^2 + \frac{2T_0}{l} S \kappa_e - \alpha T_H J \end{aligned} \right\} \quad (31)$$

У режимі охолодження ми повинні стежити за змінами ефективної (нормалізованої) теплопровідності  $\kappa_e(\tau)$ , щоб знайти час досягнення мінімальної можливої температури охолодження.  $\kappa_e(\tau)$  залежить від часу  $\tau$  в такий спосіб:

$$\kappa_e(\tau) = \kappa \left[ 1 + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\infty} k \pi N_k e^{-A_k \tau} \right]. \quad (32)$$

Слід зазначити, що  $\kappa_e(\tau)$ , на відміну від  $\kappa_e$  (26), не містить фактор  $\mu_0^2$  (27).

Потім, як в усталеному режимі умова  $\partial \dot{Q}_C / \partial J = 0$  для струму дає

$$J_{opt} = \frac{\alpha T_C}{\rho l} S = \frac{\alpha T_C}{r}. \quad (33)$$

Відмітимо, що на відміну від усталеного режиму теплопровідність  $\kappa_e(\tau)$  (32) залежить від  $\tau$ , однак не впливає на величину оптимального струму  $J_{opt}$ .

Вираз для теплового потоку на холодному спаї за оптимального струму дорівнює

$$\frac{1}{S} \dot{Q}_C = -\frac{1}{2} \frac{\alpha^2 T_C^2}{\rho l} + \frac{2T_0}{l} \kappa_e(\tau). \quad (34)$$

В усталеному режимі мінімальна температура  $T_C^{\min}$  охолодження вираховується з умови  $\dot{Q}_C = 0$ . У  $P$ -режимі умова  $\dot{Q}_C = 0$  можлива тільки в певні моменти часу. Вважаючи що  $\dot{Q}_C = 0$  [34], одержимо

$$T_C^{\min} = 2\bar{T} \frac{\sqrt{1 + Z_e(\tau)\bar{T}} - 1}{Z_e(\tau)\bar{T}}, \quad (35)$$

де перенормована добротність  $Z_e(\tau) = \sigma \alpha^2 / \kappa_e(\tau)$  залежить від часу  $\tau$ .

Єдина відмінність між  $T_C^{\min}(\tau)$  (35) і виразом для  $T_C^{\min}$  в установленому режимі полягає в значенні добротності.  $T_C^{\min}(\tau)$  (35) використовує перенормовану теплопровідність  $\kappa_e(\tau)$ , яка залежить від часу  $\tau$  і дає можливість оптимізувати температуру охолодження.

Максимальне значення  $Z_e(\tau)$ , тобто мінімальна температура охолодження  $T_C^{\min}$ , відповідає мінімальному  $T_C^{\min}$ . Як випливає з (32),  $\kappa_e(\tau)$  має мінімум за  $\tau = P/2$ , однак навіть у цьому випадку  $\kappa_e(\tau = P/2) > \kappa$ , тобто аналогічно режиму генерування потужності  $P$ -режиму.

У зв'язку з тим, що  $\kappa_e(\tau) > \kappa$ , холодильний коефіцієнт  $K = \dot{Q}_C / (\dot{Q}_H - \dot{Q}_C)$  і максимальна холодопродуктивність  $Q_C^{\max}$  менші, ніж в установленому режимі хоча за деяких значень теплопровідності період перемикання й інші параметри ТЕ провідника близькі до нього.

Наведені вище висновки застосовні тільки до  $P$ -режиму. Далі ми покажемо, що ТЕ пристрій, який працює в  $S$ -режимі, може продемонструвати покращені характеристики.

## Розподіл температури й тепловий потік в S – режимі

### Розподіл температури в S – режимі

Розв'язок рівняння (1) із граничними умовами (4) для S-режиму починається з подання  $T(x, t)$  у вигляді

$$T(x, t) = \bar{T} - j_0^2 F \left( \sin 2\omega t - \mu^2 \frac{a^2 - x^2}{a^2} \right) + \tilde{T}(x, t), \quad (36)$$

де

$$\mu^2 = a^2 \frac{\omega}{\chi}, \quad F = \frac{\rho}{4c_v \rho_0 \omega}. \quad (37)$$

Потім (1) дає рівняння для  $\tilde{T}(x, t)$

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial x^2}, \quad (38)$$

а граничні умови (4) приймають вигляд

$$\tilde{T}(x, t) \Big|_{x=\pm a} = \pm T_0 \sin(\omega t) + j_0^2 F \sin(2\omega t). \quad (39)$$

Розв'язок (38) з граничними умовами можна знайти у вигляді

$$\tilde{T}(x, t) = T_0 (S(x) \sin \omega t + C(x) \cos \omega t) + j_0^2 F (\tilde{S}(x) \sin 2\omega t + \tilde{C}(x) \cos 2\omega t), \quad (40)$$

де

$$\begin{cases} S(x) = S_{cs} \operatorname{ch}\left(\frac{\mu}{\sqrt{2}a}x\right) \sin\left(\frac{\mu}{\sqrt{2}a}x\right) + S_{sc} \operatorname{sh}\left(\frac{\mu}{\sqrt{2}a}x\right) \cos\left(\frac{\mu}{\sqrt{2}a}x\right), \\ C(x) = S_{sc} \operatorname{ch}\left(\frac{\mu}{\sqrt{2}a}x\right) \sin\left(\frac{\mu}{\sqrt{2}a}x\right) - S_{cs} \operatorname{sh}\left(\frac{\mu}{\sqrt{2}a}x\right) \cos\left(\frac{\mu}{\sqrt{2}a}x\right), \\ \tilde{S}(x) = \tilde{S}_{cc} \operatorname{ch}\left(\frac{\mu}{a}x\right) \cos\left(\frac{\mu}{a}x\right) + \tilde{S}_{ss} \operatorname{sh}\left(\frac{\mu}{a}x\right) \sin\left(\frac{\mu}{a}x\right), \\ \tilde{C}(x) = -\tilde{S}_{ss} \operatorname{ch}\left(\frac{\mu}{a}x\right) \cos\left(\frac{\mu}{a}x\right) + \tilde{S}_{cc} \operatorname{sh}\left(\frac{\mu}{a}x\right) \sin\left(\frac{\mu}{a}x\right). \end{cases} \quad (41)$$

Граничні умови (39) дають можливість знайти коефіцієнти в (41):

$$\begin{aligned} S_{cs} &= \frac{\operatorname{ch}(\mu/\sqrt{2}) \sin(\mu/\sqrt{2})}{\operatorname{sh}^2(\mu/\sqrt{2}) + \sin^2(\mu/\sqrt{2})}, & S_{sc} &= \frac{\operatorname{sh}(\mu/\sqrt{2}) \cos(\mu/\sqrt{2})}{\operatorname{sh}^2(\mu/\sqrt{2}) + \sin^2(\mu/\sqrt{2})}, \\ \tilde{S}_{ss} &= \frac{\operatorname{sh}(\mu) \sin(\mu)}{\operatorname{ch}^2(\mu) - \sin^2(\mu)}, & \tilde{S}_{cc} &= \frac{\operatorname{ch}(\mu) \cos(\mu)}{\operatorname{ch}^2(\mu) - \sin^2(\mu)}. \end{aligned} \quad (42)$$

Отже, розв'язок (1) з граничними умовами (4) можна записати як

$$\begin{aligned} T(x, t) &= \bar{T} + T_0 (S(x) \sin \omega t + C(x) \cos \omega t) + \\ &+ j_0^2 F \left( \sin 2\omega t + \mu^2 \frac{a^2 - x^2}{a^2} + \tilde{S}(x) \sin 2\omega t + \tilde{C}(x) \cos 2\omega t \right). \end{aligned} \quad (43)$$

Компоненти в (43) з  $\sin \omega t$  і  $\cos \omega t$  зобов'язані своїм походженням тепловому потоку, створеному різницею температур на кінцях ТЕ провідника ( $x = \pm a$ ), їхня амплітуда пропорційна  $T_0$ . Такі компоненти описують типове ослаблення температурних хвиль на відстані від кінців ТЕ провідника ( $x = \pm a$ ). Параметр  $\mu^2$  є комбінацією частоти, довжини й теплопровідності ТЕ провідника, що аналогічно  $\mu_0^2$  в  $P$  – режимі (27).

Двочастотні члени  $\sin 2\omega t$ ,  $\cos 2\omega t$  у (43) пропорційні квадрату амплітуди густини струму  $j_0^2$ . Ці члени описують тепловий потік, що переноситься неоднорідністю розподілу температури за рахунок тепла Джоуля.

На рис. 3 показано розподіл температури в ТЕ провіднику, який має ті ж параметри, що й на рис. 2, але використовується в  $S$  – режимі.

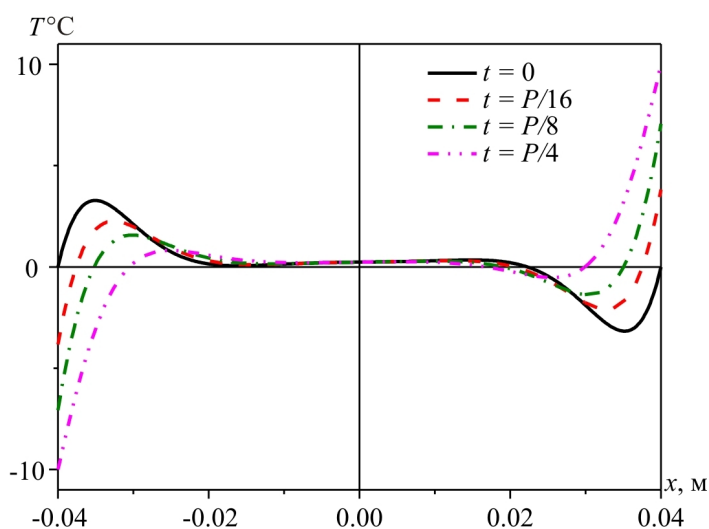


Рис. 3. Розподіл температури ТЕ провідника в  $S$ -режимі в різний час, вимірюваний від початку періоду:  $0 \dots P/16$ . Зовнішні температури:  $\bar{T} = 0^\circ\text{C}$ ,  $T_0 = 10^\circ\text{C}$ , розміри ТЕ провідника  $a = 0.04\text{m}$ , параметри ТЕ матеріалу  $\kappa = 1.7\text{B} / \text{mK}$ ,  $\chi = 1.2 \times 10^{-6} \text{m}^2 / \text{s}$ , амплітуда густини струму  $j = 0.1 \times 10^6 \text{A} / \text{m}^2$  й період обертання  $P = 1\text{s}$  (колір онлайн).

На рис. 3 показано, що розподіл температури ТЕ провідника в  $S$  – режимі аналогічний  $P$  – режиму. Але температура на гранях ТЕ провідника в  $S$  – режимі постійно змінюється по синусоїді в діапазоні  $\bar{T} \pm T_0$ . У центрі ТЕ провідника  $T(0,t) > \bar{T}$  завдяки виділенню тепла Джоуля.

### Охолодження в $S$ – режимі

Нехай під час першого півперіоду температура нижнього кінця (спаю) ТЕ провідника (див. рис. 1б) нижча, ніж верхнього, тобто нижній спай холодний.

Звідси тепловий потік на холодному спаї ( $x = -a$ ) дорівнює

$$Q_C = -q_x S \Big|_{x=-a} = S \kappa \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=-a} - \alpha T_C(t) j(t) S, \quad (44)$$

де другий член – тепловий потік Пельтьє,  $S$  – поперечний переріз ТЕ провідника,  $T_C(t) = T(x = -a, t)$ .

Підставляючи у (44) вираз для розподілу температури з (43), при  $x = -a$  одержимо

$$\begin{aligned} \left. \frac{Q_C}{S} \right|_{x=-a} &= \kappa T_0 (S'(-a) \sin \omega t + C'(-a) \cos \omega t) + \\ &+ \kappa j_0^2 F \left( -\frac{2\mu^2}{a} + \tilde{S}'(-a) \sin 2\omega t + \tilde{C}'(-a) \cos 2\omega t \right) - \alpha T_C(t) j(t), \end{aligned} \quad (45)$$

де  $S$  – поперечний переріз ТЕ провідника, а  $S', C', \tilde{S}', \tilde{C}'$  – похідні по координаті за  $x = -a$ .

Згідно з (4), температура холодного спаю буде мінімальною за  $\omega t = \pi/2$ . Позначимо її  $T_c$ . У цей момент тепловий потік на холодному спаї дорівнює

$$\left. \frac{Q_C}{S} \right|_{\substack{x=-a \\ \omega t = \pi/2}} = \kappa T_0 S'(-a) - \kappa j_0^2 F \left( 2\mu^2 / a - \tilde{C}'(-a) \right) - \alpha T_c j_0. \quad (46)$$

Щоб визначити мінімальну можливу температуру холодного спаю, нам потрібно знайти мінімальний тепловий потік на холодному спаї, тобто  $Q_C / S \big|_{\substack{x=-a \\ \omega t = \pi/2}}$  як функцію амплітуди густини струму  $j_0$ , потім, щоб знайти оптимальний струм  $j_0^{opt}$ , ми використовуємо умову  $\partial Q_C / \partial j_0 = 0$ . Далі, використовуючи  $j_0^{opt}$ , розрахуємо тепловий потік на холодному спаї (46) й у результаті одержимо мінімальну температуру охолодження  $T_c^{min}$ .

Значення оптимального струму  $j_0^{opt}$

$$j_0^{opt} = \frac{\alpha T_c}{2F\kappa \left( 2\mu^2 / a - \tilde{C}'(-a) \right)}. \quad (47)$$

За мінімальної температури  $T_c^{min}$  тепловий потік  $Q_C$  холодного спаю з амплітудою густини струму  $j_0^{opt}$  дорівнює нулю

$$\left. \frac{Q_C}{S} \right|_{\substack{x=-a \\ \omega t = \pi/2}} = \kappa T_0 S'(-a) - \frac{(\alpha T_c)^2}{4F\kappa} \frac{1}{\left( 2\mu^2 / a - \tilde{C}'(-a) \right)} = 0. \quad (48)$$

Використовуючи  $T_0 = \bar{T} - T_c$ , для (48) знаходимо

$$T_c^2 = 2\bar{T}(\bar{T} - T_c) \left[ \frac{2F\kappa^2}{\bar{T}\alpha^2 a^2} \left( 2\mu^2 - a\tilde{C}'(-a) \right) a S'(-a) \right]. \quad (49)$$

Позначимо член у квадратних дужках в (49)  $\beta(\mu, Z\bar{T}) / Z\bar{T}$ , потім, використовуючи  $2F\kappa^2 / \bar{T}\alpha^2 a^2 = 1 / 2Z\bar{T}\mu^2$ , запишемо наступні формули для безрозмірного параметра  $\beta(\mu)$

$$\begin{aligned} \beta(\mu) &= \frac{\mu}{2\sqrt{2}} \left( 1 + \frac{1}{2\mu} \frac{\text{sh}(\mu)\text{ch}(\mu) + \cos(\mu)\sin(\mu)}{\text{ch}^2(\mu) - \sin^2(\mu)} \right) \times \\ &\times \frac{\text{sh}(\mu/\sqrt{2})\text{ch}(\mu/\sqrt{2}) + \sin(\mu/\sqrt{2})\cos(\mu/\sqrt{2})}{\text{sh}^2(\mu/\sqrt{2}) + \sin^2(\mu/\sqrt{2})}, \end{aligned} \quad (50)$$

а рівняння (49) переписемо у вигляді

$$T_c^2 + \frac{\beta(\mu)}{Z\bar{T}} \bar{T} T_c - \frac{\beta(\mu)}{Z\bar{T}} \bar{T}^2 = 0. \quad (51)$$

Для розрахунків  $T_c^{\min}$  необхідно розв'язати квадратичне рівняння (51), позитивний корінь із (51) дає  $T_c^{\min}$ :

$$T_c^{\min} = \frac{2\bar{T}}{1 + \sqrt{1 + \frac{Z\bar{T}}{\beta(\mu)}}}. \quad (52)$$

Порівняємо  $T_c^{\min}$  в  $S$  – Режимі з мінімальною температурою охолодження в установленому режимі  $T_c^{st}$  – яку можна виразити [14] у такий спосіб:

$$T_c^{st} = \frac{T_H}{\sqrt{1 + Z\bar{T}}}, \quad (53)$$

або використовуючи  $T_H = 2\bar{T} - T_c$ .

$$T_c^{st} = \frac{2\bar{T}}{1 + \sqrt{1 + Z\bar{T}}}. \quad (54)$$

Співвідношення (52) й (54) мають аналогічний вигляд, що робить можливим переписати вираз для  $T_c^{\min}$

$$T_c^{\min} = \frac{2\bar{T}}{1 + \sqrt{1 + Z_e \bar{T}}}, \quad (55)$$

де  $Z_e \bar{T}$  – перенормована добротність

$$Z_e \bar{T} = \frac{Z\bar{T}}{\beta(\mu)}. \quad (56)$$

Таким чином, розрахунки  $S$  – режиму також аналогічні установленому режиму. Як видно з (55),  $T_c^{\min}$  є монотонно зростаюча функція безрозмірного параметра  $\beta(\mu) / Z\bar{T}$ , за високих значень  $\beta(\mu) / Z\bar{T} \gg 1$  одержимо  $T_c^{\min} \rightarrow \bar{T}$ , що означає відсутність охолодження за високого  $\beta(\mu) / Z\bar{T}$ , тобто чим менше значення  $\beta(\mu) / Z\bar{T}$ , тим нижча  $T_c^{\min}$ .

Крім того, можна стверджувати, що більш висока ТЕ добротність  $Z\bar{T}$  означає краще охолодження в  $S$ -режиму (50) й навпаки при  $Z\bar{T} \rightarrow 0$ ,  $\beta(\mu) / Z\bar{T} \rightarrow \infty$  і охолодження неможливе. Далі відзначимо, що (50) й (52) показують, що  $T_c^{\min}$  залежить тільки від одного безрозмірного параметра –  $\mu$ .

Проаналізуємо співвідношення мінімальних температур в  $S$  – режимі і в установленому режимі,

$$\frac{T_c^{\min}}{T_c^{st}} = \frac{1 + \sqrt{1 + Z_e \bar{T}}}{1 + \sqrt{1 + Z\bar{T}}} = \frac{1 + \sqrt{1 + Z\bar{T} / \beta(\mu)}}{1 + \sqrt{1 + Z\bar{T}}}. \quad (57)$$

За фіксованої добротності  $Z\bar{T}$  співвідношення (57) залежить тільки від одного параметра  $\beta(\mu)$ . Функція  $\beta(\mu)$  має один мінімум і інваріантна відносно до  $Z\bar{T}$ . Мінімум спостерігається за  $\mu \approx 1.53$  і відповідно  $\beta \approx 0.76 < 1$ , тобто ТЕ пристрій в  $S$  – режимі забезпечить у певні моменти часу більш глибоке охолодження, ніж в установленому режимі (див. рис. 4).

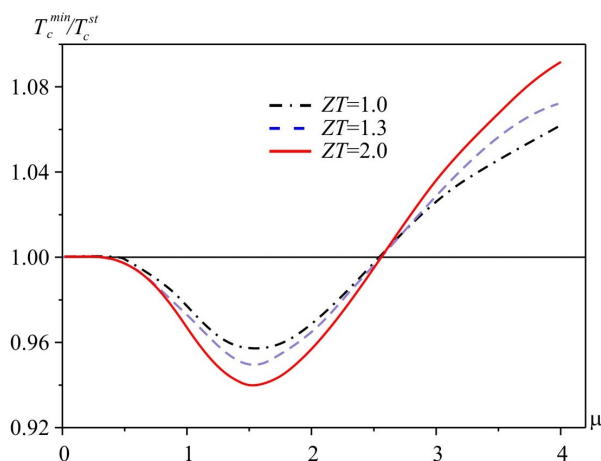


Рис. 4. Співвідношення мінімальних температур  $T_c^{min} / T_c^{st}$  для  $S$ -режиму й установленого режиму залежно від  $\mu$  для  $Z\bar{T} = 1.0, 1.4, 2.0$  (колір онлайн).

Як приклад, для ТЕ пристрою в  $S$  – режимі з ТЕ провідником з  $Bi_2Te_3$  [34] (температуропровідність  $\chi \approx 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$ ) ми вибрали довжину ТЕ провідника  $2a = 1.5 \text{ мм}$  й період обертання  $P \approx 1.15 \text{ с}$ , що дає оптимальне  $\mu_{min} \approx 1.53$ .

Для термоелектричного пристрою, що працює в  $S$ -режимі із зазначеними вище параметрами, були розраховані  $T(x, t)$ , відлічувані від початку періоду – рис. 5.

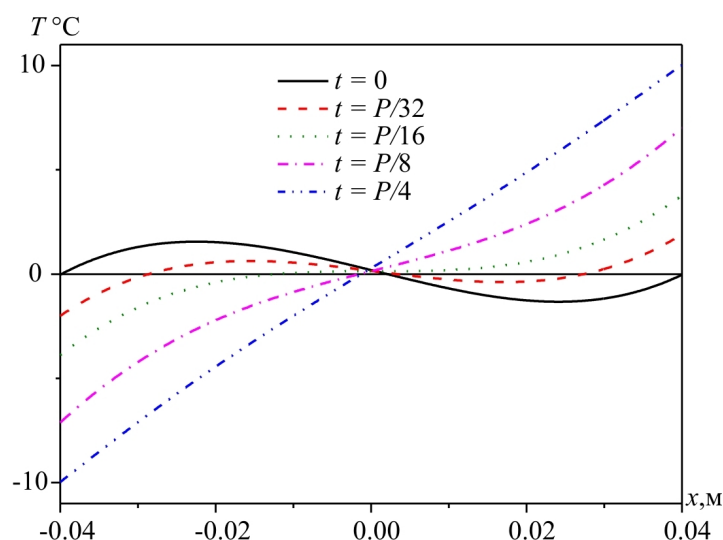


Рис. 5. Розподіл температури ТЕ провідника в  $S$ -режимі в різний час, вимірюваний від початку періоду:  $0 \dots P / 32$ . Зовнішні температури:  $\bar{T} = 0^\circ\text{C}$ ,  $T_0 = 10^\circ\text{C}$ , безрозмірний параметр ТЕ матеріалу  $\mu_{min} \approx 1.53$ , розміри ТЕ провідника  $a = 0.04 \text{ м}$ .



Порівнюючи рис. 3 і рис. 5, видно, що саме за критичного значення безрозмірного параметра, рівного  $\mu_{\min} \approx 1.53$ , залежність температури  $T(x,t)$  від координати в момент часу  $P/4$  стає лінійною, тепло проникає до середини віток і таким чином увесь її об'єм повністю задіяний.

Для  $S$  – режимі за оптимального  $\beta(\mu) \approx 0.76$  мінімальну досягну температуру охолодження можна виразити як

$$T_c^{\min} \approx \frac{2\bar{T}}{1 + \sqrt{1 + 1.3Z\bar{T}}}. \quad (58)$$

Іншими словами, використовуючи ТЕ матеріал з  $ZT = 1$  в  $S$  – режимі, ми одержимо охолодження подібно матеріалу з  $ZT = 1.3$  в установленому режимі. ТЕ матеріал за  $ZT = 1.3$  в  $S$  – режимі відповідає  $ZT = 1.7$  в установленому режимі

### Дискусія й висновки

У статті описано два типи пропонованого ТЕ обладнання, які працюють у періодичних установлених режимах:  $P$ -режимі – періодичному режимі перемикавання, і  $S$ -режимі – неперервному синусоїдальному режимі.

Як правило, ККД ТЕ пристрою зв'язаний зі швидкістю виробництва ентропії, особливо з об'ємним інтегралом відхилення густини потоку ентропії  $s = q/T$ ,  $B = \int_V \text{div}(s) dV$ . У результаті,

ККД можна записати у вигляді

$$\eta = \eta_c \frac{1}{1 + \frac{BT_H}{A}}, \quad (59)$$

де  $A$  – робота, виконана ТЕ генератором потужності.

Таким чином, чим вища швидкість виробництва ентропії, тим нижчий ККД ТЕ обладнання в режимі генерування потужності. Перехідний режим, що має деяку додаткову просторову неоднорідність розподілу температури, природно призводить до додаткового виробництва ентропії  $B$  й, як наслідок, ККД повинен бути ще нижчим.

Але співвідношення (59), що зв'язує ККД і виробництво ентропії, виводиться для режиму, що встановився. Тому передбачити заздалегідь, яким буде ККД у перехідному, імпульсному або періодичному режимі, практично неможливо. У цілому, в статті розглядаються можливі переваги застосування ТЕ обладнання в перехідних режимах, особливо в періодичних режимах.

Показано, що  $S$  – режим у певні моменти часу демонструє більш глибоке охолодження порівняно з усталеним режимом.

Пропонований метод аналітичного розрахунку параметрів ТЕ обладнань у періодичних  $P$  – і  $S$  – режимах для режиму генерування потужності або режиму охолодження може бути узагальнений навіть на складніші режими синхронізації. Аналітичний розв'язок дає можливість застосувати метод оптимізації для знаходження оптимальних параметрів ТЕ обладнання.

ПОДЯКА. Автори висловлюють вдячність д.ф.-м.н. Л.М. Вихор, професорові С.З. Сапожникову й професорові І.В. Андріанову за цінні й конструктивні пропозиції в ході виконання цієї дослідницької роботи.

І.В. Безсуднову надано підтримку Урядом Російської Федерації (Грант 074-U01).

## Доповнення А

### Розв'язок рівняння теплопровідності в $P$ – режимі.

Тут ми приведемо розв'язок задачі про розподіл температури (1) з граничними умовами (2) в  $P$  – режимі (див. рис. 1) за допомогою стандартного методу поділу змінних.

Як і раніше в тексті статті, для віток термоелемента в проміжках часу від  $nP$  до  $(n+1)P/2$ , де  $P$  - період, а  $n=0,1,\dots$  нижній край є холодним, а верхній гарячим.

Будемо вважати, як і раніше  $l = 2a$ , і перепишемо рівняння теплопровідності (1), граничні умови (2), так само, як і заміну змінних, виконану в (7) у координатах  $x = -a \dots a$ .

Рівняння теплопровідності

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\rho}{c_v \rho_0} j^2, \quad (\text{A1})$$

і граничні умови

$$T|_{x=\pm a} = \bar{T} + T_0 \theta(t). \quad (\text{A2})$$

Проводячи заміну

$$T(x, t) = \bar{T} + \frac{\rho j^2}{\kappa} (a^2 - x^2) + \tilde{T}(x, t), \quad (\text{A3})$$

одержимо

$$\frac{\partial \tilde{T}}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 \tilde{T}}{\partial x^2}, \quad (\text{A4})$$

$$\tilde{T}(x, t)|_{x=\pm a} = T_0 \theta(t). \quad (\text{A5})$$

Подамо розв'язок рівняння (A1) з граничними умовами (A2) у формі

$$T(x, t) = \bar{T} + \frac{\rho j^2}{\kappa} (a^2 - x^2) + \tilde{T}(x, t) = \bar{T} + \frac{\rho j^2}{\kappa} (a^2 - x^2) + T_0 \sum_{n=1}^{\infty} b_n \left[ S_n(x) \sin\left(\frac{2\pi}{P} nt\right) + C_n(x) \cos\left(\frac{2\pi}{P} nt\right) \right], \quad (\text{A6})$$

де

$$C_n(x) = \frac{1}{\Omega_n} [B_n \text{ch}(\lambda_n x) \sin(\lambda_n x) - A_n \text{sh}(\lambda_n x) \cos(\lambda_n x)], \quad (\text{A7})$$

$$S_n(x) = \frac{1}{\Omega_n} [A_n \text{ch}(\lambda_n x) \sin(\lambda_n x) + B_n \text{sh}(\lambda_n x) \cos(\lambda_n x)], \quad \lambda_n = \sqrt{\frac{n\pi}{\chi P}}$$

Коефіцієнти  $A_n$ ,  $B_n$  і  $\Omega_n$  мають вигляд

$$A_n = \text{ch}(\lambda_n a) \sin(\lambda_n a), \quad B_n = \text{sh}(\lambda_n a) \cos(\lambda_n a), \quad \Omega_n = A_n^2 + B_n^2, \quad (\text{A8})$$

а  $b_n$  – є коефіцієнтом розкладання  $\theta(t)$  в ряд Фур'є

$$\theta(t) = \sum_{n=1}^{\infty} b_n \sin\left(\frac{2\pi}{P} nt\right), \quad b_n = \frac{2}{\pi n} [1 - (-1)^n]. \quad (\text{A9})$$

На рис. А1 показано залежність температури  $T(x,t)$  уздовж вітки термопари, отриману як методом Грінберга [30] (TG), так і методом поділу змінних (TD), викладеним вище. (Параметри ТЕ обладнання відповідають наведеним у статті).

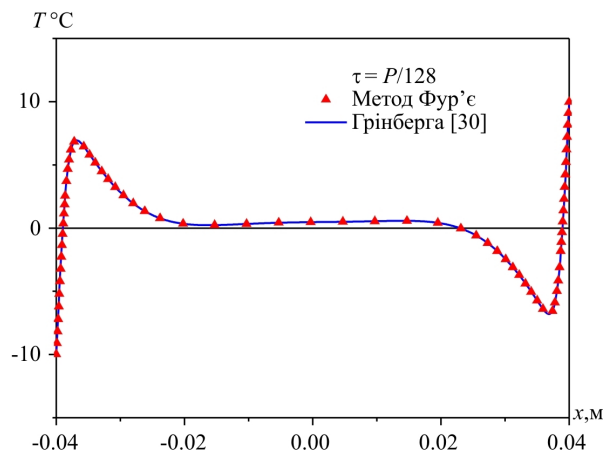


Рис. А1. Розподіл температури уздовж вітки термопари для моменту часу  $t = P / 128$ .

Як видно з рис. А1, розподіл температур  $T(x,t)$  отримано обома методами – методом поділу змінних і методом Грінберга [30] практично збігаються. Для розрахунків генераторного й холодильного режимів і для їхньої оптимізації необхідно обчислити потоки тепла, тобто, у тому числі похідні температури  $\partial T / \partial x$  на кінцях віток термоелемента  $x = \pm a$ . Для розв'язку, отриманого методом поділу змінних, розрахувати таку похідну неможливо, оскільки для  $x = \pm a$  формула (А9) дає розбіжний ряд, у той час як розв'язок (19), отриманий по [30] за  $x = \pm a$  сходиться й похідна може бути розрахована, див. (20)-(22).

На рис. А2 показано залежність  $T(x,t)$  температури для різних значень коефіцієнта температуропровідності. Коефіцієнти  $\lambda_n$  обернено пропорційно залежать від температуропровідності (і відповідно теплопровідності) тим самим, чим більше  $\lambda_n$ , тим глибше будуть проникати температурні зміни в вітку ТЕ обладнання.

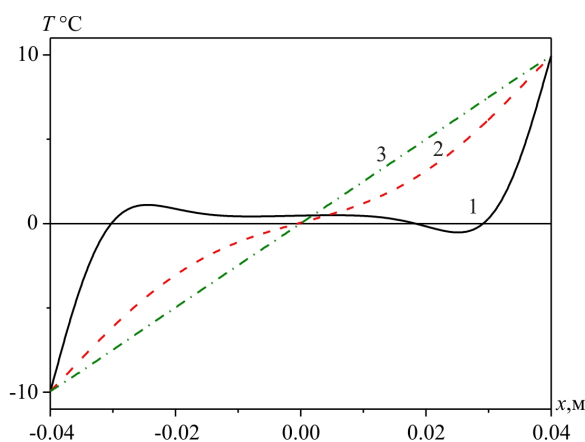


Рис. А2. Розподіл температури в момент часу  $P / 4$  уздовж вітки термоелемента за різних значень коефіцієнта температуропровідності 1-  $\chi = 1.214 \times 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$ , 2-  $\chi = 12.14 \times 10^{-6} \text{ м}^2 / \text{с}$ , 3-  $\chi = 4.183 \times 10^{-5} \text{ м}^2 / \text{с}$ .

Відзначимо, що залежність 3 на рис. А2 наведено для значення температуропровідності, відповідного до значення  $\mu_0$  (27) рівному 1.53, тобто тому, яке знайдено в (56). Подальше збільшення температуропровідності не змінює вигляду залежності 3 на рис. А2. За такого значення температуропровідності тепло повністю доходить до середини віток термопари, і залежність  $T(x, P/4)$  стає незмінною.

На рис. А3 наведено залежності  $T(x, t)$  й  $\partial T / \partial x$  у різні моменти часу. Для розрахунків похідної було використано розв'язок за методом Грінберга [30].

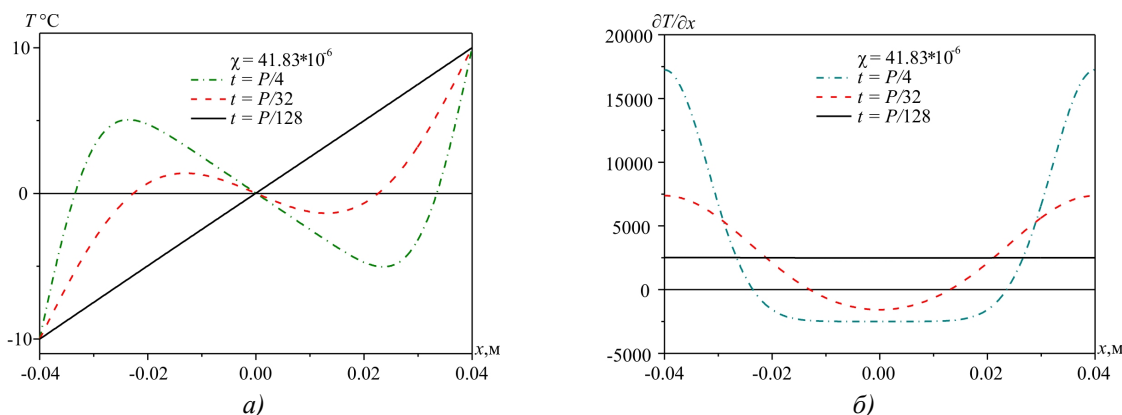


Рис. А3. Залежності температури  $T(x, t)$  (а) і градієнта температури  $\partial T / \partial x$  (б) у моменти часу  $P / 128, P / 32, P / 4$ , для  $\chi = 4.183 \times 10^{-5} \text{ м}^2 / \text{с}$ .

Як видно з рис. А3, та частина теплового потоку, яка зобов'язана градієнту температури  $\partial T / \partial x$  ( $q_x = -\kappa \cdot \partial T / \partial x + \Pi j_x$ ) у середині віток термопари, поблизу  $x = 0$ , багато менша потоку на краях, де наявні більші теплові потоки, що входять у гарячий край і виходять в холодний. При цьому наскрізного потоку через вітки термопари у зв'язку з малістю  $\partial T / \partial x|_{x=0}$  практично немає.

## Література

1. Tritt T.M., Annual Review of Materials Research, **41**, 433 (2011).
2. Snyder G.J., and Eric S. Toberer, Nature Materials **7**, 105 (2008).
3. Nolas G.S., Poon J, and Kanatzidis M., Materials Research Society Bulletin, **31**, 199 (2006).
4. Alam H., Ramakrishna S., Nano Energy **2**, 190 (2013).
5. Nolas G.S., Sharp J., and Goldsmid J., Thermoelectrics. Basic Principles and New Materials Developments, Springer Series in Materials Science **45-VIII** (Springer-Verlag, Berlin, 2001), p.293.
6. Zheng X.F., Liu C.X., Yan Y.Y., and Wang Q., Renewable and Sustainable Energy Reviews **32**, 486 (2014).
7. New Materials for Thermoelectric Applications: Theory and Experiment, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, edited by V. Zlatić and A. Hewson (Springer, New York, 2013 ) p.273.
8. Properties and Applications of Thermoelectric Materials. The Search for New Materials for Thermoelectric Devices. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Properties and Application of Thermoelectric Materials, Hvar, Croatia, 21-26 September 2008, edited by V.

- Zlatic and A. Hewson, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics (Springer, New York, 2009), p.340.
9. Thermoelectric Nanomaterials Materials Design and Applications. Springer Series in Materials Science, **182-XIX**, edited by K. Koumoto, T. Mori, (Springer, New York, 2013), p.387.
  10. Weishu L., Xiao Y., Gang C., and Zhifeng R., Nano Energy **1**, 42 (2012).
  11. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Yu.N., Pshenay-Severin D.A., and Sorokin A.I., Journal of Electronic Materials, **43**, 2121 (2014).
  12. Bulat L.P., Osvenskii V.B., and Pshenai-Severin D.A., Physics of the Solid State, **55**, 2442 (2013).
  13. Фізика і техніка напівпровідників, / Снарський А.А., А.К. Сарычев, И.В. Безсуднов, [и др.] **46**, 659 (2012).
  14. Goldsmid H.J., Introduction to Thermoelectricity, Springer Series in Materials Science, **121**, (Springer, Berlin, 2009), p. 242.
  15. Zhou Q., Bian Z., and Shakouri A., J. Phys. D: Appl. Phys. **40**, 4376 (2007).
  16. Snyder G.J., Fleurial J.-P., Caillat T., Yang R., and Chen G., J. Appl. Phys., **92**, 1564, (2002).
  17. Dudarev Yu.I., Maksimov M.Z., Technical Physics, **43**, 737 (1998).
  18. Chakraborty A., Ng K.C., International Journal of Heat and Mass Transfer, **49**, 1845 (2006).
  19. Yanga R., Chena G., Kumarb F.R., Snyder G.J., and Fleurial J.-P., Energy Conversion and Management, **46**, 1407 (2005).
  20. Mao J.N., Chen H.X., Jia H., and Qian H.L., Journal of Applied Physics, **112**, 014514 (2012).
  21. Сильбанс Л.С., Журнал технической физики / Л.С. Сильбанс, Н.А. Федорович // **3**, 460 (1958).
  22. Parrott J.E., Solid State Electron. **1**, 135 (1960).
  23. Naer V.A., Journal of Engineering Physics, **8**, 340 (1965).
  24. Иорданишвили Е.К., Термоэлектрические источники питания / Е.К. Иорданишвили // (Советское радио, Москва, 1968), С.110
  25. Snyder G. J., Fleurial J. P., Caillat T., Yang R., and Chen G., J. Appl. Phys. **92**, 1564 (2002).
  26. Hoyos G. E., Rao K. R., and Jerger D., Energy Convers. **17**, 45 (1977).
  27. K. Landecker, A.W. Findlay, Solid State Electron. **3**, 239 (1961).
  28. Thonhauser T., Mahan G.D., Zikatanov L., and Roe J., Appl. Phys. Lett. **85**, 3247 (2004).
  29. Field R. L., Blum H. A., Energy Conversion, **19-3**, 159 (1979).
  30. Гринберг А.А., Избранные проблемы математической теории электрических и магнитных явлений / А.А. Гринберг // (Издательство АН СССР, Москва, 1948), стр. 727.
  31. Haberman R. Elementary Applied Partial Differential Equations with Fourier Series and Boundary Value Problems (Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1998) p 215.
  32. Zwillinger D., Handbook of Differential Equations (3rd edition), (Academic Press, Boston, 1997) p.828.
  33. Polyanin A. D., Zaitsev V. F.p, Handbook of Exact Solutions for Ordinary Differential Equations (2nd edition), (Chapman & Hall/CRC Press, Boca Raton, 2003), p.816.
  34. Thermoelectrics Handbook. Macro to Nano, edited by D.M.Rowe (CRC Press, 2005) p.1014

Надійшла до редакції 21.10.2014

УДК 537.32; 538.93

Галушак М.О.<sup>1</sup>, Криницький О.С.<sup>1</sup>, Фреїк Д.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,  
вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 76001, Україна;

<sup>2</sup>Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету  
ім. Василя Стефаника вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна.

## ТЕРМОЕЛЕКТРИКА ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ

---

*Здійснено огляд робіт, присвячених проблемам отримання і дослідження комплексу термоелектричних властивостей твердих розчинів на основі плюмбум телуриду і халькогенідних сполук інших елементів Періодичної таблиці, перспективних для середньотемпературної області (500 - 850) К. Показано хімічні склади, технологічні фактори і температурні інтервали, за яких матеріали мають оптимальні параметри: питому електропровідність ( $\sigma$ ), коефіцієнт Зесбека ( $S$ ), теплопровідність ( $\chi$ ), а також питому термоелектричну потужність ( $S^2\sigma$ ), термоелектричну добротність ( $Z = S^2\sigma/\chi$ ) та безрозмірну термоелектричну добротність ( $ZT$ ).*

**Ключові слова:** термоелектрика, плюмбум телурид, тверді розчини, технологія, термоелектрична добротність.

*A review of works dealing with the problems of obtaining and research on a set of thermoelectric properties of solid solutions based on lead telluride and chalcogenide compounds of other periodic table elements holding good prospects for medium temperature range (500-850) K is made. Chemical compositions, processing factors and temperature ranges whereby the materials have optimal parameters, namely the electric conductivity ( $\sigma$ ), the Seebeck coefficient ( $S$ ), the thermal conductivity ( $\chi$ ), as well as the specific thermoelectric power ( $S^2\sigma$ ), the thermoelectric figure of merit ( $Z = S^2\sigma/\chi$ ) and the dimensionless thermoelectric figure of merit ( $ZT$ ) are indicated.*

**Key words:** thermoelectricity, lead telluride, solid solutions, technology, thermoelectric figure of merit.

### Вступ

Можливості прямого перетворення теплової енергії в електричну уже давно привертають увагу дослідників та розробників різної апаратури. За останні роки термоелектричні явища набувають все ширшого практичного застосування. На їх основі створено унікальні за своїми параметрами термоелектричні генератори, які використовуються в космосі, під водою і в наземній (важкодоступній для обслуговування) апаратурі; сконструйовані генератори з ядерними джерелами тепла. Усе ширше використовується і термоелектричне охолодження. Малі габаритні розміри, практично необмежений ресурс роботи, висока надійність термоелектричних холодильників є визначальними у їх використанні в приладобудуванні, електроніці, медицині і біології [1]. Крім того, останні роки питання щодо підвищення ефективності перетворення теплової енергії в електричну набуло особливого значення у зв'язку з нестачею викопних видів палива та значними викидами в атмосферу великої кількості шкідливих газів, які забруднюють навколишнє середовище, пошкоджують озоновий шар Землі та викликають глобальні зміни клімату [1].

Ефективність використання термоелектричного матеріалу в першу чергу визначається його

можливістю досягнення високих значень термоелектричної добротності  $Z$  ( $Z = S^2\sigma/\chi$ , де  $S$  – коефіцієнт Зеебека,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\chi$  – коефіцієнт теплопровідності) [2].

Більшість матеріалів на основі сполук IV-VI мають високі температури плавлення, поєднують в собі набір властивостей, які роблять їх придатними для практичного застосування. Зокрема сплави на основі  $PbTe$  із вмістом  $AgSbTe_2$  мають високі значення  $ZT > 1$  як для  $n$ -, так і  $p$ -типу [3,4]. З появою сучасних методів синтезу і обробки, а також методів аналізу мікроструктури та хімічного складу, ці матеріали знову стали предметом інтенсивних досліджень. Найбільш значні успіхи в цій області досягнуто за реалізації твердих розчинів на основі  $PbTe$  із низькими коефіцієнтами теплопровідності [5, 6].

У цьому огляді зроблено спробу продемонструвати деякі результати нових досліджень матеріалів на основі  $PbTe$ .

### Сплави системи $PbTe-Ag_2Te$

Композит  $(PbTe)_{50-x}(Ag_2Te)_{2x/3}$  із  $x = 0, 1, 2, 3$  і  $4$  (що відповідає вмісту  $Pb$  50, 49, 48, 47 і 46 ат. %) отримували таким чином [7]. Суміш елементів  $Pb$ ,  $Ag$  і  $Te$  чистоти, 99.999 % або вище завантажували у кварцову ампулу, яку вакуумували до тиску  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па і запаювали. Потім ампулу нагрівали до 1273 К (точка 1 на рис. 1) у вертикальній програмованій трубчастій печі із швидкістю 500 К/год. Після витримки за цієї температури упродовж 6 год. ампулу охолоджували і далі здійснювали відпал за 973 К (перший відпал, точка 2 на рис. 1) протягом 2 днів із загартуванням у воді. Для отримання гомогенного твердого розчину, ампулу повторно відпалювали (другий відпал, точка 3 на рис. 1) за 773 К упродовж 3 днів. Отримані злитки подрібнювали і компактували за допомогою гарячого пресування за 700 К упродовж години. Отримані сплави  $PbTe:Na/Ag_2Te$  використовували для легування  $Na$ . Номінальною виявилася концентрація  $Na$ , що відповідає складу  $[(Na_xPbTe_{1+x})_{0,945}(Ag_2Te)_{0,055}]$  із  $x = 0-3\%$ . Низькотемпературний відпал призводить до осадження  $Ag_2Te$  в пересиченій фазі сплаву. Низька теплопровідність ґратки  $PbTe:Na/Ag_2Te$  у зв'язку з використанням нановключень  $Ag_2Te$  і відмінні електронні властивості через складну структуру валентної зони призводять до  $ZT > 1.5$  за високих температур [7]. Крім того, є значні поліпшення середнього значення  $ZT$  і термоелектричної ефективності у всьому діапазоні температур порівняно з аналогічними матеріалами без наноструктур та із складною зонною структурою або з невеликими наноструктурами.

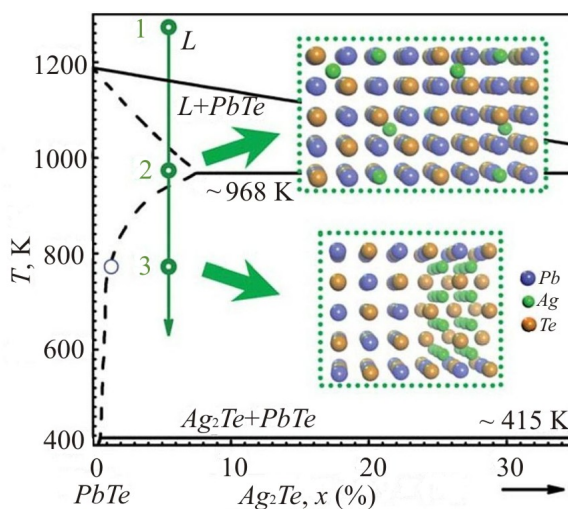


Рис. 1. Фазова діаграма системи  $PbTe-Ag_2Te$  і процедури підготовки термоелектричного матеріалу [7].

Електричний опір  $PbTe:Na/Ag_2Te$  нанокompatитів вищий, ніж у  $PbTe:Na$  (рис. 2) за низьких температур, коли рівні легування майже такі ж ( $p_H = 3.6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для  $PbTe:Na$  проти  $p_H = 3.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  для  $PbTe:Na/Ag_2Te$ ). Подібно як у  $PbTe:Na$  і ( $n-PbTe$ ), електричний опір ( $\rho$ ) зростає швидше, ніж як зазвичай очікується для системи, в якій домінує акустичне розсіювання ( $\rho \propto T^{l-1.5}$ ,  $l$  – коефіцієнт розсіювання носіїв).

Теплопровідність ( $\chi$ ) зменшується на 50 % приблизно у всьому вимірюваному діапазоні температур через нановключення  $Ag_2Te$  (рис. 3). Спостережуване зниження  $\chi$  лише частково зумовлено наявністю нановключень. Електропровідність зменшується і, отже, зменшується електронний компонент теплопровідності ( $\chi_E$ ), що і сприяє зниженню  $\chi$ .

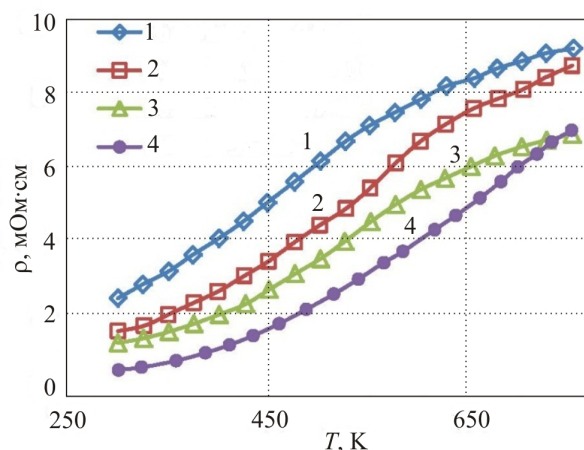


Рис. 2. Температурна залежність електричного опору для  $PbTe:Na/Ag_2Te$  і  $PbTe:Na$  [7].  
 1 –  $PbTe:Na/Ag_2Te 2.5 \cdot 10^{19}$ ;  
 2 –  $PbTe:Na/Ag_2Te 3.1 \cdot 10^{19}$ ;  
 3 –  $PbTe:Na/Ag_2Te 3.7 \cdot 10^{19}$ ;  
 4 –  $PbTe:Na 3.6 \cdot 10^{19}$ .

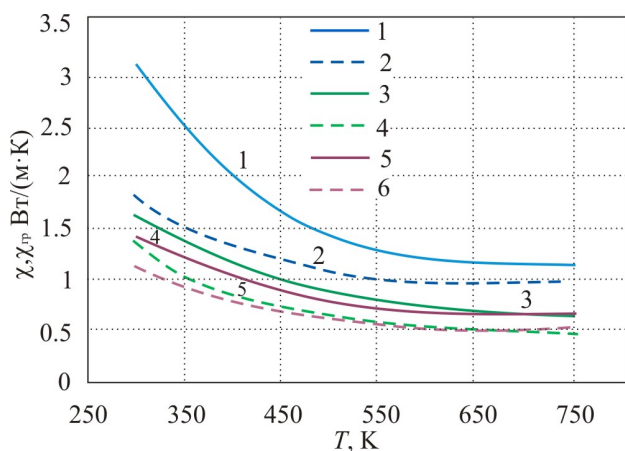


Рис. 3. Температурні залежності загальної ( $\chi$ ) і ґраткової ( $\chi_{гр}$ ) теплопровідності для сплаву  $PbTe:Na/Ag_2Te$  у порівнянні з  $PbTe:Na$  [7].  
 1 –  $PbTe:Na \chi$ ;  
 2 –  $PbTe:Na \chi_{гр}$ ;  
 3 –  $PbTe:Na/Ag_2Te 3.7 \cdot 10^{19} \chi$ ;  
 4 –  $PbTe:Na/Ag_2Te 3.7 \cdot 10^{19} \chi_{гр}$ ;  
 5 –  $PbTe:Na/Ag_2Te 3.1 \cdot 10^{19} \chi$ ;  
 6 –  $PbTe:Na/Ag_2Te 3.1 \cdot 10^{19} \chi_{гр}$ .

### Тверді розчини $PbTe-Sb_2Te_3$

З метою отримання твердих розчинів  $PbTe-Sb_2Te_3$  на основі п्लюмбум телуриду (рис. 4) спочатку були синтезовані сполуки  $PbTe$  і  $Sb_2Te_3$  з використанням елементів свинцю, телуру і сурми, які завантажували у вакуумовану кварцову ампулу і поміщали у піч, що нагрівали до температури плавлення упродовж 1 год [8,9]. Після цього отримані сплави змішували у відповідному стехіометричному співвідношенні і завантажували у вакуумовані кварцові ампули, які були поміщені в піч і їх розплавляли за 1250K упродовж 1 год. з наступним охолодженням зі швидкістю 98 K/год (рис. 4). Отримані злитки використовували для вимірювання термоелектричних властивостей (рис. 5).

Питомий електричний опір для  $PbTe$  від вмісту  $Sb_2Te_3$  спочатку різко зменшується, коли кількість  $Sb_2Te_3$  менша, ніж 0.03 мол. %, а потім повільно зменшується із збільшенням вмісту



$Sb_2Te_3$  (рис.5 – ▲). Результати досліджень показують, що характер впливу  $Sb_2Te_3$  як легуючої домішки варіюється під впливом високого тиску і за високої температури [9].

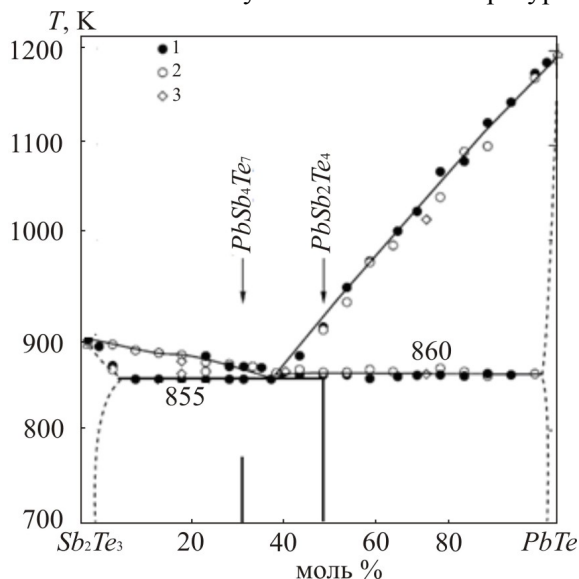


Рис. 4. Фазова діаграма системи  $PbTe-Sb_2Te_3$  [8].

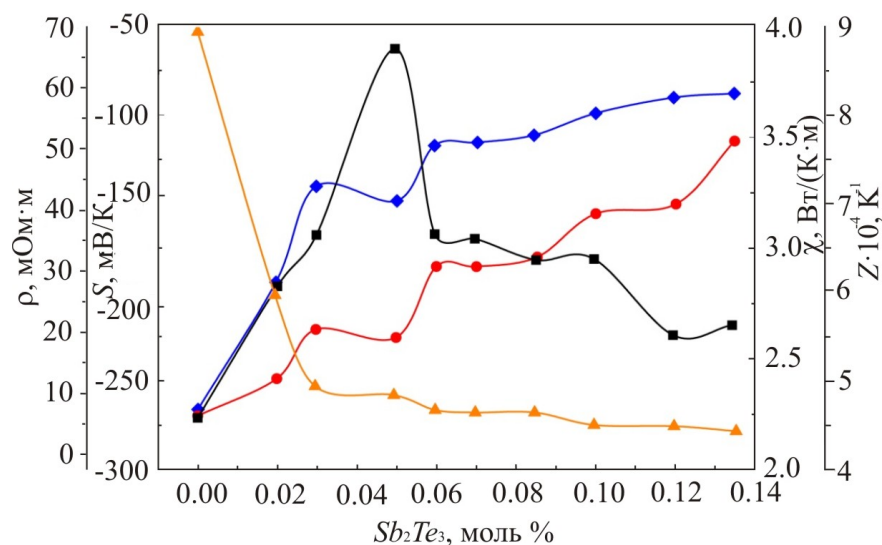


Рис. 5. Залежності питомого електричного опору ( $\rho$  – ▲), коефіцієнта Зеебека ( $S$  – ◆), теплопровідності ( $\chi$  – ●), добротності ( $Z$  – ■)  $(PbTe)_{100-x}(Sb_2Te_3)_x$  від вмісту  $x$   $Sb_2Te_3$  [9].

Коефіцієнт Зеебека вказує на те, що всі зразки є напівпровідниками n-типу (рис.5 – ◆).

Подібно до інших легуючих домішок загальна теплопровідність зростає із збільшенням вмісту  $Sb_2Te_3$  (рис. 5 – ●). При цьому електронна теплопровідність збільшується швидко, а граткова теплопровідність зменшується безперервно із збільшенням вмісту  $Sb_2Te_3$  для легованого 0.135 мол. %  $Sb_2Te_3$ . Зниження загальної теплопровідності порівняно з чистим  $PbTe$  головним чином пов'язане зі зменшенням граткової теплопровідності, що може бути зумовлено наступними факторами: домішки атомів і йонів, пов'язані із  $Sb_2Te_3$ , мають великий атомний номер, що більш сильно впливає на розсіювання фононів порівняно з іншими легуючими домішками; за рахунок ефекту, викликаного “пом'якшенням” фононів, які також зменшують граткову теплопровідність [9].

Термоелектрична добротність  $Z$  для  $PbTe$ , легованого  $Sb_2Te_3$ , розрахована із вимірюваних величин зростає, а потім повільно зменшується зі збільшенням вмісту  $Sb_2Te_3$  (рис.5 – ■). Зокрема цей показник добротності за кімнатної температури має максимальне значення  $\sim 8.7 \times 10^{-4}/K$ , який приблизно в декілька разів більший, ніж у зразків  $PbTe$ , легованих  $PbI$  ( $2.4 \times 10^{-4}/K$ ) і ( $2.3 \times 10^{-4}/K$ ) за розміру зерна – 0.5 і 0.7 мкм відповідно [11].

### Тверді розчини $PbTe-Bi_2Te_3$

Для отримання твердих розчинів  $PbTe-Bi_2Te_3$  на сонові плюмбум телуриду спочатку сполуки  $PbTe$  і  $Bi_2Te_3$  синтезували із елементів свинцю, телуру і вісмуту, які завантажували у вакуумовану кварцову ампулу і поміщали у піч, нагріту до температури плавлення упродовж 1 год. Після цього отримані сполуки були змішані у відповідному стехіометричному співвідношенні і завантажено у вакуумовані кварцові ампули, які були поміщені в піч і розплавлялися за 1250K упродовж 1 год з наступним охолодженням зі швидкістю 98 K/год. Отримані злитки були використані для вимірювання термоелектричних властивостей (рис. 7) [14].

Для твердих розчинів  $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$  (рис.7 – ▲) видно, що питомий електричний опір різко зростає за  $x \leq 0.3$  і більш повільно за  $x \geq 0.3$ . У порівнянні з результатами для  $Sb_2Te_3$  як легуючої домішки [12] електричний опір  $PbTe$  менш чутливий до легуючої домішки  $Bi_2Te_3$ . Відмінність залежності питомого опору від складу може бути пов'язана через різні йонні радіуси цих атомів. Йонні радіуси  $Pb$ ,  $Bi$  і  $Sb$  дорівнюють 1.26, 1.2 і 1.0 Å відповідно [13]. Різниця йонних радіусів  $Pb$  і  $Sb$  більша, ніж  $Pb$  і  $Bi$ , тому хімічне внутрішнє напруження в результаті заміщення стибієм  $Sb$  ( $Pb$ ) більше, ніж  $Bi$  ( $Pb$ ) з тією ж концентрацією домішкових атомів. Крім того, хімічні внутрішні напруги мають зростати зі збільшенням домішок.

Із залежності коефіцієнта Зеебека від вмісту  $x$ , (рис. 7 – ◆) видно, що всі зразки  $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$  мають  $n$ -тип провідності. Коефіцієнт Зеебека за абсолютною величиною майже не змінюється за  $x \leq 0,3$  і має різкий максимум за  $x = 0.3$ , а потім зменшується за  $x \geq 0.35$  зі збільшенням  $x$  (рис.7 – ◆).

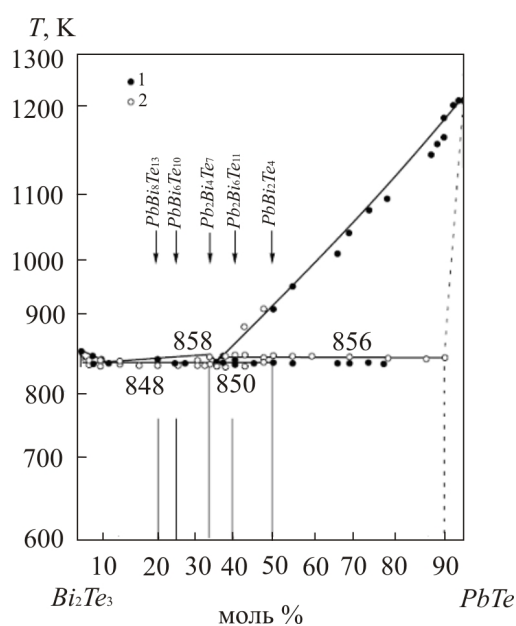


Рис. 6. Фазова діаграма системи  $PbTe-Bi_2Te_3$  [8].

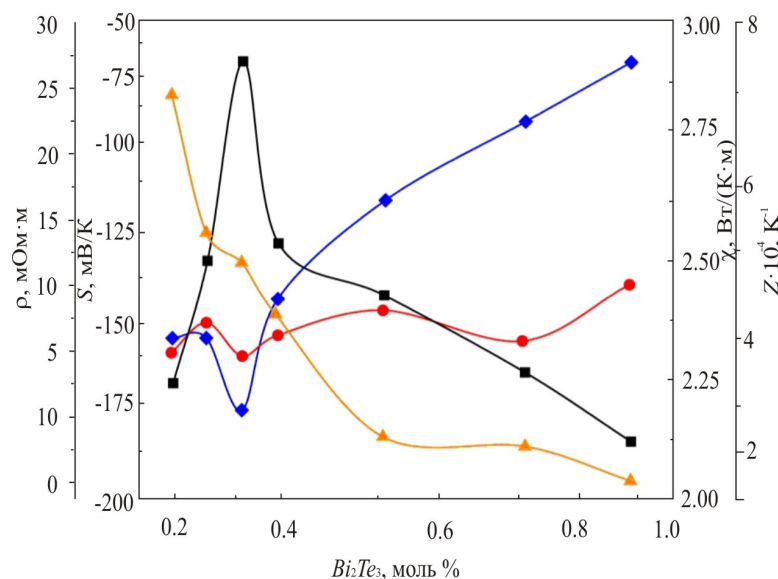


Рис. 7. Залежності питомого електричного опору ( $\rho$  – ▲), коефіцієнта Зеебека ( $S$  – ◆), теплопровідності ( $\chi$  – ●), добротності ( $Z$  – ■)  $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$  від вмісту  $x$   $Bi_2Te_3$  [14].

Різкі максимуми коефіцієнта Зеебека, які спостерігаються для  $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$  нагадують поведінку, у випадку з металами, інтерметалевими сполуками і сильно легованими напівпровідниками [16]. Це зумовлено енергетичною залежністю від густини електронних станів поблизу енергії Фермі [16].

Загальний коефіцієнт теплопровідності  $\chi$  зберігається майже сталим і становить  $\sim 2.30$  Вт/К·м (рис. 7 – ■), що узгоджується з літературними даними [4]. Граткова теплопровідність лінійно зменшується в той час, як теплопровідність носіїв лінійно зростає зі збільшенням  $x$ . Ці результати показують, що коефіцієнт теплопровідності  $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$  в основному гратковий. Різні значення граткової теплопровідності для  $PbTe$ , легованого  $Bi_2Te_3$  і  $Sb_2Te_3$ , також можуть бути пов'язані з різними йонними радіусами  $Bi$  і  $Sb$ , що призводить до більшої деформації кристалічної ґратки, і розсіювання фононів буде підвищене. Це може бути основною причиною того, що граткова теплопровідність зменшується. Крім того, ефект розсіювання фононів важких домішкових атомів має бути сильнішим, ніж за допомогою легших домішкових атомів, тому граткова теплопровідність, значно нижча, ніж в  $PbTe$ , який містять інші легуючі домішки з малим розміром зерна [11].

Термоелектрична добротність  $Z$  для зразків  $(PbTe)_{100-x}(Bi_2Te_3)_x$  за кімнатної температури спершу зростає, а потім зменшується зі збільшенням  $x$  (рис. 7 – ■). Зокрема за кімнатної температури максимальне значення  $Z_{max}$  має  $7.63 \times 10^{-4}$  К<sup>-1</sup>, що у кілька разів більше, ніж літературні дані для зразків  $PbTe$ , легованих  $PbI_2$  з малим розміром зерна [11]. Отримані великі значення  $Z$  можна пояснити значним коефіцієнтом Зеебека і низькою теплопровідністю. Величина коефіцієнта Зеебека 167.2 мВ/К за  $x = 0.3$  пов'язана із електронним топологічним переходом у результаті легування  $Bi_2Te_3$  і високою рухливістю ( $1212$  В·см<sup>2</sup>/с).

### Тверді розчини $PbTe$ - $PbS$

Зразки системи  $PbTe$ - $PbS$  (рис. 8) із вмістом  $PbS$  (4, 8, 16, 30, 50 мол. %) було синтезовано з використанням  $PbTe$  і  $PbS$  як вихідні матеріали, які отримували з високочистих елементів ( $Pb$ ,  $Te$  і  $S$ ), співвідношення яких відповідало стехіометричному складу  $PbTe$  і  $PbS$ . Синтез

відбувався у вакуумованих до тиску  $1.33 \cdot 10^{-2}$  Па кварцових ампулах за температури 1373 К. Зразки кілька разів перевертали в рідкому стані і охолоджували до кімнатної температури [17].

Тверді розчини *PbTe-PbS* із 8% мол.% *PbS* унікальні тим, що можуть бути отримані у двох формах: твердий розчин і наноструктурований матеріал. На рис. 9 показано ТЕМ (трансмісійна електронна мікроскопія) зображення твердого розчину *PbTe-PbS* (8% мол.% *PbS*) який отримували шляхом швидкого охолодження розплаву. Однофазний твердий розчин потім нагрівали до високої температури двофазної області псевдобінарної фазової діаграми [20], де зародження і зростання частинок відбувається між 400 К і 500 К. Це створює термодинамічно стабільні нанорозмірні частинки *PbS*, які осідають в матриці *PbTe*. З осадженням наночастинок *PbS* електронний та тепловий транспорт зазнають значних змін [17]. Збільшення як рухливості електронів, так і концентрації носіїв, свідчать про зменшення розсіювання електронів на йонізованих домішках. Утворення термодинамічно стабільних і послідовних наноструктур *PbS* сприяє зменшенню граткової теплопровідності на 60% (рис. 9) [20]. Це підтверджує те, що нанорозмірні частинки в масивних термоелектричних матеріалів є надзвичайно ефективними у зниженні граткової теплопровідності і тому сприяє підвищенню термоелектричної потужності [20].

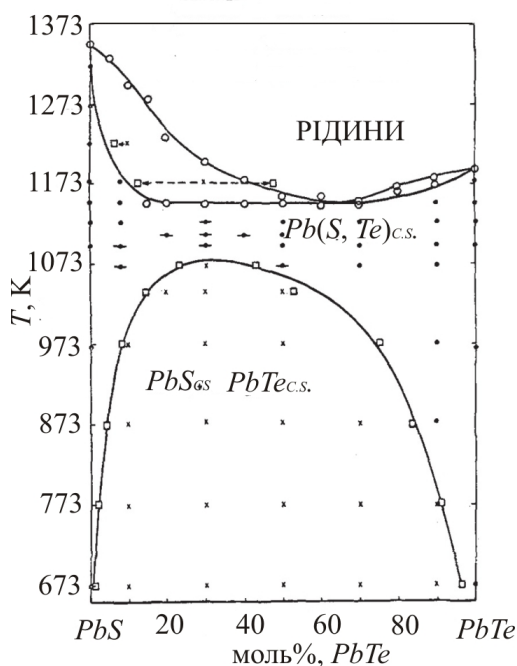


Рис. 8. Фазова діаграма системи *PbTe-PbS* [18]

- × Швидке охолодження до двох твердих фаз;
- Швидке охолодження до однієї твердої фази;
- Швидке охолодження до однієї твердої фази зі слідами другої твердої фази;
- Двофазний кордон (рентгенівський аналіз);
- Двофазна межа (диференційний термічний аналіз).

У системі *PbTe-PbS*, крім процесів зародження і зростання, наявний спіноїдальний розпад, який є ще одним ідеальним механізмом для розсіювання фононів наночастинками на фазових межах [21]. Отже, складом і структурою, а також розміром і розподілом нановключень, можна управляти за рахунок раціонального вибору швидкості охолодження, а після синтезу – термообробкою.

Для системи  $PbTe-PbS$  (30 мол. %  $PbS$ ) виявлено три масштабні компоненти: точкові дефекти твердого розчину(атомного масштабу); наночастинки(нанорозмірні) і межі напівкогерентних фаз з регулярно розподіленими дислокаціями невідповідності (рис. 10) [21].

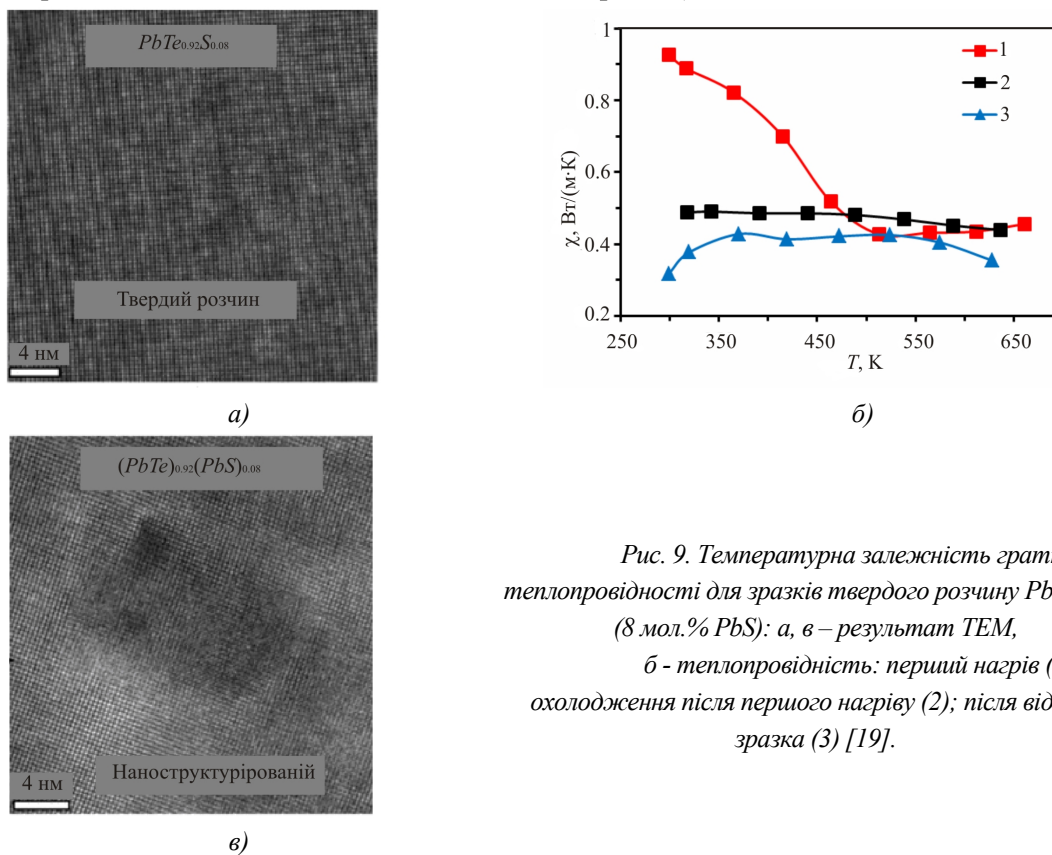


Рис. 9. Температурна залежність ґраткової теплопровідності для зразків твердого розчину  $PbTe-PbS$  (8 мол.%  $PbS$ ): а, в – результат ТЕМ, б - теплопровідність: перший нагрів (1); охолодження після першого нагріву (2); після відпалу зразка (3) [19].

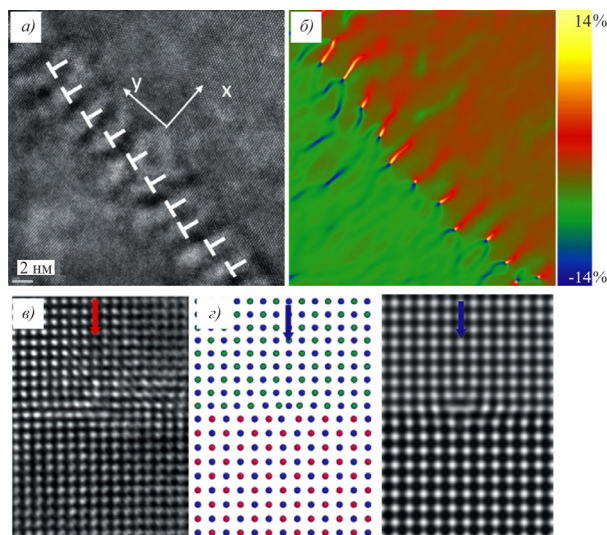


Рис.10. (а) – зображення ґратки зразка  $PbTe_{0.7}S_{0.3}$  на одній межі смуги Муара; (б) – зображення ядер дислокацій (червоні лінії високої інтенсивності); (в) – зображення ґратки, яка включає одне чітке ядро, дислокації з вектором Бюргерса  $1/2 [1 0 0]$ ; (г) – атомне моделювання дислокацій між  $PbTe/PbS$  [19].

### Тверді розчини $PbTe-PbS$ , леговані $Bi$ і $Sb$

Метеріал отримували з елементів  $Pb$ ,  $Bi$ ,  $Te$  і  $S$  ( $Pb$ ,  $Sb$ ,  $Te$  і  $S$ ) з чистотою 99.99 %, які змішані у відповідному молярному співвідношенні в кварцових трубках і герметизовані під вакуумом  $3 \cdot 10^{-3}$  Па



[22]. У подальшому зразки нагрівали до 1273 К упродовж 12 год. і швидко охолоджували до 873 К і протримували ще 72 г, а потім різко охолоджували в рідкому азоті. Зразки були виготовлені в кульковим планетарним млині і скомпактовані іскро-плазмовим спіканням (SPS) за 853 К упродовж 5 хв за тиску 50 МПа.

Термоелектричні властивості і добротність легованих  $Bi (Bi_xPb_{1-x}Te)_{0.88}(PbS)_{0.12}$  зразків з  $x = 0, 0.001, 0.003, 0.005$  показані на рис. 11. Питомі опори всіх зразків збільшується з ростом температури у всьому діапазоні вимірювання. Як показано на рис. 11 (а), нелегований зразок  $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$  має високий електричний опір від  $1.98 \cdot 10^{-5}$  Ом за 300 К і  $1.37 \cdot 10^{-4}$  Ом за 773 К [23]. Ймовірно це пов'язано з опором на межах зерен і значним вмістом  $PbS$ . Тим не менш, це призводить до очевидного збільшення коефіцієнта Зеебека і зниження теплопровідності. Електричний опір легованих  $Bi$  зразків значно зменшується зі збільшенням вмісту  $Bi$  порівняно з нелегованим.

Коефіцієнти Зеебека досліджених твердих розчинів негативний у всьому діапазоні температур, що вказує на домінування носіїв  $n$ -типу (електрони) (рис. 11, б). Абсолютні значення коефіцієнтів Зеебека для всіх зразків збільшуються із зростанням температури (рис. 11, б).

Загальні коефіцієнти теплопровідності для досліджених зразків  $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0.88}(PbS)_{0.12}$  за  $x = 0, 0.001, 0.003$  і  $0.005$  показано на рис. 11 (в). Загальна теплопровідність для нелегованого зразка  $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$  зменшується від 0.99 до 0.67 Вт/м·К із ростом температури від 300 до 573 К і зростає, коли температура збільшується в діапазоні 573 до 773 К (рис. 11, в). Збільшення загальної теплопровідності за високої температури може бути пов'язано із зростанням граткової теплопровідності, яка домінує над загальною теплопровідністю для нелегованого зразка. Зростаюча граткова теплопровідність може бути пов'язана із ангармонічним збудження фонових або частковим розпадом наноструктур за високих температур.

Добротність  $ZT$  для досліджених зразків  $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0.88}(PbS)_{0.12}$  за  $x = 0, 0.001, 0.003$  і  $0.005$  у всьому діапазоні температур показані на рис. 11 (г). Зразок  $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0.88}(PbS)_{0.12}$  за  $x = 0.001$  показує найвищу  $ZT=1.20$  за 573 К, що значно вище, ніж 0.91 для нелегованого  $(Bi_xPb_{1-x}Te)_{0.88} (PbS)_{0.12}$  за 473 К.

Електричні властивості синтезованих і легованих зразків  $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12} Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$  з  $x = 0; 0.002; 0.004; 0.006; 0.008$  наведено на рис. 12. Питомий опір всіх зразків збільшується з підвищенням температури у всьому вимірюваному діапазоні. Питомий електричний опір у нелегованого зразка  $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ , (рис. 12 а) досить високий і змінюється в межах від  $1.98 \cdot 10^{-5}$  Ом·м за 298 К до  $1.37 \cdot 10^{-4}$  Ом·м за 773 К. Це можна пояснити великим опором міжзеренних меж і високим вмістом  $PbS$  у зразку, отриманому іскро-плазмовим спіканням. Питомий електричний опір легованого  $Sb$  зразка значно зменшується зі збільшенням вмісту  $Sb$  порівняно з нелегованим. Зниження питомого електричного опору легованого  $Sb (PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$  можна пояснити заміщенням йонами  $Sb^{3+}$  йонів  $Pb^{2+}$ , оскільки  $Sb$  виступає як ефективний донор електронів [24].

Коефіцієнти Зеебека у досліджених зразках, показано на рис. 12, б. Вони негативні у всьому діапазоні температур, вказуючи, що домінують носії  $n$ -типу (електрони). Абсолютний коефіцієнт Зеебека для всіх зразків збільшується зі зростанням температури. Абсолютний коефіцієнт Зеебека для нелегованого зразка  $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$  лінійно зростає від 196 мкВ/К за кімнатної температури до 298 мкВ/К за 573 К, а потім злегка зменшується. Для легованих  $Sb$  зразків він зменшується зі збільшенням вмісту  $Sb$  від 196 мкВ/К за  $x = 0$  до 57.0 мкВ/К з  $x = 0.008$  за кімнатної температури.

Загальні коефіцієнти теплопровідності для досліджуваних легованих  $Sb (PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$  зразків  $Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$  з  $x = 0, 0.002, 0.004, 0.006$  і  $0.008$ , показані на рис. 12, в. Загальна теплопровідність для нелегованого зразка  $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$ , виготовленого SPS, зменшується від

0.99 Вт/м К до 0.67 Вт/м К з підвищенням температури від 298 К до 573 К і незначно збільшується, як температура зростає від 573 К до 773 К.

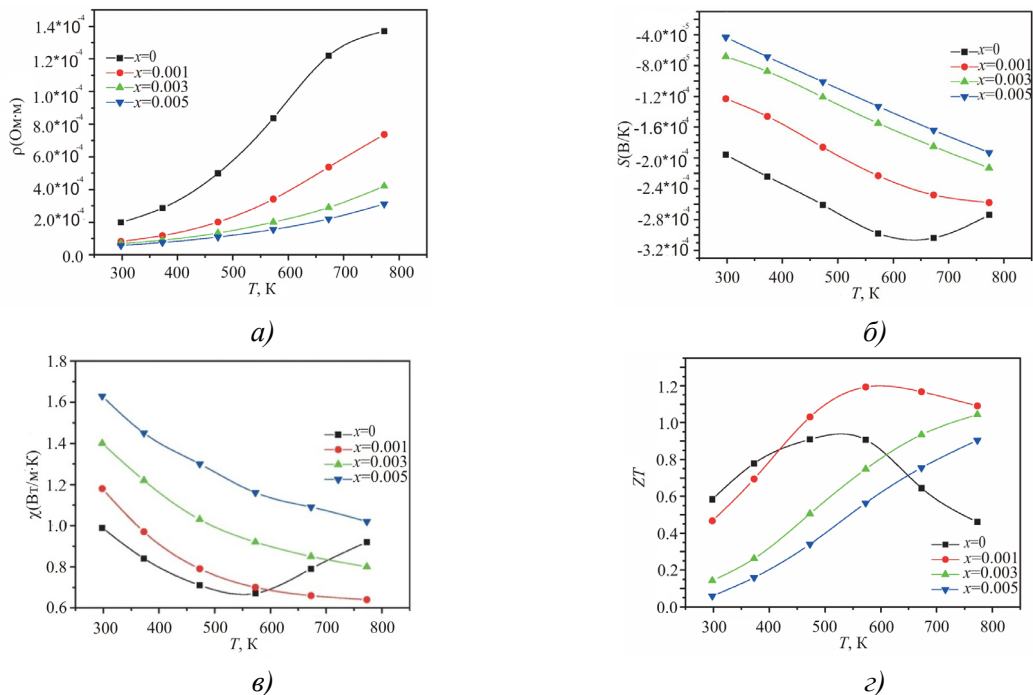


Рис. 11. Температурні залежності електричного опору ( $\rho$  – а), коефіцієнта Зеебека ( $S$  – б), загальної теплопровідності ( $\chi$  – в), значення  $ZT$  – г) для легованих зразків  $(Bi_xPb_{1-x}Te)Bi_{0.88}(PbS)_{0.12}$  ( $x = 0, 0.001, 0.003, 0.005$ ) [22].

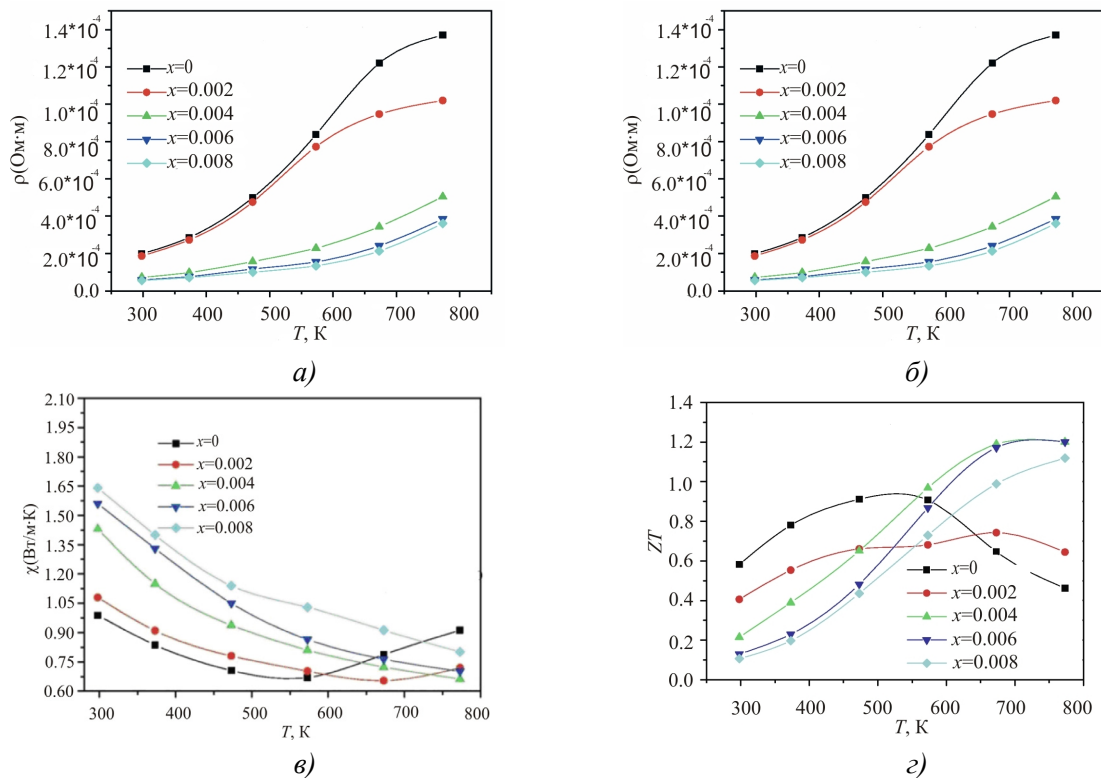


Рис. 12. Температурні залежності електричного опору ( $\rho$  – а), коефіцієнта Зеебека ( $S$  – б), загальної теплопровідності ( $\chi$  – в), значення  $ZT$  – г) для легованих зразків  $Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$  ( $x = 0, 0.002, 0.004, 0.006$  і  $0.008$ ) [25].

Теплопровідності  $Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$  є від 1.08 Вт/м·К до 0.654 Вт/м·К для  $x = 0.002$ , з 1.43 Вт/м·К до 0.663 Вт/м·К для  $x = 0.004$ , від 1.56 Вт/м·К до 0.702 Вт/м·К, при  $x = 0.006$  і від 1.64 Вт/м·К до 0.802 Вт/м·К за  $x = 0.008$  в інтервалі температур між 298 К і 773 К. Низькі коефіцієнти теплопровідності можна пояснити малими розмірами зерна і межами зерен, які утворилися в результаті подрібнення в кульковій млині. З легуванням  $Sb$  ( $PbTe$ ) $_{0.88}(PbS)$  $_{0.12}$  збільшується загальна теплопровідність в основному за рахунок зростання концентрації електронів через  $Sb$ . Зразок  $Sb_xPb_{1-x}Te_{0.88}S_{0.12}$  з  $x = 0.004$  показує найвищу добротність  $ZT$  1.20 за 773 К, що вище, ніж значення 0.91 для нелегованого ( $PbTe$ ) $_{0.88}(PbS)$  $_{0.12}$  за 473 К.

### Тверді розчини $PbTe$ - $PbSe$

Для твердих розчинів  $PbTe$ - $PbSe$ , що містять  $PbSe$ , досягаються більш низькі коефіцієнти Зеєбека, ніж для  $PbTe$  і коефіцієнт Зеєбека зменшується, коли мольна частка  $PbSe$  зростає (рис. 13, б). Максимальні значення добротності сягають  $Z = 2.0 \times 10^{-3} K^{-1}$ , що краще на 30 %, ніж для  $PbTe$ .

Основний внесок у покращення добротності не пов'язаний зі зниженням теплопровідності, а скоріше за все із більш високими значеннями концентрації носіїв за підвищених температур порівнянно з  $PbTe$ . Електричні властивості, а, отже, і, термоелектрична добротність сильно залежать від концентрації носіїв. Питомий електричний опір (рис. 13, а), зростає із збільшенням вмісту  $PbSe$ . Це не є несподіваним, оскільки відомо, що розсіювання у цій системі є значними [26]. Термоелектрична добротність ідентична для сплавів, що містять від 5 до 15 моль. %  $PbSe$ . Це результат врівноваження двох конкуруючих процесів: – зменшення теплопровідності і збільшення електричного опору. Максимальну добротність мають сполуки із вмістом від 5 до 15 моль. %  $PbSe$ .

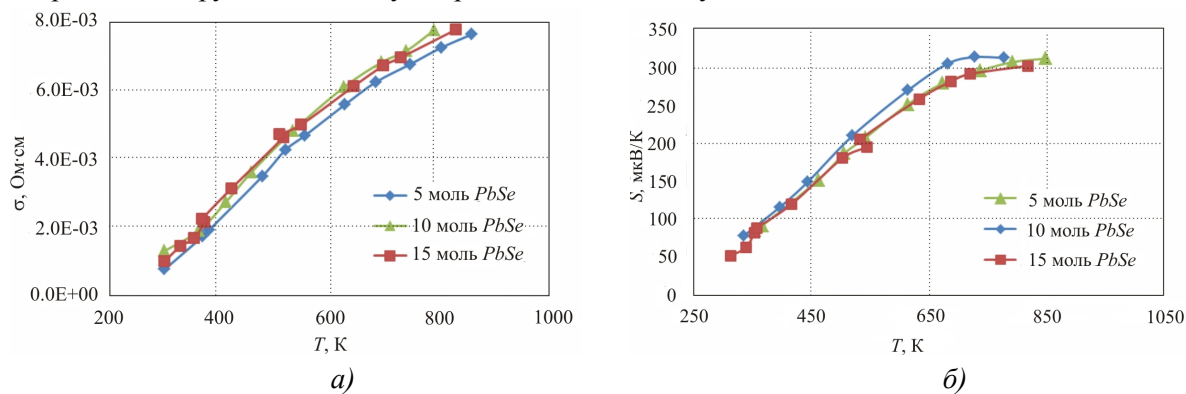


Рис. 13. Температурні залежності питомої електропровідності ( $\sigma$  - а), коефіцієнта Зеєбека ( $S$  - б) для р-типу  $PbTe$ - $PbSe$  [26].

### Системи $PbTe$ - $CaTe$ ( $BaTe$ )

Злитки (10 г)  $PbTe$  -  $CaTe$  [0.5-8 молью %  $CaTe$ ], леговані  $Na_2Te$  (1 молью %), були синтезовані шляхом змішування у відповідних співвідношеннях вихідних компонентів високої чистоти  $Pb$ ,  $Ca$ ,  $Te$  й  $Na_2Te$  у кварцових ампулах покритих вуглецем. Ампули були запаєні у вакуумі  $3 \cdot 10^{-3}$  Па і нагрівали до 1323 К упродовж 15 год., потім витримували протягом 10 год. Після цього зразки повільно охолоджували до 873 К із швидкістю 11 К/год. і потім охолоджували до кімнатної температури упродовж 15 год. Контрольний зразок складу  $PbTe$ - $Na_2Te$  (1 моль. %) було виготовлено зазначеною вище процедурою у герметично закритій ампулі з аналогічним профілем нагріву.



Для всіх зразків  $PbTe-CaTe$  легованих 1%  $Na_2Te$   $\sigma$  зменшується із зростанням температури, що вказує на вироджену провідність для всього діапазону вимірювань (300-815 К) (рис. 14, а). Як правило, зразки із 6 мол. %  $CaTe$  мали провідність від  $2240 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  за кімнатної температури, яка падала до  $260 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  за 810 К. Зразки, що містять 5 моль. % і 6 моль. %  $CaTe$ , мають вищу електропровідність порівняно з іншими за високих температур (450-800 К).

Коефіцієнти Зеебека  $S$ , для сплавів  $PbTe-CaTe$  мають дуже подібні значення, так зокрема для зразків  $PbTe-CaTe$  легованих 1 мол.% $Na_2Te$ , що мають концентрацію  $CaTe$  (0.5-5) мол. %  $S = 57 \text{ мкВ К}^{-1}$ , а для зразків із концентрацією 6 мол. %  $CaTe$   $S = 67 \text{ мкВ К}^{-1}$  (рис 14, б)) Це узгоджується з теорією про внесок носіїв із зони важких дірок вже при кімнатній температурі через дуже високий рівень легування  $p$ -типу.

Значення коефіцієнта потужності, ( $S^2\sigma$ ) зразків  $PbTe-CaTe$ , легованих 1%  $Na_2Te$  і контрольного зразка, без  $CaTe$  залежно від температури наведено на рис. 14, в. Найвищі значення коефіцієнта потужності було  $10 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  для зразка який містить 6 мол. %  $CaTe$ , і піднімається до максимуму ( $24 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ ) при температурі близько 565 К й при 810 К має значення  $19 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ . Високі значення коефіцієнта потужності при високих температурах спостерігається для 5 мол. % і 6 мол. %  $CaTe$ . Це можна пояснити зменшенням розсіювання дірок при високих температурах.

Термоелектричні характеристики сплав  $PbTe-BaTe$  (3 мол. %), легованих 1%  $Na_2Te$  показано на рис. 15. Зразок, що має питому електропровідність  $\sigma = 1410 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  за кімнатної температури,, зменшується до  $\sigma = 140 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  при 760 К. Значення коефіцієнта Зеебека виміряне при кімнатній температурі, становило  $S = 80 \text{ мкВ К}^{-1}$  і збільшується до  $S = 330 \text{ мкВ К}^{-1}$  за 760 К (рис. 15, б). Значення коефіцієнта потужності за кімнатної температури становить  $9 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  і зростає до максимуму ( $20 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ ) за температури 465 К, а при температурі 760 К має значення  $16 \text{ мкВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$ . Теплопровідність в межах (300-750) К має значення (2.5-1) Вт/м К (рис. 15,г).

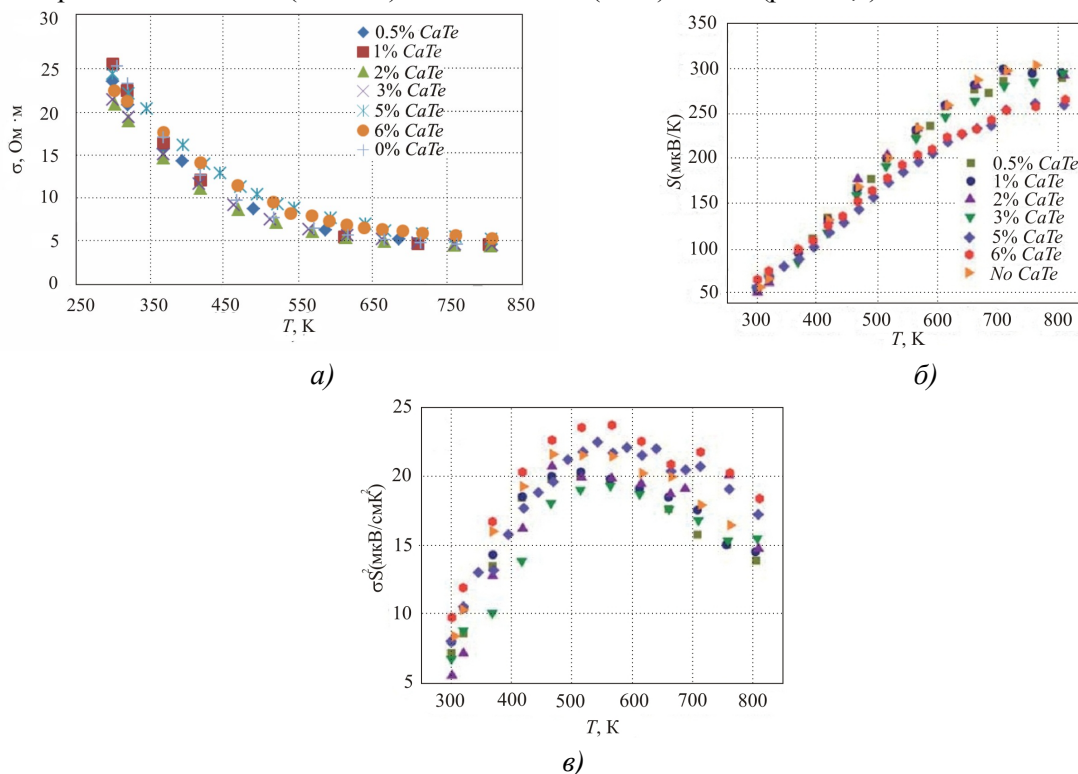


Рис. 14. Температурні залежності електропровідності ( $\sigma$  - а), коефіцієнт Зеебека ( $S$  - б), коефіцієнт потужності ( $S^2\sigma$  - в) зразків  $PbTe-CaTe$  легованих 1 мол.%  $Na_2Te$  і контрольного зразка  $PbTe-Na_2Te$  (1 мол.%) [27].

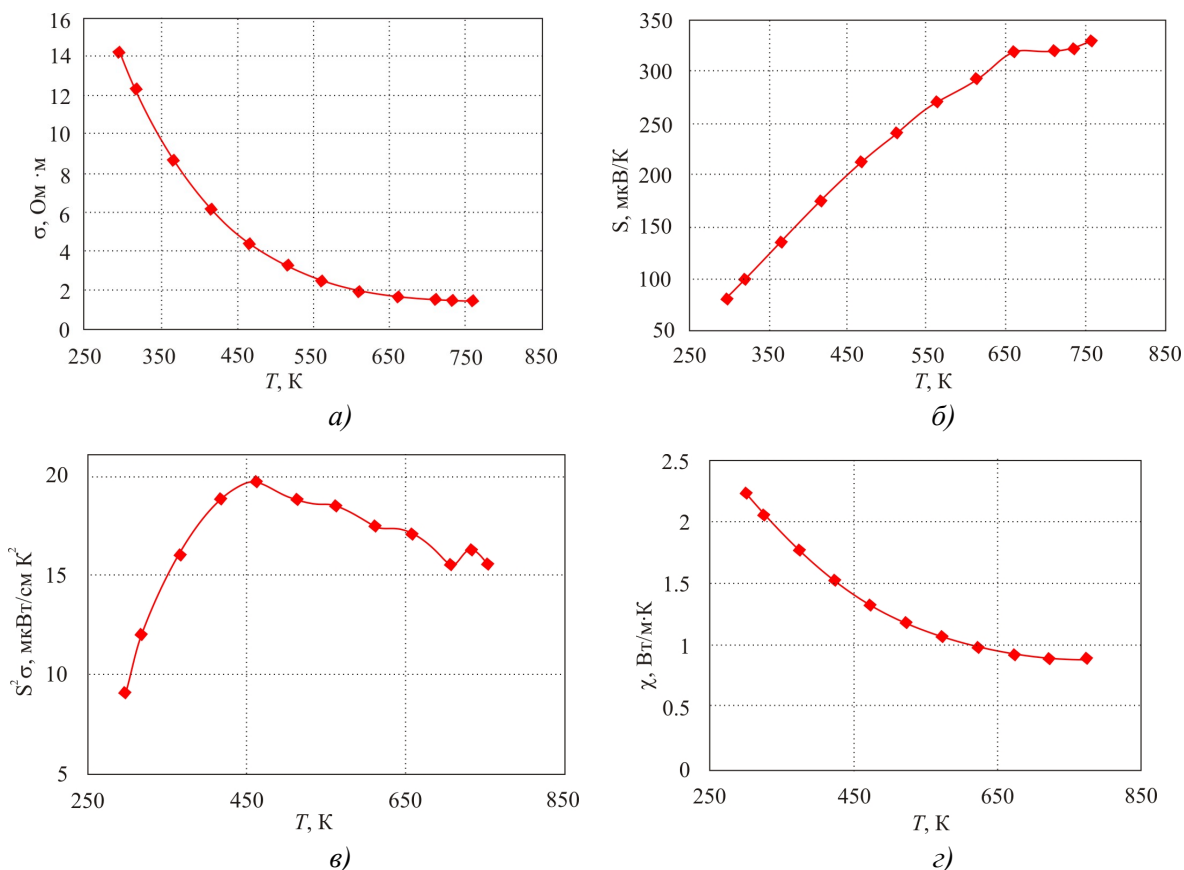


Рис. 15. Температурна залежність електропровідності ( $\sigma$  - а), коефіцієнта Зеебека ( $S$  - б), коефіцієнта потужності ( $S^2\sigma$  - в) і загальної теплопровідності ( $\chi$  - г) з  $PbTe$ - $BaTe$  (3 мол.%  $BaTe$ ) з домішкою 1 мол. %  $Na_2Te$  [27].

На рис. 16, а, представлено залежність від температури загальної теплопровідності, ( $\chi$ ), різних зразків  $PbTe$ - $CaTe$  легованих 1%  $Na_2Te$  і контрольного зразка. Добре видно, що введення  $CaTe$  знижує  $\chi$ . Як правило, при кімнатній температурі  $\chi = 2.98 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  спостерігалось у зразка який містить 6 мол. %  $CaTe$  і зменшується до  $1.05 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  при 825 К.

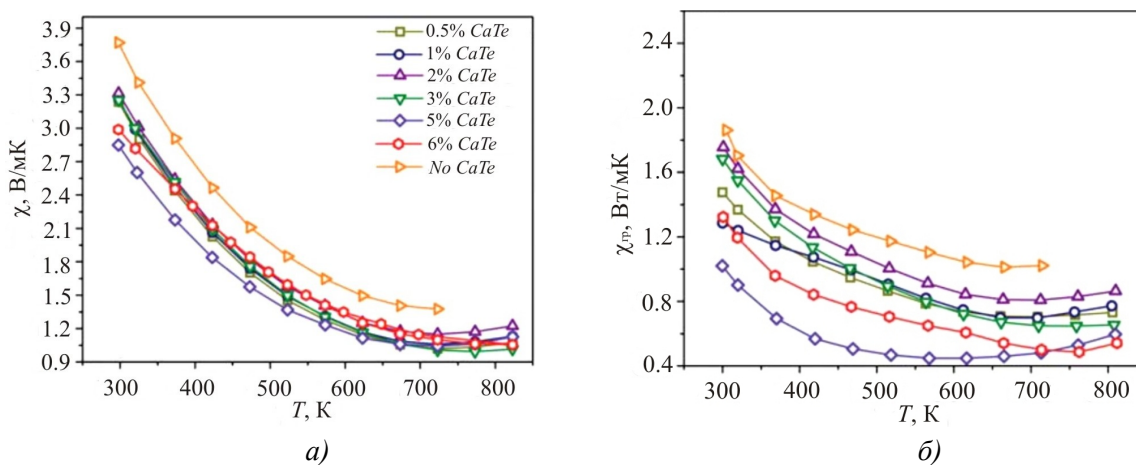


Рис. 16. Температурні залежності загальної ( $\chi$  - а) і ґраткової теплопровідності ( $\chi_{sp}$  - б) зразків  $PbTe$ - $CaTe$  легованих 1 мол. %  $Na_2Te$  і контрольного зразка зі складом  $PbTe$ - $Na_2Te$  (1 мол.%) [27].

Рис. 17, а показує температурні залежності значення  $ZT$  для різних зразків  $PbTe - CaTe$ , легованих 1 мол. %  $Na_2Te$ , і контрольний зразок, який не має  $CaTe$ . Найбільше  $ZT$  було досягнуто 1.5 за 765 К для зразка із 6 мол. %  $CaTe$ , що на 55 % вище, ніж у контрольній  $p$ -типу  $PbTe$ . Зразок із 5 мол. %  $CaTe$  також показує високе значення  $ZT = 1.45$  за 715 К. Зразки із вмістом (0.5-3) мол. %  $CaTe$  мають значення  $ZT$  в діапазоні від 1.2 до 1.3 при (685-760) К. Зі збільшенням концентрації  $CaTe$  максимум  $ZT$  зміщується від 685К до 765 К, що пов'язано з більш високою концентрацією дірок в цих зразках. Для зразка  $PbTe - BaTe$  (3 мол. %  $BaTe$ ), легованого  $Na_2Te$  (1 мол. %), досягли  $ZT = 1.3$  за 760 К (рис. 17, б).

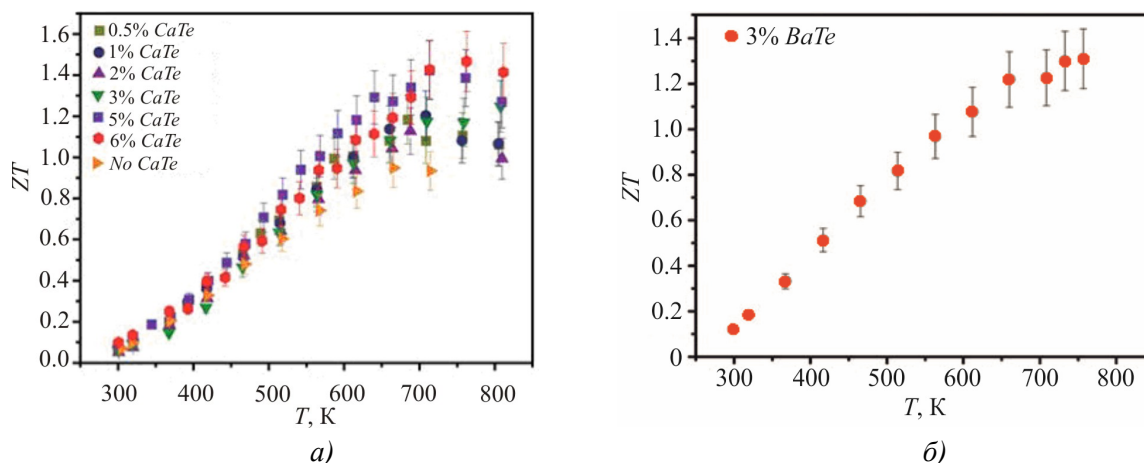


Рис. 17 Залежності від температури термоелектричної добротності ( $ZT$ ) для (а) зразків  $PbTe - CaTe$ , легованих 1 мол. %  $Na_2Te$  і (б)  $PbTe - BaTe$  (3 мол. %  $BaTe$ ), легованого 1%  $Na_2Te$  [27].

## Висновки

1. Подано характеристику й аналіз термоелектричних властивостей твердих розчинів, отриманих на основі плюмбум телуриду і халькогенідних сполук інших елементів Періодичної таблиці.
2. Встановлено, що сплави  $PbTe - Ag_2Te_3$  мають низьку теплопровідність ґратки через наявність нановключень  $Ag_2Te_3$  і відмінні електронні властивості через складну структуру валентної зони, що призводить до  $ZT > 1.5$  за високих температур.
3. Показано, що для твердих розчинів на основі  $PbTe - Sb_2Te_3$  і  $PbTe - Bi_2Te_3$  термоелектричні властивості залежать від вмісту  $Sb_2Te_3$  ( $Bi_2Te_3$ ), і встановлено, що оптимальним вмістом є 0.03 мол. %  $Sb_2Te_3$  та 0.3 мол. %  $Bi_2Te_3$  відповідно.
4. Тверді розчини  $PbTe - PbS$  із 8 мол. %  $PbS$  унікальні тим, що можуть бути отримані у двох формах: твердий розчин і наноструктурований матеріал, які разом із спіноїдальним розпадом розсіюють фонони на фазових межах і таким чином знижують теплопровідність.
5. Для твердих розчинів  $PbTe - PbSe$  досягаються більш низькі коефіцієнти Зеебека у порівняно з чистим  $PbTe$ , а максимальні значення добротності  $Z = 2.0 \times 10^{-3} K^{-1}$ , що можливо через високі значення концентрації носіїв.
6. Зразки систем  $PbTe - CaTe$  ( $BaTe$ ) із вмістом 5 мол. %  $CaTe$  показують високе значення  $ZT = 1.45$  за 715 К, а зразки із 3 мол. %  $BaTe$  мають значення  $ZT = 1.3$  за 760 К.

Роботу виконано згідно з науковими проектами МОН України (реєстраційний номер 0113U000185, та відділу публічної дипломатії НАТО згідно з програмою «Наука заради миру» (NUKR, SEPP 984536).

## Література

1. Bell L.E. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, *Science* 321(5895). - 2008. - 1457.
2. Shperun V.M., Freik D.M., Zaphlyak R.I., Thermoelectricity lead telluride and its analogues. – Ivano-Frankivsk, Plau, 2008. – 250p.
3. Heremans J.P., Jovovic V., Toberer E.S., Saramat A., Kurosaki K., Charoenphakdee A., Yamanaka S., Snyder G.J. Enhancement of Thermoelectric Efficiency in PbTe by Distortion of the Electronic Density of States, *Science* 321(5888). - 2008. - 554.
4. Hsu K.F., Loo S., Guo Fu, Chen W., Dyck J.S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G. Cubic  $AgPb_mSbTe_{2+m}$ : Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit, *Science* 303(5659). - 2004. – 818-821.
5. Синтез, властивості і механізми легування сурмою термоелектричного телуриду свинцю  $PbTe:Sb$ , / Д.М. Фреїк, Ц.А. Криськов, І.В. Горічок [і др.] // Термоелектрика, №2, 2013. – 44-52.
6. Галушак М.О. Термоелектрика телуриду свинцю легованого  $Sb$  і  $Bi$ , / М.О. Галушак, І.В. Горічок, О.С. Криницький, Д.М. Фреїк // Термоелектрика, №2, 2014. – 23-30.
7. Pei Y., Heinz N.A., LaLonde A., Snyder G.J. Combination of large nanostructures and complex band structure for high performance thermoelectric lead telluride, *Energy Environ. Sci.* 4. - 2011. - 3640–3645.
8. Karpinskii O.G., Shelimova L.E., Avilov E.S., Kretova M.A., Zemskov V.S. X-ray Diffraction Study of Mixed-Layer Compounds in the  $PbTe-Bi_2Te_3$  System, *Inorganic Materials*, Vol. 38(1). - 2002 - 17–24.
9. Sua T., Zhua P., Maa H., Rend G., Guoa J., Imai Y., Jia X. Electrical transport and thermoelectric properties of  $PbTe$  doped with  $Sb_2Te_3$  prepared by high-pressure and high-temperature, *Journal of Alloys and Compounds* 422. - 2006. - 328–331.
10. Chandra Shekar N.V., Polvani D.A., Meng J.F., Badding J.V. Improved thermoelectric properties due to electronic topological transition under high pressure, *Physica B* 358. - 2005. - 14–18.
11. Kishimoto K., Yamamoto K., Koyanagi T. Influences of Potential Barrier Scattering on the Thermoelectric Properties of Sintered  $n$ -type  $PbTe$  with Small Grain Size, *Jpn. J. Appl. Phys.* 42 – 2003 – 501 – 508.
12. Zhu P.W., Imai Y., Isoda Y., Shinohara Y., Jia X.P., Zou G.T., *Mater. Transact.* 46 - 2005. - 1810–1813.
13. Bokii G.B. *Crystal Chemistry* – Nauka, Moscow, 1971. - p.139.
14. Zhua P., Imai Y., Isoda Y., Shinohara Y., Jia X., Zou G. Composition dependent thermoelectric properties of  $PbTe$  doped with  $Bi_2Te_3$ , *Journal of Alloys and Compounds* 420 - 2006. - 233–236.
15. Itskevich E.S., Kashirskaya L.M., Kraidenov V.F. Anomalies in the low-temperature thermoelectric power of  $p$ - $Bi_2Te_3$  and Te associated with topological electronic transitions under pressure, *Semiconductors* 31 - 1997. - 276–278.
16. Blanter Y.M., Kaganov M.I., Pantsulaya A.V., Varlamov A.A. The theory of electronic topological transitions, *Phys. Rep.* 245 - 1994. - 160–257.
17. Girard S.N., Schmidt-Rohr K., Chasapis T.C., Hatzikraniotis E., Njegic B., Levin E.M., Rawal A., Paraskevopoulos K.M., Kanatzidis M.G. Analysis of Phase Separation in High Performance  $PbTe-PbS$  Thermoelectric Materials, *Adv. Funct. Mater.* Vol. 23, Is. 6 - 2012. - 747–757.

18. Darrow M.S., White W.B., Roy R. Micro-Indentation Hardness Variation as a Function of Composition for Polycrystalline Solutions in the Systems  $PbS/PbTe$ ,  $PbSe/PbTe$ , and  $PbS/PbSe$ , *Journal of materials science* 4 - 1969. - 313-319.
19. He J., Kanatzidis M.G., Dravid V.P. High performance bulk thermoelectrics via a panoscopic approach, *Materials Today*, Vol. 16, Num. 5 - 2013. - 166-176.
20. Girard S.N., He J., Li C., Moses S., Wang G., Uher C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G., In Situ Nanostructure Generation and Evolution within a Bulk Thermoelectric Material to Reduce Lattice Thermal Conductivity, *Nano Lett.* 10(8) - 2010. - 2825.
21. He J., Girard S.N., Kanatzidis M.G., Dravid V.P. Microstructure-Lattice Thermal Conductivity Correlation in Nanostructured  $PbTe_{0.7}S_{0.3}$  Thermoelectric Materials, *Adv. Funct. Mater.* 20(5) - (2010). - 764.
22. Li X.X., Li J.Q., Liu F.S., Ao W.Q., Li H.T., Pan L.C. Enhanced thermoelectric properties of  $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$  composites by Bi doping, *Journal of Alloys and Compounds* 547 - 2013. - 86–90.
23. Androulakis J., Lin C.H., Kong H.J., Uher C., Wu C.I., Hogan T., Cook B.A., Caillat T., Paraskevopoulos K.M., Kanatzidis M.G., Spinodal Decomposition and Nucleation and Growth as a Means to Bulk Nanostructured Thermoelectrics: Enhanced Performance in  $Pb_{1-x}Sn_xTe-PbS$ , *J. Am. Chem. Soc.* 129 - 2007. - 9780–9788.
24. Liu W., Tang X.F., Li H., Yin K., Sharp J., Zhou X.Y., Uher C. Enhanced thermoelectric properties of  $n$ -type  $Mg_{2.16}(Si_{0.4}Sn_{0.6})_{1-y}Sb_y$  due to nano-sized  $Sn$ -rich precipitates and an optimized electron concentration, *J. Mater. Chem.* 22 - 2012. - 13653.
25. Li J.Q., Li X.X., Liu F.S., Ao W.Q., Li H.T. Enhanced Thermoelectric Properties of  $(PbTe)_{0.88}(PbS)_{0.12}$  Composites by Sb Doping, *Journal of electronic materials*, Vol. 42(3) - 2013.
26. Kudman I. Thermoelectric properties of  $p$ -type  $PbTe-PbSe$  alloys, *Journal of materials science* 7 - 1972. - 1027-1029
27. Biswas K., He J., Wang G., Lo S.-H., Uher C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. High thermoelectric figure of merit in nanostructured  $p$ -type  $PbTe-MTe$  ( $M = Ca, Ba$ ), *Energy Environ. Sci.* 4 - 2011. - 4675–4684.

Надійшла до редакції 22.07.2014

Ромака В.А.<sup>1,2</sup>, Рогль П.<sup>3</sup>, Стадник Ю.В.<sup>4</sup>, Ромака Л.П.<sup>4</sup>,  
Корж Р.О.<sup>2</sup>, Качаровський Д.<sup>5</sup>, Крайовський В.Я.<sup>2</sup>, Горинь А.М.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Інститут прикладних проблем механіки і математики ім. Я. Підстригача НАН України,  
вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;

<sup>2</sup>Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;

<sup>3</sup>Віденський університет, вул. Верингерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія;

<sup>4</sup>Львівський національний університет ім. І. Франка, вул. Кирила і Мефодія, 6,  
Львів, 79005, Україна;

<sup>5</sup>Інститут низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебетовського Польської  
Академії наук, вул. Окольна, 2, Вроцлав, 50-950, Польща

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ, ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $VFe_{1-x}Ti_xSb$

*Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС термоелектричного матеріалу  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  у діапазонах:  $T = 4.2-400\text{ K}$  і  $N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.005$ ) –  $3.9 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.15$ ). Виявлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації напівпровідникового матеріалу і визначають механізми електропровідності.*

**Ключові слова:** електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

*The crystalline and electronic structures, the temperature and concentration dependences of the electric resistivity and the Seebeck coefficient of  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  thermoelectric material have been studied in the ranges of  $T = 4.2-400\text{ K}$  and  $N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.005$ ) –  $3.9 \cdot 10^{21}\text{ cm}^{-3}$  ( $x = 0.15$ ). The mechanisms of a simultaneous generation in a crystal of acceptor- and donor-nature structural defects that change the degree of semiconductor material compensation and determine the electric conductivity mechanisms have been established.*

**Key words:** electronic structure, electric resistivity, Seebeck coefficient.

### Вступ

Як відомо, оптимізація параметрів термоелектричних матеріалів для отримання максимальних значень термоелектричної добротності залежить від низки чинників, зокрема концентрації носіїв електричного струму (ступеню легування), механізмів розсіювання, теплопровідності, вибору кристалографічної орієнтації тощо [1]. Відповідне легування інтерметалічних напівпровідників, зокрема  $n\text{-ZrNiSn}$ ,  $n\text{-TiNiSn}$ ,  $n\text{-HfNiSn}$  та  $n\text{-VFeSb}$  (структурний тип  $MgAgAs$ , просторова група  $F\bar{4}3m$ ) дають можливість отримати одночасно високі значення електропровідності, коефіцієнта термоЕРС та невеликі значення коефіцієнта теплопровідності, що забезпечує високу ефективність перетворення теплової енергії в електричну і робить їх найбільш досліджуваними новими термоелектричними матеріалами [2-6].

Мета роботи – отримання матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну шляхом прогнозування поведінки кінетичних характеристик  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ . Для цього досліджено вплив сильного легування  $n$ - $VFeSb$  акцепторною домішкою  $Ti$ , уведеною у сполуку шляхом заміщення атомів  $Fe$ , на структурні, енергетичні та електрофізичні властивості напівпровідника, а також визначено умови виникнення максимуму коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  ( $Z^* = \alpha^2 \sigma$ , де  $\alpha$  – коефіцієнт термоЕРС,  $\sigma$  – питома електропровідність).

## Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл густини електронних станів (DOS), кінетичні та енергетичні характеристики  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ . Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу з використанням програми Fullprof [7] отримані значення періодів кристалічної ґратки. Для розрахунків структурних характеристик використовувалися масиви даних, отримані методом порошку (дифрактометр Guinier-Huber image plate system). Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися скануючим електронним мікроскопом (SEM, Zeiss Supra 55VP) та мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Електронна структура розрахована методом Корінґи-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [8]. Для розрахунків використано експериментальні значення постійної елементарної комірки на  $k$ -сітці розміром  $10 \times 10 \times 10$  і тип параметризації обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [9]. Ширина енергетичного вікна, охопленого контуром, дорівнює 16 еВ. Число значень енергії для розрахунку DOS становило 1000. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору ( $\rho$ ) та коефіцієнта термоЕРС ( $\alpha$ ) зразків  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  у відношенні до міді у діапазонах:  $T = 4.2 - 400$  К,  $N_A^{Ti} \approx 9.5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.005$ )– $3.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.15$ ).

## Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Первинне тестування зразків  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  на предмет їх однорідності, присутності неконтрольованих фаз та факту розчинення атомів домішки у матриці сполуки  $VFeSb$  виконане за допомогою рентгенівських фазового та структурного аналізів, не виявило слідів інших фаз, окрім основної. У свою чергу, значення періоду елементарної комірки зростали, що є логічним, адже атомний радіус  $Ti$  ( $r_{Ti} = 0.145$  нм) є більшим за такий у  $Fe$  ( $r_{Fe} = 0.127$  нм). Результати тестування слугували основою для подальшого проведення електрокінетичних досліджень.

Враховуючи, що досліджується твердий розчин  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ , логічно розпочати з аналізу характеристик базового напівпровідника  $n$ - $VFeSb$ , а на рис. 1 наведено температурні залежності питомого електроопору  $\ln \rho(1/T)$  та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$ . Видно, що у діапазоні  $T = 4.2 - 80$  К провідність має активаційний характер і є стрибковою провідністю зі змінною довжиною стрибка ( $\nu r h$ )  $\varepsilon$  [10], на що вказує лінійна залежність  $\ln(\rho(1/T)^{1/4})$  (вставка на рис. 1).

У свою чергу, від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС видають електрони як основні носії заряду. З підвищенням температури ( $T > 80$  К) активаційна провідність переходить у зонну (металічну), яку визначають вільні електрони, а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  переходить із домішкової донорної зони у зону провідності. За таких умов значення  $\rho(T)$  зростають зі збільшенням температури у силу механізмів розсіювання (рис. 2а, крива 1).



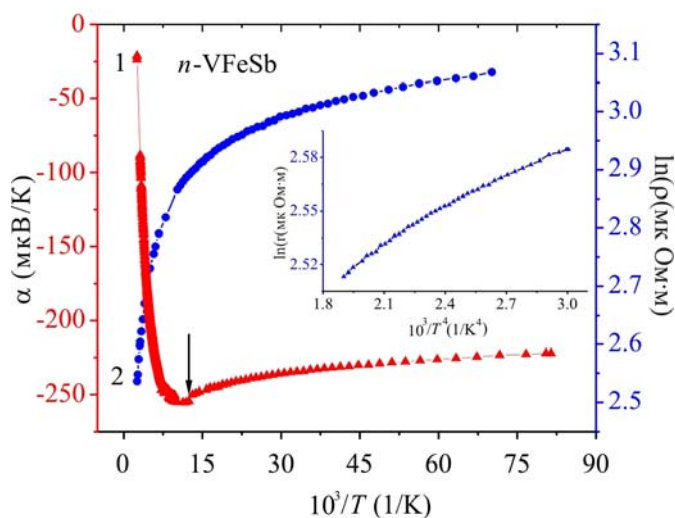
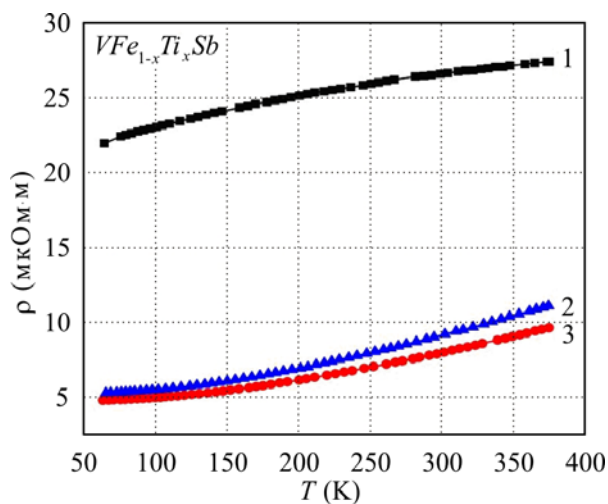


Рис. 1. Температурні залежності питомого електроопору  $\ln(\rho(1/T))$  (1) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$  (2)  $n$ -VFeSb. Вставка: залежність  $\ln(\rho(1/T))^{1/4}$  у діапазоні  $T = 12 - 80$  К.



a)

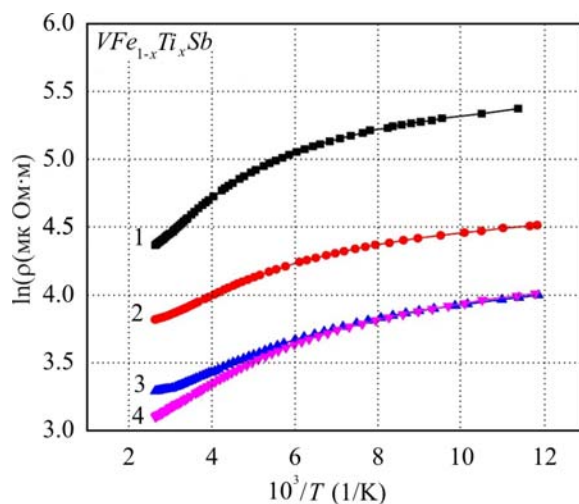
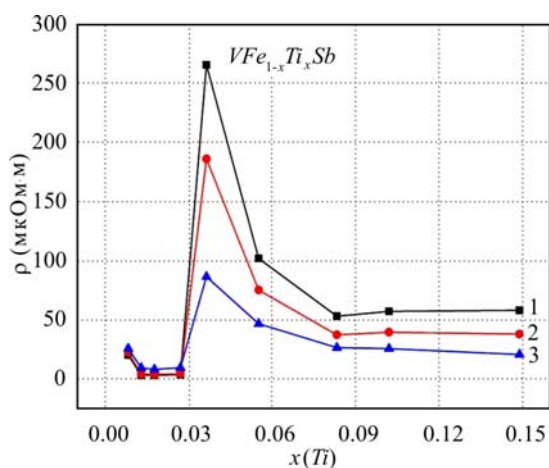


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору  $\rho$   $VFe_{1-x}Ti_xSb$ : а: 1 –  $x = 0$ , 2 –  $x = 0.01$ , 3 –  $x = 0.02$ , б: 1 –  $x = 0.03$ , 2 –  $x = 0.05$ , 3 –  $x = 0.10$ , 4 –  $x = 0.15$ .

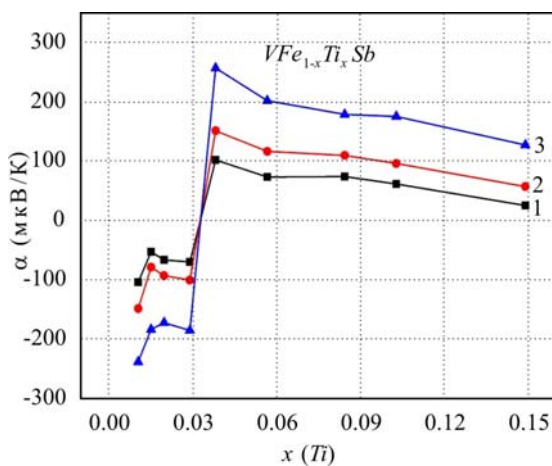


У перехідній області від активаційної провідності до зонної (стрілка на рис. 1) вдалося визначити енергію активації з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  у зону провідності  $\varepsilon_1^p = 1.6$  меВ. З іншого боку, те, що стрибкова провідність є визначальною до 80 К, а між зоною провідності та домішковою зоною наявна невелика енергетична щілина, вказує на значну ширину домішкової зони (~7 меВ).

Введення у сполуку  $VFeSb$  атомів  $Ti$  шляхом заміщення атомів  $Fe$  мало би генерувати у кристалі структурні дефекти акцепторної природи, оскільки  $Ti$  ( $3d^24s^2$ ) має на чотири  $3d$ -електрони менше, ніж  $Fe$  ( $3d^64s^2$ ). На рис. 2-4 наведено температурні та концентраційні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ . Оскільки у  $n-VFeSb$  рівень Фермі  $\varepsilon_F$  знаходиться у зоні провідності, то легування напівпровідника найменшими концентраціями акцепторної домішки  $Ti$  мало би призвести до зменшення концентрації вільних електронів, а рівень Фермі  $\varepsilon_F$  мав би дрейфувати до дна зони. Як видно з рис. 2а, у діапазоні концентрацій  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $0 \leq x \leq 0.02$  провідність напівпровідника все ще має неактиваційний, металічний характер, вказуючи на розташування рівня Фермі у зоні провідності. Однак викликає подив той факт, що за фіксованої температури у цьому ж діапазоні концентрацій значення  $\rho(x)$  зменшуються (рис. 3а).



а)



б)

Рис. 3. Зміна значень питомого електроопору  $\rho(x)$  (а) та коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x)$  (б)  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  за різних температур: 1 –  $T = 80$  К, 2 –  $T = 160$  К, 3 –  $T = 380$  К.

Наприклад, за  $T = 160$  К значення  $\rho(x = 0) = 24.28$  мкОм·м зменшуються до  $\rho(x = 0.005) = 5.11$  мкОм·м та  $\rho(x = 0.01) = 4.96$  мкОм·м. Тобто, увівши у  $n$ - $VFeSb$  гігантське число акцепторів ( $N_A^{Ti} \approx 3.8 \cdot 10^{20}$  см<sup>-3</sup>), не лише не вдалося «витягнути» рівень Фермі  $\epsilon_F$  у заборонену зону, а виглядає навпаки, збільшилася провідність, що у напівпровіднику є можливим лише зі збільшенням числа вільних електронів. Цей результат робить можливим припустити, що у кристалі  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  одночасно з акцепторами генеруються донори за невідомим досі механізмом. Іншим варіантом такої поведінки  $\rho(x)$  є припущення про ліквідацію напівпровідникового стану матеріалу.

За концентрацій  $N_A^{Ti} \approx 5.7 \cdot 10^{20} - 1.9 \cdot 10^{21}$  см<sup>-3</sup> ( $x = 0.03 - 0.15$ ) температурні залежності питомого електроопору  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  прогнозовано набувають напівпровідникового характеру (рис. 2б), вказуючи, що рівень Фермі  $\epsilon_F$  вийшов із зони провідності у заборонену зону. Цей результат підтверджує акцепторну природу структурних дефектів, які виникають у кристалі  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ , що є причиною стрімкого збільшення значень  $\rho(x)$  (рис. 3а). У той же час характер зміни значень коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(x)$  (рис. 3б, 4) свідчить, що рівень Фермі розташовується тепер біля валентної зони, оскільки значення коефіцієнта термоЕРС є додатними.

Із активаційних ділянок залежностей  $\ln(\rho(1/T))$  (рис. 2б) обчислено значення енергій активації з рівня Фермі  $\epsilon_F$  на рівень протікання зони провідності (валентної зони)  $\epsilon_1^p$  та стрибки електронів  $\epsilon_3^p$  по станах з енергіями, близькими до рівня Фермі, а з активаційних ділянок залежностей  $\alpha(1/T)$  (рис. 4) – значення енергій активації  $\epsilon_1^\alpha$  та  $\epsilon_3^\alpha$ , що дають відповідно значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації сильно легованого та сильно компенсованого напівпровідника (рис. 5) [2, 10].

Зрозуміло, що чим вища ступінь компенсації, тим більшою є амплітуда модуляції [10]. Нагадаємо, що ступінь компенсації показує відношення числа іонізованих донорів і акцепторів: чим ближчими є їх значення, тим вища ступінь компенсації, а за повної компенсації число акцепторів і донорів є однаковими. У випадку  $n$ - $VFeSb$  значення амплітуди великомасштабної флуктуації становить  $\epsilon_1^\alpha = 41.5$  меВ, а глибина потенціальної ями  $\epsilon_3^\alpha = 0.2$  меВ.

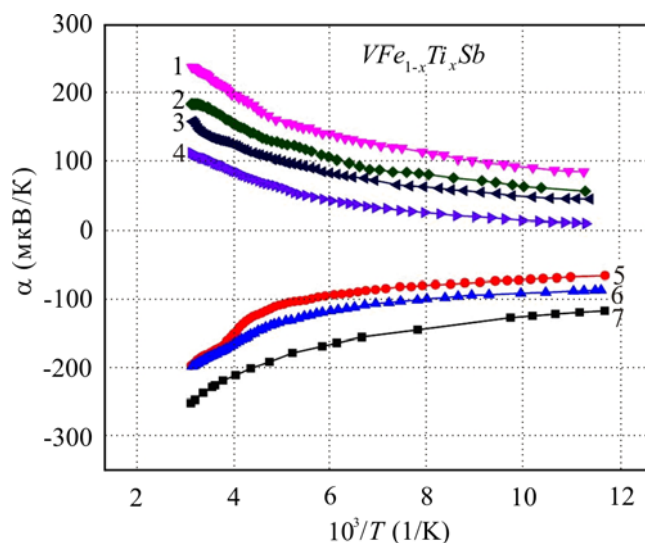


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС  $\alpha(1/T)$   $VFe_{1-x}Ti_xSb$ : 1 –  $x=0.03$ , 2 –  $x=0.05$ , 3 –  $x=0.10$ , 4 –  $x=0.15$ , 5 –  $x=0.005$ , 6 –  $x=0.02$ , 7 –  $x=0$ .

Заміщення у сполучі  $VFeSb$  найменшого в експерименті числа атомів  $Fe$  на атоми  $Ti$  ( $x = 0.005$ ) очікувано супроводжується стрімким збільшенням ступеня компенсації напівпровідника, на що вказує ріст залежності  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  на ділянці  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $x = 0-0.005$  (рис. 5а). Однак, подальше уведення акцепторної домішки у напівпровідник ще електронного типу провідності ( $\alpha(x) < 0$ ), коли рівень Фермі  $\varepsilon_F$  все ще знаходиться у зоні провідності, неочікувано супроводжується таким же стрімким зменшенням значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій  $\varepsilon(x)$ . Таке зменшення значень  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  на ділянці концентрацій  $0.005 < x < 0.03$  можливе лише за умови генерування у кристалі одночасно з акцепторами і донорів за невідомим досі механізмом. Причому, на ділянці концентрацій  $0.005 < x < 0.03$  швидкість генерування донорів у  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  виглядає вищою, ніж акцепторів. Подібний висновок був також зроблений на основі поведінки  $\rho(x)$  на цій же концентраційній ділянці, коли з уведенням у напівпровідник електронного типу провідності акцепторної домішки значення  $\rho(x)$  не наростали, як очікувалося, а зменшувалися (рис. 3а). Можемо оцінити межі концентрації неконтрольованих донорів  $N_D : 3.6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.02$ )  $< N_D < 5.7 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.03$ ). Іншим варіантом такої поведінки  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  на ділянці концентрацій  $0.005 < x < 0.03$  є припущення про ліквідацію напівпровідникового стану матеріалу.

Провідність  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $0.03 \leq x \leq 0.15$ , має напівпровідниковий характер, а значення  $\alpha(x) > 0$ , вказуючи на зміну типу основних носіїв від електронів до дірок. Отже швидкість і концентрація генерованих акцепторів перевищує швидкість і концентрацію донорів. Як наслідок, ступінь компенсації зменшується, на що вказує спад залежності  $\varepsilon_1^\alpha(x)$  (рис. 5а).

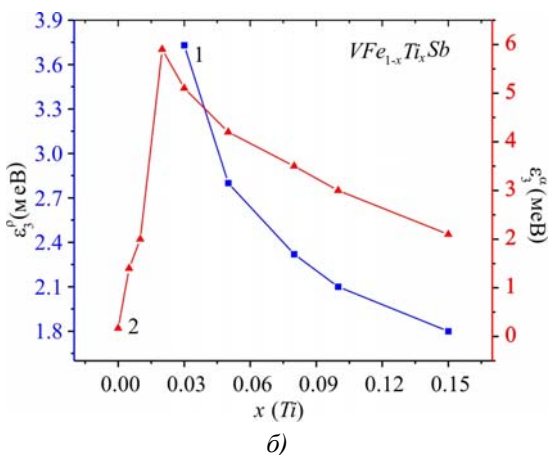
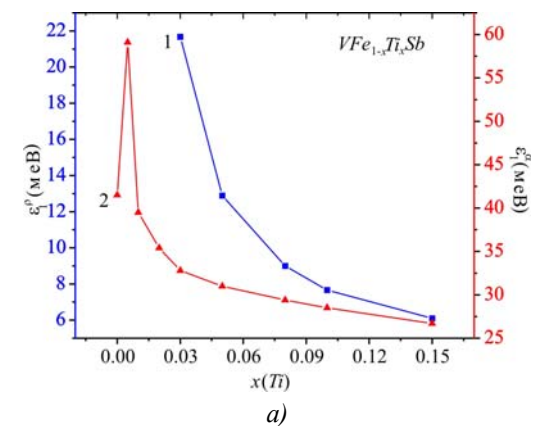


Рис. 5. Зміна значень енергій активації  $\varepsilon_1^\alpha$  (1) і  $\varepsilon_1^\rho$  (2) (а) та  $\varepsilon_3^\alpha$  (1) і  $\varepsilon_3^\rho$  (2) (б)  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ .

За концентрації домішки  $Ti$ , коли матеріал виявляє напівпровідникові властивості, факт дрейфу рівня Фермі  $\varepsilon_F$  до валентної зони показує характер зміни значень енергії активації  $\varepsilon_1^p(x)$  з рівня Фермі  $\varepsilon_F$  на край валентної зони (рис. 5а). Видно, що енергетична щілина між рівнем Фермі та краєм валентної зони зменшується від  $\varepsilon_1^p(x=0.03) = 21.7$  меВ до  $\varepsilon_1^p(x=0.15) = 6.1$  меВ, а концентрація домішки  $Ti$  виявилася недостатньою для перетину рівнем Фермі валентної зони.

Прогнозованою є поведінка енергії активації стрибкової провідності  $\varepsilon_3^p(x)$  у  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ ,  $0.03 \leq x \leq 0.15$ . Те, що значення енергії  $\varepsilon_3^p(x)$  стрімко зменшуються, пов'язано із збільшенням перекриття хвильових функцій акцепторів у силу значної їх концентрації ( $N_A^{Ti} \approx 3.9 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  ( $x = 0.15$ )). Натомість глибина потенціальної ями дрібномасштабної флуктуації, яка пропорційна  $\varepsilon_3^\alpha$ , починає зменшуватися лише після перетину рівнем Фермі середини забороненої зони, що узгоджується із характером зміни значень амплітуди модуляції зон неперервних енергій  $\varepsilon_1^\alpha(x)$ .

### Коефіцієнт термоелектричної потужності $VFe_{1-x}Ti_xSb$

На рис. 6 показано зміну значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*(x)$ , з якої видно, що у діапазоні концентрацій  $0 < x < 0.03$  значення  $Z^*(x)$  у  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  є більшими, ніж у нелегованому напівпровіднику  $n-VFeSb$ . З рис. 6 також випливає, що при перетині рівнів Фермі та протікання зони провідності, коли ще високими є значення коефіцієнту термоЕРС і вже високими стали значення питомої електропровідності  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ , на залежностях  $Z^*(x)$  мають місце екстремуми за всіх досліджених температур, що відповідає критерію досягнення максимальних значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$  [2].

Таким чином, на основі наведених результатів електрокінетичних досліджень можна стверджувати, що отриманий твердий розчин  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  є перспективним термоелектричним матеріалом. Однак рівень проведених досліджень не дав можливості однозначно ідентифікувати механізми електропровідності, що унеможливило прогнозування кінетичних характеристик  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  та розроблення технології отримання термоелектричного матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Це спонукало здійснити поглиблене дослідження як просторового розташування атомів у  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ , так і електронної структури напівпровідника.

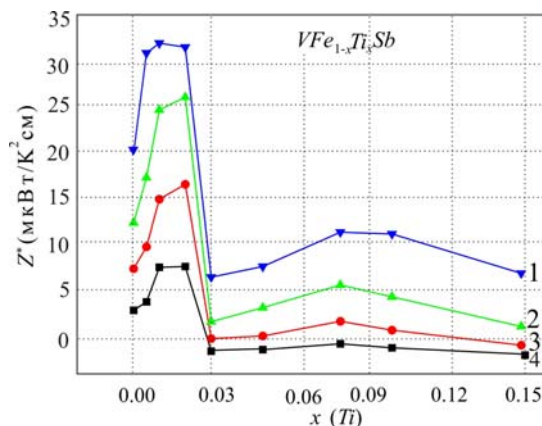


Рис. 6. Зміна значень коефіцієнта термоелектричної потужності  $Z^*$   $VFe_{1-x}Ti_xSb$ : 1 –  $T = 380$  K; 2 –  $T = 250$  K; 3 –  $T = 160$  K; 4 –  $T = 80$  K.

### Уточнення кристалічної та електронної структур $VFe_{1-x}Ti_xSb$

Перш за все необхідно зрозуміти, що визначає електронний тип провідності сполуки  $VFeSb$ . Мікросондовий аналіз поверхні зразків  $VFeSb$  виявив дефіцит атомів  $Sb$  на  $\sim 1\%$ . Подібний результат отримано у [11], який можна пояснити наявністю структурних дефектів у вигляді вакансій у позиції  $4b$  атомів  $Sb$ . Уточнення кристалічної структури  $VFeSb$  у силу малої концентрації структурних дефектів не дало можливості ідентифікувати вакансії: моделі кристалічних структур знаходилися у межах похибки як для варіанту 100%-го зайняття атомами своїх позицій, так і для варіанту існування  $\sim 1\%$  вакансій атомів  $Sb$ . Виходячи з упорядкованої моделі структури  $VFeSb$ , у якій всі атоми займають позиції відповідно до структурного типу  $MgAgAs$  і ступінь зайнятості становить 100%, розраховано значення періоду кристалічної ґратки  $a(x)$  (рис. 7а).

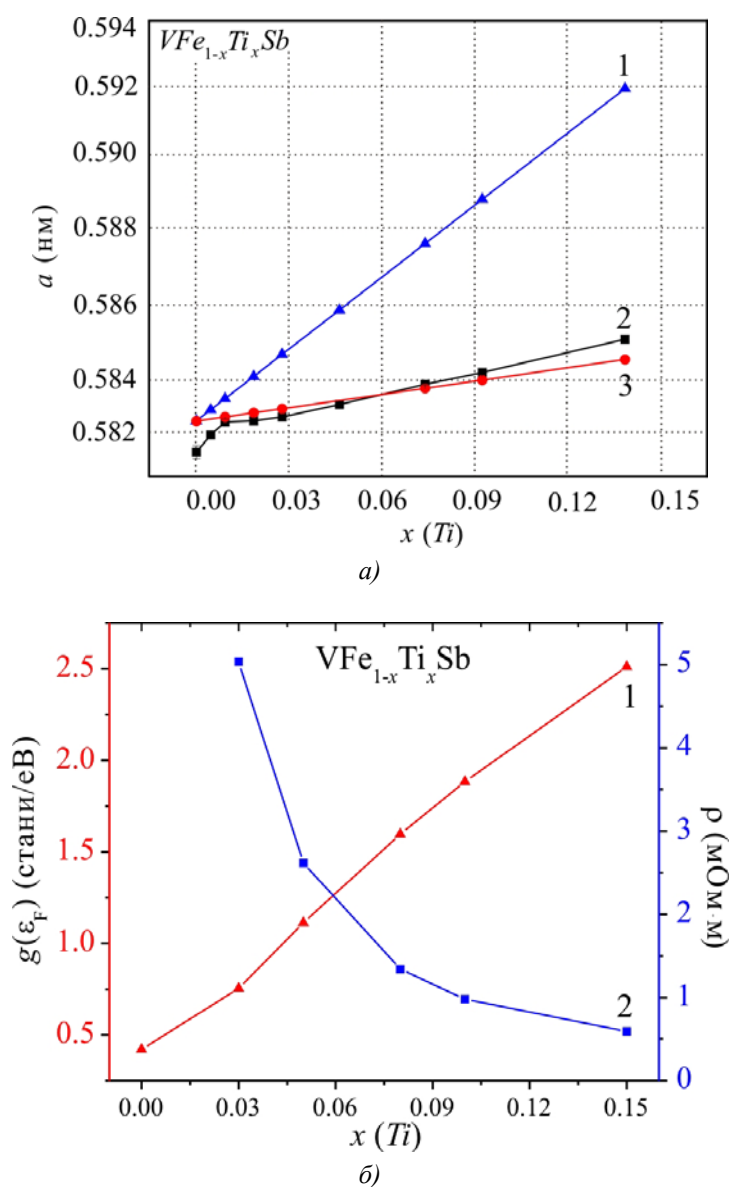


Рис. 7. Зміна значень періоду кристалічної ґратки  $a(x)$  (а) та розрахованих значень густини станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$  і питомого електроопору  $\rho(x)$  (б)  $VFe_{1-x}Ti_xSb$ : а: 1 – розрахунок при заміщенні атомів  $Fe$  на  $Ti$ ; 2 – експериментальні результати, 3 – розрахунок при заміщенні атомів  $V$  на  $Ti$ ;  
 б: 1 –  $g(\epsilon_F)$ , 2 –  $\rho(x)$ .

Виявилось, що значення періоду, отримані з експерименту, є меншими від прогнозованих розрахунками:  $a_{екс.} = 0.5818$  нм і  $a_{роз.} = 0.5827$  нм. Виникає запитання, що є причиною такої різниці? Якщо пригадати, що мікрозондовий аналіз виявив дефіцит *Sb* на  $\sim 1\%$  [11], а також припущення, що це може бути проявом вакансій у позиції *4b* атомів *Sb*, то різниця у значеннях періоду ґратки *VFeSb* може слугувати вагомим аргументом для підтвердження такого припущення.

З іншого боку, припущення щодо наявності у структурі *VFeSb* вакансій у позиції *4b*, що еквівалентне генеруванню донорів, виглядає логічним, оскільки узгоджується з наведеними вище результатами кінетичних досліджень *n-VFeSb*, які вказували на наявність у напівпровіднику донорів невідомого походження. Від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС *VFeSb* та наявність стрибкового механізму переносу заряду по утвореній дефектами домішкової донорній зоні є ще одним аргументом щодо припущення про наявність вакансій у позиції атомів *Sb* (*4b*).

Враховуючи, що атомний радіус *Ti* ( $r_{Ti} = 0.145$  нм) є більшим за такий у *Fe* ( $r_{Fe} = 0.127$  нм), то логічним є збільшення значень періоду кристалічної ґратки  $a(x)$  *VFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Sb* зі збільшенням вмісту *Ti* (рис. 7а, крива 2). Виходячи з припущення, що легування *n-VFeSb* атомами *Ti* супроводжується упорядкуванням кристалічної структури, а домішкові атоми *Ti* витісняють з кристалографічної позиції *4c* атоми *Fe*, було розраховано зміну значень  $a(x)$  (рис. 7а, крива 1). У розрахунках ми припускали, що вихідна сполука *VFeSb* є упорядкованою.

Зіставлення двох залежностей – зміни значень періоду елементарної комірки  $a(x)$ , отриманих з експерименту та розрахованих для випадку заміщення атомів *Fe* на *Ti*, показує, що швидкість зміни значень  $a(x)$ , отримана з експерименту, на ділянці концентрацій  $0 \leq x \leq 0.01$  співпадає зі швидкість зміни  $a(x)$ , отриманих розрахунковим шляхом (однаковий кут нахилу залежностей 1 та 2 на рис. 7а). Така узгодженість поведінки  $a(x)$  свідчить, що у сполуці *VFeSb* на цій ділянці атоми *Fe* в основному витісняються атомами *Ti*.

У той же час характер зміни розрахованих значень  $a(x)$  у разі заміщення атомів *Fe* на атоми *Ti* на ділянці концентрацій  $x > 0.01$  принципово відрізняється від результатів експерименту (рис. 7а, крива 1). Оскільки атомний радіус *Sb* ( $r_{Sb} = 0.159$  нм) є найбільшим у сполуці *VFeSb*, то збільшення значень  $a(x)$  можливе лише із заміщенням атомами *Ti* менших від нього атомів: або атомів *Fe*, або *V* ( $r_V = 0.135$  нм), або одночасно цих атомів у різних співвідношеннях. Результат розрахунку зміни значень  $a(x)$  на ділянці концентрацій  $x > 0.01$  у випадку, коли би атоми *Ti* заміщали лише атоми *V* (рис. 7а, крива 3), є близьким до результатів експерименту, однак не співпадає з ним.

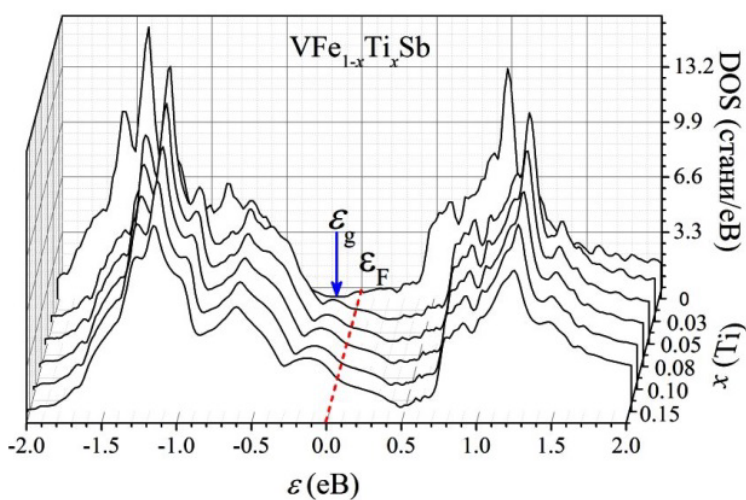
Таким чином, структурні дослідження дають можливість стверджувати, що у різних концентраційних діапазонах атоми *Ti* одночасно у різних співвідношеннях займають кристалографічні позиції атомів *Fe* та *V*: у діапазоні концентрацій  $0 \leq x \leq 0.01$  атоми *Ti* більшою мірою займають позицію атомів *Fe*, а у діапазоні  $x > 0.01$  – позицію атомів *V*.

Для глибшого розуміння фізичних процесів у реалізованому твердому розчині здійснено розрахунок електронної структури для обох крайніх випадків: заміщення у сполуці *VFeSb* атомів *Fe* на *Ti* та атомів *V* на *Ti* (рис. 8). Так, розрахунок густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$  для випадку заміщення у сполуці *VFeSb* атомів *Fe* на *Ti* показує, що значення  $g(\epsilon_F)$  лише збільшуються у діапазоні концентрацій *VFe<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>Sb*,  $0 \leq x \leq 0.15$ , а розраховані на цій основі значення питомого опору  $\rho(x)$  зменшуються, що є характерним для металу (рис. 7б). Такий результат, як показує розрахунок густини електронних станів *DOS* (рис. 8а), є наслідком

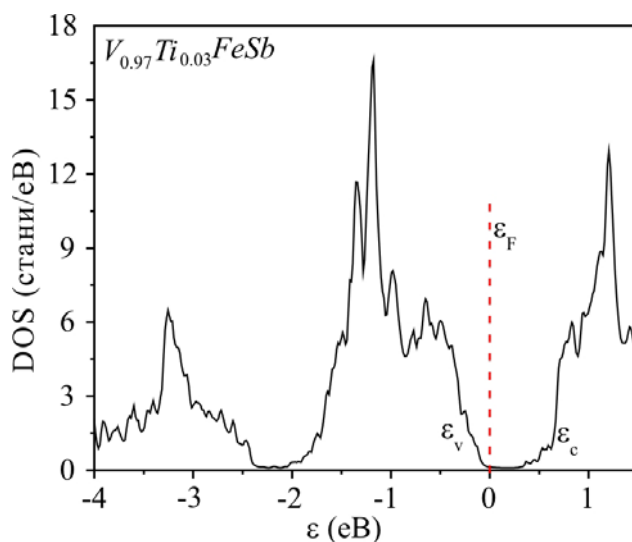


зникнення забороненої зони у випадку уведення у сполуку  $VFeSb$  вже найменшої концентрації домішки  $Ti$  ( $x = 0.005$ ) шляхом заміщення атомів  $Fe$ .

А згадаємо, що температурні і концентраційні залежності питомого електроопору саме в діапазоні  $0 \leq x \leq 0.02$ , коли провідність мала металічний характер, а додавання нібито акцепторної домішки  $Ti$  у напівпровідник електронного типу провідності  $n-VFeSb$  неочікувано супроводжувалося зменшенням значень питомого опору. Саме такий результат, збільшення густини електронних станів на рівні Фермі  $g(\epsilon_F)$  і, як наслідок, зменшення електроопору, дають розрахунки електронної структури для випадку заміщення у сполуці  $VFeSb$  атомів  $Fe$  на  $Ti$ . Отже, аналіз дає можливість стверджувати, що з уведенням у сполуку  $VFeSb$  атомів  $Ti$  на ділянці концентрацій  $0 \leq x \leq 0.02$  останні більшою мірою витісняють атоми  $Fe$ , що супроводжується зникненням забороненої зони, а отриманий матеріал  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  є металом.



a)



б)

Рис. 8. Розрахунок густини електронних станів DOS для варіантів упорядкованої структури  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  (а) та  $V_{0.97}Ti_{0.03}FeSb$  (б).

З іншого боку, розрахунок густини електронних станів *DOS* для іншого крайнього випадку показав, що заміщення у сполуці *VFeSb* атомів *V* на атоми *Ti* для концентрацій атомів на порядок більших ( $x = 0.03$ ) не руйнує напівпровідникового стану  $V_{0.97}Ti_{0.03}FeSb$ , а рівень Фермі  $\epsilon_F$  знаходиться у забороненій зоні біля стелі валентної зони (рис. 8б). Саме такий результат виявили експериментальні дослідження питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС за  $x \geq 0.03$ , коли зміна значень з температурою питомого електроопору мала активаційний характер, а значення коефіцієнта термоЕРС були додатними.

Таким чином, здійснений аналіз робить можливим стверджувати, що з уведенням у сполуку *VFeSb* атомів *Ti* на ділянці концентрацій  $x \geq 0.03$  останні більшою мірою витісняють атоми *V*, що супроводжується появою забороненої зони та генеруванням у кристалі структурних дефектів акцепторної природи, а отриманий матеріал є напівпровідником. Оскільки дослідження  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  показали, що наявне одночасне зайняття атомами *Ti* позицій атомів *V* та *Fe* у різних співвідношеннях залежно від концентрації домішки, встановити точну пропорцію такого заміщення на даний час є проблематично.

## Висновки

Дослідження процесу уведення у сполуку *VFeSb* атомів *Ti* виявило складний механізм одночасного заміщення у різних співвідношеннях залежно від концентрації домішкових атомів як кристалографічної позиції атомів *Fe*, так і атомів *V*. Отриманий результат робить можливим прогнозувати поведінку кінетичних характеристик  $VFe_{1-x}Ti_xSb$  та отримати матеріал з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Робота виконана у рамках гранту МОН України, № 0112U001279.

## Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства /Л.И. Анатычук // К.: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Ромака В.А. Интерметаллические напівпровідники: властивості та застосування / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, вид.-во Львівської політехніки, 2011. – 488 с.
3. Tritt T.M., Sabramanian M.A. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View // MRS Bulletin. – 2006 – Vol. 31, № 3 – P. 188-198.
4. Nolas G.S., Poon J., Kanatzidis M. Recent Developments in Bulk Thermoelectric Materials // MRS Bulletin. – 2006 – Vol. 31, № 3 – P. 199-205.
5. Romaka V.V., Rogl P., Romaka L., Stadnyk Yu., Grytsiv A., Lakh O., Krayovsky V. Peculiarities of Structural disorder in Zr- and Hf- Containing Heusler and Half-Heusler Stannides // Intermetallics. – 2013 – Vol. 35 – P. 45-52.
6. Romaka V.V., Romaka L., Stadnyk Yu., Gvozdetskii V., Gladyshevskii R., Skryabina N., Melnychenko N., Hlukhyi V., Fässler T. Interaction of Vanadium with Iron and Antimony at 870 and 1070 K // Eur. J. Inorg. Chem.. – 2012 – Vol. 2012, Issue 15 – P. 2588–2595.
7. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7. – 2001 – Vol. 378-381 – P. 118–123.
8. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B. – 1995 – Vol. 52 – P. 188-209.



9. Moruzzi V.L. Calculated electronic properties of metals / V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams // (NY, Pergamon Press, 1978. – 348 p.
10. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // М.: Наука, 1979. – 416 с.
11. Chenguang Fu, Hanhui Xie, Yintu Liu, Zhu T.J., Jian Xie, Zhao X.B. Thermoelectric properties of FeVSb half-Heusler compounds by levitation melting and spark plasma sintering // Intermetallics. – 2013 – Vol. 32 – P. 39-43.

Надійшла до редакції 02.10.14



Сандуляк І.І.

Сандуляк І.І.

Технічний університет Молдови, просп. Штефана чел Маре,  
168, Кишинів, MD – 2004, Молдова

### ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ФАКТОР ПОТУЖНОСТІ КВАЗІОДНОВИМІРНИХ КРИСТАЛІВ $TTT_2I_3$ В ТРИВИМІРНІЙ ФІЗИЧНІЙ МОДЕЛІ

Органічні кристали йодиду тетратіотетрацену ( $TTT_2I_3$ ) – це дуже перспективні матеріали для термоелектричних застосувань. Завдяки вираженій квазіоднорізності цих кристалів відбувається збільшення густини станів у напрямку молекулярних ланцюжків і відповідно зростання термоЕРС (коефіцієнта Зеебека). Крім того, часткова компенсація двох основних електрон-фононних взаємодій призводить до істотного збільшення рухливості носіїв, забезпечуючи високі значення електропровідності. Однак рухливість знижується розсіюванням на домішках і міжланцюжковою взаємодією. Теоретично для кристалів підвищеного ступеня чистоти прогнозувалися значення фактора потужності до  $0.03 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}^2$ . Спочатку розрахунки проводились у рамках спрощеної одновимірної моделі, без урахування слабкої міжланцюжкової взаємодії. Подальші дослідження показали, що для зверхчистих кристалів ця взаємодія стає важливою й розрахунки слід виконувати в рамках більш реалістичної тривимірної моделі. У цій статті електропровідність, термоЕРС та фактор потужності для органічних кристалів  $TTT_2I_3$  подано в тривимірній моделі. Крім того, визначено критерії застосовності спрощеної одновимірної моделі.

**Ключові слова:** термоелектрика, йодид тетратіотетрацена, міжланцюжкове з'єднання, тривимірна кристалічна модель.

*Tetrathiotetracene – Iodide organic crystals ( $TTT_2I_3$ ) are very prospective materials for thermoelectric applications. Due to their pronounced quasi-one-dimensionality, the density of states is increased in the direction of molecular chains and, respectively, the Seebeck coefficient is also increased. In addition, partial compensation of two main electron-phonon interactions leads to significant increase of carrier mobility, ensuring high values of electrical conductivity. However, the mobility is diminished by the scattering on impurities and by the interchain interaction. Power factor values up to  $0.03 \text{ W/m}\cdot\text{K}^2$  for crystals with increased purity were predicted theoretically. Initially, the estimations were performed in the frame of a simplified one-dimensional (1D) model, neglecting the weak interchain interaction. Further investigations showed that for ultra-pure crystals this interaction becomes important and the calculations should be performed in the frame of a more realistic 3D model. In this paper, the electrical conductivity, Seebeck coefficient and the power factor for  $TTT_2I_3$  organic crystals are presented in a 3D model. Also, the criteria of applicability of the simplified 1D model are estimated.*

**Key words:** thermoelectricity, tetrathiotetracene Iodide, interchain interaction, three-dimensional crystal model.

## Вступ

Останнім часом все більше уваги приділяється пошуку нових наноструктурних термоелектричних матеріалів, особливо органічного типу, з поліпшеною добротністю  $ZT$ . Проектування й розробка високоефективних термоелектричних пристроїв, які зможуть забезпечити широко розповсюджене перетворення низькопотенційного тепла в електрику й навпаки, явля собою перспективне завдання для вчених. Більша добротність вимагає, щоб даний матеріал мав низьку теплопровідність, підвищену електропровідність і високу термоЕРС. Відомо, що різні сполуки зі складною кристалічною структурою, типу клатратів і скуттерудитів мають чудову термоелектричну добротність  $ZT \sim 1 \div 1.5$  за  $T = 800 \div 1000$  К [1 - 3]. У цих матеріалах атоми зв'язані слабко, і зростає фононне розсіювання, що призводить до зниження теплопровідності. У той же час електропровідність практично не змінюється. Відзначено, що сполуки Цинтя з великою елементарною коміркою  $Yb_{14}MnSb_{11}$ ,  $Yb_{11}GaSb_9$ ,  $Ca_{11}GaSb_9$  і  $SrZnSb_2$  мають низьку теплопровідність завдяки високій частці повільних акустичних фононних мод [4].

Висока густина електронних станів може бути досягнута в системах низької розмірності, таких як надгратки, нанодоти й квантові точки: зі зменшенням розмірів системи густина електронних станів розщеплюється й стає вузькою [5]. Це дає можливість одержати дуже добрі термоелектричні властивості: за 600К у надгратках  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  отримане значення  $ZT \sim 2.5$ , а у надгратках з квантовими точками  $PbTe/PbSe$   $ZT \sim 3$  [6, 7]. Наноструктуровані органічні матеріали мають перевагу в тому, що вони поєднують властивості як низькорозмірних систем, так і багатокомпонентних матеріалів з більш різноманітними й складними взаємодіями. Також, їхні різні властивості добре керуються за допомогою процедур молекулярної хімії й легуванням. Досить цікаві дослідження були виконані за останні роки, що подають більші надії. У полі-3, 4-етилєндіокситіофен (PEDOT) максимальне значення  $ZT = 0.42$  отримане шляхом мінімізації загального об'єму легуючої домішки [8]. Похідні 2, 7-диалкаїл [1] бензотієно [3,2-b] [1] бензотіофену показали величезні рухливості [10]. Впровадження органічних наноструктурованих матеріалів у виробництво термоелектричних пристроїв є дуже перспективним, тому що технологія виробництва не є дорогою і ці матеріали сприйнятливі для навколишнього середовища [9]. Теоретичні дослідження термоелектричних властивостей квазіодновимірних органічних кристалів  $TTT_2I_3$  [11, 16, 18] показали, що останні можуть бути обнадійливими кандидатами для термоелектричних застосувань.

Мета даної роботи полягає в тому, щоб змодельовати електропровідність, термоЕРС і фактор потужності органічних кристалів  $TTT_2I_3$  в рамках більш повної тривимірної фізичної моделі й визначити критерії, коли може бути застосована більш проста одновимірна модель. Аналізуються також можливості збільшення термоелектричної ефективності.

## Тривимірна модель кристала для органічних кристалів $TTT_2I_3$

Основна структура органічного кристала  $TTT_2I_3$  визначається головним чином молекулами  $TTT$ . Структура орторомбічного кристала складається з ізольованих стоп донорних молекул  $TTT$  і акцепторних молекул йоду. Міжплощинна відстань між молекулами  $TTT$  у стопах однакова й становить 3.32 Å, забезпечуючи істотне перекриття  $\pi$ -хвильових функцій вздовж стоп і електропровідність зонного типу в цьому напрямку. Відстань між молекулами сірки на сусідніх молекулах  $TTT$  становить 3.73 Å. Такий близький контакт сірки забезпечує незначну міжланцюжкову взаємодію, яка буде взята до уваги в пропонованій статті. Перекриття хвильових функцій у поперечному напрямку невелике, і електропровідність

належить до стрибкового типу. Паралельно поздовжньому напрямку  $b$  атоми йоду лежать в 4 колонках на область проєкції одиничної комірки [12, 13]. Одинична комірка дуже близька до паралелепіпеда. Розглядається декартова система координат, коли вісь  $x$  лежить у напрямку  $b$ , а осі  $y, z$  – у напрямках  $a$  і  $c$  відповідно.

Перенесення заряду належить до  $p$ -типу: дві молекули  $TTT$  віддають один електрон ланцюжку йоду. Електропровідність останнього дуже низька. У напрямку  $x$  перекриття ВЗМО (вищих зайнятих молекулярних орбіталей) молекул  $TTT$  створює вузьку зону провідності ( $\sim 25 k_0 T_0$ ,  $T_0$  – кімнатна температура, енергія перенесення в напрямку  $x$  становить 0.16 eВ). У поперечних напрямках є дві молекули  $TTT$  на період ґратки ( $a$  і  $c$ ). Енергії перенесення  $w_2$  і  $w_3$  у напрямках  $y$  і  $z$  визначаються на основі експериментальних вимірювань електропровідності в поперечному й поздовжньому напрямках. Два параметри  $d_1$  і  $d_2$  вводяться в такий спосіб:  $d_1 = w_2/w_1$  та  $d_2 = w_3/w_1$ . Внутрішня структура кристалів  $TTT_2I_3$  є сильно квазіодновимірною ( $d_1 \approx d_2 = 0.013$ ). Завдяки властивості допускати нестехіометричні сполуки, оптимізація вмісту йоду, що визначає концентрацію дірок, створить більш ефективні пристрої на основі  $TTT_2I_3$  з поліпшеною термоелектричною добротністю  $ZT$  [12, 14].

Гамільтоніан системи був описаний раніше [15, 16] для двовимірного випадку. Тепер він має вигляд

$$H = \sum_k \varepsilon(\mathbf{k}) a_k^+ a_k + \sum_q \hbar \omega_q b_q^+ b_q + \sum_{k,q} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}) a_k^+ a_{k+q} (b_q + b_{-q}^+) + \sum_{n,j} IV_0 a_j^+ a_j \delta(\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_j). \quad (1)$$

Тут перший член належить до носіїв (дірок) у наближенні сильного зв'язку й найближчих сусідів. Енергія носія, виміряна від стелі екстремуми зони, має вигляд

$$\varepsilon(\mathbf{k}) = 2w_1 \cos(k_x b) + 2w_2 \cos(k_y a) + 2w_3 \cos(k_z c), \quad (2)$$

де  $k_x, k_y, k_z$  – проєкції квазіхвильового вектора  $\mathbf{k}$ .

Другий член в (1) – це енергія поздовжніх акустичних фонових:

$$\omega_q^2 = \omega_1^2 \sin^2(q_x b / 2) + \omega_2^2 \sin^2(q_y a / 2) + \omega_3^2 \sin^2(q_z c / 2), \quad (3)$$

де  $\omega_1, \omega_2$  і  $\omega_3$  – граничні частоти в напрямках  $x, y$  і  $z$ , ( $q_x, q_y, q_z$ ) – проєкції квазіхвильового вектора  $\mathbf{q}$ ,  $\omega_2 \approx \omega_3 \ll \omega_1$ .

Як відзначалося в [17], поперечні вібрації створюють малий ефект, котрим можна знехтувати, і простий одномірний фоновий спектр цілком достатній для опису термоелектричних властивостей.

Третій член в (1) описує електрон-фонову взаємодію. Він містить два головні механізми. Перший механізм визначається зміною інтегралів перенесення щодо міжмолекулярних відстаней (механізм деформаційного потенціалу). Другий механізм аналогічний поляронному: вібрації ґратки призводять до зміни енергії поляризації молекул, що оточують носій заряду.

Квадратний модуль матричного елемента електрон-фоновної взаємодії має вигляд

$$\begin{aligned} |A(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = & 2\hbar / (NM\omega_q) \{ w_1^2 [\sin(k_x b) - \sin(k_x - q_x, b) + \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + \\ & w_2^2 [\sin(k_y a) - \sin(k_y - q_y, a) + \gamma_2 \sin(q_y a)]^2 \} + w_3^2 [\sin(k_z c) - \sin(k_z - q_z, c) + \gamma_3 \sin(q_z c)]^2 \}. \end{aligned} \quad (4)$$

Тут  $\gamma_1, \gamma_2$  і  $\gamma_3$  – параметри, що описують відношення амплітуд поляронної взаємодії й взаємодії типу деформаційного потенціалу в напрямках  $x, y$  і  $z$  [15],  $w'_1, w'_2$  і  $w'_3$  – похідні енергій передачі по міжмолекулярній відстані.

Останній член в (1) описує розсіювання зарядових носіїв на домішкових центрах, які вважаються точковими, електрично нейтральними й випадково розподіленими;  $I$  – енергія взаємодії дірки із домішковим центром,  $V_0$  – об'єм області взаємодії. Підсумовування забезпечується по всіх домішкових центрах в базовій області кристала.

## Явища перенесення

Імовірність розсіювання набуває вигляду [15]

$$W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = 2\pi k_0 T / (\hbar^2 \omega_q |A(\mathbf{k} + \mathbf{q}, \mathbf{q})|^2) \delta[\varepsilon(k_x + q_x) - \varepsilon(k_x)], \quad (5)$$

де дельта-функція містить дві головні апроксимації: процеси розсіювання на фонах вважаються пружними за кімнатної температури, а енергії  $w_2$  і  $w_3$  не беруться до уваги в порівняно з  $w_1$ . Лінеаризоване кінетичне рівняння розв'язується аналітичним шляхом, і вираз для електропровідності набуває вигляду

$$\sigma_{xx}(0) = -\frac{8e^2 w_1^2 a^2}{k_0 T V \hbar^2} \sum_k \sin^2(k_x b) n_k (1 - n_k) / \sum_{k'} W(\mathbf{k}, \mathbf{k}') [1 - v_x(k_x') / v_x(k_x)], \quad (6)$$

де  $v_x(k)$  є проекція швидкості носіїв на напрямок  $x$ . Квазіхвильовий вектор  $\mathbf{k}$  має квазінеперервний спектр, і підсумовування можна замінити інтегруванням по всій зоні Бріллюена. В такій послідовності інтеграли переносу визначаються в такий спосіб:

$$R_n = abc \int_0^{\pi/a} dk_x \int_0^{\pi/b} dk_y \int_0^{\pi/c} dk_z \sin^3(k_x b) n_k (1 - n_k) \times \quad (7)$$

$$\times \frac{(\varepsilon - \varepsilon_F)^n / (2w_1)^n}{(1 - \gamma_1 \cos(k_x b))^2 + \frac{1}{4 \sin^2(k_x b)} \{d_1^2 [1 + \gamma_2^2 + 2 \sin^2(k_y a) - 2\gamma_2 \cos(k_y a)] + d_2^2 [1 + \gamma_3^2 + 2 \sin^2(k_z c) - 2\gamma_3 \cos(k_z c)]\} + D_0}$$

Тут  $\varepsilon = E(\mathbf{k})/2w_1$ ,  $\varepsilon_F = E_F/2w_1$  – енергія носіїв і енергія Фермі в одиницях  $2w_1$ ,  $n_k$  – функція розподілу Фермі для носіїв з енергією (2),  $D_0$  – параметр, що описує розсіювання носіїв на домішкових центрах:

$$D_0 = n_{im}^{3D} I^2 V_0^2 \frac{M v_s^2}{4b^3 a c w_1'^2 k_0 T}, \quad (8)$$

де  $n_{im}^{3D}$  – концентрація домішки.

Вираз для електропровідності набуває вигляду

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 R_0, \text{ де } \sigma_0 = \frac{2e^2 w_1^3 v_{s1}^2 M r}{\pi^3 a b c \hbar (k_0 T)^2 w_1'^2}. \quad (9)$$

Тут  $r = 4$  – число молекулярних ланцюжків через поперечний переріз елементарної комірки,  $v_{s1}$  – швидкість звуку вздовж ланцюжків,  $M$  – маса молекули  $TTT$ , а  $w'_1$  – похідна від енергії передачі по міжмолекулярній відстані.

Коефіцієнт Зеебека й фактор потужності визначаються як

$$S_{xx} = (k_0 / e)(2w_1 / k_0 T)R_1 / R_0, \quad P_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2. \quad (10)$$

## Обговорення результатів

Чисельні розрахунки для кристалів різного ступеня чистоти виконані в рамках тривимірної й одновимірної моделі. Параметри кристала такі:  $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$  ( $m_e$  – маса вільного електрона),  $a = 18.35 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.97 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.46 \text{ \AA}$ ,  $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3 \text{ м/с}$ ,  $w_1 = 0.16 \text{ еВ}$ ,  $w'_1 = 0.26 \text{ еВ\AA}^{-1}$  [18]. Середня поляризованість молекул  $TTT$   $\alpha_0 = 46 \text{ \AA}^{-3}$ , що дає  $\gamma_1 = 1.7$ . Параметри  $\gamma_2$  і  $\gamma_3$  розраховано зі співвідношень  $\gamma_2 = \gamma_1 b^5 / (a^5 d)$  і  $\gamma_3 = \gamma_1 b^5 / (c^5 d)$ . Значення періодів ґратки  $a$  і  $c$  дуже близькі, тому можна апроксимувати  $\gamma_2 \approx \gamma_3$ .

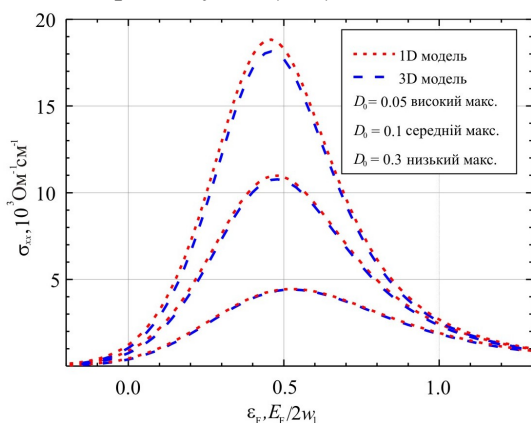


Рис. 1. Електропровідність як функція безрозмірної енергії Фермі для  $D_0 = 0.3, 0.1, 0.05$ .

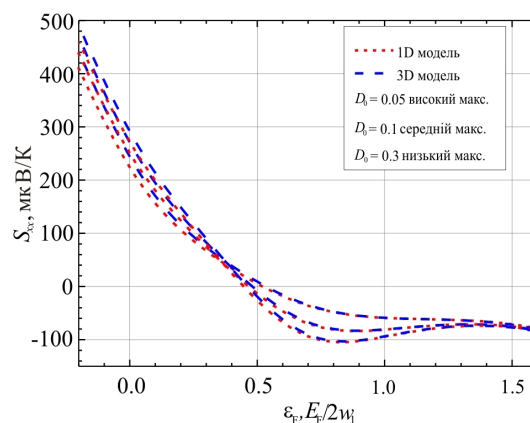


Рис. 2. ТермоЕРС  $S_{xx}$  як функція безрозмірної енергії Фермі.

На рис. 1 електропровідність у напрямку  $x$  для кристалів  $TTT_2I_3$   $p$ -типу показано залежно від безрозмірної енергії Фермі для  $D_0 = 0.3, 0.1, 0.05$ . Можна спостерігати виражену квазіодновимірність кристала: вплив міжланцюжкової взаємодії на властивості перенесення вздовж молекулярних ланцюгів є слабким і стає помітним тільки для рівня високої чистоти. Для кристалів, синтезованих з газової фази ( $D_0 = 0.1$ ), помічено, що  $\sigma_{xx} \sim 10^4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  [13]. Зниження концентрації домішкових центрів, як випливає з теорії, призводить до збільшення електропровідності й, отже, фактора потужності  $P_{xx}$ . Іншим способом поліпшення  $P_{xx}$  є оптимізація концентрації дірок (шляхом зміни концентрації йодних акцепторів) завдяки властивості кристала допускати нестехіометричні сполуки.

На рис. 2 показано термоЕРС ( $S_{xx}$ ) як функція безрозмірної енергії Фермі за кімнатної температури. Для кристалів  $p$ -типу  $S_{xx}$  набуває позитивних значень. Спостерігається й обернена ситуація: для підвищення  $P_{xx}$  необхідно зменшити концентрацію дірок відносно стехіометричної концентрації, оскільки ця процедура забезпечує звичайно високі значення термоЕРС. ТермоЕРС менш чутлива до міжланцюжкової взаємодії. Експериментально встановлено, що  $S = 36 \text{ мкВ}\cdot\text{К}^{-1}$  для кристалів з  $\sigma = 1200 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  [12, 19].

На рис. 3 подано фактор потужності ( $P_{xx}$ ) як функцію безрозмірної енергії Фермі. Виправлення, внесені більш реалістичною тривимірною моделлю, становлять  $\sim 10\%$  для  $D_0 = 0.05$  і

$\varepsilon_F = 0.33$  (або стехіометричної концентрації). Для експериментально отриманих кристалів за  $D_0 = 0.1$  відхилення тривимірної моделі менше і застосовні прогнози, зроблені в рамках одновимірної моделі. У результаті недавніх досліджень в області високопровідних композитів полі-3, 4-етилендіокситіофену полістиролу сульфонату/графена повідомляється про фактор потужності  $45.7 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  [20].

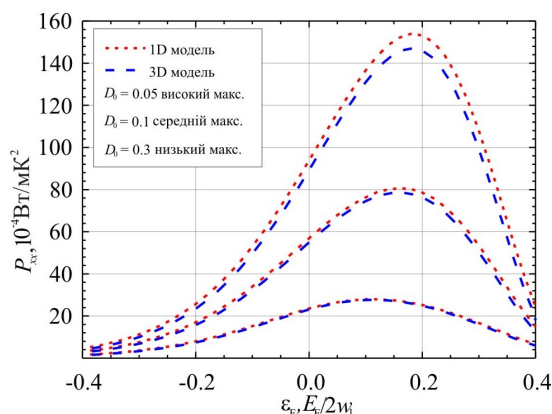


Рис. 3. Фактор потужності  $P_{xx}$  як функція безрозмірної енергії Фермі.

Помічено, що міжланцюжкова взаємодія стає важливою зі збільшенням чистоти кристала. Щоб визначити критерій, за яким все ще можлива одновимірною апроксимація, виконано нові чисельні розрахунки для іншого набору надчистих кристалів для  $D_0 = 0.04, 0.03, 0.02$  і більш високих значень електропровідності, які поки не досягнуті експериментально. У самому чистому кристалі прогнозована провідність досягає досить великих значень порядку  $3.5 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  (рис. 4). Для стехіометричних кристалів  $\sigma_{xx} = 16; 20$  і  $26 \times 10^3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  і відносні поправки, внесені новою тривимірною моделлю, становлять 6%, 7.3% і 9.5% відповідно.

На рис. 5 термоЕРС показано як функцію безрозмірної енергії Фермі ( $\varepsilon_F$ ) для надчистих кристалів. У цьому випадку відмінності між тривимірною й одновимірною моделлю помітнішими, але залишаються малими і ними можна знехтувати.

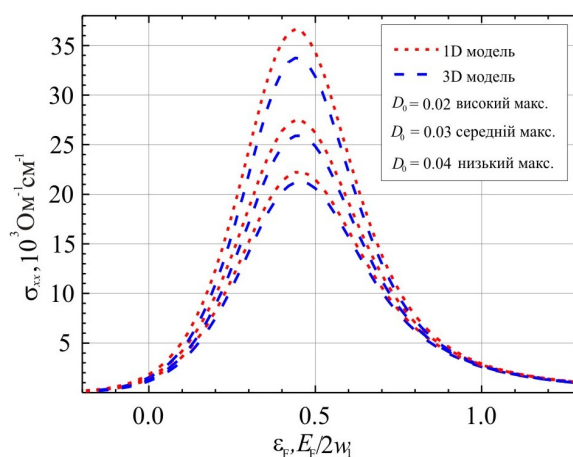


Рис. 4. Електропровідність  $\sigma_{xx}$  як функція безрозмірної енергії Фермі для більш чистих кристалів.

Фактор потужності подано на рис. 6. Як і електропровідність, фактор потужності чутливий до висоти максимуму часу релаксації, обумовленою частковою компенсацією вищезгаданих електрон-фононних взаємодій. У кристалах не дуже високої чистоти з високою концентрацією домішок максимум часу релаксації, а також рухливість носіїв обмежені розсіюванням на домішках, і

розсіюванням на найближчих ланцюжках можна знехтувати. У цьому випадку одновимірна модель є доброю апроксимацією.

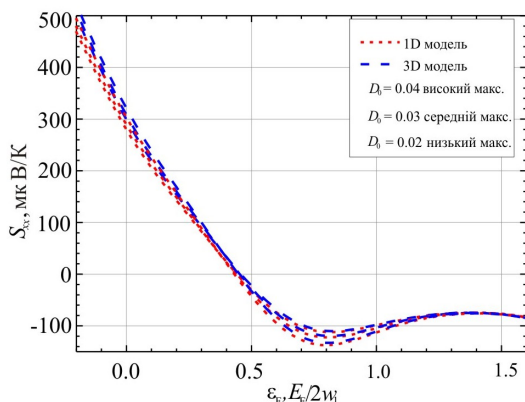


Рис. 5. ТермоЕРС як функція безрозмірної енергії Фермі для більш чистих кристалів.

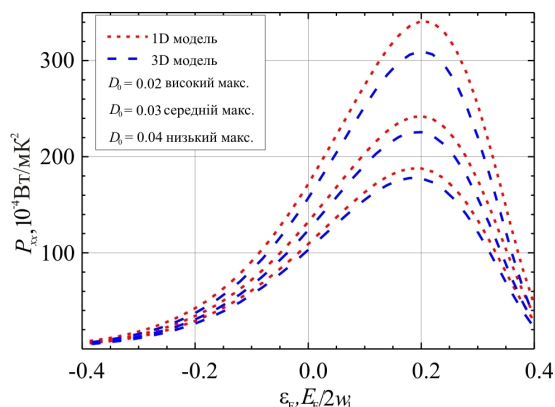


Рис. 6. Фактор потужності як функція безрозмірної енергії Фермі для більш чистих кристалів.

У більш чистих кристалах розсіювання на найближчих ланцюжках починає обмежувати висоту максимуму часу релаксації й рухливість. Поправки на  $P_{xx}$ , внесені новою тривимірною моделлю, становлять 11%, 13% і 16% для  $D_0 = 0.04, 0.03, 0.02$  і стехіометричних кристалів за  $\epsilon_F = 0.33$ . Таким чином, для кристалів  $TTT_2I_3$  з електропровідністю  $\sigma_{xx} > 3 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  необхідно застосовувати тривимірну фізичну модель.

## Висновки

Реалістичнішу тривимірну фізичну модель органічних кристалів йодиду тетратіотетрацену  $TTT_2I_3$  розроблено з врахуванням взаємодії молекулярних ланцюжків найближчих сусідів. Розглянуто два ряди параметра  $D_0$ , який описує розсіювання носіїв на домішках: для менш чистих і більш чистих кристалів. Показано, що спрощена одновимірна модель застосовна до кристалів не дуже високої чистоти, тоді як для надчистих кристалів з електропровідністю  $\sigma_{xx} > 3 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  велике значення набуває міжланцюжкова взаємодія, і необхідно використовувати тривимірну модель. При застосуванні цієї нової фізичної моделі до стехіометричних кристалів, вирощених з парової фази [13] за  $D_0 = 0.1$ , прогнозовані значення електропровідності, термоЕРС і фактора потужності становлять:  $\sigma_{xx} = 8.3 \times 10^4 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ,  $S_{xx} = 68 \times 10^{-6} \text{ В/К}$ ,  $P_{xx} = 39 \times 10^{-4} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}^2$ . Максимальне значення  $P_{xx}$  у цьому випадку досягає  $80 \times 10^{-4} \text{ Вт/м} \cdot \text{К}^2$  або вдвічі вище, ніж для  $Bi_2Te_3$ , найпоширенішого промислового матеріалу, що є дуже добрим результатом.

Подяка. Автор висловлює подяку А. Касяну за цінні консультації й поради, а також за підтримку роботи програмою FP7 комісії Європейського Союзу (грант № 308768).

## Література

1. В. С. Sales, D. Mandrus, R.K. Williams, Filled Skutterudite Antimonides: A New Class of Thermoelectric Materials, *Science* **272**, 1325-1328 (1996).
2. G. S. Nolas, D. T. Morelli, T. M. Tritt, A Phonon-Glass-Electron Crystal Approach to Advanced Thermoelectric Energy Conversion Applications, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **29**, 89 (1999).
3. G. S. Nolas, J. L. Cohn, G. A. Slack, S. B. Schujman, Semiconducting Ge Clathrates: Promising Candidates for Thermoelectric Applications, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 178 (1998).



4. E. S. Toberer, A. F. May, G. J. Snyder, Zintl Chemistry for Designing High Efficiency Thermoelectric Materials, *Chem. Mater.* **22**, 624 (2010).
5. L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Effect of Quantum-Well Structures on the Thermoelectric Figure of Merit, *Phys. Rev.* **47**, 12727 (1993).
6. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figures of Merit, *Nature* **413**, 597 (2001).
7. T. C. Harman, P. J. Taylor, M. P. Walsh, B. E. Laforge, Quantum Dot Superlattice Thermoelectric Materials and Devices, *Science* **297**, 2229 (2002).
8. G. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* **12**, 719 (2013).
9. Q. Zhang, Y. Sun, W. Xu and D. Zhu, Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently, *Adv. Materials*, **31** (2014).
10. W. Shi, J. Chen, J. Xi, D. Wang, and Z. Shuai, Search for Organic Thermoelectric Materials with High Mobility: The Case of 2,7-dialkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene Derivatives, *Chem. Mater.* **26**, 2669 (2014).
11. Касіян А.І. Органічні термоелектричні матеріали: нові можливості / А.І. Касіян, І.І. Сандуляк // Термоелектрика. – 2013. – № 3. – С.11 – 19.
12. L. Isett, Magnetic Susceptibility, Electrical Resistivity, and Thermoelectric Power Measurements of bis(tetrathiotetracene)-triiodide, *Phys.Rev.* **B18** (1978).
13. B. Hilti, C. Mayer, Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide,  $(TTT)_2I_3$ , *Helvetica Chimica Acta*, **61**(40), 501, 1978.
14. G. Kim, L. Shao, K. Zhang, K. P. Pipe, Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* **12**, 719 (2013).
15. A. I. Casian, I. I. Sanduleac, Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide, *J. of Nanoelectronics and Optoelectronics* **7**, 706-711 (2012).
16. I. I. Sanduleac, A. I. Casian, J. Pflaum, Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals in a Two-Dimensional Model, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* **9**, 247-252 (2014).
17. I. I. Sanduleac, Effect of 2D Phonon Spectrum on the Electrical Conductivity and Thermopower of Tetrathiotetracene-Iodide Crystals, *MJPS*, in press (2014).
18. A. Casian, J.G. Stockholm, V. Duscic and V. Niciu, Low-Dimensional Organic Crystal Tetrathiotetracene-Iodide as Thermoelectric Material: Reality and Prospects, *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* **4**, 95 (2009).
19. P.M. Chaikin, G. Gruner, I.F. Shchegolev and E.B. Yagubskii, Thermoelectric Power of  $TTT_2I_{3+\delta}$ , *Solid State Communications* **32**, 1211 (1979).
20. D. Yoo, J. Kim, J.H. Kim, Direct Synthesis of Highly Conductive Poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS)/grapheme Composites and their Applications in Energy Harvesting Systems, *Nano Research* **7** (5), 717-730 (2014).

Надійшла до редакції 29.08.2014

УДК 621.37/39-181.5



Аракелов Г.А.

**Аракелов Г.А.**

ВАТ Державний науковий центр РФ «НПО «Оріон»,  
шосе Ентузіастів, 46/2, Москва, 111123, РФ

**ДЕЯКІ ПИТАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ  
ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЇ МІКРОБОЛОМЕТРИЧНИХ  
МАТРИЦЬ ІНФРАЧЕРВОНИХ ДІАПАЗОНІВ**

---

*Розглянуто технічні особливості приладів на основі неохолоджуваних мікроболометричних матриць інфрачервоних діапазонів. Показано, що найкращим інструментом для прецизійної термостабілізації мікроболометричних матриць є термоелектрична батарея. Визначено конструкційні критерії вибору термоелектричної батареї для приладів з такою архітектурою.*

**Ключові слова:** мікроболометрична матриця, термоелектрична батарея, термостабілізація.

*Technical features of devices based on uncooled microbolometric arrays of infrared ranges are considered. A thermopile is shown to be the best tool for precision thermal stabilization of microbolometric arrays. Construction criteria for selection of a thermopile for devices with such architecture are defined.*

**Key words:** microbolometric array, thermopile, thermostabilization.

## **Вступ**

Аналіз сучасних високотехнологічних напрямків науки й техніки показує, що вони знайшли своє реальне втілення в багатьох видах нової оборонної техніки. До них в першу чергу належать розробки систем далекої космічної тепlopеленгації пусків балістичних ракет, тепловізійних систем керування вогнем танків і літаків, високоточного ракетно-артилерійського озброєння з лазерним наведенням, систем протиракетної оборони, багатоспектральних комплексів протиповітряної оборони, оптичних і волоконно-оптичних систем передачі інформації, розробки обладнань лазерної дальнометрії, особливо на довжинах хвиль, безпечних для людського зору й ін. Роль оптики й інфрачервоної техніки в таких озброєннях є основною, тому що саме оптико-електронні системи визначають дальність дії, енергоспоживання, вагу й габарити оборонних комплексів. У ряді випадків завдання просто не може бути вирішене без використання обладнань, що реєструють власне теплове випромінювання реальної цілі, наприклад, за наявності численних неправильних об'єктів або радіоперешкод, що роблять радіолокацію малоефективною. Тому особливе значення мають повністю пасивні інфрачервоні системи, які самі по собі нічого не випромінюють у радіодіапазоні й, отже, не можуть бути виявлені засобами радіоелектронної розвідки й заглушення [1].

Ключовими елементами практично будь-якої оптико-електронної системи є фотоприймачі (ФП) інфрачервоного (ІЧ) випромінювання. У більшості випадків для забезпечення ефективної роботи цих приладів потрібне охолодження їх напівпровідникових фоточутливих елементів (ФЧЕ), що дає можливість забезпечити перевагу оптичної генерації носіїв заряду перед тепловими переходами [2]. При цьому одним із найбільш затребуваних способів охолодження для зазначених цілей є термоелектрика, що забезпечує досягнення необхідних значень виявної здатності ФП в основному в середньохвильовій (3-5 мкм) області спектра. У той же час необхідно відзначити, що в останні роки подальший розвиток техніки твердотільної фотоелектроніки багато в чому визначається масовим впровадженням в апаратуру мікроболометричних матриць (МБМ) для ІЧ-діапазону 8-14 мкм [3]. Принцип дії МБМ полягає в наступному: оптичне випромінювання, що потрапляє на МБМ поглинається й нагріває чутливий елемент, який має досить великий температурний коефіцієнт опору. Зміна опору через нагрівання перетворюється в напругу, тобто в реєстрований сигнал.

Відмінною рисою конструкцій цих приладів є здебільшого відсутність якої-небудь системи охолодження й, отже, тепловізійний модуль має менші енергоспоживання, габарити й масу. Виробництво МБМ на основі окису ванадію або кремнію значно дешевше, ніж охолоджуваних ФП. У той же час застосування МБМ призводить до необхідності врахування низки факторів, що передбачає наявність у їхній сполуці прецизійного регулятора температури МБМ на основі однокаскадної термоелектричної батареї (ТЕБ). Однак науково-технічні публікації з цієї тематики практично відсутні й унаслідок цього є певна інформаційна прогалина у частині обґрунтованості й необхідності використання для зазначеної мети ТЕБ, а також специфіки приладів з їхнім застосуванням. Пропонована стаття присвячена саме цим аспектам.

### Технічні особливості приладів

Конструктивно МБМ являють собою набір мікромістків. Кожний з них опирається на кремнієву пластину за допомогою двох діелектричних опор з мінімальною теплопровідністю. Така організація МБМ забезпечує великий її тепловий опір відносно підложки. Для цього ж МБМ монтується в вакуумовані корпуси. Таким чином, запобігається витік від МБМ накопиченої теплової енергії поглиненого ІЧ-випромінювання [3]. Строго кажучи, для функціонування МБМ не потрібно її охолодження по відношенню до температури навколишнього середовища. У той же час виставляються досить тверді вимоги до стабільності робочої температури  $T_s$  МБМ. Ці вимоги визначаються оптичною схемою приладу, у якому вона використовується, площею МБМ, її температурним коефіцієнтом опору й величиною теплового зв'язку з підложкою, а також іншими факторами (4).

Розрахунки, проведені автором, показують, що для МБМ на основі плівки ванадію фіксація зміни температури спостережуваного об'єкта ( $\Delta T_{\text{об}}$ ) на  $1,5 \cdot 10^{-1}$  К можлива тільки в разі точності її термостабілізації ( $\Delta T_B$ ) на рівні  $\pm 5 \cdot 10^{-3}$  К.

Точність підтримки температури в інтервалі  $\pm 5$ -10 мК визначається тим, що збільшення  $\Delta T_B$  температури болометра зі зміною  $\Delta T_{\text{об}}$  температури об'єкта відповідає виразу

$$\Delta T_{B(\Delta T_{\text{об}})} \approx R_T K_{\Delta\lambda} \mu_{\Delta\lambda} \Delta T_{\text{об}} A_B (\partial M_{\Delta\lambda} / \partial T_{\text{об}}) / 4F_{\#}^2,$$

де  $R_T$  — тепловий опір болометра, К/Вт;

$K_{\Delta\lambda}$  — ефективне значення коефіцієнта поглинання випромінювання мікроболометра в спектральному інтервалі  $\Delta\lambda$ ;

$\mu_{\Delta\lambda}$  — ефективне значення коефіцієнта пропускання об'єктива в тому ж інтервалі;

$A_B$  — площа мікроболометра,  $\text{см}^2$ ;

$M_{\Delta\lambda}$  — густина потужності випромінювання об'єкта в інтервалі довжин хвиль  $\Delta\lambda$ ,  $\text{Вт}/\text{см}^2$ ;

$F_{\#}$  — величина, обернена до відносного отвору об'єктива.

У розглянутому випадку величини, що входять у вираз, мають наступні орієнтовні значення:  $R_T \leq 1 \cdot 10^7 \text{ К}/\text{Вт}$ ;  $K_{\Delta\lambda} \approx 0,7$ ;  $\mu_{\Delta\lambda} \approx 1$ ;  $A_B \approx 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$ ;  $\partial M_{\Delta\lambda} / \partial T_{\text{об}} \approx 2,6 \cdot 10^{-4} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$  ( $\Delta\lambda = 8\text{-}14 \text{ мкм}$ );  $F_{\#} = 0,7$ .

Тоді за  $\Delta T_{\text{об}} = 0,15 \text{ К}$  точність термостабілізації  $\Delta T_B(0,15) \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ К}$ .

## Термоелектрична термостабілізація МБМ

Загалом кажучи, обладнання термостабілізації діляться на пасивні й активні. Пасивні обладнання не мають у своєму складі яких-небудь джерел тепла або холоду, що визначає неможливість реалізації високої точності термостабілізації в широкому діапазоні температури навколишнього середовища  $T_0$ .

Напроти, активні обладнання включають до свого складу джерела тепла або холоду (порізно або разом). При цьому залежно від рівня  $T_s$  активна термостабілізація зі зміною температури  $T_0$  від  $T_0^{\min}$  до  $T_0^{\max}$  може бути трьох типів.

Низькотемпературна термостабілізація, коли  $T_s < T_0^{\min}$ , характеризується наявністю надлишків тепла й у напівпровідниковім приладобудуванні знаходить обмежене застосування.

Нормальна термостабілізація, коли  $T_0^{\min} < T_s < T_0^{\max}$ , відрізняється тим, що в різний час потрібно або підводити тепло, або його відводити. Цей метод знаходить найбільш широке застосування за  $T_s = 283 - 298 \text{ К}$ .

Високотемпературна термостабілізація, коли  $T_s > T_0^{\max}$ , вимагає постійного підведення тепла до шуканого об'єкта.

Через те, що для МБМ  $T_s = 283 - 298 \text{ К}$ , надалі розглядається тільки варіант нормальної термостабілізації. З урахуванням цього фактора необхідно визнати, що ТЕБ є найкращим інструментом для прецизійної термостабілізації МБМ. Будучи одночасно можливим джерелом як тепла, так і холоду, ТЕБ володіє цілим рядом технічних переваг, у тому числі малими габаритами, масою, енергоспоживанням і часом виходу на режим, простотою конструкції, високою надійністю, безшумністю під час експлуатації, відсутністю мікрофонного ефекту, незалежністю від орієнтації в просторі і т.д. Вищенаведений комплекс відмінностей для ТЕБ є зовсім тривіальним, що робить її найкращою для реалізації зазначеної мети [5].

Активна нормальна термостабілізація за допомогою ТЕБ може бути здійснена одним з наступних способів: чисто термоелектричним, коли нагрівання й охолодження забезпечується відповідною полярністю живлячої напруги ТЕБ, термоелектричним охолодженням і електропідігріванням; термоелектричним охолодженням або підігрівом з додатковим електропідігріванням).

Другий спосіб знаходить застосування за термостабілізації об'єктів у широкому діапазоні температур зі значенням  $T_s$ , близьким, але меншим  $T_0$ . З енергетичної точки зору він поступається першому способу й конструктивно складніший від нього.

Третій спосіб є комбінацією попередніх. Він призначений для термостабілізації в умовах, характерних для другого способу в разі форсування режиму нагрівання. Енергетично, порівняно з іншими способами, він менш вигідний, а конструктивно аналогічний попередньому.

Серед способів активної нормальної термостабілізації за звичайних до неї вимог оптимальним є чисто термоелектричний. Ця теза дійсна й у випадку приладів із МБМ.

Вибір ТЕБ у таких і аналогічних приладах визначається як заданим рівнем термостабілізації МБМ, так і її геометричними розмірами. У той же час у таких приладах, як правило, необхідно додатково забезпечувати високий ступінь однорідності термостабілізації по площі МБМ ( $\leq 2 \cdot 10^{-2}$  К). Настільки тверда вимога відповідно визначає конструкцію й загальну архітектуру ТЕБ. Очевидно, що ТЕБ повинна містити підвищену кількість термоелементів з відносно високим їхнім упакуванням, тобто з мінімальними відстанями між собою. Тим самим на робочій площадці ТЕБ організує велику кількість розташованих поблизу один від другого дискретних джерел холоду або тепла, що об'єктивно сприяє реалізації поставленого технічного завдання. Додаткове вирівнювання температурного поля забезпечується виготовленням робочої площадки ТЕБ з керамічного матеріалу з високою теплопровідністю, наприклад, окису берилію або нітриду алюмінію. У деяких випадках для тієї ж мети використовується мідна пластина, змонтована на робочій поверхні ТЕБ.

Необхідні точність підтримки й контроль температури МБМ здійснюються за допомогою відповідної елементної бази й апаратного забезпечення, у тому числі термодатчиком. В [4] описані результати випробувань розробленої системи термостабілізації МБМ на базі однокаскадної ТЕБ, яка забезпечила вибір  $T_s$  у діапазоні 283 - 298 К з точністю підтримки  $\pm 2.5 \cdot 10^{-3}$  К при  $T_0 = 288 - 303$  К. Ці дані цілком відповідають сформульованим вище технічним вимогам до систем термостабілізації МБМ.

## Висновки

Ця стаття не претендує на всеосяжне й детальне висвітлення всіх тих проблем, з якими стикаються розробники ІЧ-техніки при створенні систем термостабілізації МБМ. Автор відзначив тільки деякі ключові аспекти, які підлягають урахуванню в обов'язковому порядку, і планує продовжити публікації з цієї тематики.

## Література

1. Пономаренко В.П. Инфракрасная техника и электронная оптика. Становление научных направлений (1946-2006). / В.П. Пономаренко, А.М. Филачев // – М.: Физматкнига, 2006. – 336 с.
2. Анатычук Л.И. Пределы термоэлектрического охлаждения для фотоприемников. / Л.И. Анатычук, Л.Н. Вихор // Термоэлектричество. – 2013. - № 5.- С.62-68.
3. Филачев А.М. Современное состояние и магистральные направления развития современной фотоэлектроники. / А.М. Филачев, И.И. Таубкин, М.А. Трищенко // – М.: Физматкнига. 2010 – 128 с.
4. Система стабилизации температуры неохлаждаемой микроболометрической матрицы / А.Б. Козлов, Ю.В. Куликов, В.Г. Маляров [и др.] // Оптический журнал. – 2001. – Т.68. - №1. – С.70-73.
5. Аракелов Г.А. Состояние работ и перспективы развития термоэлектрического охлаждения для фотоэлектрических полупроводниковых приемников излучения / Г.А. Аракелов // Прикладная физика. – 2002. - №6. – С.78-84.

Надійшла до редакції 21.10.2014



Лобунець Ю.М.

**Лобунець Ю.М.**

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

## **ПРО ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ В ЕНЕРГЕТИЦІ**

---

*Розглянуто можливості використання термоелектричних генераторів для перетворення транзитних теплових потоків у промисловому та енергетичному обладнанні. Показано, що коефіцієнт корисної дії такої схеми дорівнює 100%. Окреслено перспективи застосування подібних ТЕГ.*

**Ключові слова:** термоелектричний генератор, низькопотенціальне джерело теплоти.

*The possibilities of using thermoelectric generators for conversion of transit heat flows in the industrial and power equipment are considered. The efficiency of such a scheme is shown to be 100%. The application potential of such TEG is outlined.*

**Key words:** thermoelectric generator, low-grade heat source.

### **Вступ**

Використання енергії низькопотенціальних джерел теплоти – одна з центральних проблем розвитку сучасної енергетики. Теплові відходи промислових підприємств, а також природні акумулятори теплоти (атмосферне повітря, вода) розглядаються як значне додаткове джерело енергії, що дає можливість зберігати традиційні палива, ресурси яких обмежені. Серед можливих технологій, які дозволяють використовувати низькопотенціальні джерела теплоти, розглядаються й технології термоелектричного перетворення енергії. Слід відзначити, що термоелектричний метод перетворення енергії має особливості, які роблять можливим ставити питання підвищення енергоефективності в принципово іншій площині порівняно з традиційними технологіями. Масмо на увазі можливості застосування ТЕГ для перетворення транзитних теплових потоків в електричну енергію. Термін «транзитний тепловий потік» у нашому випадку стосується потоків у теплообмінних апаратах, які наявні в більшості промислових та енергетичних технологій. Запропонована нами конструкція ТЕГ теплообмінного типу [1] дає можливість використовувати термоелектричний перетворювач як елемент теплообмінного обладнання без порушення основних функцій останнього. Частина теплоти, яка протікає в теплообміннику, перетворюється на електричну енергію. З огляду на те, що з основного технологічного процесу при цьому видаляється лише ця частина теплоти, а решта використовується корисно, за призначенням, можна вважати, що коефіцієнт корисної дії з перетворення теплової енергії на електричну для подібної схеми дорівнює 100%.

У цій роботі розглядаються приклади можливого використання таких схем, наводиться оцінка техніко-економічних обмежень та перспектив застосування ТЕГ теплообмінного типу.

### Конструкція ТЕГ теплообмінного типу

Схема згаданого вище ТЕГ подібна до схеми пластинчатого теплообмінника, в якому потоки теплоносіїв, що обмінюються теплотою, розділено металевими пластинами, між якими за допомогою спеціальних прокладок утворено канали для проходу рідини. Необхідна кількість пластин складається в компактний пакет, що забезпечує задану потужність теплообмінника (рис.1). У випадку ТЕГ роль пластин виконують термобатарей, які складаються з термоелектричних модулів. Таким чином, ТЕГ може виконувати функцію теплообмінника, в якому частина теплового потоку, що проходить між теплоносіями, перетворюється на електричну енергію.

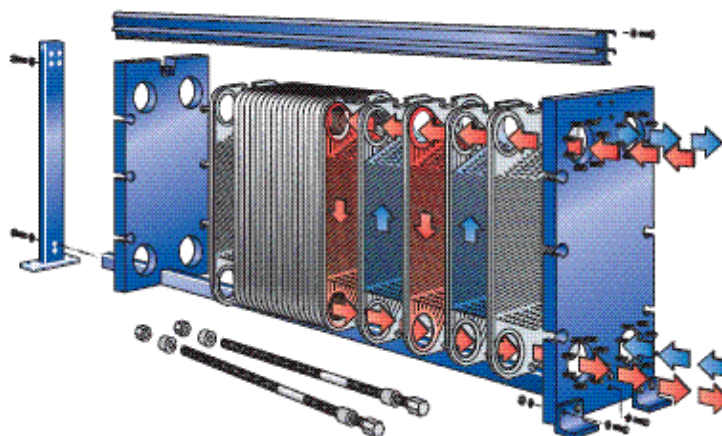


Рис. 1. Пластинчатий теплообмінник [2].

Звичайно, додатковий термічний опір у вигляді термоелементів погіршує теплообмінні характеристики апарату, внаслідок чого його необхідний розмір збільшується. Але пристрій набуває нових якостей, переваги яких можуть компенсувати втрати. Для виявлення умов, за яких схема, що аналізується, робить можливим досягти ефективних рішень, необхідно розглянути техніко-економічні показники ТЕГ як з точки зору генератора електроенергії, так і з точки зору теплообмінного обладнання.

### Порівняння характеристик теплообмінника та еквівалентного йому ТЕГ

Для порівняння візьмемо найпростіший й поширений приклад – підігрів води в системі гарячого водопостачання. Стандартний теплообмінник теплового пункту AquaFlow виробництва компанії Alfa Laval має такі характеристики [2]:

Таблиця 1

Характеристики теплообмінника теплового пункту

Теплова потужність, кВт	Розхід гарячої води, кг/с.	Розхід холодної води, кг/с.	Температура гарячої води, вхід/вихід, °С	Температура хол. води, вхід/вихід, °С	Площа поверхні, м <sup>2</sup>	Коеф. теплопередачі, Вт/м <sup>2</sup> °К
1200	5.5	6.5	110/57	10/55	2.1	5376

Головна функція такого апарату – підігрів води від температури 10°C до температури 55°C в кількості 23.4 м<sup>3</sup> на годину. З цією метою витрачається приблизно 1200 кВт-годин теплової енергії, яка проходить транзитом крізь пластини теплообмінника від гріючої води до холодної. Характеристики ТЕГ теплообмінного типу, що виконує цю функцію, розрахуємо за допомогою методики, викладеної в [3], взявши як вхідні параметри, наведені в табл.1, а також наступні властивості термоелектричних модулів:

- термоелектрична добротність матеріалу термоелементів - 0.0029 К<sup>-1</sup>;
- висота термоелементів - 0.05 см;
- розмір термобатареї – 50x100 см;
- висота каналів між термобатареями – 0.5 см.

Кількість батарей в ТЕГ будемо підбирати, виходячи з необхідності нагріву заданого обсягу води від 10°C до 55°C, маючи на увазі, що канали генератора – теплообмінника з'єднано послідовно. Результати розрахунків наведено на рис. 2, з якого видно, що в розглянутому випадку заданої температури теплоносій досягає за використання 30 термобатарей. Потужність ТЕГ при цьому дорівнює 33 кВт, тобто на електроенергію перетворюється приблизно 2.75% теплового потоку.

Відповідні до табл.1 характеристики ТЕГ наведено в табл.2.

Таблиця 2

*Характеристики ТЕГ*

Електрична потужність, ТЕГ, кВт	Розхід гарячої води, кг/с.	Розхід холодної води, кг/с.	Температура гарячої води, вхід/вихід, °C	Температура хол. води, вхід/вихід, °C	Площа поверхні, м <sup>2</sup>	Коеф. теплопередачі, Вт/м <sup>2</sup> °K
33	5.5	6.5	110/64	10/57	15	979

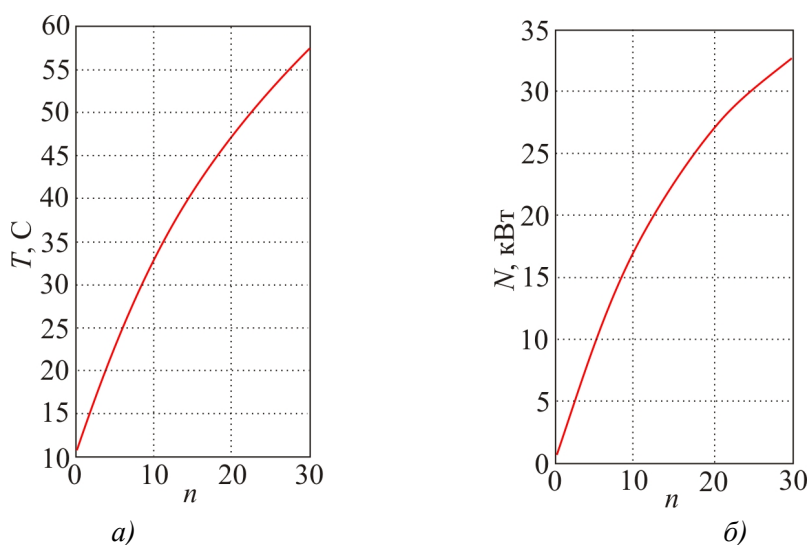


Рис. 2. Залежності температури холодної води  $T$  (а) та потужності ТЕГ  $N$  (б) від кількості термобатарей в ТЕГ,  $n$ .

Як впливає з порівняння даних табл.1 і табл.2, через суттєве зменшення коефіцієнта теплопередачі поверхня теплообміну в ТЕГ зростає приблизно в 7 разів. Але реально такий ТЕГ матиме розміри приблизно 50x100x35 см, що незначно відрізняється від габаритів теплообмінника, який він замінює. Головним же питанням, яке визначає доцільність



застосування подібних ТЕГ, є собівартість електроенергії, яку він виробляє. Попереднє уявлення щодо економічної доцільності схеми можна одержати на основі оцінки вартості одиниці встановленої потужності ТЕГ порівняно з іншими джерелами електроенергії. За базу порівняння візьмемо дані, наведені в [4], рис.3.

Для оцінки вартості ТЕГ розглянемо вартість його компонентів й приблизну вартість робіт. Незважаючи на деяку невизначеність такої оцінки, вона може дати певне уявлення про порядок вартості встановленого кВт потужності ТЕГ. Отже, основними компонентами ТЕГ є:

Таблиця 3

*Основні компоненти ТЕГ*

Назва	Вартість	Кількість в ТЕГ	Сума
термоелектричний матеріал	300 \$US/кг	50 кг	15000 \$US
керамічні теплопереходи	0.03 \$US/см <sup>2</sup>	30 м <sup>2</sup>	9000 \$US
комутаційні пластини (мідь)	12 \$US/кг	120 кг	1440 \$US
металеві пластини (титан)	50 \$US/кг	27 кг	1350 \$US
прокладки теплообмінника	5 \$US/шт	32 шт	160 \$US
			27 450 \$US

Приблизно в таку ж суму можна оцінити вартість робіт зі складання ТЕГ, що в підсумку дає 1700 \$US/кВт. Ця цифра добре корелюється з даними для основних джерел електроенергії, наведеними на рис. 3. Навіть якщо в дійсності вона зросте вдвічі (що можливо, хоча й наведена оцінка є досить завищеною), все одно капітальні вкладення в ТЕГ цілком вкладаються в інтервал цін існуючих джерел електроенергії (слід зауважити також, що ще наявний значний резерв підвищення економічної ефективності ТЕГ за рахунок оптимізації його режимів та параметрів).

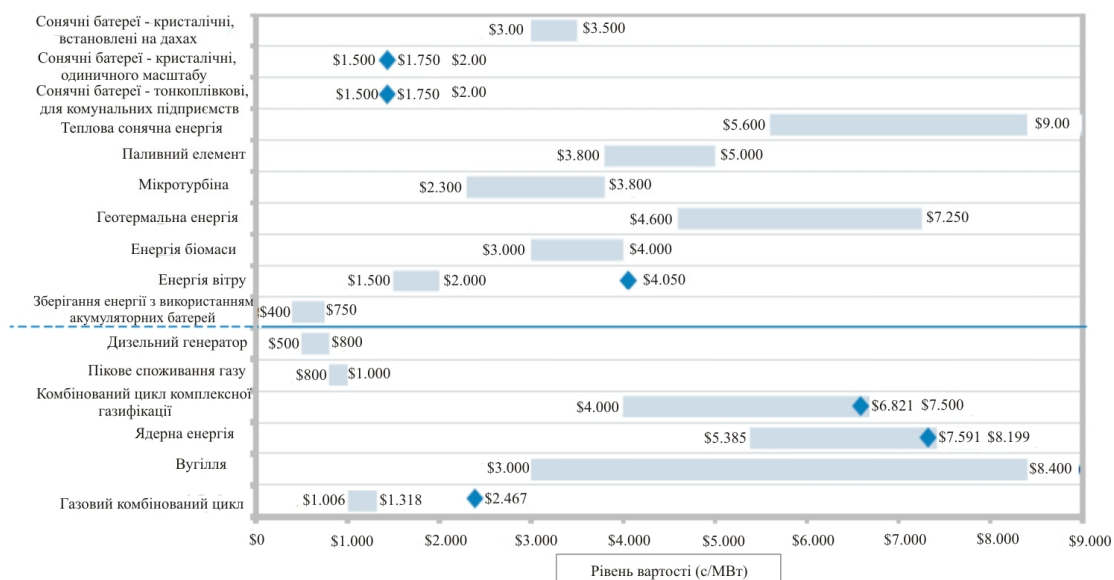


Рис. 3. Капітальні витрати на одиницю встановленої потужності, \$US/кВт [4].

Що стосується прогнозованої вартості електроенергії, то тут схема ТЕГ, що розглядається, має незаперечні переваги, обумовлені високою ефективністю використання теплової енергії. Вона може оцінюватись не вище рівня вартості електроенергії найбільш ефективних традиційних джерел, що використовують подібне паливо (в цьому випадку – газ),

таких як парогазові електростанції. Згідно з [4] інтервал вартості електроенергії для таких джерел становить 0.052...0.096 \$US/кВт-годину, рис.5.

Звичайно, перспективи використання ТЕГ в енергетиці не обмежуються розглянутим прикладом. Є безліч можливостей їх застосування в різноманітних технологічних процесах. Одним з наймасштабніших може бути використання ТЕГ теплообмінного типу в технологічному циклі теплових електростанцій. Наприклад, у водопідігрівачах низького тиску [5], що забезпечують підігрів води в паросиловому циклі від 35°C до 150 °C. Впровадження таких ТЕГ може забезпечити додаткове виробництво 3...5% електроенергії, тобто ККД електростанції підвищиться практично на 10 %. Такі перспективи здаються фантастичними, але для цього є всі технічні та економічні передумови.

## **Висновки**

Здійснений аналіз відкриває широкі можливості застосування ТЕГ теплообмінного типу для використання транзитних теплових потоків у промисловості та енергетиці. Для розвитку цього напрямку передусім необхідно створити уніфіковане з стандартними теплообмінними апаратами обладнання ТЕГ, що надасть можливість широкого впровадження цієї технології.

## **Література**

1. Лобунець Ю.М. Термоелектричний генератор // Патент України №8357 від 27.08.2013р.
2. <http://www.alfalaval.com/>
3. Лобунець Ю.М. Аналіз характеристик термоелектричного генератора теплообмінного типу / Ю.М. Лобунець // Термоелектрика.- 2014. №1. - С.56 – 63.
4. Lazard's Levelized Cost of Energy Analysis – Version 7.0, August 2013.- [http://gallery.mailchimp.com/ce17780900c3d223633ecfa59/files/Lazard\\_Levelized\\_Cost\\_of\\_Energy\\_v7.0.1.pdf](http://gallery.mailchimp.com/ce17780900c3d223633ecfa59/files/Lazard_Levelized_Cost_of_Energy_v7.0.1.pdf)
5. <http://energoworld.ru/library/poverhnostnyie-podogrevateli-nizkogo-davleniya-tiporazmeryi-i-harakteristiki/>

Надійшла до редакції 11.09.14.

Анатичук Л.І.<sup>1,2</sup>, Кобилянський Р.Р.<sup>1,2</sup>



Анатичук Л.І.

<sup>1</sup>Інститут термоелектрики НАН і МОН України  
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;  
<sup>2</sup>Чернівецький національний університет,  
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,  
Чернівці, 58000, Україна



Кобилянський Р.Р.

## ПРО ЗРОСТАННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ТЕРМОГЕНЕРАТОРА ПРИ ВИКОРИСТАННІ ТЕПЛОВОЇ ЕНЕРГІЇ ЛЮДИНИ В ДИНАМІЧНИХ РЕЖИМАХ

*У роботі досліджено підвищення енергетичної ефективності термоелектричного генератора в перехідних нестационарних умовах, що виникають при створенні теплового контакту між ділянкою поверхні тіла людини і термоелектричною батареєю. Для таких досліджень розвинуто комп'ютерний метод визначення енергетичних характеристик термогенератора в нестационарних теплових умовах. Побудовано фізичну модель для таких процесів і відповідне їх комп'ютерне моделювання. Особливістю моделі є заміна радіатора, яким відводиться тепло від термобатареї, акумулятором тепла. Здійснено математичний опис та створено комп'ютерну модель на основі об'єктно-орієнтованого програмування. Досліджено конкретний випадок моделі для термобатареї з матеріалу на основі Bi-Te з контактною площею 10×10 мм та акумулятором тепла з міді. Визначено оптимальні довжини віток модуля 2 ÷ 2.5 мм та акумулятора тепла 5 ÷ 10 мм. При цьому термобатарея за 20 с генерує майже 25 мДж електричної енергії, якої цілком достатньо для роботи електронного медичного термометра.*

**Ключові слова:** термоелектричний мікрогенератор, динамічний режим, комп'ютерне моделювання.

*This paper studies increase of thermoelectric generator efficiency in transient unsteady conditions due to a thermal contact between the surface area of human body and the thermopile. For such investigations, a computer method for determination of the energy characteristics of thermal generator in unsteady thermal conditions is developed. A physical model for such processes with the respective computer simulation is built. The specific feature of this model is a substitution of a heat sink that abstracts heat from a thermopile by a heat accumulator. A mathematical description is performed and a computer model is created on the basis of object-oriented programming. The case study of a model for a thermopile of Bi-Te based material with a contact area 10×10 mm and a copper heat accumulator is presented. The optimal length of module legs is determined as 2 ÷ 2.5 mm and heat accumulator length – as 5 ÷ 10 mm. In so doing, the thermopile during 20 s generates about 25 mJ of electric energy which is quite sufficient for the operation of electronic medical thermometer.*

**Key words:** thermoelectric microgenerator, dynamic mode, computer simulation.

### Вступ

Термоелектричні мікрогенератори, що використовують тепло людини, є перспективними для живлення різноманітної малопотужної електронної апаратури [1-11]. У роботі [12] встановлено, що

для живлення пристроїв короткочасної дії слід використовувати термоелектричні мікрогенератори в динамічних режимах роботи, оскільки за певних умов такі режими дають можливість отримати більшу електричну потужність, ніж у стаціонарних режимах. Використання нестационарних режимів роботи короткочасної дії робить можливим позбутися громіздких тепловідвідних радіаторів, які є основною перешкодою зі створенням ефективних та компактних джерел електричної енергії, в яких для їх роботи використовується тепло людини.

Мета пропонованого дослідження – розробка комп’ютерних методів моделювання роботи термогенератора у нестационарних теплових режимах та їх використання для оптимізації конкретних варіантів конструкцій таких генераторів.

### Фізична модель

Згідно з фізичною моделлю (рис. 1), ділянка біологічної тканини тіла людини являє собою структуру із трьох шарів шкіри (епідерміс 1, дерміс 2, підшкірний шар 3) і внутрішньої тканини 4 та характеризується теплопровідністю  $\kappa_i$ , питомою теплоємністю  $C_b$ , густиною  $\rho_b$ , швидкістю перфузії крові  $\omega_{bi}$ , густиною крові  $\rho_b$ , теплоємністю крові  $C_b$  і питомим тепловиділенням  $q_{meti}$  внаслідок процесів метаболізму (рис. 1). Відповідні шари біологічної тканини 1-4 розглядаються як об’ємні джерела тепла  $q_i$ , де

$$q_i = q_{meti} + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_{bi} \cdot (T_b - T), \quad i=1..4. \quad (1)$$

Геометричні розміри кожного такого шару складають  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $l_i$ . Температури на границях відповідних шарів біологічної тканини становлять  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$ . Теплофізичні властивості біологічної тканини тіла людини наведено в роботах [12-17].

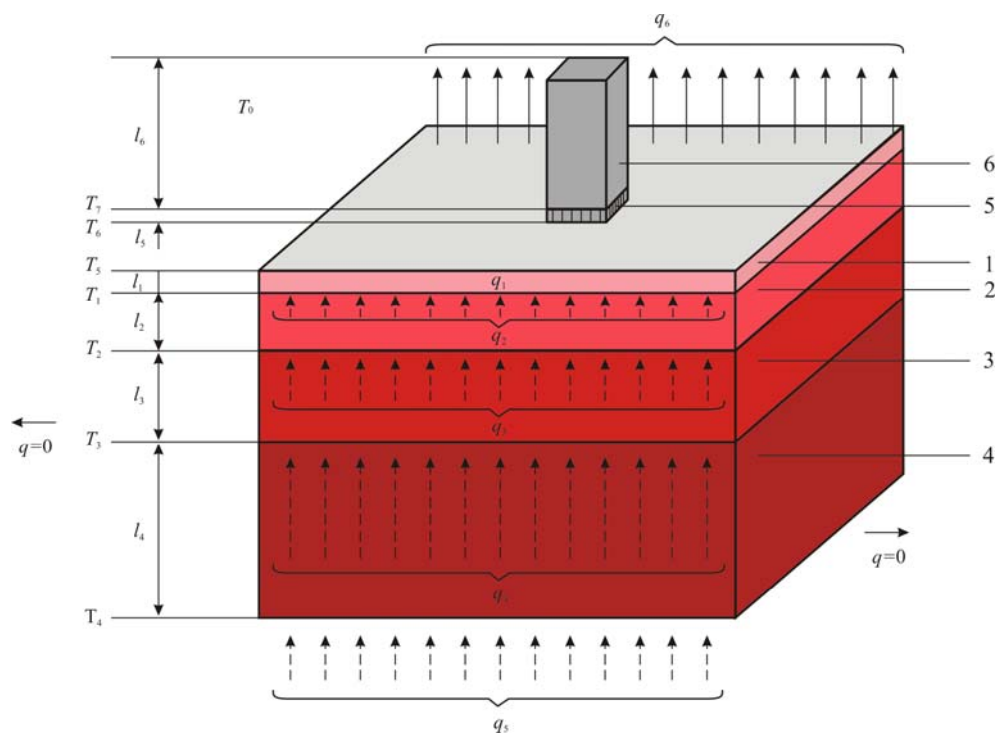


Рис. 1. Фізична модель біологічної тканини з термоелектричним мікрогенератором та акумулятором тепла: 1 – епідерміс, 2 – дерміс, 3 – підшкірний шар, 4 – внутрішня тканина, 5 – термоелектричний мікрогенератор, 6 – акумулятор тепла.

Термоелектричний мікрогенератор 5 показано еквівалентним прямокутним бруском

розмірами  $a_5$ ,  $b_5$ ,  $l_5$  з теплопровідністю, що відповідає теплопровідності мікрогенератора  $\kappa$ .

На поверхні біологічної тканини (епідерміс 1) з температурою  $T_5$  розміщено термоелектричний мікрогенератор 5 з температурою на поверхні контакту  $T_6$ . Термоелектричний мікрогенератор 5 перебуває в стані теплообміну з акумулятором тепла у вигляді бруска 6 із матеріалу високої теплопровідності, геометричні розміри якого  $a_6$ ,  $b_6$ ,  $l_6$ . Температура на поверхні контакту  $T_7$ .

Вільна поверхня ділянки шкіри (епідерміс 1) перебуває в стані теплообміну з навколишнім середовищем з температурою  $T_0$ , що враховано коефіцієнтом теплообміну  $\alpha$ . Решта вільних поверхонь термоелектричного мікрогенератора 5 та бруска 6 адіабатично ізольовані. Питомий тепловий потік з вільної поверхні шкіри становить  $q_6$ , питомий тепловий потік внутрішніх органів людини –  $q_5$ . Теплообмін шкіри шляхом випромінювання та потовиділення не враховується.

Оскільки фізична модель являє собою ділянку біологічної тканини із чотирьох шарів, причому в інших сусідніх шарах відбуваються однакові біохімічні процеси, то можемо вважати, що перетікання тепла через бічну поверхню біологічної тканини не відбувається ( $q=0$ ).

### Математичний опис моделі

Оскільки метою дослідження є вивчення динаміки фізичних процесів у термоелектричному мікрогенераторі з моменту приведення його в тепловий контакт з поверхнею шкіри, то потрібно знати стаціонарний розподіл температури в біологічній тканині без наявності мікрогенератора на її поверхні. Такий розподіл температури слід вибрати за початкові умови в біологічній тканині в процесі теплової взаємодії термоелектричного мікрогенератора з біологічною тканиною. Це, в свою чергу, означає, що дослідження необхідно здійснювати у два етапи. На першому етапі необхідно знайти стаціонарний розподіл температури в біологічній тканині без наявності мікрогенератора на її поверхні. На другому етапі необхідно знайти динамічний розподіл температури в біологічній тканині та в розміщених на її поверхні термоелектричному мікрогенераторі і бруска 6, взявши за початкові умови для біологічної тканини знайдений на першому етапі розподіл температур.

Загальне рівняння теплообміну в біологічній тканині має такий вигляд [12-17]:

$$\rho_i \cdot C_i \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa_i \cdot \nabla T) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_{bi} \cdot (T_b - T) + q_{met}, \quad (2)$$

- де  $i=1..4$  – відповідні шари біологічної тканини,  
 $\rho_i$  – густина відповідного шару біологічної тканини ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  
 $C_i$  – питома теплоємність відповідного шару біологічної тканини ( $\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$ ),  
 $\rho_b$  – густина крові ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ),  
 $C_b$  – питома теплоємність крові ( $\text{Дж}/\text{кг}\cdot\text{К}$ ),  
 $\omega_{bi}$  – швидкість перфузії крові відповідного шару біологічної тканини ( $\text{м}^3 \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ ),  
 $T_b$  – температура крові людини ( $^{\circ}\text{C}$ ), причому  $T_b = 37^{\circ}\text{C}$ ,  
 $q_{meti}$  – кількість тепла від метаболізму відповідного шару біологічної тканини ( $\text{Вт}/\text{м}^3$ ),  
 $T$  – абсолютна температура ( $\text{К}$ ),  
 $\kappa_i$  – коефіцієнт теплопровідності відповідного шару біологічної тканини ( $\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ ),  
 $t$  – час (с).

Ліві частині рівняння (2) являє собою швидкість зміни теплової енергії, що міститься в одиниці об'єму біологічної тканини. Три доданки у правій частині цього рівняння являють

собою відповідно швидкість зміни теплової енергії за рахунок теплопровідності, перфузії крові та тепла метаболізму.

На першому етапі досліджень  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ , тому рівняння (2) спрощується до вигляду:

$$\nabla(\kappa_i \cdot \nabla T) + \rho_b \cdot C_b \cdot \omega_b \cdot (T_b - T) + q_{met_i} = 0. \quad (3)$$

Стационарне рівняння теплообміну в біологічній тканині (3) розв'язується з граничними умовами (4), де  $q$  – густина теплового потоку,  $T_0$  – температура навколишнього середовища,  $\alpha$  – коефіцієнт теплообміну:

$$\begin{cases} q|_{x=0} = 0, \\ q|_{x=a} = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} q|_{y=0} = 0, \\ q|_{y=a} = 0, \end{cases} \quad \begin{cases} T|_{z=0} = 37^\circ C, \\ q|_{z=b} = \alpha \cdot (T_0 - T), \end{cases} \quad (4)$$

На другому етапі розподіл температури в біологічній тканині визначається з рівняння (2) з граничними умовами (4) та початковим розподілом температури  $T(x,y,z)$ . При цьому в термоелектричному мікрогенераторі та акумуляторі тепла розв'язуємо загальне рівняння теплообміну [1, 2]

$$\rho_i \cdot C_i \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla(\kappa_i \cdot \nabla T), \quad (5)$$

де  $i=5, 6$  – позначає матеріал термогенератора та акумулятора тепла,  $\rho_i$  – густина речовини,  $C_i$  – питома теплоємність речовини,  $\kappa_i$  – коефіцієнт теплопровідності. Граничними умовами для рівняння (5) є умова адіабатичної ізоляції поверхонь термоелектричного мікрогенератора та акумулятора тепла, початковий розподіл температури  $T = T_{оточ.сеп.} = const$ .

## Комп'ютерне моделювання

Для дослідження динамічних режимів роботи термоелектричного мікрогенератора, що використовує тепло людини, було створено тривимірну комп'ютерну модель біологічної тканини, на поверхні якої знаходиться термоелектричний мікрогенератор та акумулятор тепла. Для побудови комп'ютерної моделі використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [18], що дає можливість здійснювати моделювання теплофізичних процесів у біологічній тканині з урахуванням кровообігу та метаболізму.

Розрахунок розподілів температур та густини теплових потоків в біологічній тканині, термоелектричному мікрогенераторі та акумуляторі тепла здійснювався методом скінченних елементів (рис. 2), суть якого полягає в тому, що досліджуваний об'єкт розбивається на велику кількість скінченних елементів і в кожному з них шукається значення функції, яке задовольняє заданим диференціальним рівнянням другого порядку з відповідними граничними умовами. Точність розв'язання поставленої задачі залежить від рівня розбиття і забезпечується шляхом використання необхідної кількості скінченних елементів [18].

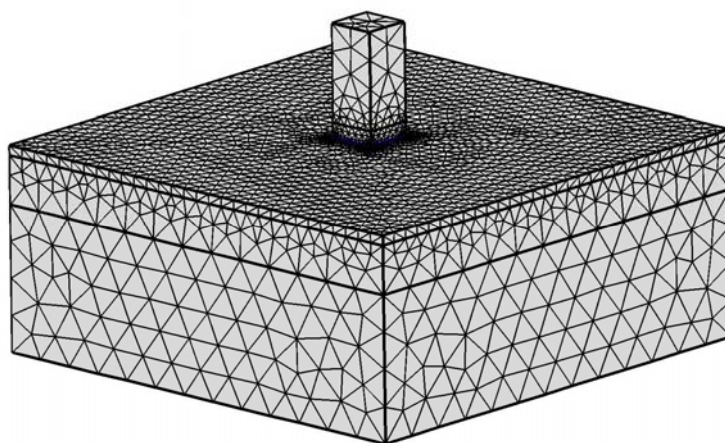


Рис. 2. Сітка методу скінченних елементів.

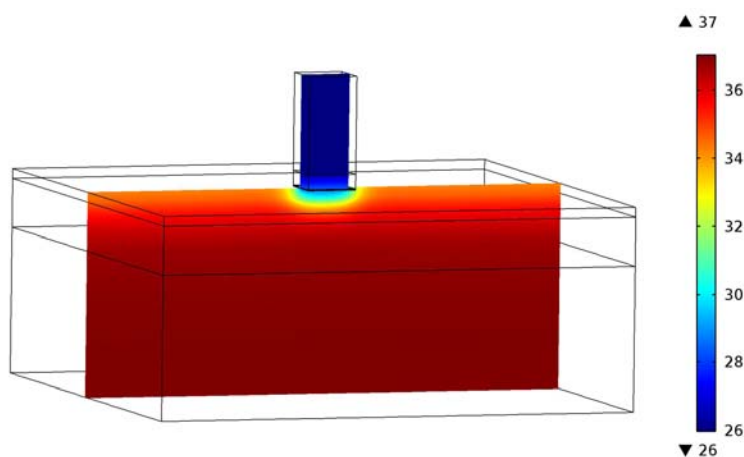


Рис. 3. Розподіл температури в перерізі біологічної тканини тіла людини, на поверхні якої розміщено термоелектричний мікрогенератор та акумулятор тепла.

За допомогою об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання отримано розподіли температури (рис. 3) та ліній густини теплового потоку в біологічній тканині тіла людини, термоелектричному мікрогенераторі та акумуляторі тепла.

### Приклад комп'ютерного моделювання

На рис. 4-5 *а, б, в, г, д, е* наведено динаміку зміни ЕРС та електричної потужності термоелектричного мікрогенератора розмірами  $10 \times 10$  мм з кількістю віток  $N = 624$  та їх поперечного перерізу  $S_0 = 0.35 \times 0.35$  мм<sup>2</sup> за різних довжин віток  $L = 0.5; 1.0; 1.5; 2; 2.5; 3$  мм і довжин бруска акумулятора тепла  $h = 0; 2; 5; 10; 20; 30$  мм (температура навколишнього середовища  $T = 24$  °C).

З аналізу рис. 4-5 *а, б, в, г, д, е* видно, що збільшення довжини акумулятора тепла та довжини віток термоелектричного мікрогенератора покращує його енергетичні характеристики. Однак з такого представлення важко оцінити темпи покращення енергетичних характеристик та визначити оптимальні значення довжини акумулятора тепла і віток термоелектричного мікрогенератора.



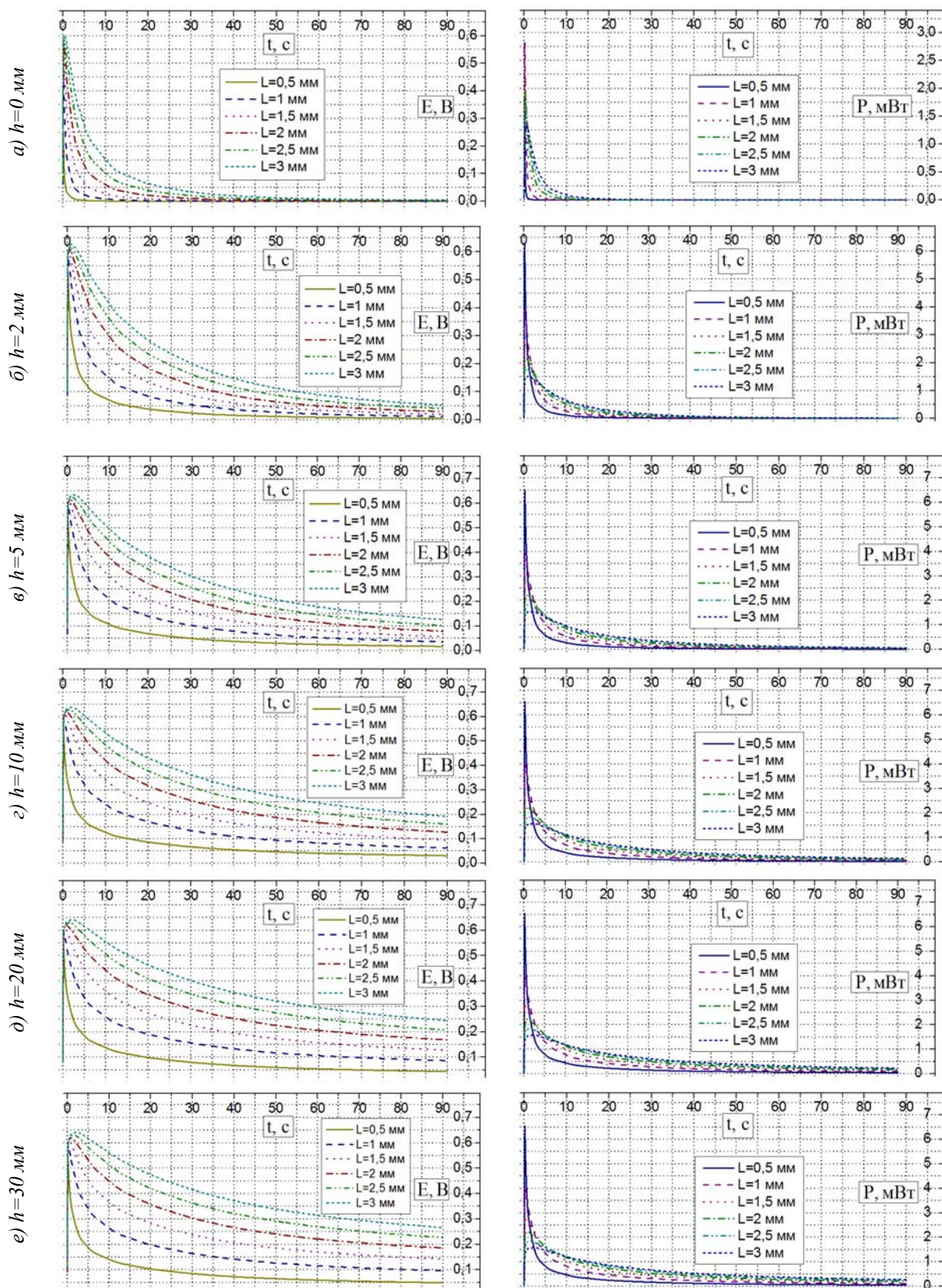


Рис. 4. Динаміка зміни ЕРС та електричної потужності термоелектричного мікрогенератора за різних довжин віток і акумулятора тепла (кожна крива відповідає певній довжині віток термогенератора, а кожен рисунок – певній довжині акумулятора тепла).



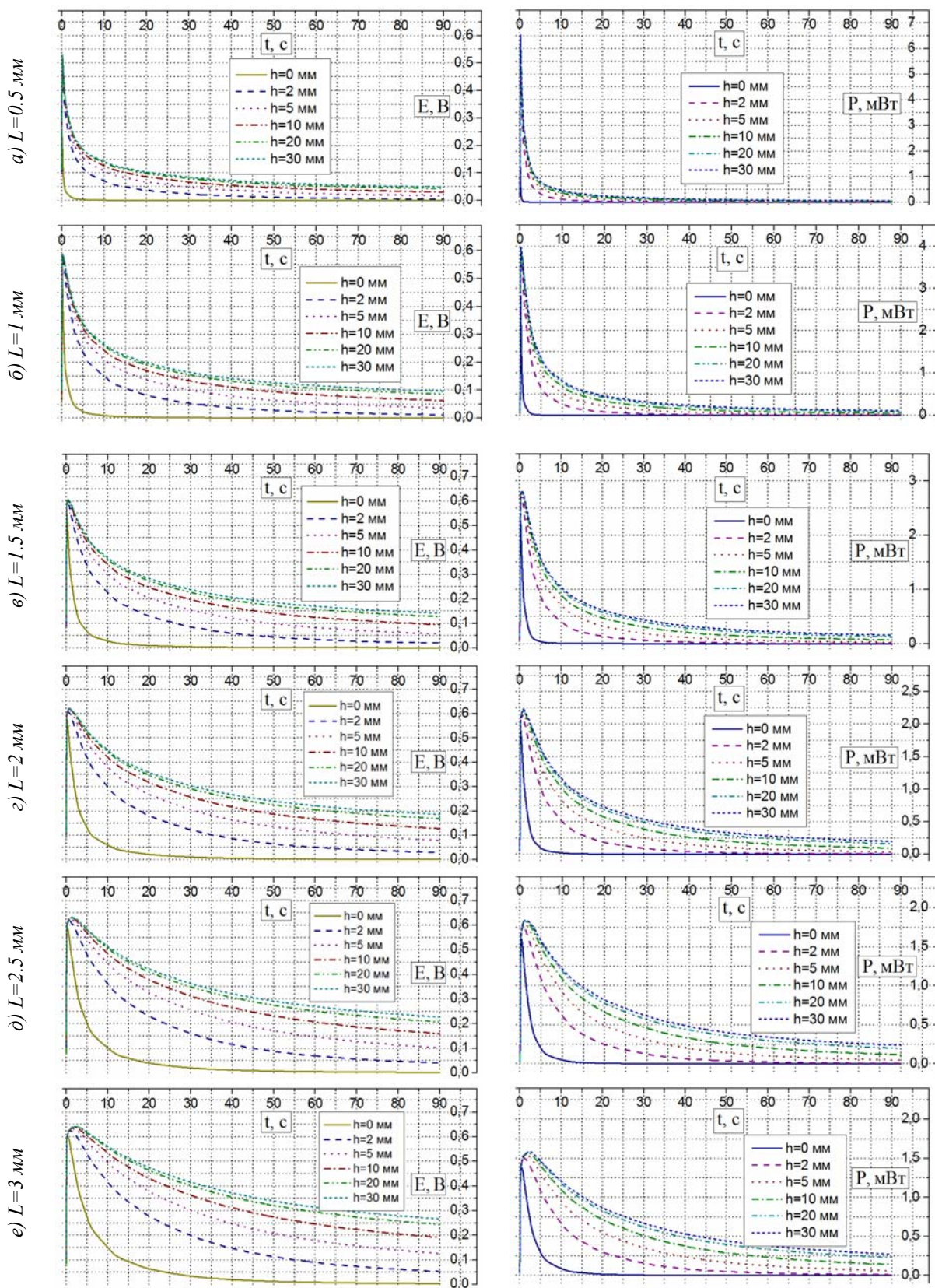
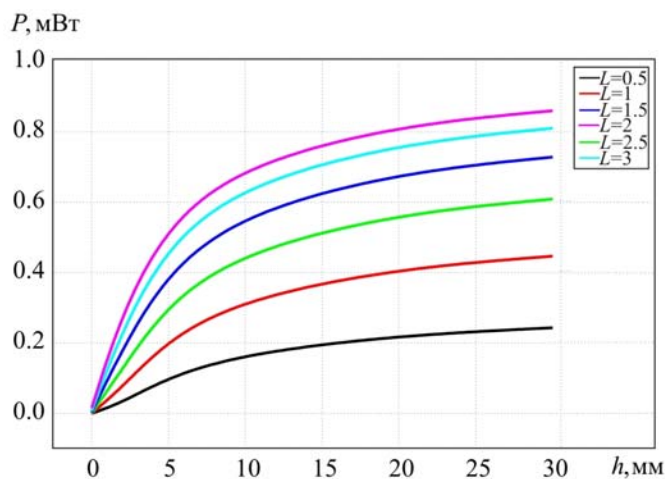
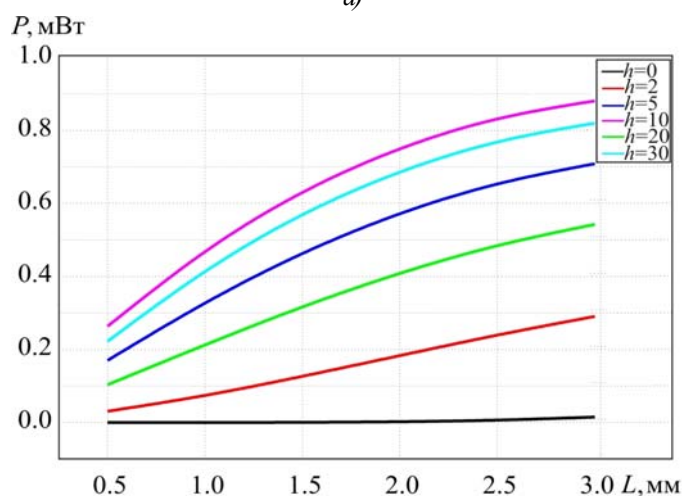


Рис. 5. Динаміка зміни ЕРС та електричної потужності термоелектричного мікрогенератора за різних довжин віток і акумулятора тепла (кожна крива відповідає певній довжині акумулятора тепла, а кожен рисунок – певній довжині віток термогенератора).

Розглянемо більш конкретний випадок, коли мікрогенератор спочатку працює в режимі накопичення електричної енергії, а далі ця енергія використовується для живлення електронної схеми медичного приладу короточасної дії, наприклад, електронного термометра. Час накопичення електричної енергії у цьому випадку відповідає часу нагріву сенсора температури термометра і дорівнює майже 20 с. Залежність електричної потужності такого мікрогенератора в цей момент часу наведено на рис.6.



а)



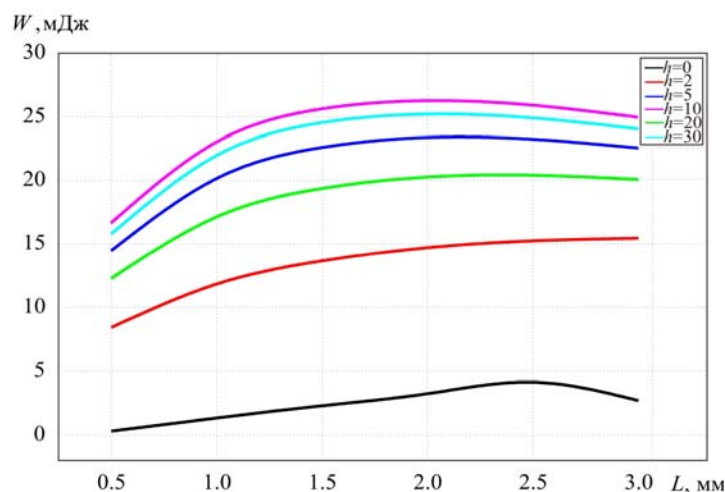
б)

Рис. 6. Електрична потужність термоелектричного мікрогенератора в момент часу  $t = 20$  с: а) від довжини акумулятора тепла  $h$  за різних довжин віток  $L$ ; б) від довжини віток  $L$  за різних довжин акумулятора тепла  $h$ .

З графіків видно, що найдоцільнішим буде використання акумулятора тепла довжиною близько  $h = 5 \div 10$  мм, оскільки темпи збільшення електричної потужності термоелектричного мікрогенератора суттєво знижуються за довжин, більших  $h = 10$  мм.

Із рис.6 б видно, що за відсутності акумулятора тепла на термоелектричному мікрогенераторі, який розміщений на поверхні шкіри людини, генерація електричної потужності практично відсутня. Також з рисунка видно, що за довжин акумулятора тепла  $h = 2 \div 10$  мм електрична потужність прямо пропорційна довжині віток мікрогенератора. Однак використання термоелектричних мікрогенераторів довжиною віток більшою  $L = 3$  мм недоцільне, що видно, якщо оцінювати не потужність в певний момент часу, а отриману до цього моменту часу електричну енергію  $W$  (рис.7).





а)

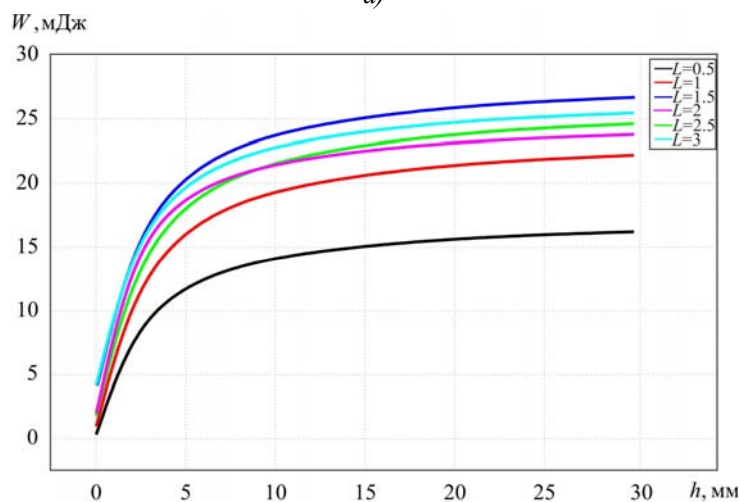


Рис. 7. Залежність електричної енергії, отриманої за час  $t = 20$  с: а) від довжини віток  $L$  за різних довжин акумулятора тепла  $h$ ; б) від довжини акумулятора тепла  $h$  за різних довжин віток  $L$ .

На рис. 7 наведено залежність електричної енергії, отриманої за час  $t = 20$  с з моменту контакту термоелектричного мікрогенератора з поверхнею шкіри. З рис. 7а видно, що за відсутності акумулятора тепла оптимальною є довжина віток мікрогенератора  $L = 2.5$  мм, а зі збільшенням довжини акумулятора тепла оптимальна довжина віток поступово знижується до  $L = 2$  мм. Таким чином, оптимальна довжина віток мікрогенератора становить  $L = 2 \div 2.5$  мм (рис. 7 а, б). При цьому, енергія, отримана за перших 20 с роботи мікрогенератора в кращому випадку складає  $W = 25,8$  мДж.

Для порівняння з стаціонарним режимом розглянемо роботу термоелектричного мікрогенератора розміром  $10 \times 10$  мм з близьким за масою і габаритами радіатором в стані теплообміну з навколишнім середовищем. Для коректності порівняння приведемо енергію, отриману за час  $t = 20$  с у стаціонарному режимі роботи термогенератора залежно від довжини віток мікрогенератора  $L$  і довжини ребер радіатора  $h$  (рис. 8).

З рис. 8 добре бачимо, що в стаціонарному режимі роботи мікрогенератора в кращому випадку електрична енергія становить  $W = 4.3$  мДж. Таким чином, енергія, отримана за перших 20 с перехідного режиму, у 6 разів перевищує енергію, отриману за аналогічний проміжок часу в стаціонарному режимі роботи мікрогенератора.

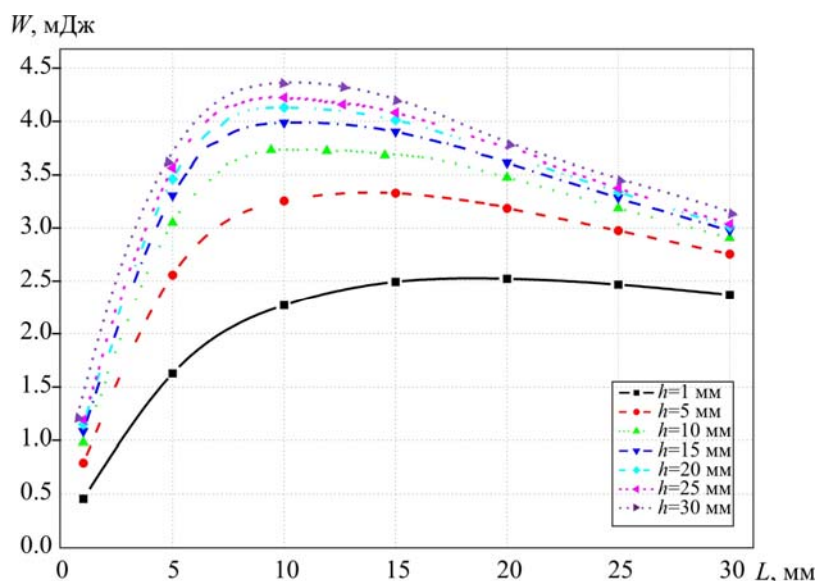


Рис. 8. Залежність електричної енергії, отриманої за час  $t = 20$  с, від довжини віток мікрогенератора  $L$  за різних довжин ребер радіатора  $h$  у стаціонарному режимі.

Застосувавши пристрій для накопичення електричної енергії та стабілізації вихідної напруги, можна використати енергію, що генерується на початковому етапі для живлення апаратури короткочасної дії, наприклад, електронних термометрів. Це підтверджує доцільність використання динамічних режимів роботи термоелектричного мікрогенератора, що використовує тепло людини, для живлення малопотужних електронних пристроїв.

## Висновки

1. Розвинено теорію комп'ютерного моделювання процесів перетворення теплової енергії людини в електричну, що дає можливість проектувати термоелектричні мікрогенератори, які використовують тепло людини та оптимізувати їх конструкцію для досягнення найвищої ефективності термоелектричного перетворення енергії в динамічних режимах роботи.
2. Розроблено комп'ютерні методи моделювання теплових та електричних процесів, що наявні за взаємодії термоелектричних мікрогенераторів з тілом людини. Для часткового випадку встановлено, що енергія за перших 20 с перехідного режиму у 6 разів перевищує енергію, отриману за той же проміжок часу в стаціонарному режимі роботи мікрогенератора.
3. Підтверджено доцільність використання динамічних режимів роботи термоелектричного мікрогенератора для живлення малопотужних електронних пристроїв.

## Література

1. Анагычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1979. – 768 с.
2. Анагычук Л.И. Термоэлектричество. Т.2. Термоэлектрические преобразователи энергии. Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. – 376 с.
3. Струтинская Л.Т. Термоэлектрические микрогенераторы. Современное состояние и перспективы использования / Л.Т. Струтинська // Технология и конструирование в электронной

- аппаратуре. – 2008. – №4. – с. 5-13.
4. Leonov V. and Vullers R.J.M, Wearable electronics self-powered by using human body heat: The state of the art and the perspective, // J. of Renewable and Sustainable Energy 2009. – 1, 062701.
  5. Lossec M., Multon B, Ben H. Ahmed, and Goupil C. Thermoelectric generator placed on the human body: system modeling and energy conversion improvements, // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 52, 11103 (2010).
  6. Yang Y., Liu J., Evaluation of the power-generation capacity of wearable thermoelectric power generator, Front. Energy Power Eng. China 2010. – 4(3): P.346–357.
  7. Пат. 87400 Україна, МПК H01L 35/00. Електронний медичний термометр з термоелектричним джерелом живлення / Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Романюк С.Б.; Інститут термоелектрики. – № u 2013 08794; заявл. 15.07.13; опубл. 10.02.14, Бюл. № 3.
  8. Анатичук Л.І. Про точність визначення температури електронним медичним термометром з термоелектричним джерелом живлення / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобилянський // Термоелектрика. – 2013. – № 5. – С. 75-79.
  9. Анатичук Л.І. Про вплив термоелектричного джерела живлення на точність вимірювання температури і теплового потоку / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобилянський, І.А. Константинович // Термоелектрика. 2013. – № 6. – С. 53-61.
  10. Кобилянський Р.Р. Електронний медичний термометр з термоелектричним джерелом живлення / Р.Р. Кобилянський, О.М. Маник, С.Б. Романюк // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 3, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2013. – С. 38-44.
  11. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р., Константинович І.А. Термоелектричне джерело живлення для електронного медичного термометра // ТКЭА. 2014. – №4. – С.28-32.
  12. Анатичук Л.І. Про деякі особливості динамічних режимів роботи термогенератора, що використовує тепло людини / Л.І. Анатичук, Р.Р. Кобилянський // Термоелектрика. – № 3. – 2014. – С. 60-74
  13. Jiang S.C., Ma N., Li H.J., Zhang X.X. Effects of thermal properties and geometrical dimensions on skin burn injuries // Burns. – 28. – 2002. – P. 713-717.
  14. Cetingul M.P., Herman C. Identification of skin lesions from the ransient thermal response using infrared imaging technique // IEEE. – 2008. – P. 1219-1222.
  15. Ciesielski M., Mochnacki B., Szopa R. Numerical modeling of biological tissue heating. Admissible thermal dose // Scientific Research of the Institute of Mathematics and Computer Science, 1(10) 2011, P. 11-20.
  16. Florin Filipoiu, Andrei Ioan Bogdan, Iulia Maria Carstea. Computer-aided analysis of the heat transfer in skin tissue // Proceedings of the 3rd WSEAS Int. Conference on Finite Differences - Finite Elements Finite Volumes - Boundary Elements. – 2010. – P. 53-59.
  17. Daniela Carstea, Ion Carstea, Iulia Maria Carstea. Interdisciplinarity in computer-aided analysis of thermal therapies // WSEAS Transactions on Systems and Control. 2011. – V.6. №4. – P. 115-124.
  18. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.

Надійшла до редакції 17.10.2014

Анатичук Л.І., Кузь Р.В.



Анатичук Л.І.

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

**ВПЛИВ ПОВІТРЯНОГО ОХОЛОДЖЕННЯ  
НА ЕФЕКТИВНІСТЬ СЕКЦІЙНОГО  
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ГЕНЕРАТОРА  
ДЛЯ АВТОМОБІЛЯ З ДИЗЕЛЬНИМ  
ДВИГУНОМ**



Кузь Р.В.

*У роботі розглянуто фізичну модель секційного термогенератора (ТЕГ) для дизельного двигуна з системою відводу тепла від ТЕГ, що містить повітряно-рідинний теплообмінник і електричний вентилятор. Наведено математичний опис моделі. Розроблено комп'ютерну модель секційного ТЕГ. Здійснено моделювання для дизельного двигуна потужністю 75 кВт. Знайдено оптимальні гарячі температури секцій генератора й оптимальні потужності вентилятора, за яких досягається максимальна корисна потужність і відповідно максимальний реальний ККД ТЕГ з урахуванням витрат на живлення вентилятора за температур навколишнього середовища в інтервалі  $-40...+50^{\circ}\text{C}$ . Наведено порівняння ККД секційного генератора з раніше отриманими значеннями для односекційного ТЕГ. Показано, що реальний ККД секційного ТЕГ з системою відводу тепла в 1.2 – 1.4 рази вищий, ніж для односекційного.*

**Ключові слова:** рекуперация тепла, термоелектричний генератор, двигуни внутрішнього згорання.

*The paper is concerned with a physical model of sectional thermoelectric generator (TEG) for a diesel engine with a system of heat removal from TEG comprising an air-to-liquid heat exchanger and an electric fan. A mathematical description of the model is presented. A computer model of sectional TEG is developed. Computer simulation for a 75 kW diesel engine is performed. The optimal hot temperatures of the generator sections and the optimal fan powers whereby maximum net power is attained and, accordingly, maximum real efficiency of TEG with regard to expenditures on the fan supply for ambient temperatures in the range of  $-40...+50^{\circ}\text{C}$  are found. A comparison of sectional generator efficiency to the previously obtained values for one-section TEG is made. It is shown that a real efficiency of sectional TEG with a heat removal system is 1.2 – 1.4 times higher than that of one-section TEG.*

**Keywords:** heat recovery, thermoelectric generator, internal combustion engines.

## Вступ

Використання відходів тепла від двигунів внутрішнього згорання – актуальне практичне застосування термоелектрики. Його метою є економія палива за рахунок використання відходів тепла двигуна для генерації електричної енергії [1, 2]. Відомо, що наявність термоелектричного генератора у складі автомобіля суттєво впливає на його роботу. Одним з негативних чинників, які знижують ефективність ТЕГ є витрати, пов'язані з необхідністю відводу тепла від термоелектричного генератора. Детальну оцінку витрат на тепловідведення від односекційного

термоелектричного генератора для автомобілів з різними типами двигунів наведено у роботах [3, 4]. Показано, що затрати на відвід тепла від односекційного ТЕГ теплообмінниками з електровентиляторами можуть досягати 15-25% від виробленої ТЕГ електричної енергії. Також встановлено, що ефективність тепловідводу від ТЕГ для автомобіля має оптимальні значення, які залежать від потужності живлення системи тепловідводу та температури навколишнього повітря. Актуальним є подальше дослідження з метою встановлення аналогічних закономірностей для секційних ТЕГ, тому що, як відомо [1, 2], використання секційних ТЕГ забезпечує вищу ефективність рекуперації скидуваного тепла.

*Мета цієї роботи* – створити методичку комп'ютерного моделювання секційного термоелектричного генератора для автомобіля з дизельним двигуном та рідинно-повітряним охолодженням і перевірити ефективність методу для конкретного випадку двигуна та термогенератора.

### Фізична модель секційного термоелектричного генератора для автомобіля

Детально фізичну модель автомобіля з односекційним ТЕГ, де враховано забезпечення тепловідводу від ТЕГ, та її математичний опис розглянуто в [3]. Відмінністю моделі в цій роботі є те, що ТЕГ містить 3 секції. Як показано в [6], секціонування дає можливість підвищити ефективність ТЕГ, проте використання більшої кількості секцій не раціональне. Тому зупинимося детальніше на моделі ТЕГ.

Розрахунок максимальної ефективності секційного термоелектричного генератора проводився за методикою [1]. Розглянемо ТЕГ, що складається з 3-х секцій, з'єднаних послідовно відносно потоку гарячого газу й холодного теплоносія (рис. 1).

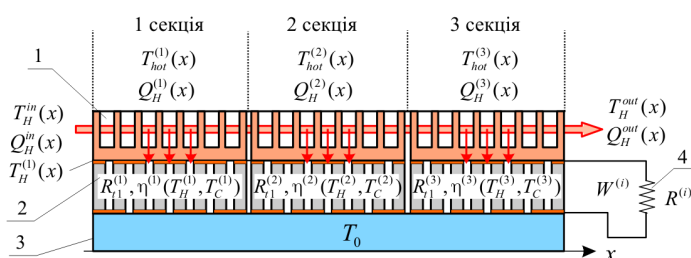


Рис. 1. Фізична модель секційного термоелектричного генератора:

- 1 – гарячий теплообмінник; 2 – термоелектричні батареї; 3 – холодний теплообмінник;  
4 – узгоджене електричне навантаження секції.

Кожна секція ТЕГ складається з гарячого теплообмінника (1), термоелектричної батареї (2) з тепловим опором  $R_{t2}^{(i)}$  і коефіцієнтом корисної дії  $\eta(T_H, T_0)$ ; холодного теплообмінника (3) з температурою  $T_0$ . Термоелектричні батареї кожної із секцій навантажені на узгоджене електричне навантаження  $R^{(i)}$  (4). Вхідний потік гарячого газу має температуру  $T_H^{in}$  і теплову потужність  $Q_H^{in}$ . Гарячий газ віддає частину тепла  $Q_H^{(i)}(x)$  за температури  $T_{hot}^{(i)}(x)$  гарячому теплообміннику. На виході ТЕГ потік газу має температуру  $T_H^{out}$  й теплову потужність  $Q_H^{out}$ . З гарячого теплообмінника тепло передається термоелектричній батареї, нагріваючи її гарячу сторону до температури  $T_H^{(i)}(x)$ . Холодна сторона термоелектричних батарей підтримується за температури  $T_0$ . Для розрахунків максимально можливої потужності ТЕГ будемо нехтувати тепловими втратами.

### Математичний та комп'ютерний опис моделі

Для оптимізації термоелектричного генератора необхідно знайти розподіли температур та теплових потоків у термоелектричних батареях кожної з секцій. Такий розрахунок для показаної моделі можливий тільки з застосуванням комп'ютерного моделювання.

Розглянемо одну із секцій генератора та умовно розділимо її на 3 області  $\Omega_1 - \Omega_3$  з границями  $g_1 - g_{10}$  (рис. 2). Область  $\Omega_1$  являє собою гарячий теплообмінник з теплоносієм, область  $\Omega_2$  – термоелектричну батарею, область  $\Omega_3$  – гарячий та холодний теплообмінники.

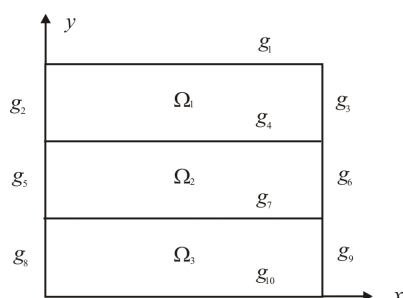


Рис. 2. Комп'ютерне представлення областей та границь секції ТЕГ.

В області  $\Omega_1$  наявне масоперенесення гарячого теплоносія. Для цієї області рівняння теплопровідності матиме вигляд

$$-\nabla(\kappa_H(T)\nabla T) = -\rho_H(T)C_H(T)\bar{v}\nabla T, \quad (1)$$

де  $\rho_H$  – густина газу,  $C_H$  – теплоємність газу,  $\kappa_H$  – теплопровідність газу,  $v_H$  – швидкість руху газу. Граничні умови для області  $\Omega_1$  враховують неперервність потоку газу в межах секції та між секціями, потік тепла через теплообмінники.

теплообмінники.

В області  $\Omega_2$  наявне виділення тепла Джоуля в термоелектричній батареї. Для області  $\Omega_2$  рівняння теплопровідності має вигляд

$$-\nabla(\kappa_{TE}(T)\nabla T) = Q_J, \quad (2)$$

де  $\kappa_{TE}$  – ефективна теплопровідність термоелектричної батареї,  $Q_J$  – тепло Джоуля, що виділяється в об'ємі термоелектричної батареї.

Граничні умови для області  $\Omega_2$  враховують взаємодію термобатареї з теплообмінниками.

Область  $\Omega_3$  в цій моделі ТЕГ вважається термостатованою з температурою  $T_0$ .

Сукупність граничних умов математично виражається таким чином:

g1:  $q_1^{(i)}(x) = 0, \quad (3)$

g2, g3:  $Q_H^{in(1)} = Q_H^{in}, \quad Q_H^{in(i+1)} = Q_H^{out(i)}, \quad Q_H^{out(N)} = Q_H^{out}, \quad (4)$

g4:  $Q_H^{(i)}(x) = (T_H^{(i)}(x) - T^{(i)}(x)) / R_{t1}^{(i)} \quad (5)$

g5, g6:  $q_4^{(i)}(y) = 0, \quad (6)$

g7:  $Q_C^{(i)}(x) = (T_C^{(i)}(x) - T^{(i)}(x)) / R_{t2}, \quad (7)$   
 $T(x) = T_0$

$\Omega_3, g8, g9, g10: \quad T(x, y) = T_0. \quad (8)$

Сукупність рівнянь (1)-(2) з граничними умовами (3-8) робить можливим знайти поле температур  $T(x, y)$  в ТЕГ та визначити розподіл температур  $T_H^{(i)}(x)$  по гарячих сторонах термоелектричних батарей секцій.

Тоді потужність кожної секції можна визначати з наступного виразу:

$$W^{(i)} = \int Q_H^{(i)}(x)\eta(T_H^{(i)}(x), T_C^{(i)}(x))dx. \quad (9)$$

Загальна потужність генератора

$$W_{TEG} = W^{(1)} + W^{(2)} + W^{(3)}. \quad (10)$$

ККД термоелектричного генератора

$$\eta_{TEG} = \frac{W_{TEG}}{Q_H^{in}}. \quad (11)$$



Для розрахунку електричної потужності ТЕГ з урахуванням забезпечення роботи системи тепловідводу необхідно знати ефективність повітряно-рідинного теплообмінника

$$Q_{cool} = f(W_{cool}, T_L, T_A), \quad (12)$$

де  $Q_{cool}$  – теплова потужність системи тепловідводу,  $W_{cool}$  – електрична потужність живлення системи тепловідводу,  $T_L$  – температура рідини,  $T_A$  – температура повітря. Така залежність отримана з експериментальних досліджень теплообмінника [3].

Ефективний ККД ТЕГ вводиться виразом:

$$\eta_{ef} = (W_{TEG} - W_{cool}) / Q_{in}. \quad (13)$$

Система рівнянь (1)-(2) з граничними умовами (3)-(8) розв'язувалася методом скінченних елементів [6] на двомірній сітці.

На рис. 3 наведено приклад розрахованого комп'ютерним моделюванням двомірного температурного поля в секціях ТЕГ.

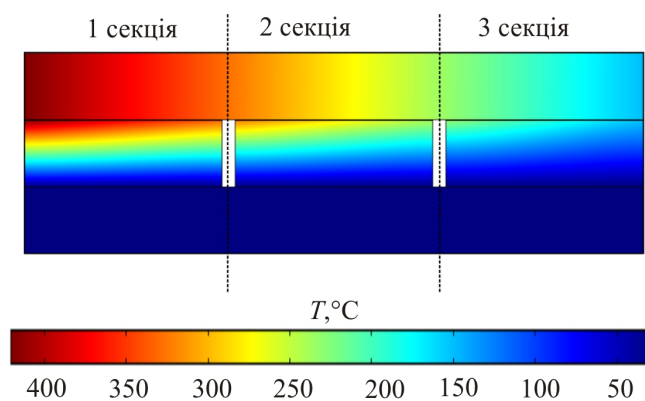


Рис. 3. Розподіл температури в секціях ТЕГ.

Подальша оптимізація ТЕГ полягає у знаходженні оптимальних гарячих температур секцій варіацією теплових опорів секцій для досягнення максимального інтегрального ККД ТЕГ.

### Приклад розрахунку параметрів ТЕГ

Для прикладу розрахуємо основні параметри секційного ТЕГ для дизельного двигуна потужністю 75 кВт, з температурою вихлопних газів 420°C.

Для розрахунку ККД та потужності було обрано термоелектричні матеріали на основі *Bi-Te*, які є одними з кращих за добротністю в робочому діапазоні температур ТЕГ для дизельних двигунів [6]. Необхідні для розрахунків характеристики повітряно-рідинного теплообмінника взято з роботи [3].

**Оптимізація гарячої температури ТЕГ.** Спочатку здійснювалася оптимізація гарячих температур секцій ТЕГ за методикою [2]. На рис. 4 наведено приклад такої оптимізації для третьої секції ТЕГ. Як видно, наявний оптимум по ККД ТЕГ, залежний від гарячої та холодної температур. На рис. 5 наведено значення оптимальних гарячих температур секцій в залежності від їх холодної температури.

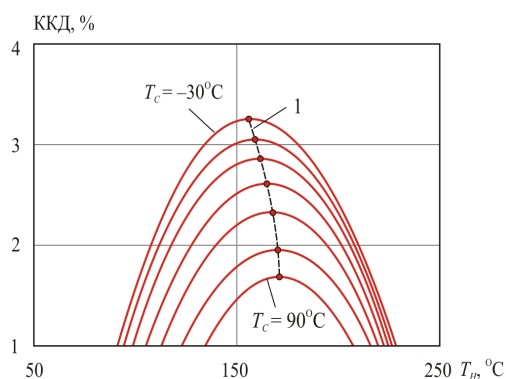


Рис. 4. Залежність ККД 3-ї секції ТЕГ від гарячої температури секції.  $T_c$  змінюється від  $-30^{\circ}\text{C}$  до  $+90^{\circ}\text{C}$ . 1 – оптимальні гарячі температури.

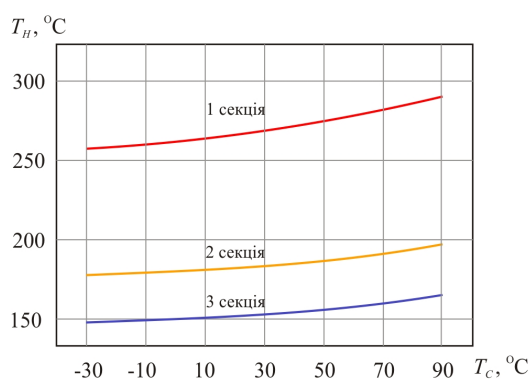


Рис. 5. Залежність оптимальної гарячої температури секцій ТЕГ від їх холодної температури.

**Оптимізація системи тепловідводу.** Розрахунок оптимальних витрат на відвід тепла від секцій ТЕГ робився за методикою [3, 4]. На рис. 6 наведено величину теплової потужності, яку необхідно відводити від ТЕГ залежно від холодної температури ТЕГ.

На рис. 7. наведено величини ККД кожної з трьох секцій ТЕГ та інтегрального ККД ТЕГ залежно від холодної температури ТЕГ.

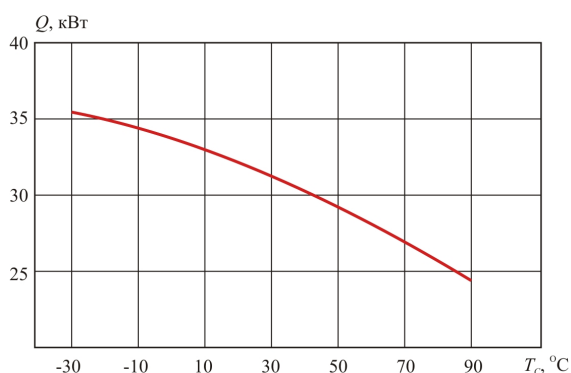


Рис. 6. Залежність теплової потужності, яку потрібно відводити від ТЕГ від холодної температури ТЕГ.

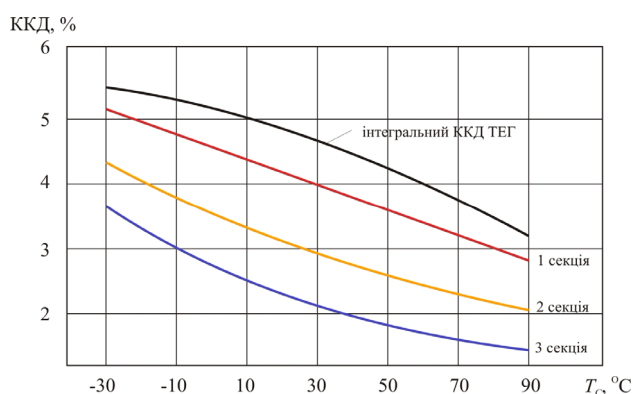


Рис. 7. Залежність ККД секцій та інтегрального ККД ТЕГ від температури холодної сторони ТЕГ.

На рис. 8 наведено результати оптимізації системи «ТЕГ-система охолодження» для різних температур навколишнього середовища  $T_{amb}$ . Тут показано величини оптимальних потужностей вентилятора системи охолодження. Вони становлять  $\sim 14\% \dots 24\%$  від потужності термогенератора. На рис. 9 показано залежність електричної потужності ТЕГ з урахуванням витрат на тепловідвід.

На рис. 10 наведено порівняння ККД односекційного ТЕГ [3] та трисекційного ТЕГ, проаналізованого в цій роботі.

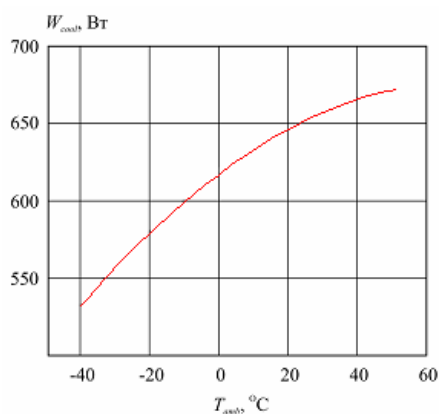


Рис. 8. Залежність оптимальної електричної потужності системи охолодження ТЕГ від температури навколишнього середовища.

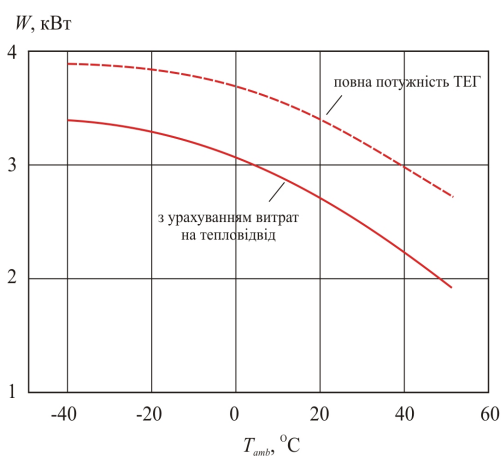


Рис. 9. Залежність електричної потужності ТЕГ від температури навколишнього середовища.

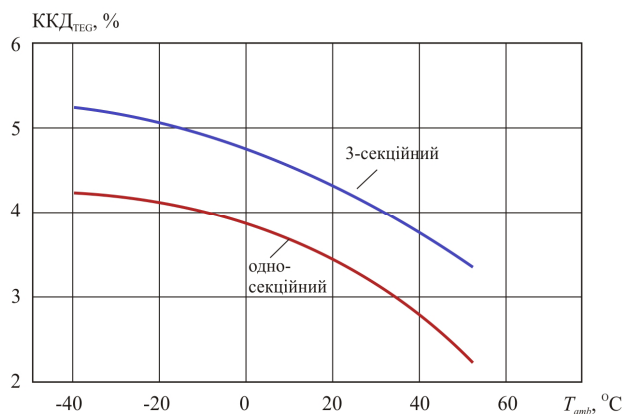


Рис. 10. Залежність ККД ТЕГ від температури навколишнього середовища.

Видно, що використання секцій у генераторі за однакових інших умов дає кращі показники по ККД. Використання секцій дає можливість забезпечити в 1.2 -1.4 рази вищу ефективність ТЕГ. Відповідно до результатів роботи [3] це може дати економію палива близько 3-7%.

## Висновки

1. Створено фізичну модель трисекційного термоелектричного генератора для автомобіля з дизельним двигуном. Наявність трьох секцій попередньо була обґрунтована під час дослідження багатосекційного генератора. Здійснено математичний опис трисекційного генератора та розроблено програмне забезпечення для його дослідження й оптимізації.
2. Ефективність комп'ютерного моделювання продемонстровано на конкретному варіанті генератора

- для автомобіля з дизельним двигуном потужністю 75 кВт. Отримано залежності оптимальних значень температур гарячих сторін секцій залежно від температури холодної сторони ТЕГ в інтервалі –30...+90°C. Встановлено, що з підвищенням температури холодної сторони оптимальні температури гарячої сторони також зміщуються в область вищих значень.
- Здійснено оптимізацію системи тепловідводу. Знайдено оптимальні витрати електричної енергії на відвід тепла. Встановлено, що ці витрати зростають від 530 Вт до 670 Вт зі збільшенням температури навколишнього середовища від –40°C до +50°C.
  - Визначено потужність ТЕГ залежно від температури навколишнього середовища. Встановлено, що найвище значення потужності (~4 кВт) досягається за  $T_{amb} = -40^{\circ}\text{C}$  і зменшується до 2.8 кВт при  $T_{amb} = +50^{\circ}\text{C}$ . Частина цієї енергії витрачається на забезпечення відводу тепла від ТЕГ. З урахуванням цих витрат потужність генератора при  $T_{amb} = -40^{\circ}\text{C}$  становить 3.2 кВт і зменшується до 2 кВт за  $T_{amb} = +50^{\circ}\text{C}$ .
  - Знайдено значення ККД секцій та інтегрального ККД ТЕГ залежно від температури холодної сторони ТЕГ. Найбільші значення ККД отримані на першій секції, до якої безпосередньо підводиться вихлопний газ від двигуна. ККД змінюється від ~5% до 3% зі зміною холодної температури ТЕГ в інтервалі –30...+90°C. Наступна секція, до якої підводиться газ, що пройшов першу секцію, реалізує значення ККД від 4.3% до 2%. Третя секція, якою утилізується тепло вихлопних газів, що пройшли першу і другу секції, дає найменші значення ККД в інтервалі 3.6...1.4%. При цьому інтегральний ККД є найвищим за  $T_c = -30^{\circ}\text{C}$  і становить ~5.5%. Він зменшується до 3.2% за  $T_c = +90^{\circ}\text{C}$ .
  - Порівняння ККД односекційного генератора з трисекційним демонструє зростання ККД за використання 3-х секцій від 4.2% до 5.2% при  $T_{amb} = -40^{\circ}\text{C}$ . ККД трисекційного генератора залишається вищим і за більш високих температур навколишнього середовища. За  $T_{amb} = +50^{\circ}\text{C}$  ККД трисекційного ТЕГ становить 3.3%, в той час як ККД односекційного ТЕГ становить всього 2.2%.
  - В цілому здійснені дослідження демонструють переваги трисекційного ТЕГ у електричній потужності та ККД в 1.2...1.4 рази. Отримані результати також підтверджують ту обставину, що ТЕГ для дизельного двигуна є більш ефективним при експлуатації за низьких температур навколишнього середовища. Витрати електричної енергії на забезпечення відводу тепла від ТЕГ також мінімальні.

## Література

- Анатичук Л.І. Ефективність термоелектричних рекуператорів тепла вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер // Термоелектрика, 2011. – №4. – С.78-83.
- Анатичук Л.І. Термоелектричний генератор для бензинового двигуна / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Розвер // Термоелектрика, 2012. – №2. – С.93-100.
- Анатичук Л.І. Вплив повітряного охолодження на ефективність термоелектричного генератора дизельного автомобіля / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. Термоелектрика, 2014. – №2. – С.60-67.
- Анатичук Л.І. Вплив повітряного охолодження на ефективність термоелектричного генератора бензинового автомобіля / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь, Ю.Ю. // Термоелектрика, 2014. – №3. – С.87-91.
- PTC Mathcad – Engineering Calculations Software. [www.ptc.com](http://www.ptc.com).
- Anatyhuk L.I., Kuz' R.V. Materials for vehicular thermoelectric generators // Proc. of ICT-2011, Michigan, USA.
- Кузь Р.В. Компьютерное моделирование термоэлектрического однокаскадного генераторного модуля / Кузь Р.В., Струтинский М.Н. // Термоэлектричество, 2010. – №3. – С. 22-28.

Надійшла до редакції 17.10.2014

УДК 53.082

Анатичук Л.І., Лисько В.В.



Анатичук Л.І.

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



Лисько В.В.

**СПОСОБИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ЯКІСНИХ  
ЕЛЕКТРИЧНИХ ТА ТЕПЛОВИХ  
КОНТАКТІВ ПРИ ВИМІРЮВАННІ  
ПАРАМЕТРІВ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ  
ПАРАМЕТРІВ**

---

*Створено комп'ютерну модель, що дає можливість здійснювати дослідження похибок вимірювання електропровідності та теплопровідності при застосуванні притискних контактів для підведення струму і тепла до вимірювального зразка. Визначено похибки вимірювань для випадку точкових контактів. Встановлено, що похибки вимірювання теплопровідності та електропровідності можуть досягати 45%. Наведено результати досліджень способів зменшення цих похибок шляхом створення на торцевих поверхнях зразка металевих контактних покриттів. Встановлено, що за наявності на торцях зразка шарів нікелю та міді навіть за найнесприятливішого розташування одного точкового контакту похибка вимірювання електропровідності знаходиться в межах 1.5-1.8%. Визначено похибки при вимірюванні теплопровідності. Встановлено, що для контактної структури Ni-Cu-Ni з вольфрамовою антидифузійною пластиною ці похибки за найнесприятливішого розташування точкових контактів зменшаться до 7.4% у випадку однієї точки дотику на обох торцях зразка та до 1% – у випадку трьох точок дотику.*

**Ключові слова:** вимірювання, похибки, електропровідність, теплопровідність.

*A computer model is created that allows studying the errors in the measurement of electric conductivity and thermal conductivity when using pressure contacts for current and heat supply to the measured sample. The measurement errors for the case of point contacts are determined. It is established that the errors in the measurement of thermal conductivity and electric conductivity can reach 45%. The results of research on the methods of reducing these errors by creation of metal contact coatings on the sample end surfaces are presented. It is established that if nickel and copper layers are available on the sample end surfaces, even with the worst arrangement of one point contact, the error in the measurement of electric conductivity lies within 1.5-1.8%. The errors in the measurement of thermal conductivity are determined. It is established that for Ni-Cu-Ni contact structure with a tungsten anti-diffusion plate these errors with the worst arrangement of point contacts will be reduced to 7.4% in case of one contact point on both sample end surfaces and to 1% – in case of three contact points.*

**Key words:** measurements, electroconductivity, thermal conductivity.

**Вступ**

*Загальна характеристика проблеми.* Одним з найнадійніших методів вимірювання температурних залежностей властивостей термоелектричних матеріалів є абсолютний метод [1,

2]. У роботах [3-6] детально розглянуто основні джерела похибок при застосуванні цього методу та можливості їх мінімізації. Досягнуто значень похибок: теплопровідності – до 2.4%, термоЕРС – до 0.8%, електропровідності – до 0.7%, термоелектричної добротності – до 4.7% [7].

При цьому одним з важливих завдань під час вимірювань є забезпечення надійного електричного та теплового контакту досліджуваного зразка з елементами конструкції вимірювальної установки. Це пов'язано з тим, що неякісні контакти можуть призводити до значних відхилень від одномірності в розподілах температури та електричного потенціалу у зразку і, відповідно, до похибок при вимірюваннях. Особливо важливе це питання під час вимірювань при високих температурах, коли застосування припоїв стає неможливим, а притискні контакти можуть бути навіть точковими.

Тому *мета цієї роботи* – визначення похибок вимірювання електропровідності та теплопровідності, що виникають при застосуванні притискних контактів внаслідок порушень одномірності розподілів температури та електричного потенціалу, а також розробка способів мінімізації цих похибок.

### Фізична, математична та комп'ютерна моделі

У випадку застосування притискних контактів наявні спотворення електричного потенціалу та температури у приконтактних областях. Для зменшення цього впливу вимірювальні зонди та термомпари розміщуються за можливістю подалі від торців на бічній поверхні зразка. Це робить можливим позбавитись похибок у визначенні температури на зразку при визначенні термоЕРС зразка. Однак, при визначенні електропровідності та теплопровідності відхилення від одномірності розподілів тепла та електрики у зразку будуть спричиняти похибки і в такому випадку.

### Вимірювання електропровідності

Розглядався зразок термоелектричного матеріалу у вигляді циліндра довжиною  $l$  та діаметром  $d$  (рис. 1). На бічній поверхні зразка зроблено отвори та встановлено циліндричні зонди. Вважалось, що електричний струм до зразка підводиться через точкові контакти на його торцевих поверхнях – контакти зразка з нагрівником та термостатом, які в абсолютному методі застосовуються для вимірювання теплопровідності та одночасно служать струмопідводами під час вимірюванні електропровідності. Розміщення точок підведення струму на торці зразка може бути довільним. Електропровідність зразка визначається за формулою

$$\sigma = \frac{l I}{S U}, \quad (1)$$

де  $U$  – спад напруги між вимірювальними зондами,  $S$  – площа поперечного перерізу зразка.

Неодномірність густини струму у зразку, викликана неідеальністю контактів, призводитиме до похибок у визначенні електропровідності, розрахованої за формулою (1).

Для визначення впливу розміщення контактів необхідно розрахувати розподіл електричного потенціалу у зразку, виходячи з рівняння

$$-\nabla(\sigma \nabla \varphi) = 0 \quad (2)$$

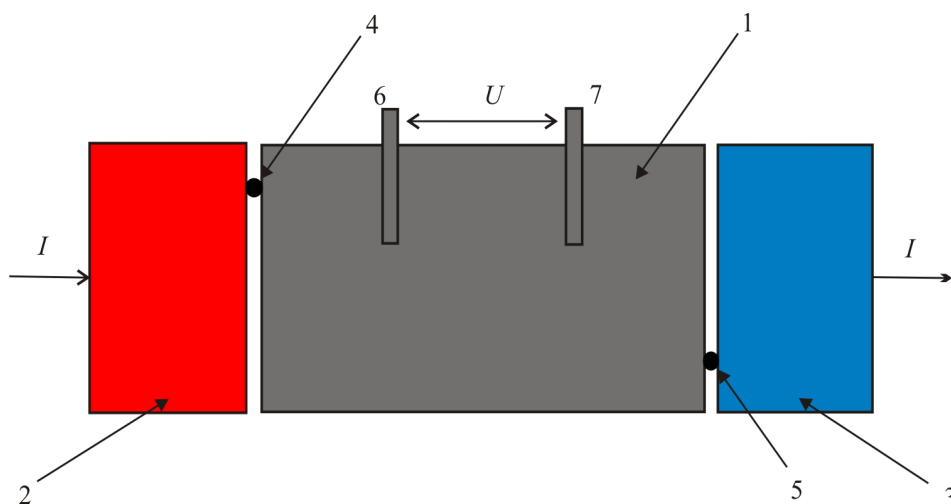


Рис. 1. Фізична модель для дослідження впливу контактів на точність вимірювання електропровідності термоелектричного матеріалу:

$I$  – досліджуваний зразок, 2 – нагрівник, 3 – термостат, 4, 5 – точкові контакти для підведення струму до зразка, 6, 7 – вимірювальні зонди.

з наступними граничними умовами:

1) для поверхні торця зразка, вільної від контакту з струмопідводами, та бічної поверхні зразка

$$n(\sigma \nabla \varphi) = 0; \quad (3)$$

2) для точок підведення струму до зразка

$$n(\sigma \nabla \varphi) = I. \quad (4)$$

Похибка у визначенні електропровідності  $\delta\sigma$  знаходиться за формулою

$$\delta\sigma = \left| 1 - \frac{U/I}{U_{id}/I_{id}} \right| \cdot 100\%, \quad (5)$$

де  $U, I$  – різниця потенціалів між зондами і струм через зразок згідно моделі;  $U_{id}, I_{id}$  – різниця потенціалів між зондами і струм через зразок в ідеальному випадку, коли густина струму однакова по всьому зразку.

### Вимірювання теплопровідності

При вимірюванні теплопровідності аналіз ситуації дещо ускладнюється наявністю переносу тепла випромінюванням та теплопровідністю газу в області, де немає безпосереднього контакту зразка з нагрівником та термостатом (рис. 2).

Для знаходження розподілу температури необхідно розв'язати рівняння теплопровідності

$$\nabla(-\kappa \cdot \nabla T) = Q, \quad (6)$$

де  $\kappa$  – теплопровідність,  $Q$  – внутрішнє джерело тепла (рівне  $Q_h$  для об'єму нагрівника та нулю для об'єму зразка).

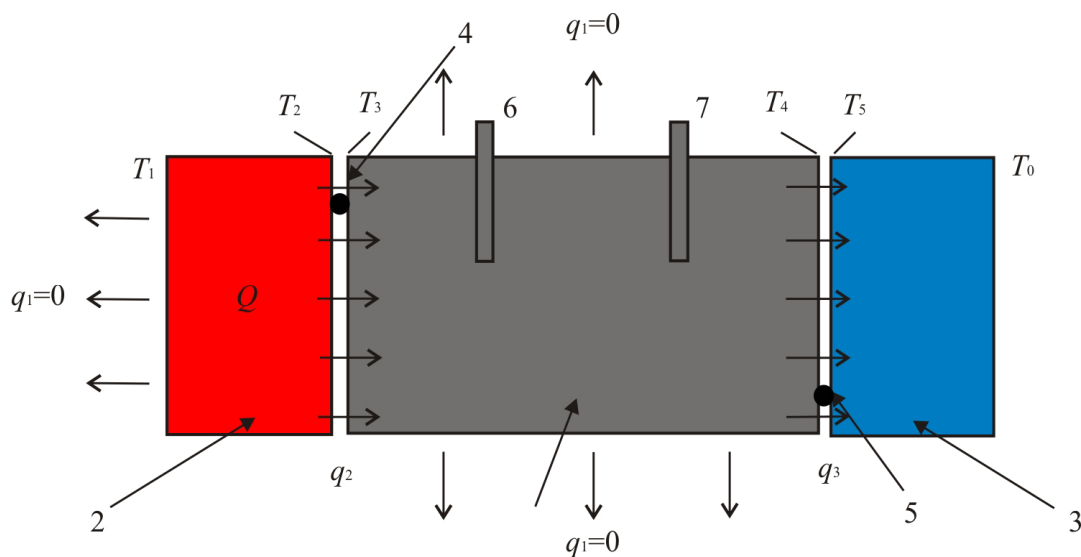


Рис. 2. Фізична модель для дослідження впливу контактів на точність вимірювання теплопровідності термоелектричного матеріалу:

1 – досліджуваний зразок, 2 – еталонний нагрівник, 3 – термостат, 4, 5 – області безпосереднього контакту зразка з нагрівником та термостатом, 6, 7 – вимірювальні зонди.

Граничні умови для такої задачі:

1) теплова ізоляція бічної поверхні зразка та еталонного нагрівника

$$q_1 = 0; \quad (7)$$

2) фіксована температура термостата

$$T = T_0; \quad (8)$$

3) передача тепла в зазорі між нагрівником та зразком через шар газу (ксенону) та випромінюванням

$$q_2 = -\varepsilon\sigma_B(T_2^4 - T_3^4) - \kappa_{Xe}\nabla T; \quad (9)$$

4) передача тепла в зазорі між зразком та термостатом через шар газу (ксенону) та випромінюванням

$$q_3 = -\varepsilon\sigma_B(T_4^4 - T_5^4) - \kappa_{Xe}\nabla T; \quad (10)$$

5) передача тепла від нагрівника до зразка та від зразка до термостата в області їх безпосереднього контакту

$$\begin{aligned} T_2 &= T_3, \quad \kappa_{heater}\nabla T = \kappa_{sample}\nabla T, \\ T_4 &= T_5, \quad \kappa_{sample}\nabla T = \kappa_{thermostat}\nabla T. \end{aligned} \quad (11)$$

Для розрахунків використано комп'ютерне моделювання за допомогою пакету Comsol Multiphysics.



### Результати комп'ютерного моделювання похибок при вимірюванні електропровідності

Було розглянуто наступні варіанти місць точкового контакту зразка з струмопідводами: 1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3, 3-3, 4-4, 4-2, 4-5 (рис. 3) для випадку, коли  $l = 9$  мм,  $d = 6$  мм, відстань між зондами  $a = 5$  мм.

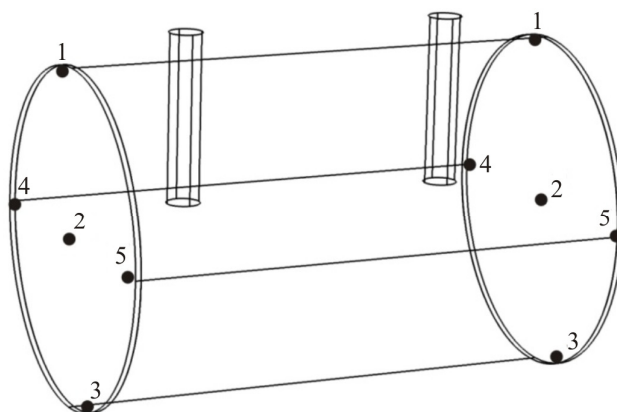


Рис. 3. Розміщення точкових контактів для підведення струму на торцях зразка.

Як показало комп'ютерне моделювання, похибки при вимірюванні електропровідності у такому випадку можуть досягати 45%. Для вирівнювання густини струму у зразку, а, отже, і зменшення цих похибок, на поверхні торців можна нанести тонкий металевий шар, наприклад, нікелевий.

Залежності відносної похибки вимірювання електропровідності від товщини нікелевого покриття  $h$  для вказаних напрямків пропускання струму показано на рис. 4, 5.

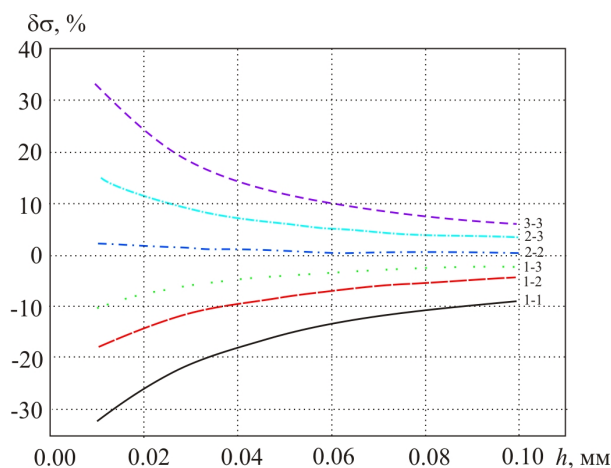


Рис. 4. Залежності відносної похибки вимірювання електропровідності від товщини нікелевого покриття для різних напрямків пропускання струму (1-1, 1-2, 1-3, 2-2, 2-3, 3-3).

Для кращого вирівнювання електричного потенціалу на торці зразка можна нанести також додатково шар міді. Залежності похибки вимірювання електропровідності від товщини мідного покриття для різних напрямків пропускання струму показано на рис. 6.

Для кращого вирівнювання електричного потенціалу на торці зразка можна нанести також додатково шар міді. Залежності похибки вимірювання електропровідності від товщини мідного покриття для різних напрямків пропускання струму показано на рис. 6.

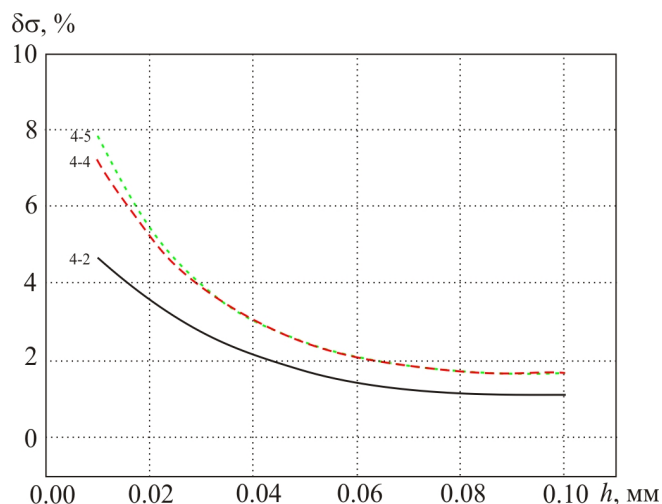


Рис. 5. Залежності відносної похибки вимірювання електропровідності від товщини нікелевого покриття для різних напрямків пропускання струму (4-4, 4-2, 4-5).

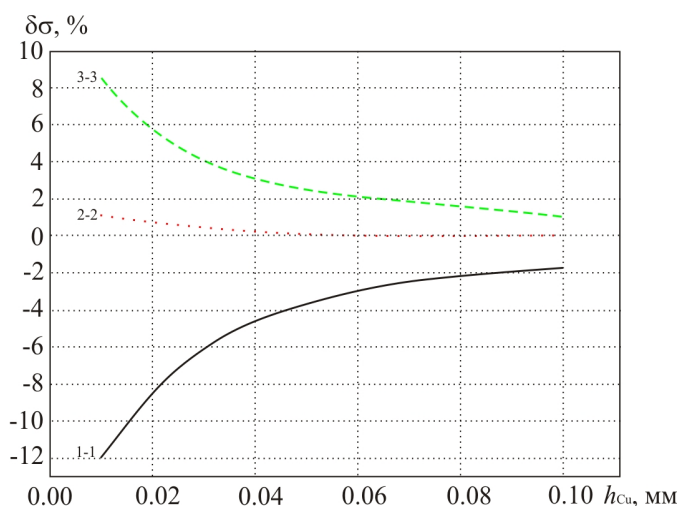


Рис. 6. Залежності похибки вимірювання електропровідності від товщини мідного покриття для різних напрямків пропускання струму (товщина нікелю – 10 мкм).

Як видно, навіть за найнесприятливішого розташування одного точкового контакту похибка вимірювання електропровідності знаходиться в межах 1.5-1.8% (за наявності на торцях зразка шару нікелю товщиною 10 мкм та міді – 100 мкм).

## Результати комп'ютерного моделювання похибок при вимірюванні теплопровідності

Для розглянутого випадку контактного покриття з нікелю та міді на рис. 7 показано залежності похибок при вимірюваннях теплопровідності від товщини тепловирівнюючого шару міді. Вважається, що безпосередній контакт зразка і теплообмінних поверхонь здійснюється в області діаметром  $d_{cont}$  (для показаного на рисунку випадку 0.1 мм) і може довільно розташовуватись на поверхні торця.

Залежність похибки від діаметра контакту показано на рис. 8. В розглянутому випадку товщина нікелевого покриття – 10 мкм, мідного – 100 мкм.

Через наявність переносу тепла випромінюванням в зазорі між зразком та теплообмінними поверхнями величина похибки вимірювання залежатиме від температури. Цю залежність для різних

варіантів розташування точкового контакту та товщини мідного контактного покриття показано на рис. 9. Як видно, з ростом температури похибки зменшуватимуться.

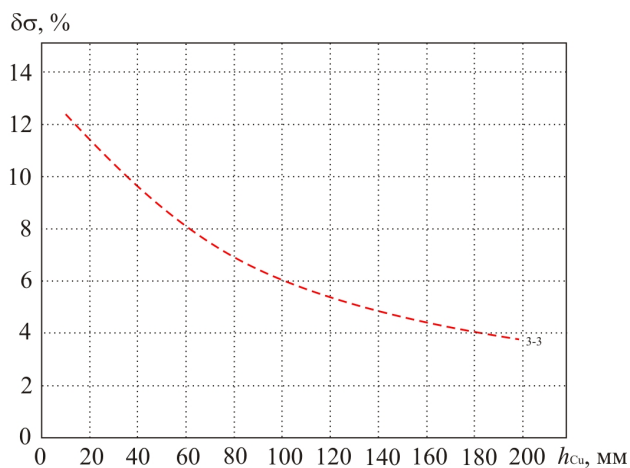


Рис. 7. Залежності похибки вимірювання теплопровідності від товщини мідного покриття (товщина нікелю – 10 мкм).

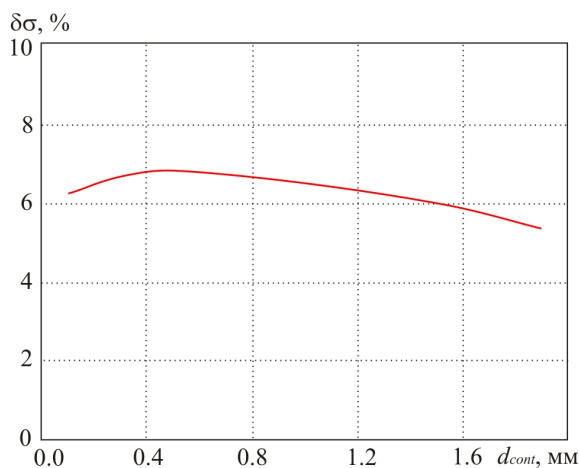


Рис. 8. Залежності похибки вимірювання теплопровідності від діаметра області безпосереднього контакту зразка з теплообмінними поверхнями.

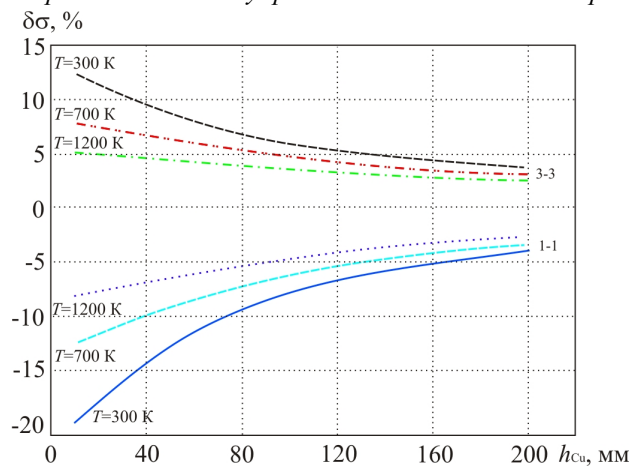


Рис. 9. Залежності похибки вимірювання теплопровідності від товщини мідного покриття для різних варіантів розташування точкового контакту між зразком і теплообмінними поверхнями та різних температур.

Ще одним важливим питанням у забезпеченні якісних контактів є стійкість цих контактів до підвищених температур. Як показали експериментальні дослідження, за температур до  $900^{\circ}\text{C}$  може відбуватись дифузія і злипання поверхонь нагрівника та термостата з металевим покриттям зразка. Це робить неможливим демонтаж зразка після вимірювань. Для запобігання цьому на обох сторонах зразка можна розмістити тонкі антидифузійні пластини.

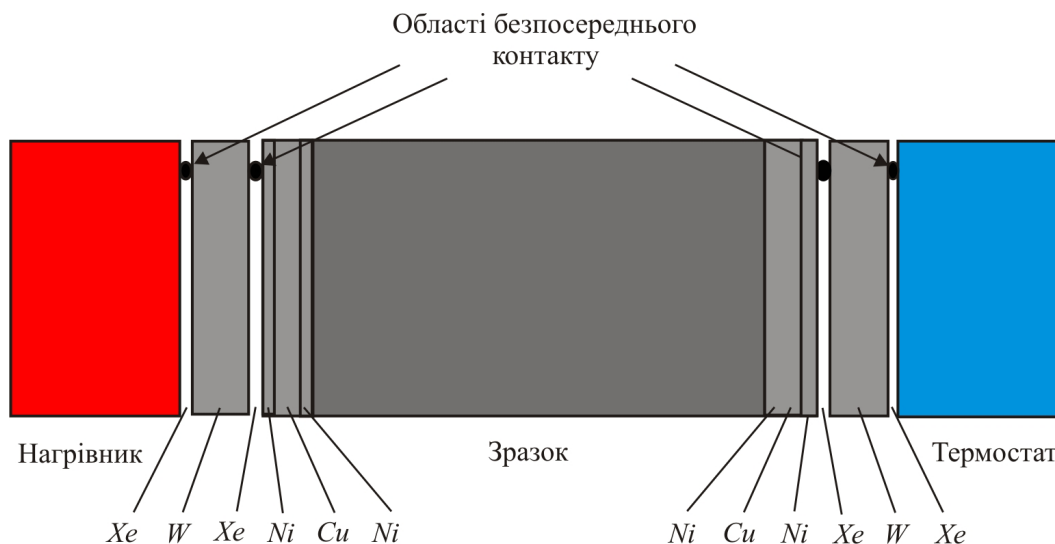


Рис. 10. Схематичне зображення контактної структури.

Тому розглянуто також випадок контактної структури, наведеної на рис. 10. Вона являє собою нанесені на торці зразка покриття з нікелю (10 мкм), міді (100 мкм) та знову нікелю (10 мкм). Зразок з таким покриттям притискається до нагрівника і термостата через пластини з вольфраму (товщиною 200 мкм) таким чином, що безпосередній контакт зразка з пластиною і пластини з теплообмінником здійснюється у симетричних точках. Результати моделювання для різного розташування таких контактів вздовж радіуса зразка  $r$  показано на рис. 11.

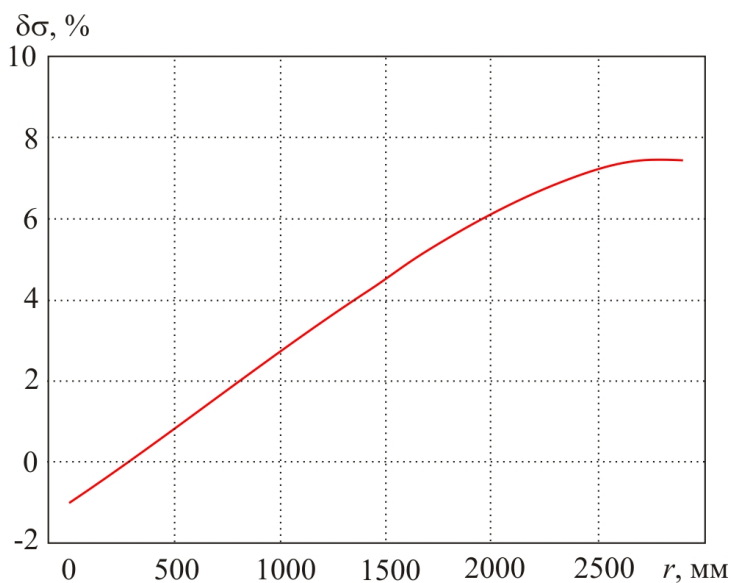


Рис. 11. Залежність похибок вимірювання теплопровідності від місця розташування точкових контактів на торцях зразка.

Таким чином, при найгіршому розташуванні контактів (по одному на торці) похибка при вимірюванні теплопровідності становитиме близько 7.4%.

На практиці слід розраховувати на наявність щонайменше трьох точок дотику поверхонь торців зразка з нагрівником та термостатом. Було проведено комп'ютерні дослідження такого випадку, які показали значне зниження похибок – навіть за найнесприятливішого розташування трьох точок дотику на поверхні зразка похибки у вимірюванні теплопровідності не перевищуватимуть 1%. Похибки при вимірюванні електропровідності при цьому зменшаться до ~ 0.5%.

## Висновки

1. Визначено похибки вимірювань електропровідності та теплопровідності для випадку точкових електричних і теплових контактів між зразком і струмо- та теплопідводами. Встановлено, що ці похибки за несприятливого розташування точок дотику досягатимуть близько 45%.
2. Розроблено способи зменшення цих похибок шляхом створення на торцевих поверхнях зразка металевих контактних покриттів на основі нікелю та міді. Встановлено, що для типових розмірів досліджуваного зразка за наявності на торцях зразка шарів нікелю товщиною до 10 мкм та міді товщиною до 100 мкм навіть за найнесприятливішого розташування одного точкового контакту похибка вимірювання електропровідності становитиме до 1.8%, теплопровідності – до 7.8%. За наявності трьох точок дотику ці похибки зменшаться до рівня 0.5 та 1% відповідно.
3. Розглянуто випадок застосування вольфрамової антидифузійної пластини для запобігання з'єднанню зразка з поверхнями струмо- та теплопідводів за підвищених температур. Встановлено, що така пластинка практично не впливатиме на похибки вимірювань.

## Література

1. Moore J.P., Williams R.K., Graves R.S. Precision measurement of the thermal conductivity, electrical resistivity, and Seebeck coefficient from 80 to 400 K and their application to pure molybdenum. // Rev. Sci. Instrum. – 1974. – 45. – №1. P 87-95.
2. Anatyshuk L.I., Pervozvansky S.V., Razinkov V.V. Precise measurement of cooling thermoelectric material parameters: methods, arrangements and procedures. / Proc. of the 12<sup>th</sup> Intern. conf. thermoelectrics. Japan, 1993. – P. 553-564.
3. Анатичук Л.І. Установка для вимірювання властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу / Л.І. Анатичук, М.В. Гаврилюк, В.В. Лисько // Термоелектрика. – 2010. – №3. – С. 41-49.
4. Патент України № 71614. МПК (2012.01) G01R 27/00. Пристрій для визначення електропровідності, теплопровідності та термоЕРС термо-електричних матеріалів/ Анатичук Л.І., Лисько В.В. Заявка № у 2011 13846 від 24.11.2011. Опубл. 25.07.2012, Бюл №14.
5. Анатичук Л.І. Дослідження впливу випромінювання на точність вимірювання теплопровідності абсолютним методом / Л.І. Анатичук, В.В. Лисько // Термоелектрика. – 2012. – №1. – С. 67-76.
6. Измерение термоэлектрических свойств материалов при высоких температурах / Л.И. Анатичук, Н.В. Гаврилюк, В.В. Лысько [и др.] Термоэлектричество. – 2013. – №6. – С. 72-77.
7. Anatyshuk L.I., Lysko V.V. On improvement of the accuracy and speed in the process of measuring characteristics of thermoelectric materials. / Proc. of the 11<sup>th</sup> European conf. on thermoelectrics. Netherlands, 2013, P. 64.

Надійшла до редакції 03.10.2014

---

**НОВИНИ**  
Міжнародної  
Термоелектричної  
Академії





## ДЖОН СТОКГОЛЬМ

(до 80-річчя від дня народження)

14 жовтня нинішнього року відсвяткував свій 80-літній ювілей Джон Стокгольм – віце-президент міжнародної термоелектричної академії, член редколегії журналу «Термоелектрика», відомий дослідник й інженер у галузі термоелектрики, президент компанії Марвель Термоелектрикс, Франція.

Джон Стокгольм народився в Нейлле-на-Сені (Франція). Широкий діапазон отриманих знань, різнобічна освіта (диплом інженера Еколь Національ, учений ступінь університету міста Лілль (Франція) і звання магістра Гарвардського університету, Кембридж, штат Массачусетс, США) дали йому можливість успішно працювати в різних галузях техніки (механіка, теплотехніка, захист навколишнього середовища і техніка плазми).

Однак вчений віддав перевагу термоелектриці, здобувши найбільші досягнення в галузі термоелектричних матеріалів, моделюванні й розробці охолоджувальних систем, в організації виробництва і впровадженні в практику численних термоелектричних приладів та пристроїв. Особливої уваги заслуговують його праці з питань використання термоелектрики для кондиціонування повітря на наземному, морському й підводному транспорті та розв'язанні інших актуальних проблем.

Джон Стокгольм – автор багатьох публікацій і патентів з термоелектрики, учасник міжнародних конференцій, форумів і нарад з питань термоелектрики. Його доповіді на цих наукових зібраннях завжди викликають великий інтерес, оскільки вирізняються широким діапазоном піднятих проблем і розв'язків, реалізмом і розумінням потреб як виробників, так і споживачів термоелектричної продукції.

Джон Стокгольм, знавець і цінитель рідної йому європейської культури, сприяє розвитку культури, науки і техніки в багатьох країнах світу, активно проявляє себе в міжнародній науково-організаційній діяльності; визнанням цього було обрання його президентом міжнародного термоелектричного товариства (1991-1993 рр.). Нині він – член ради цього товариства, віце-президент Міжнародного термоелектричної академії, член товариства EUROSCIENCE, Європейського термоелектричного товариства, Американської асоціації з розвитку науки, Товариства матеріалознавства (США), Американського товариства інженерів у галузі тепла, охолодження й кондиціонування повітря, Американського товариства технічного навчання, Наукової ради інженерів і вчених Франції, Французької асоціації з розвитку науки.

За багатогранну і плідну науково-організаційну діяльність, зокрема за наукові досягнення в галузі термоелектрики, Джона Стокгольма відзначена Срібною медаллю Товариства сприяння прогресу (Франція, 1996 р.), дипломом Міжнародної термоелектричної академії (2002 р.) і Почесним Золотим призом у номінації «За фундаментальний внесок у термоелектрику» (2004 р.).

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН і МОН України, редакція журналу «Термоелектрика» щиро вітають Джона Стокгольма з його славним ювілеєм, бажають міцного здоров'я, нових творчих успіхів.





## ТЕУТ АНДРІЙ ОЛЕГОВИЧ

(до 60-річчя від дня народження)

3 вересня нинішнього року виповнилося 60 літ Андрієві Олеговичу Теуту – відомому спеціалістові в галузі матеріалознавства напівпровідників, академіку Міжнародної термоелектричної академії, кандидату технічних наук, завідувачу лабораторії «Східний науково-дослідний гірничо-металургійний інститут кольорових металів» (ДДП «ВНИИ цветмет»).

Питаннями виготовлення термоелектричних матеріалів (синтезу), заготовок віток термоелементів (пресованих, екструдованих, зонновирівняних) для охолоджувачів і генераторів А.О. Теут став займатися з 1981 року, працюючи апаратником, технологом, начальником відділу цеху. Споживачами товарної продукції були підприємства Ленінграда (нині Санкт-Петербург), Москви, Києва, Одеси, Львова, Чернівців та інших міст. А.О. Теут брав участь у розробці нових матеріалів і вдосконаленні технологій їх виробництва.

1984 року без відриву від виробництва поступив в аспірантуру Московського інституту сталі і сплавів (кафедра матеріалознавства напівпровідників); 1990 року захистив кандидатську дисертацію «Оптимізація технології виготовлення екструдованих із сплавів на основі  $Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$  віток для термоелектричних охолоджувальних пристроїв».

1994 року обраний академіком Міжнародної термоелектричної академії. З 1996 року, після призначення головним металургом (згодом заступником директора з питань науки) Дослідного свинцевого заводу, коло наукових інтересів ученого значно розширилося, праця в галузі термоелектрики поєднувалася з розв'язанням питань збагачення руд, металургії кольорових і благородних металів.

Нині А.О. Теут бере участь у розробці інноваційного проекту організації випуску термоелектричних перетворювачів енергії на основі власної сировинної бази Республіки Казахстан.

В цілому визначилися основні напрями наукових досліджень і практичних розробок вченого:

- матеріалознавство напівпровідників;
- термомеханічна обробка термоелектричних матеріалів;
- розробка й освоєння технології виготовлення віток термоелементів для напівпровідникових перетворювачів енергії;
- технологічна та конструкторська розробка напівпровідникового перетворювача теплової енергії в електричну і виготовлення дослідного зразка термоелектричного генератора струму.

А.О. Теут – автор багатьох наукових публікацій в авторитетних журналах, а також патентів «Лабораторний млин для сипучих матеріалів» та «Спосіб одержання напівпровідникових матеріалів на основі халькогенідів металів». Вчений виступав з доповідями з проблем вивчення і застосування напівпровідникових матеріалів.

За успіхи у науково-виробничій діяльності А.О. Теут удостоєний ордена третього ступеня «Трудова доблесть» та нагрудного знака третього ступеня Міністерства індустрії і торгівлі Республіки Казахстан.

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН і МОН України, редакція журналу «Термоелектрика» щиро вітають шановного Андрія Олеговича Теута з 60-річним ювілеєм, бажають міцного здоров'я, щастя, 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 прищвидження 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:

<p>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.</p>
--

<p>Дата Підписи</p>
---------------------

**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 Марє, 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 багатоконпонентних 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]. ...

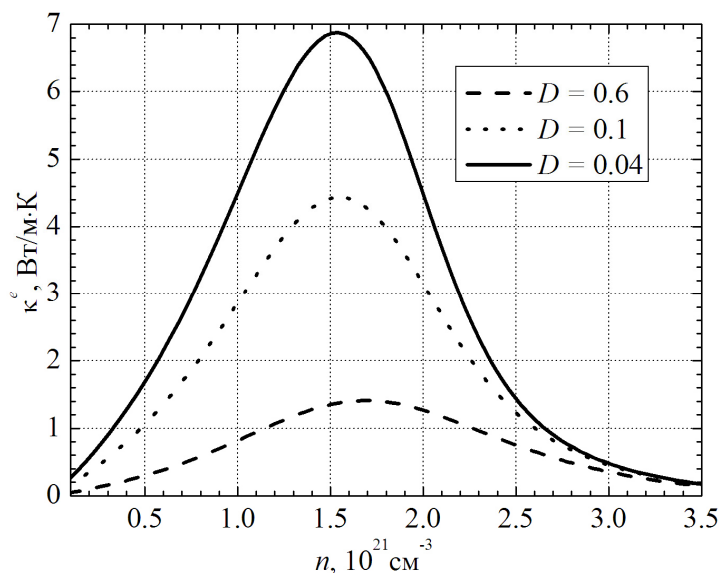


Рис. 1. Залежності електронної теплопровідності  $\kappa^e$  від  $n$ .

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

### 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.