

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 5

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

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

Підписано до друку: 25.12.2014 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

- Гуцул І.В., Гуцул В.І. Дослідження нестационарного розподілу температури та термоелектрорушійної сили анізотропного оптикотермоелемента при паралельних напрямках променевого потоку і градієнта температури 5

Матеріалознавство

- Ромака В.А., Рогль П., Стадник Ю.В, Ромака Л.П., Качаровський Д., Крайовський В.Я., Корж Р.О., Горинь А.М. Особливості електронної структури та механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ 12
- Гайдар Г. П., Баранський П. І. Концентраційні залежності параметра анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp}/\mu_{\parallel}$ і параметра анізотропії термоЕРС захоплення електронів фононами $M = \alpha_{\parallel}^{\phi}/\alpha_{\perp}^{\phi}$ в $n-Ge$ та $n-Si$ 22

Конструювання

- Лобунець Ю.М. ТЕГ теплообмінного типу для суднових силових установок 31
- Михайловський В.Я., Кузь Р.В., Лисько В.В., Максимук М.В., Мочернюк Р.М. Термоелектричні генераторні модулі з матеріалів на основі $n-InSe$ та $p-PbTe$ для діапазону робочих температур 30-500°C 39
- Анатичук Л.І., Кузь Р.В. Вплив повітряного охолодження на ефективність секційного термоелектричного генератора для автомобіля з бензиновим двигуном 49
- Ахиска Р. ТЕГPAS нове обладнання для випробувань термоелектричних генераторів 55
- Дудаль В.О. Про використання термоелектричних генераторів під асфальтовим покриттям 67

Технології

- Запаров С.Ф. Засоби обробки ТЕМ та їх порівняльний аналіз 76

Метрологія і стандартизація

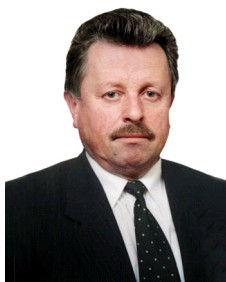
- Анатичук Л.І., Лисько В.В Про підвищення швидкодії при вимірюванні теплопровідності абсолютним методом 86

Новини

- Вихор Л.М. (до 60-річчя від дня народження) 95

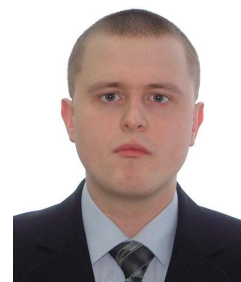
УДК 621.315.592

Гуцул І.В., Гуцул В.І.



Гуцул І.В.

Чернівецький національний університет
імені Ю. Федьковича, вул. Коцюбинського, 2,
Чернівці, 58012 Україна



Гуцул В.І.

**ДОСЛІДЖЕННЯ НЕСТАЦІОНАРНОГО
РОЗПОДІЛУ ТЕМПЕРАТУРИ ТА
ТЕРМОЕЛЕКТРОРУШІЙНОЇ СИЛИ**

**АНІЗОТРОПНОГО ОПТИКОТЕРМОЕЛЕМЕНТА ПРИ ПАРАЛЕЛЬНИХ
НАПРЯМАХ ПРОМЕНЕВОГО ПОТОКУ І ГРАДІЄНТА ТЕМПЕРАТУРИ**

Наведено розв'язок неоднорідного нестационарного рівняння теплопровідності при паралельних напрямках градієнта температури і променевого потоку анізотропної пластини $ZnAs_2$ з урахуванням закону Бугера-Ламберта та проаналізовано залежність температурного розподілу від координат і часу. Отримано вирази поперечної термоелектрорушійної сили для випадків оптичного пропускання та поверхневого поглинання.

Ключові слова: анізотропне середовище, анізотропний оптикотермоелемент, термостат, променевий потік, градієнт температури, поперечна термоелектрорушійна сила.

The solution of the inhomogeneous unsteady-state thermal conductivity equation under parallel directions of temperature gradient and radiant flux of $ZnAs_2$ anisotropic plate with regard to the Bouguer-Lambert law is presented, and the dependence of temperature distribution on coordinates and time is analyzed. The expressions for the transverse thermopower are obtained for the cases of optical transmission and surface absorption.

Key words: anisotropic medium, anisotropic optical thermoelement, thermostat, radiant flux, temperature gradient, transverse thermopower.

Вступ

Перспективи використання анізотропних середовищ з різною величиною оптичної прозорості для реєстрації та перетворення високоінтенсивних променевих потоків спонукають до всебічного вивчення їх властивостей. Одним із методів генерування електрорушійної сили є метод поперечної термоелектрорушійної сили (термоЕРС). Незважаючи на те, що це явище досліджувалось ще Томсоном [1], минуло майже століття перш ніж Самойловичу із співробітниками вдалось реалізувати цю ідею у вигляді анізотропного термоелемента [2]. Відсутність традиційного спаю, наявність тільки однієї ланки, взаємна перпендикулярність теплового потоку та термоелектричного поля зумовили їх велику перспективність і призвели до появи нових поколінь різних приладів і пристроїв, які не мають відповідних вітчизняних і зарубіжних аналогів [3-6]. На сьогодні є джерела, енергію яких досить складно реєструвати і перетворювати існуючими методами. У нашій роботі для цього використовуються середовища з різною величиною оптичної прозорості. Такі середовища дають можливість перетворювати поглинуту частину променевої енергії за допомогою теплопірокалориметричних ефектів. Проведений аналіз показує, що для променевих потоків УФ-,

видимої та ІЧ-областей спектра реалізація цього методу особливо перспективна для випадку використання явища поперечної термоЕРС [1-5]. Це призвело до розробки анізотропних оптикотермоелементів (АОТ) [7]. Вибір конкретних АОТ і необхідних режимів роботи визначається умовами експлуатації і залежить як від параметрів використовуваних матеріалів, так і від взаємних напрямів поширення променевого і теплового потоків відносно вибраних кристалографічних орієнтацій матеріалу.

Нестационарний розподіл температури та термоЕРС АОТ

Розглянемо АОТ у вигляді прямокутної пластини розмірами a, b, c (рис. 1), виготовленої з матеріалу, коефіцієнти теплопровідності χ і термоЕРС α якого у лабораторній системі координат (XYZ) , повернутій на кут φ у площині XOY відносно кристалографічної $(X'Y'Z')$, мають вигляд

$$\chi = \begin{vmatrix} \chi_{\parallel} \sin^2 \phi + \chi_{\perp} \cos^2 \phi & (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \sin \phi \cos \phi & 0 \\ (\chi_{\parallel} - \chi_{\perp}) \sin \phi \cos \phi & \chi_{\parallel} \cos^2 \phi + \chi_{\perp} \sin^2 \phi & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{\perp} \end{vmatrix}, \quad (1)$$

$$\alpha = \begin{vmatrix} \alpha_{\parallel} \sin^2 \phi + \alpha_{\perp} \cos^2 \phi & (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \phi \cos \phi & 0 \\ (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sin \phi \cos \phi & \alpha_{\parallel} \cos^2 \phi + \alpha_{\perp} \sin^2 \phi & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\perp} \end{vmatrix},$$

де $\chi_{\parallel}, \chi_{\perp}$ і $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$ – компоненти тензорів χ та α .

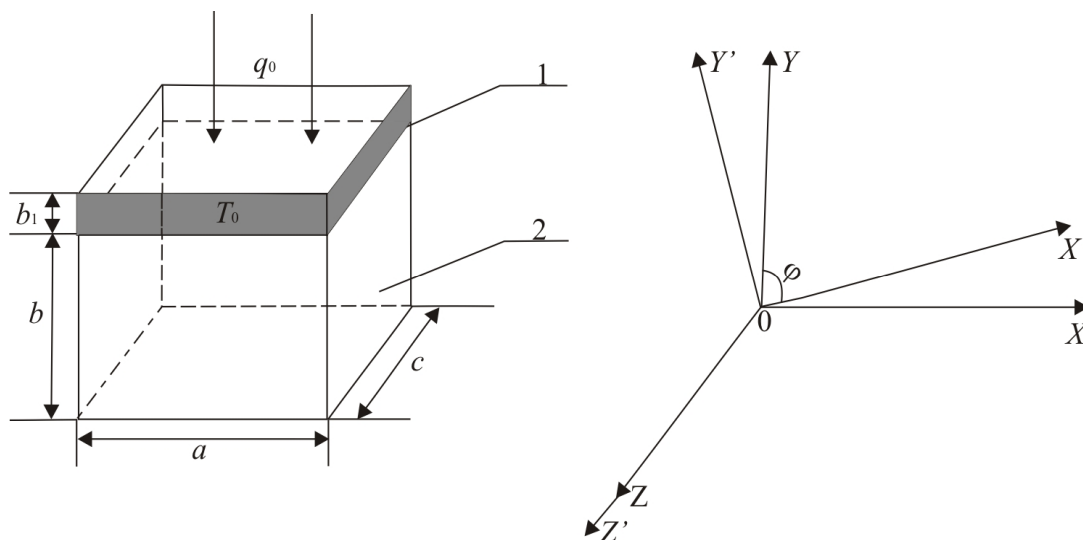


Рис.1. Схема АОТ: 1 – термостат, 2 – анізотропна пластинка. Справа – лабораторна система координат XYZ і орієнтація кристалографічних осей $X'Y'Z'$ пластинки 2.

На верхню грань термостата 1 товщиною b_1 , виготовленого із оптично прозорого в необхідному спектральному діапазоні довжин хвиль матеріалу з коефіцієнтом поглинання γ_1 , падає однорідний монохроматичний променевий потік густиною q_0 . Нижня грань термостата перебуває в теплооптичному контакті з верхньою гранню АОТ 2 за температури $T = T_0$. Бокові і нижні грані пластинки 2 адіабатично ізолювані. При цьому не враховуються крайові ефекти ($a = c \gg b$) [8]. Рівномірний монохроматичний променевий потік густиною q_0 і довжиною хвилі λ_0 , пройшовши

через таку пластину, викликає в ній появу градієнта температури і однозначно зв'язаної з ним поперечної термоЕРС.

За наявності внутрішніх джерел тепла нестационарний розподіл температури в АОТ можна знайти з основного закону теплопровідності [9]

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{d C_0} \sum_{i,k=1}^3 \chi_{ik} \frac{\partial^2 T}{\partial x_i \partial x_k} + \frac{q_v}{d C_0}, \quad (2)$$

де d – густина матеріалу АОТ, C_0 – питома теплоємність, χ_{ik} – відповідні компоненти тензора теплопровідності, які визначаємо із другого співвідношення системи (1), q_v – кількість тепла, що виділяється внутрішніми джерелами в одиниці об'єму за одиницю часу і визначається законом Бугера-Ламберта.

Для нестационарного розподілу температури в наближенні

$$\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial T}{\partial z} = 0, \quad \chi_{12} < \chi_{22}$$

рівняння теплопровідності (2) має вигляд

$$\frac{\partial T}{\partial t} = R^2 \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + P e^{-\gamma(b-y)}, \quad (3)$$

де $R^2 = \frac{\chi_{22}}{C_0 d}$, $P = \frac{q_0 \gamma}{C_0 d} \exp[-\gamma_1 b_1]$, γ – коефіцієнт поглинання матеріалу АОТ.

Розв'язок неоднорідного рівняння (3) за крайових і початкової умов

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{y=0} = 0; \quad T|_{y=b} = T_0; \quad T|_{t=0} = T_0 \quad (4)$$

будемо шукати у вигляді

$$T(y, t) = T_0 + V(y, t). \quad (5)$$

Підставляючи (5) в (3), отримаємо задачу теплопровідності

$$\frac{\partial V}{\partial t} = R^2 \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + P e^{-\gamma(b-y)} \quad (6)$$

для функції $V(y, t)$ за однорідними крайовими і початковою умовами

$$\left. \frac{\partial V}{\partial y} \right|_{y=0} = 0; \quad V|_{y=b} = 0; \quad V|_{t=0} = 0. \quad (7)$$

Загальний розв'язок неоднорідного рівняння (6) знайдемо у вигляді суми загального розв'язку однорідного і часткового розв'язку неоднорідного рівнянь (6), тобто

$$V(y, t) = V_{одн}(y, t) + V_{неодн}(y, t). \quad (8)$$

Загальний розв'язок однорідного рівняння (6) за нульовими крайовими умовами (7) призводить до задачі Штурма-Ліувіля, власною функцією якої є функція $\cos\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right]$, що

відповідає власним значенням $\lambda_n = \frac{(2n+1)\pi}{2b}$, де $n = 0, 1, 2, \dots$. Частковий розв'язок неоднорідного рівняння (6) шукаємо у вигляді розкладу в ряд Фур'є за власними функціями $\cos\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right]$ однорідної задачі:

$$V(y, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \Phi_n(t) \cos\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right]. \quad (9)$$

Підставляючи (9) та розклад неоднорідності рівняння теплопровідності (6) у ряд Фур'є за власними функціями однорідної задачі, одержимо рівняння для знаходження $\Phi_n(t)$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left\{ \Phi_n'(t) + \left[\frac{(2n+1)\pi}{2b} R \right]^2 \Phi_n(t) - \varphi_n \right\} \cos\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right] = 0, \quad (10)$$

де $\varphi_n = \frac{2}{b} \int_0^b P e^{-\gamma(b-y)} \cos\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right] dy$. Отриману рівність можна розглядати як розклад нуль-функції в ряд Фур'є за власними функціями $\cos\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right]$. Підставляючи $\Phi_n(t)$ у рівняння (9), одержимо розв'язок задачі теплопровідності (6)-(7) у такому вигляді:

$$V(y, t) = \int_0^t d\tau \int_0^b \left[\frac{2}{b} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left[\frac{(2n+1)}{2b} R\right]^2 (t-\tau)\right] \cos\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right] \cos\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}\xi\right] \right] P e^{-\gamma(b-\xi)} d\xi. \quad (11)$$

Введемо функцію впливу миттєвого точкового джерела тепла

$$G(y, \xi, t - \tau) = \frac{2}{b} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\left[\frac{(2n+1)}{2b} R\right]^2 (t-\tau)\right] \cos\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}y\right] \cos\left[\frac{(2n+1)\pi}{2b}\xi\right]. \quad (12)$$

Тоді розв'язок (11) набуде вигляду

$$V(y, t) = \int_0^t d\tau \int_0^b G(y, \xi, t - \tau) P e^{-\gamma(b-\xi)} d\xi. \quad (13)$$

Підставивши (13) у (5), одержимо після інтегрування кінцевий вираз для нестационарного розподілу температури:

$$T(y, t) = T_0 + \frac{2q_0\gamma}{b\chi_{22}} \exp[-\gamma_1 b_1] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left[(-1)^n \frac{(2n+1)\pi}{2b} - \gamma e^{-\gamma b} \right]}{\left[\gamma^2 + \left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} \right)^2 \right] \left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} \right)^2} \times \left[1 - \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2}{4} \frac{\chi_{22}}{C_0 d b^2} t \right) \right] \cos\left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} y \right). \quad (14)$$

Із співвідношення (14) видно, що нестационарний розподіл температури АОТ залежить від коефіцієнтів поглинання матеріалів термостата і термоелемента та анізотропії коефіцієнта теплопровідності. Крім цього температурний розподіл залежить від геометричних розмірів термоелемента і термостата та має складну нелінійну залежність від координати y та часу t .

На рис. 2 наведено графік розподілу температурного поля $\Delta T(y, t) = T(y, t) - T_0$ для АОТ, виготовленого із $ZnAs_2$, у випадку оптичного пропускання ($\gamma b \ll 1$), а на рис. 3 – у випадку

поверхневого поглинання ($\gamma b \gg 1$).

Компоненти напруженості термоелектричного поля E_i^T визначаються таким співвідношенням:

$$E_i^T = \sum_{k=1}^3 \alpha_{ik} \frac{\partial T}{\partial x_k}, \quad (i=1, 2, 3). \quad (15)$$

Підставивши (14) в (15), одержимо

$$E_x^T = -\frac{2q_0 \gamma \alpha_{12}}{b \chi_{22}} \exp[-\gamma_1 b_1] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left[(-1)^n \frac{(2n+1)\pi}{2b} - \gamma e^{-\gamma b} \right]}{\left[\gamma^2 + \left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} \right)^2 \right] \frac{(2n+1)\pi}{2b}} \times \left[1 - \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2}{4} \frac{\chi_{22}}{C_0 d b^2} t \right) \right] \sin\left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} y \right). \quad (16)$$

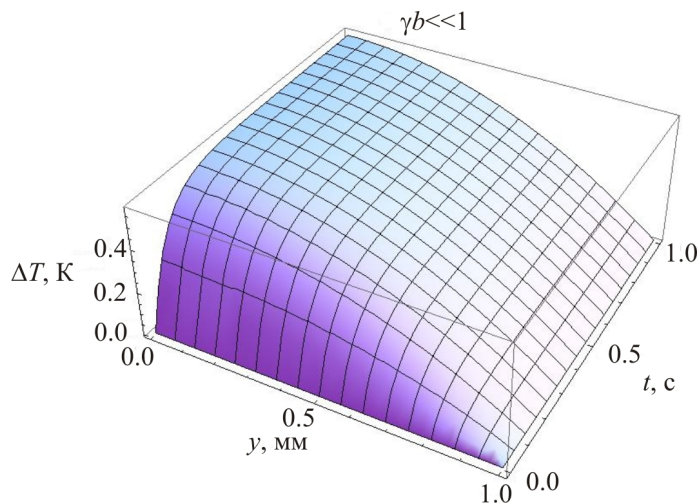


Рис.2. Розподіл температурного поля АОТ із $ZnAs_2$ у випадку оптичного пропускання.

Згідно з [10], поперечна термоЕРС ε_x визначається таким співвідношенням:

$$\varepsilon_x = \frac{1}{bc} \int_0^b dy \int_0^c dz \int_0^a E_x^T dx. \quad (17)$$

Підставляючи (16) у (17), одержимо після інтегрування вираз для поперечної термоелектрорушійної сили ε_x розглядуваного АОТ у вигляді

$$\varepsilon_x(t) = -\frac{2q_0 \gamma a \alpha_{12}}{\chi_{22}} \exp[-\gamma_1 b_1] \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left[(-1)^n \frac{(2n+1)\pi}{2b} - \gamma e^{-\gamma b} \right]}{\left[\gamma^2 + \left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} \right)^2 \right] \left(\frac{(2n+1)\pi}{2b} \right)^2} \times \left[1 - \exp\left(\frac{-(2n+1)^2 \pi^2}{4} \frac{\chi_{22}}{C_0 d b^2} t \right) \right]. \quad (18)$$

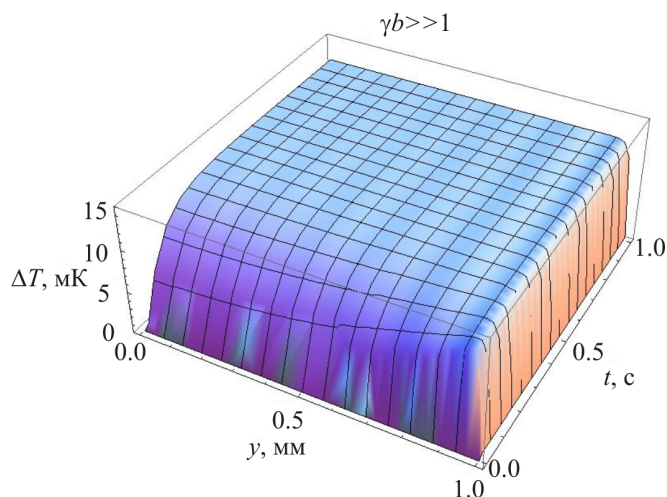


Рис.3. Розподіл температурного поля АОТ із $ZnAs_2$ у випадку поверхневого поглинання.

На рис. 4 і 5 наведено графіки залежності поперечної термоЕРС ϵ_x від висоти b АОТ та часу t для випадків оптичного пропускання ($\gamma b \ll 1$) та поверхневого поглинання ($\gamma b \gg 1$) відповідно.

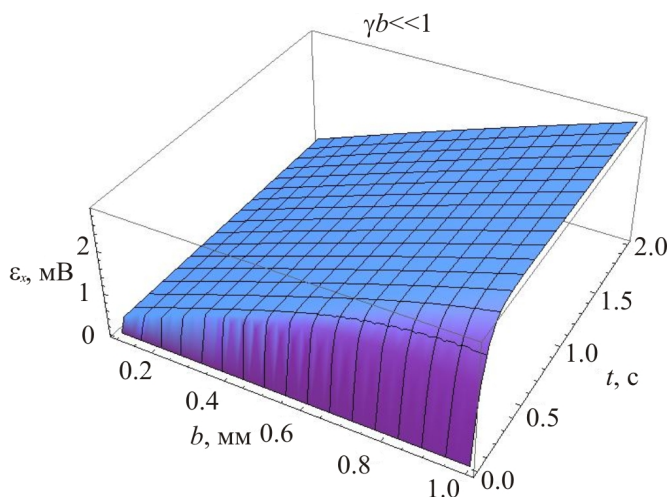


Рис.4. Залежність поперечної термоЕРС ϵ_x АОТ із $ZnAs_2$ у випадку оптичного пропускання від часу t і висоти b термоелемента при термостатуванні верхньої робочої грані.

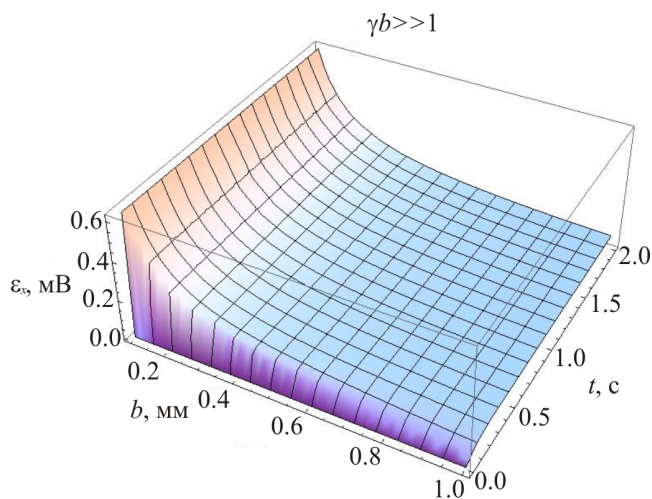


Рис.5. Залежність поперечної термоЕРС ϵ_x АОТ із $ZnAs_2$ у випадку поверхневого поглинання від часу t і висоти b термоелемента при термостатуванні верхньої робочої грані.

Встановлено, що з ростом часу t як у випадках оптичного пропускання, так і поверхневого поглинання, поперечна термоЕРС зростає і за певного значення t досягає постійної величини. З графіків видно, що з ростом висоти АОТ поперечна термоЕРС має складну нелінійну залежність у початкові моменти часу як для оптичного пропускання, так і поверхневого поглинання. У більш пізні моменти часу складна нелінійна залежність від висоти залишається для поверхневого поглинання, а для оптичного пропускання спостерігається квазілінійна залежність поперечної термоЕРС від висоти b АОТ.

Висновки

Досліджено вирази поперечної термоЕРС АОТ із $ZnAs_2$ за умови термостатування верхньої робочої грані для випадків оптичного пропускання та поверхневого поглинання. Розглянуті АОТ дають можливість реєструвати та контролювати променеві потоки в широкому спектральному діапазоні.

Література

1. Tomson W. On thermoelectric currents in linear conduction crystalline substance // *Math. Phys. Pap.* – 1882. – N. 1. – P. 266-273.
2. А. с. 230915 СССР. Термоэлемент / Пилат И.М., Самойлович А.Г., Анатычук Л.И. – Опубл. в Б. И., 1970, №3.
3. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Л.И. Анатычук // – К.: Наукова думка, 1979. – 767 с.
4. Анатычук Л.И. Вихревые термоэлектрические токи и вихревые термоэлементы / Л.И. Анатычук, О.Я. Лусте // *ФТП.* – 1976. – Т.10. – №5. – С. 817-831.
5. Снарский А.А. Анизотропные термоэлементы (Обзор) / А.А. Снарський, А.М. Пальти, А.А. Ащеулов // *ФТП.* – 1997. – Т.31. – №11. – С. 1281-1298.
6. Ashcheulov A.A., Rarenko I.M., Voronka N.K. Optimized materials based on cadmium antimonide and their application // *J. of Thermoelectricity.* – 1995. – N. 3. – P. 73-88.
7. Ashcheulov A.A., Gutsul I.V. Anisotropic optical thermoelectric elements // *J. of Thermoelectricity.* – 1997. – N. 3. – P. 81-89.
8. Слипченко В.Н., Снарский А.А. Влияние анизотропии теплопроводности на поперечную термоЭДС / В.Н. Слипченко, А.А. Снарський // *ФТП.* – 1974. – Т.8. – №10. – С. 2010-2012.
9. Лыков А.В. Теория теплопроводности. / А.В. Лыков // – М.: Высшая школа, 1967. – 600 с.
10. Снарский А.А. ЭДС термоэлементов, использующих анизотропию термоЭДС. I. Анизотропные термоэлементы прямоугольной формы / А.А. Снарський // *ФТП.* – 1977. – Т.11. – №10. – С. 2053-2055.

Надійшла до редакції 02.12.2014

УДК 537.32; 538.93

Ромака В.А.^{1,2}, Рогль П.³, Стадник Ю.В.⁴, Ромака Л.П.⁴,
Качаровський Д.⁵, Крайовський В.Я.², Корж Р.О.², Горинь А.М.⁴

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

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

³Віденський університет, вул. Верингерштрассе, 42, Відень, А-1090, Австрія;

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

⁵Інститут низьких температур і структурних досліджень ім. В. Тшебетовського Польської
Академії наук, вул. Окольна, 2, Вроцлав, 50-422, Польща

ОСОБЛИВОСТІ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ТА МЕХАНІЗМІВ ЕЛЕКТРОПРОВІДНОСТІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності магнітної сприйнятливості, питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС термоелектричного матеріалу $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0.01 - 0.10$. Вперше отримано збільшення значень коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^(x)$ при легуванні n - $ZrNiSn$ атомами рідкісноземельного металу Ce у результаті реалізації валентного стану Ce^{4+} , що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи, а твердий розчин $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ є перспективним термоелектричним матеріалом.*

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

The crystal and electronic structures, the temperature and concentration dependencies of the magnetic susceptibility, resistivity, and the Seebeck coefficient of the $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ thermoelectric material in the ranges: $T = 80 - 400$ K, $x = 0.01 - 0.10$ were studied. Increasing values of the thermoelectric power factor $Z^(x)$ were for the first time observed in n - $ZrNiSn$ doped with Ce atoms in Ce^{4+} valence state. This leads to the generation of donor defects in the crystal and makes $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ solid solution a promising thermoelectric material.*

Key words: electronic structure, resistivity, Seebeck coefficient.

Вступ

Спроби отримати термоелектричні матеріали з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1] шляхом легування напівпровідника n - $ZrNiSn$ атомами рідкісноземельних металів (R) не увінчалися успіхом [2-4]. У [5] показано, що із заміщенням Zr атомами R у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи, що зумовлює дрейф рівня Фермі ϵ_F від зони провідності і призводить до росту значень питомого опору та зменшення коефіцієнта термоЕРС.

Річ у тому, що із формуванням твердих тіл за участі R атомів їх валентні електрони йдуть на утворення хімічних зв'язків або переходять у зону провідності, а електрони частково заповненої $4f$ -оболонки у результаті невеликого розміру (~ 0.04 нм) залишаються локалізованими на іонному острові. Типове значення валентності рідкісноземельних металів $3+$ (R^{3+}). Це означає, що R атом покидають 3 валентних електрони, їхня $4f$ -оболонка заповнена частково, а генерований у $Zr_{1-x}R_xNiSn$ дефект має акцепторну природу. В усіх раніше досліджених твердих розчинах $Zr_{1-x}R_xNiSn$ [6] валентність R атомів становила $3+$, а для $4f$ -електронів завжди реалізовувався випадок максимальної локалізації: відповідні електронні оболонки поводити себе як атомні і характеризувалися тими ж квантовими числами L , S , J , як і стани відповідного ізольованого іона.

У низки рідкісноземельних металів, зокрема, Ce та Sm , Eu , Yb валентність, поряд із $3+$, може відповідно набувати значень $4+$ та $2+$ (аномальна валентність) [7]. Так, у випадку Ce^{3+} $4f$ -оболонка містить 1 неспарений електрон ($4f^1$) і є пустою ($4f^0$) у випадку валентності Ce^{4+} (атом Ce покидає 4 валентних електрони). Це призводить до того, що для відповідних атомів енергетично близькими є різні валентні стани і атоми рідкісноземельних елементів можуть володіти у середньому дробовим числом $4f$ -електронів (проміжна валентність (intermediate valence) [7]). У сполуках за участі R металів, що є напівпровідниками, $4f$ -рівень розташовується поблизу зони провідності (ε_c).

Тобто, можна очікувати, що у випадку легування напівпровідника n - $ZrNiSn$, наприклад, атомами Ce їх $4f$ -оболонка може втратити стабільність. А тому виникла ідея використати властивість Ce змінювати валентність за легування n - $ZrNiSn$, що може призвести до генерування у кристалі структурних дефектів тепер донорної природи і відповідати умові отримання матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [8]. У свою чергу, дослідження магнітної сприйнятливості сполук з Ce дає можливість у парамагнітній області ідентифікувати ступінь забудови $4f$ -оболонки [9].

Мета роботи – вивчення механізмів провідності n - $ZrNiSn$, легуваного Ce , що дає можливість прогнозувати поведінку кінетичних характеристик $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ і дослідити умови отримання матеріалу з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну.

Методики досліджень

Досліджувалася кристалічна структура, розподіл густини електронних станів (DOS), магнітні, електрокінетичні та енергетичні характеристики $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$. Зразки синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [10] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склад зразків контролювалися за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури проводились методами Корінгі-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [11] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [12]. Точність розрахунку положення рівня Фермі ε_f становить ± 8 меВ. Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термоЕРС (α) у відношенні до міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод

Фарадея) зразків $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ у діапазонах: $T = 80\text{--}400$ К, $N_D^{Ce} \approx 1.9 \cdot 10^{20}$ см⁻³ ($x = 0.01$) $\div 1.9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0.10$) і напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кЕ.

Структурні дослідження $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ показав їх відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи не виявили слідів інших фаз. Заміщення атомів меншого розміру Zr ($r_{Zr} = 0.1602$ нм) атомами Ce ($r_{Ce} = 0.172$ нм) очікувано веде до збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ (рис. 1).

Уточнення кристалічної структури $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного заміщення та зайнятості кристалографічної позиції Zr ($4a$) показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури та масиву брегівських відбиттів отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів $Zr(Ce)$ для $x \geq 0.01$, становить 100%. Іншими словами, як і у попередніх випадках $Zr_{1-x}R_xNiSn$ [6], відбувається упорядкування кристалічної структури, що робить її стійкою до температурних та часових змін, створюючи передумови для отримання матеріалу зі стабільними характеристиками. Нагадаємо, що структура $n\text{-}ZrNiSn$ неупорядкована у силу часткового, до $\sim 1\%$ ($y \approx 0.01$), зайняття атомами Ni ($3d^84s^2$) позиції $4a$ атомів Zr ($4d^25s^2$), що породжує структурні дефекти донорної природи і пояснює природу електронного типу провідності, а формула сполуки має вигляд $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$ [6].

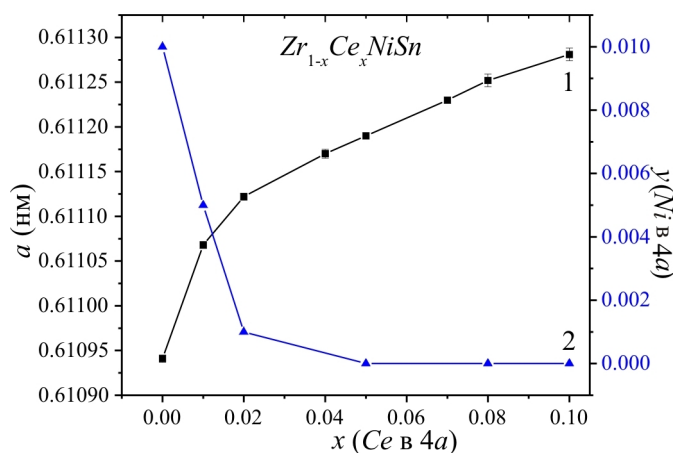


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (1) та концентрації атомів Ni у позиції $4a$ атомів Zr (2) $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$.

З іншого боку, упорядкування кристалічної структури $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для $x > 0.01$ свідчить, що на ділянці $x = 0\text{--}0.02$ атоми Ni покидають позицію атомів Zr ($4a$) (рис. 1): відбувається «заліковування» структурних дефектів донорної природи, що супроводжується зменшенням концентрації донорів. Одночасно у кристалі у тій же кристалографічній позиції $4a$ зі заміщенням Zr атомами Ce можуть генеруватися або структурні дефекти акцепторної природи, коли валентний стан Ce становить $3+$, або донорної, коли валентний стан Ce становить $4+$.

Таким чином, легування $n\text{-}ZrNiSn$ атомами рідкісноземельного металу Ce шляхом заміщення Zr супроводжується одночасним зменшенням числа дефектів донорної природи (атомів Ni у позиції $4a$ атомів Zr) та генеруванням у цій же позиції дефектів донорної або акцепторної природи у залежності від валентного стану Ce . То ж виникає запитання, а якою є валентність Ce у $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ і

чи зазнає вона змін зі зміною концентрації? Адже ці параметри ключові для розрахунку електронної структури твердого розчину. А тому встановлення валентного стану Ce у $Zr_{1-x}R_xNiSn$ є необхідною умовою для розуміння механізмів провідності напівпровідника.

Дослідження магнітного стану Ce в $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Легування слабого діамagnetика $n-ZrNiSn$ ($\chi = -0.07 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$) [6] найменшою в експерименті концентрацією Ce ($x = 0.01$) зумовлює виникнення парамагнітного стану, а невеликі значення магнітної сприйнятливості ($\chi = 0.23 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3/\text{г}$), незалежність від напруженості магнітного поля та температури вказує на парамагнетизм Паулі (рис. 2).

У такому разі магнітну сприйнятливість $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ визначають вільні електрони, а її значення пропорційні густині електронних станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ (для парамагнетика Паулі $\chi \sim g(\epsilon_F)$). Беручи до уваги, що на ділянці концентрацій $x = 0-0.08$ залежність $\chi(x)$ в $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ зростає, можемо стверджувати про генерування у кристалі структурних дефектів донорної природи. Відсутність магнітного моменту у зразках $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ (парамагнетизм Паулі) є наслідком відсутності неспареного електрона на $4f$ -оболонці (вона є пустою ($4f^0$)), а тому валентний стан Ce^{4+} . Однак незрозумілим є зменшення значень $\chi(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ при $x > 0.08$, вказуючи на зменшення $g(\epsilon_F)$. Однією з причин такої поведінки $\chi(x)$ може бути генерування у кристалі акцепторів за невідомим досі механізмом, однак це вимагає детального дослідження.

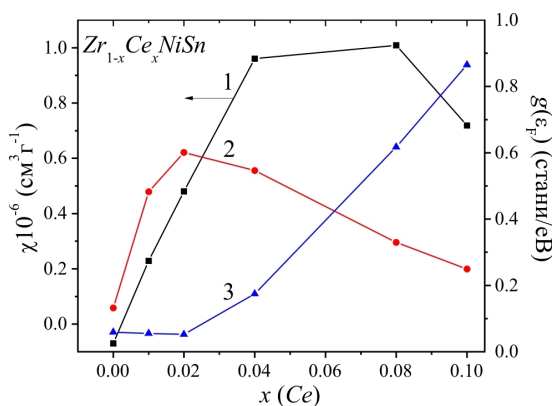


Рис. 2. Зміна значень магнітної сприйнятливості χ за $T=276 \text{ K}$ (1) та густини електронних станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для випадків валентності Ce^{4+} (2) та Ce^{3+} (3).

Таким чином, дослідження магнітної сприйнятливості $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ показало, що атоми Ce володіють локальним магнітним моментом на ділянці концентрацій $x = 0-0.08$, а генеровані структурні дефекти мають донорну природу.

Дослідження електронної структури $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Для прогнозування поведінки рівня Фермі ϵ_F , ширини забороненої зони ϵ_g та кінетичних характеристик $n-ZrNiSn$, легованого Ce , здійснено розрахунок густини електронних станів (DOS) для упорядкованого варіанту структури та валентних станів Ce^{3+} та Ce^{4+} (рис. 3).

Як і очікувалося, у випадку Ce^{3+} у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи, а тому зі збільшенням концентрації домішки рівень Фермі ϵ_F прямує від краю зони провідності ϵ_C до валентної зони ϵ_V $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, яку перетне за $x \approx 0.05$. Натомість, у випадку Ce^{4+}

відбувається перебудова зони провідності ε_c , зменшується ширина забороненої зони, а рівень Фермі ε_F фіксується біля зони провідності у силу донорної природи дефектів, генерованих у кристалі.

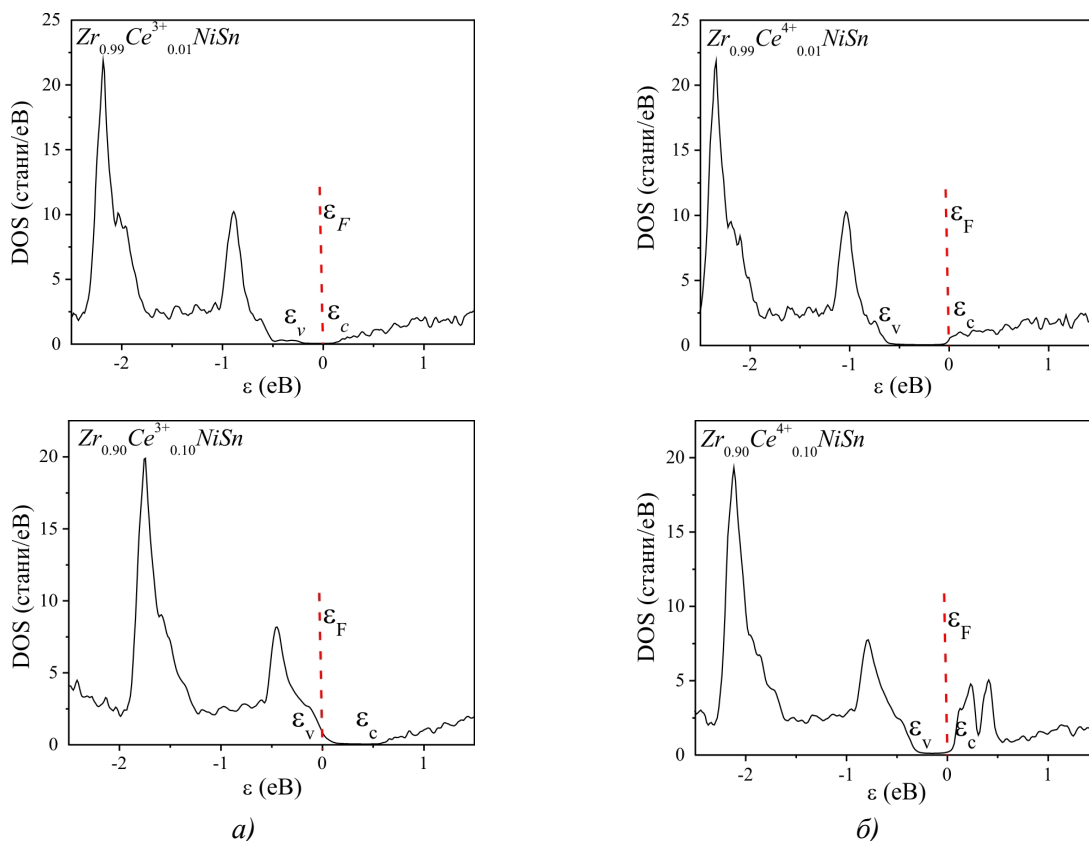


Рис. 3. Розрахунок густини електронних станів DOS $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для Ce^{3+} (а) та Ce^{4+} (б).

У даному контексті цікавими видаються порівняння результатів зміни значень магнітної сприйнятливості паулієвського парамагнетика $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ та густини електронних станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для випадків валентного стану Ce^{3+} та Ce^{4+} (рис. 2). Розрахунки показують, що у випадку Ce^{3+} , коли у кристалі генеруються акцептори, густина станів $g(\varepsilon_F)$ незначно спадає на ділянці $x = 0-0.02$, проходячи через мінімум за $x \approx 0.02$, який пов'язаний з проходженням рівнем Фермі ε_F середини забороненої зони. За $x > 0.02$ відбувається перекомпенсація напівпровідника і дірки стають основними носіями струму, а рівень Фермі наближається до валентної зони, яку перетне за $x \approx 0.06$, що супроводжується збільшенням значень густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$. Тобто, зміна густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для випадку Ce^{3+} не узгоджується з ходом залежності магнітної сприйнятливості $\chi(x)$, яка в межах концентрації $x = 0.06$ проходить через максимум і у подальшому незначно спадає.

Натомість характер зміни значень густини станів на рівні Фермі $g(\varepsilon_F)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ для випадку Ce^{4+} , коли у кристалі генеруються донори, є близьким до залежності $\chi(x)$ (рис. 2), що підтверджує раніше зроблений висновок про валентний стан Ce^{4+} . Привертаємо увагу до факту розщеплення зони провідності ε_c у випадку Ce^{4+} , що проявляється за $x \approx 0.05$ (рис. 3б) наявністю двох екстремумів, вказуючи на зменшення густин електронних станів на рівні Фермі. Можемо стверджувати, що спад залежності $\chi(x)$ за $x > 0.08$ відображає факт перебудови електронної структури $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ і не пов'язаний з генеруванням структурних дефектів акцепторної природи.

Результати кінетичних досліджень $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ дають можливість додатково встановити валентний стан Ce , а також природу генерованих дефектів і їх вплив на ступінь компенсації напівпровідника.

Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термоЕРС α для зразків $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ наведено на рис. 4 та 5. Температурні залежності $\ln \rho(1/T)$ та $\alpha(1/T)$ типові для легованих напівпровідників з високо- та низькотемпературними активаційними ділянками [13], з яких обчислено енергетичні параметри напівпровідника. Так, із активаційних ділянок залежностей $\ln \rho(1/T)$ обчислено значення енергій активації з рівня Фермі ϵ_F на рівень протікання зони провідності ϵ_1^α та стрибки електронів ϵ_3^p по станах з енергіями, близькими до рівня Фермі, а з активаційних ділянок залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ϵ_1^α та ϵ_3^α , що дають відповідно значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій та дрібномасштабної флуктуації легованого та компенсованого напівпровідника [6, 13].

Уведення у n - $ZrNiSn$ найменшої концентрації атомів Ce не призводить до зміни типу провідності $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, як це мало місце у попередніх випадках легування напівпровідника атомами рідкісноземельних металів [6], і значення коефіцієнта термоЕРС залишаються від'ємними для усіх значень температур та концентрацій Ce (рис. 4б, 5б). Так, за 80 К, значення коефіцієнта термоЕРС змінюються від $\alpha(x=0) = -14$ мкВ·К⁻¹ до $\alpha(x=0.01) = -106.5$ мкВ·К⁻¹ і $\alpha(x=0.10) = -8$ мкВ·К⁻¹. Така поведінка $\alpha(x)$ робить можливим стверджувати, що утворені у кристалі структурні дефекти мають донорну природу, що є можливим лише за валентності Ce^{4+} .

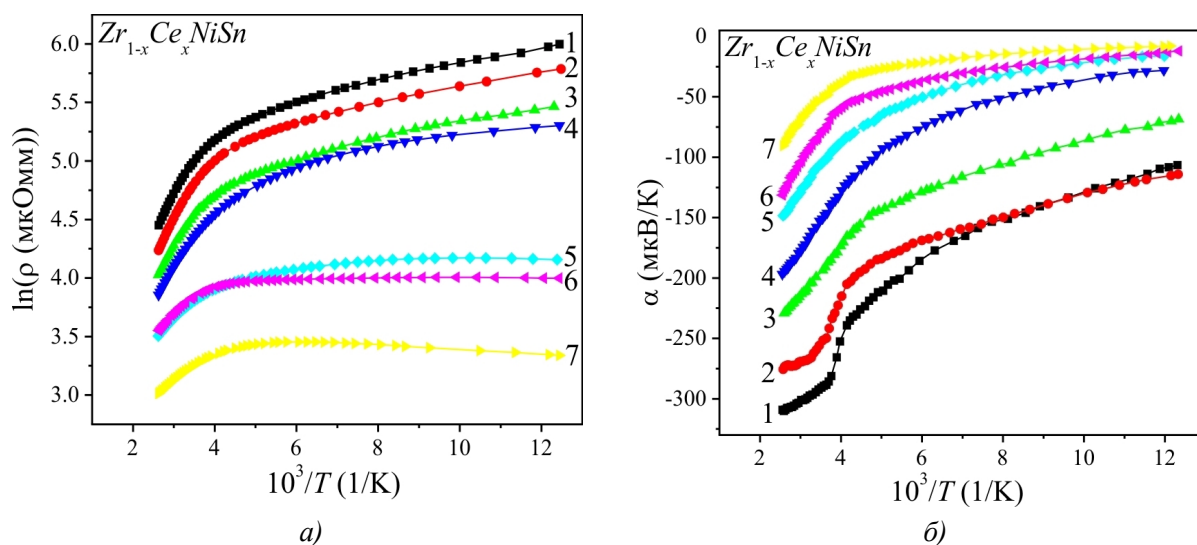
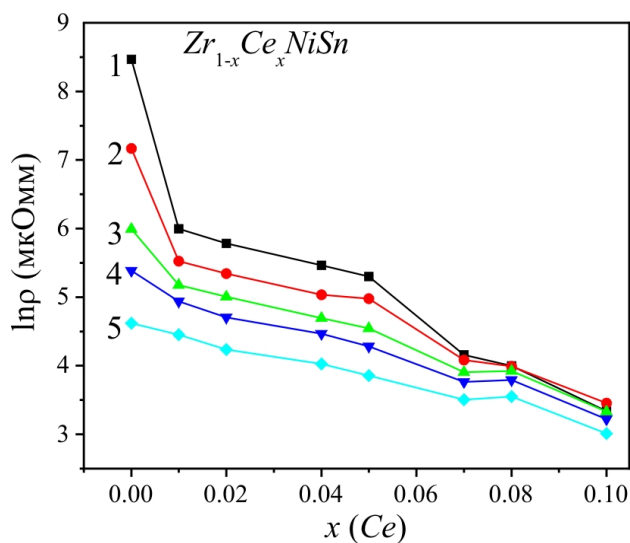


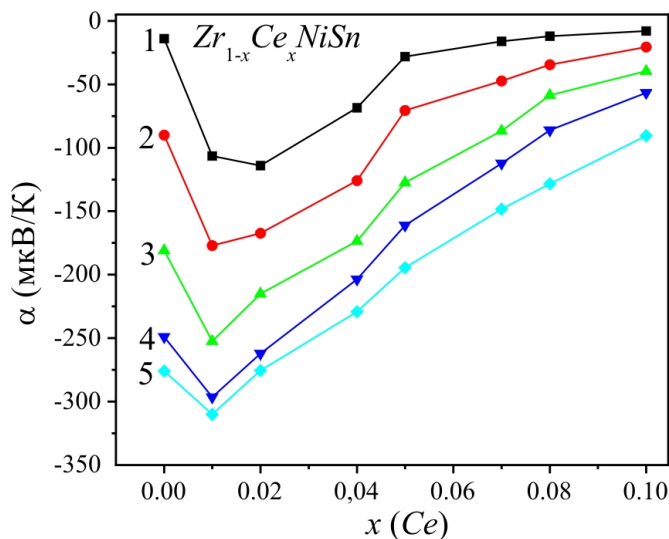
Рис. 4. Температурні залежності питомого опору (а) та коефіцієнта термоЕРС (б) $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$: 1 – $x = 0.01$; 2 – $x = 0.02$; 3 – $x = 0.04$; 4 – $x = 0.05$; 5 – $x = 0.07$; 6 – $x = 0.08$; 7 – $x = 0.10$

Те, що атоми Ce , введені у n - $ZrNiSn$, генерують донори, показують також залежності зміни значень питомого опору $\rho(x)$ (рис. 5а). Уведення найменшої в експерименті концентрації Ce супроводжується стрімким зменшенням значень $\rho(x)$, наприклад, за 80 К, від $\rho(x=0) = 4751.1$ мкОм·м до $\rho(x=0.01) = 402.48$ мкОм·м та $\rho(x=0.10) = 28.20$ мкОм·м, що можливе лише за умови легування напівпровідника донорами. У такому разі валентність Ce^{4+} .

Таким чином, два експериментальні результати, зміна значень питомого електроопору $\rho(x)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, вказують на наявність механізму генерування структурних дефектів донорної природи, засвідчуючи валентність Ce^{4+} .



a)



б)

Рис. 5. Зміна значень електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ (б) $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 300 К; 5 – 380 К.

А це означає, що ступінь компенсації напівпровідника $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ (відношення іонізованих донорів та акцепторів) має лише зменшуватися, оскільки ми додаємо у напівпровідник електронного типу провідності $n-ZrNiSn$ донори шляхом генерування структурних дефектів донорної природи. Отриманий результат повністю узгоджується з експериментальними дослідженнями магнітного стану Ce у $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, а також з результатами розрахунку електронної структури напівпровідника.

Зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^p(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ (енергія активації з рівня Фермі ε_f на край зони провідності) не дає підстав говорити про наявність у кристали акцепторів. Так, якщо у $n-ZrNiSn$ значення енергії $\varepsilon_1^p(x)$ відображає положення рівня Фермі ε_f до краю зони провідності, то легування напівпровідника найменшою в експерименті концентрацією Ce ($x = 0.01$) призводить до зменшення

значень $\varepsilon_1^p(x)$ (рис. 6а). Тобто, рівень Фермі ε_f дрейфує у напрямі зони провідності, що можливе лише з генеруванням у кристалі донорів за умови валентності Ce^{4+} .

У такому разі, що є причиною виникнення максимуму за $x=0.01$ на залежності $\varepsilon_1^\alpha(x)$, значення якої пропорційні амплітуді модуляції зон неперервних енергій $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 6а), яка відображає зміну ступеня компенсації напівпровідника? На перший погляд, це виглядає як прояв механізму генерування акцепторів за невідомим досі механізмом, які компенсують донори, оскільки максимум $\varepsilon_1^\alpha(x)$ за $x=0.01$ відображає зменшення динаміки росту числа донорів у $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$. І це тоді, коли відбувається постійне збільшення числа донорів, генерованих у кристалі в результаті зайняття Ce^{4+} позиції атомів Zr .

Для пояснення цього ефекту необхідно залучити результати структурних досліджень, які показали, що у нелегованому напівпровіднику $(Zr_{1-y}Ni_y)NiSn$ позиція атомів Zr (4а) до ~1% ($y=0.01$) зайнята атомами Ni , що є джерелом донорів. На ділянці концентрації домішкових атомів $x=0-0.02$ відбувається зменшення та повна ліквідація структурних дефектів донорної природи (зменшенням числа донорів) із залишенням атомами Ni кристалграфічної позиції 4а атомів Zr у результаті упорядкування структури (рис. 1). Оскільки домішкові атоми Ce генерують у кристалі донори, то на ділянці $x=0-0.02$ на кожне число x уведених у кристал донорів (атомів Ce) відбувається зменшення наявного числа донорів на значення y (атоми Ni покидають позицію 4а).

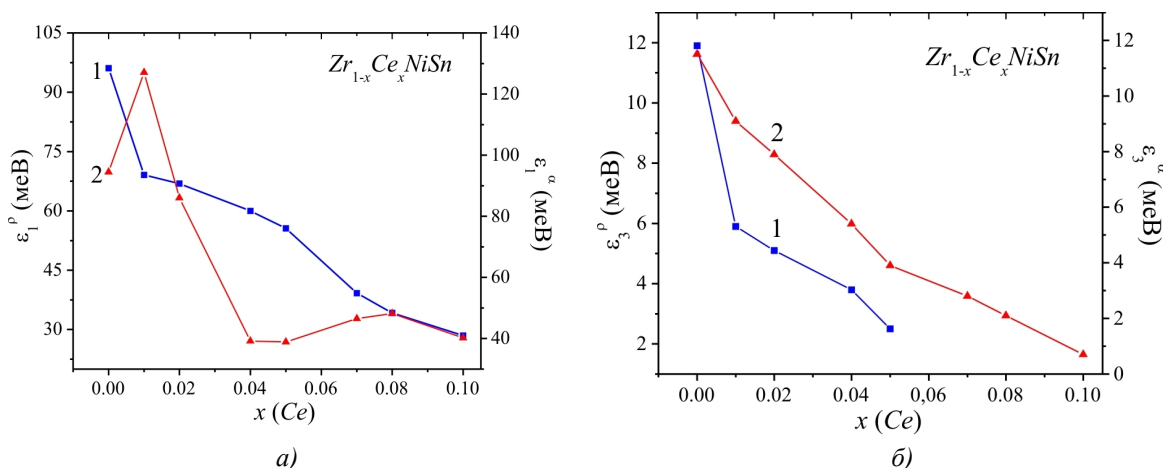


Рис. 6. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^p(x)$ (1) і $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (2) (а) та $\varepsilon_3^p(x)$ (1) і $\varepsilon_3^\alpha(x)$ (2) (б) $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$.

Іншими словами, максимум на залежності $\varepsilon_1^\alpha(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ при $x=0.01$ відображає факт зменшення швидкості генерування донорів, що у напівпровіднику зазвичай трапляється лише за умови появи акцепторів, що і призводить до збільшенням ступеню компенсації [13].

І лише за більших концентрацій Ce ($x > 0.02$), коли атоми Ni покинуть позицію 4а ($y=0$), збільшення концентрації домішкових атомів буде відповідати числу генерованих донорів, що у напівпровіднику електронного типу провідності $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ буде лише зменшувати ступінь компенсації, про що свідчить хід залежності $\varepsilon_1^\alpha(x)$ (рис. 5а). Незначний екстремум $\varepsilon_1^\alpha(x)$ за $x=0.08$ не пов'язаний з появою у кристалі акцепторів, що могло підвищити ступінь компенсації напівпровідника, а відображає факт перебудови зони провідності ε_c , про що говорилося вище.

Зменшення значень енергії активації стрибкової провідності $\varepsilon_3^p(x)$ (рис. 5б) вказує на зменшення радіуса локалізації електрона, що у напівпровіднику n - типу можливе при рості числа

донорів [13]. Зменшення значень амплітуди модуляції дрібномасштабної флуктуації від значень $\varepsilon_3^\alpha(x=0.01)=9.1$ меВ до $\varepsilon_3^\alpha(x=0.05)=3.9$ меВ та $\varepsilon_3^\alpha(x=0.10)=0.7$ меВ так само є можливою лише за умови генерування донорів, що зменшує ступінь компенсації напівпровідника [13].

Таким чином, результати кінетичних досліджень $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ дають право говорити про механізм генерування у кристалі донорів, що є можливим за умови валентного стану Ce^{4+} .

Коефіцієнт термоелектричної потужності $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$

На рис. 7 показано зміну значень коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$, з якої видно, що в усьому діапазоні концентрацій домішкових атомів Ce значення $Z^*(x)$ є більшими, ніж у нелегованому напівпровіднику $n-ZrNiSn$. Отриманий результат очікуваний, оскільки відбувається легування напівпровідника електронного типу провідності домішковими атомами, які генерують у кристалі структурні дефекти донорної природи [8]. Вперше отримано позитивний результат збільшення ефективності перетворення теплової енергії в електричну [1] за легування $n-ZrNiSn$ атомами рідкісноземельного металу, оскільки було використано властивість Ce змінювати свій валентний стан від $3+$ до $4+$ [7,9].

Заради справедливості необхідно зазначити, що значення $Z^*(x)$ $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ не дотягують до рекордних [14], однак саме це спонукає до подальшого дослідження механізмів та природи генерованих у напівпровіднику $n-ZrNiSn$ структурних дефектів за сильного легування [13] та їх вплив на механізми електропровідності.

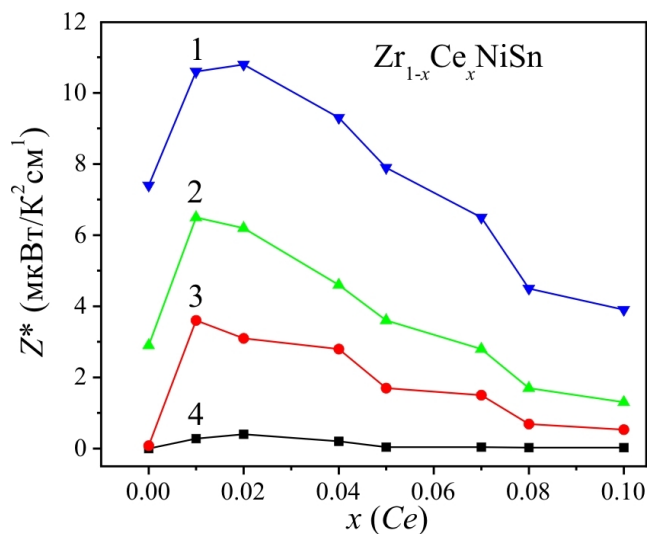


Рис. 7. Зміна значень коефіцієнта термоелектричної потужності Z^* $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$:
1 – $T = 380$ K; 2 – $T = 300$ K; 3 – $T = 250$ K; 4 – $T = 80$ K.

Висновки

Вперше отримано збільшення значень коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(x)$ при легуванні $n-ZrNiSn$ рідкісноземельним металом Ce у результаті реалізації валентного стану Ce^{4+} , що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи. Виявлено складний механізм зміни ступеня компенсації $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ як результат одночасного зменшення числа дефектів донорної природи (Ni у позиції $4a$ атомів Zr) та генеруванням у цій же позиції дефектів донорної природи при

заміщенні Zr атомами Ce^{4+} . Досліджений твердий розчин $Zr_{1-x}Ce_xNiSn$ є перспективним термоелектричним матеріалом.

Робота виконана у рамках грантів НАН і МОН України, № 0113U007687 і № 0114U005464.

Література

1. Анатъчук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства /Л.И. Анатъчук // К.: Наукова думка, 1979, 768 с.
2. Hohl H., Ramirez A.P., Goldmann C., Ernst G., Wolfing B., Bucher E. Efficient dopants for $ZrNiSn$ -based thermoelectric materials // J. Phys. Condens. Matter. – 1999. – Vol. 11 – P. 1697-1709.
3. Slebarski A., Orzechowski M., Wrona A., Szade J., Jezierski A. Structural properties and electronic structure of some ternary d -electron and f -electron intermetallics // J. Phys., Condens. Matter. – 2000. – Vol. 12 – P. 1269-1284.
4. Katsuyama S., Matsuo R., Ito M. Thermoelectric properties of half-Heusler alloys $Zr_{1-x}Y_xNiSn_{1-y}Sb_y$ // J. Alloys Compd. – 2007. – Vol. 428 – P. 262-267.
5. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Fruchart D., Chekurin V.F. Metal-insulator transition induced by changes in composition in $Zr_{1-x}Sc_xNiSn$ solid solution range // J. Alloys Comp. – 2005. – Vol. 400 – P. 29-32.
6. Ромака В.А. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, вид.-во Львівської політехніки. – 2011. – 488 с.
7. Хомский Д.И. Проблема промежуточной валентности / Д.И. Хомский // Успехи физ. наук. – 1979. – Т. 129. – вып. 3 – С. 443–485.
8. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu.K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. A condition of maximum power characteristic to intermetallic semiconductors of the $MgAgAs$ structure type // Semiconductors. – 2006. – Vol. 40, № 11 – P. 1289-1395.
9. Магнитные и кристаллографические характеристики соединений R_2Ni_2Ga и R_2Ni_2Al / В.А. Ромака, Ю.Н. Горинь, Я.П. Ярмолюк [и др.] // Физика металлов и металловедение – 1982. – Т. 54, № 4 – с. 691-696.
10. 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.
11. 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.
12. Moruzzi V.L. Calculated electronic properties of metals / V.L. Moruzzi, J.F. Janak, A.R. Williams // NY, Pergamon Press, 1978, 348 p.
13. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский, А.Л. Эфрос // М.: Наука, 1979, 416 с.
14. Culp S.R., Poon S.J., Hickman N., Tritt T.M., Blumm J. Effect of substitutions on the thermoelectric figure of merit of half-Heusler phases at $800^{\circ}C$ // Appl. Phys. Letters – 2006. – Vol. 88, № 16. – P. 042106-1-3.

Надійшла до редакції 02.12.2014



Гайдар Г.П.

Гайдар Г.П., Баранський П.І.

¹Інститут ядерних досліджень НАН України
просп. Науки, 47, Київ, 03680, Україна;

²Інститут фізики напівпровідників
ім. В.С. Лашкарьова НАН України,
просп. Науки, 45, Київ, 03028, Україна



Баранський П.І.

**КОНЦЕНТРАЦІЙНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ПАРАМЕТРА АНІЗОТРОПІЇ
РУХЛИВОСТІ $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ І ПАРАМЕТРА АНІЗОТРОПІЇ ТЕРМОЕРС
ЗАХОПЛЕННЯ ЕЛЕКТРОНІВ ФОНОНАМИ $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$ В n -Ge ТА n -Si**

У діапазоні $10^{12} \leq n_e \leq 2 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ за $T = 83 \text{ K}$ досліджено концентраційні залежності параметрів анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ і анізотропії термоЕРС захоплення електронів фононами $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$ у монокристалах n -Ge та виявлено суттєві відмінності цих залежностей від спостережуваних (за аналогічних умов) у монокристалах n -Si. Встановлено, що монокристали n -Ge характеризуються значно вищими (за абсолютною величиною) значеннями параметрів анізотропії M і K порівняно з відповідними значеннями цих параметрів для n -Si. Показано, що параметр M в n -Ge (на відміну від n -Si) є малочутливим до наявності домішок у кристалах, однак параметр K монотонно знижується як в n -Ge, так і в n -Si зі зростанням концентрації носіїв заряду n_e .

Ключові слова: германій, кремній, параметр анізотропії рухливості, параметр анізотропії термоЕРС, концентрація носіїв заряду.

In the range of $10^{12} \leq n_e \leq 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ at $T = 83 \text{ K}$ the concentration dependences of the parameters of the mobility anisotropy $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ and the anisotropy of electron-phonon drag thermopower $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$ in n -Ge single crystals were investigated and the significant distinctions in changes of these dependencies from the ones observed (in similar conditions) in n -Si single crystals were found. It was found that the n -Ge crystals are characterized by significantly higher (absolute) values of anisotropy parameters M and K in comparing with the corresponding values of these parameters for n -Si. It was shown that the parameter M in n -Ge (as distinct from n -Si) is insensitive to the presence of impurities in the crystals, but the parameter K monotonically decreases both in n -Ge and in n -Si with increasing the carrier concentration n_e .

Key words: germanium, silicon, the anisotropy parameter of mobility, the anisotropy parameter of thermopower, charge carrier concentration.

Вступ

Теорія кінетики електронних процесів у багатодолинних напівпровідниках [1] і загальна (в тому числі присвячена експерименту) література в цій області [2–6] широко використовують два особливо важливі параметри: параметр анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ (де μ_{\parallel} , μ_{\perp} –

рухливості носіїв заряду вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно і параметр анізотропії термоЕРС захоплення електронів фононами $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$ (де $\alpha_{\parallel}^{\phi}$, α_{\perp}^{ϕ} – фононні складові термоЕРС захоплення вздовж і поперек довгої осі ізоенергетичного еліпсоїда відповідно).

Температурна залежність параметра анізотропії $K(T)$ для кристалів $n\text{-Ge}$, експериментально досліджена в роботі [7], була пояснена на основі уявлень, пов'язаних із анізотропним характером часу релаксації τ [8, 9]. У рамках припущення про анізотропний характер часу релаксації параметр анізотропії розсіяння K_r (а, отже, і K) суттєво визначається внеском домішкового розсіювання, що (за заданої температури кристала) є еквівалентним залежності K від концентрації домішки в його об'ємі. Зниження як M , так і K у монокристалах $n\text{-Si}$ з підвищенням температури від 77.4 К до 350 К виявлено в роботі [10].

У роботі [11] шляхом вимірів насичення поздовжнього магнітоопору $\rho_H^{\parallel} / \rho_0$ в $n\text{-Ge}$ в сильних ($\frac{\mu H}{c} \gg 1$) магнітних полях (до 250 кЕ) досліджено концентраційну залежність параметра анізотропії рухливості K в інтервалі $5 \cdot 10^{13} \leq n_e \equiv N_{\text{sb}} \leq 1.38 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ і при порівнянні дослідних даних із результатами теоретичних розрахунків залежності $K = f(n_e)$, проведених в рамках теорії анізотропного розсіювання, одержано їх кількісну відповідність.

Концентраційну залежність параметра анізотропії термоЕРС захоплення $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi} = f(n_e)$ для монокристалів $n\text{-Si}$ було досліджено в роботі [12]. Різними авторами і навіть за допомогою різних методик було також знайдено значення параметра M і для $n\text{-Ge}$, але лише для умов переважно фононного розсіювання [13–15].

Однак, беручи до уваги, що в приладобудуванні використовується кремній і германій, легований домішками в широкому інтервалі концентрацій, при розрахунку різних ефектів у таких кристалах (особливо при розрахунку термоелектричних і термомагнітних явищ на основі теорії анізотропного розсіяння, узагальненій у роботі [16] на випадок електрон-фононного захоплення і пружної деформації) необхідно також знати значення параметрів K і M в області змішаного розсіювання.

Метою пропонованої роботи було вивчення змін параметрів анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ і анізотропії термоЕРС захоплення електронів фононами $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$ з підвищенням концентрації $n_e \equiv N_d$ в $n\text{-Ge}$ та в $n\text{-Si}$ в інтервалі концентрацій носіїв заряду $10^{12} \leq n_e \equiv N_d \leq 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ за температури $T = 83 \text{ К}$.

Результати і обговорення

Значення величини параметра K експериментально отримують, як відомо (див., наприклад, [17]), із даних по тензоопору з використанням співвідношення

$$K = \frac{3}{2} \frac{\rho_{\infty}^{(ijk)}}{\rho_0} - \frac{1}{2}, \quad (1)$$

де ρ_0 , $\rho_{\infty}^{(ijk)}$ – питомий опір недеформованого $\rho(X=0) \equiv \rho_0$ і одночасно пружно деформованого $\rho(X \rightarrow \infty) \equiv \rho_{\infty}$ (ρ_{∞} відповідає області насичення функції $\rho = \rho(X)$) кристала в

кристалографічному напрямку $\langle i j k \rangle$ (тобто, за умов $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel \langle i j k \rangle$, де X – механічне навантаження, J – струм); а $\langle i j k \rangle \rightarrow \begin{cases} \langle 111 \rangle & \text{для } n-Ge \\ \langle 100 \rangle & \text{для } n-Si \end{cases}$.

Що стосується параметра M , то, подібно до того, як це зроблено для $n-Ge$ в роботі [18], для $n-Si$, пружно деформованого в напрямку осі $[001] \parallel \nabla T \parallel \vec{X}$, на основі загальних виразів, показаних у [16], запишемо

$$\alpha - \alpha^e = \alpha_{\perp}^{\phi} \frac{M + \gamma \frac{8K + M}{3}}{1 + \gamma \frac{8K + 1}{3}}, \quad (2)$$

де γ – відношення концентрації носіїв заряду в мінімумах, які піднімаються, до концентрації носіїв заряду в мінімумах, що опускаються, α – експериментально вимірюване значення термоЕРС в області фононного захоплення, $\alpha^e = \frac{k}{e} \left[2 + \ln \frac{2(2\pi m^* k T)^{3/2}}{n_0 h^3} \right]$ – електронна

(дифузійна) складова термоЕРС, що обчислюється за формулою Писаренка; n_0 – концентрація носіїв заряду; e – заряд електрона; k – стала Больцмана; T – температура; h – стала Планка; $m^* = N^{3/2} \sqrt[3]{m_{\parallel} m_{\perp}^2}$ – ефективна маса густини станів; N – число ізоенергетичних еліпсоїдів.

Із виразу (2) для граничних випадків $X=0$ (відсутність деформації) і $X \rightarrow \infty$ (що відповідає значенням X , які забезпечують повний перехід носіїв у мінімуми, що опустилися) одержимо систему рівнянь

$$\left. \begin{aligned} \alpha_0^{\phi} &\equiv \alpha_0 - \alpha^e = \alpha_{\perp}^{\phi} \frac{M + 2K}{1 + 2K} \\ \alpha_{\infty}^{\phi} &\equiv \alpha_{\infty} - \alpha^e = \alpha_{\perp}^{\phi} \cdot M \equiv \alpha_{\parallel}^{\phi} \end{aligned} \right\}, \quad (3)$$

де α_0 і α_{∞} – значення термоЕРС в недеформованих і деформованих зразках відповідно; α_0^{ϕ} і α_{∞}^{ϕ} – фононні складові термоЕРС, виміряні в недеформованому і пружно деформованому кристалі; $\alpha_{(0 \text{ або } \infty)} = \alpha_{(0 \text{ або } \infty)}^{\phi} + \alpha_{(0 \text{ або } \infty)}^e$.

Виключаючи із системи рівнянь (3) α_{\perp}^{ϕ} , матимемо для кристалів $n-Si$ (як і для $n-Ge$):

$$M = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0 - \alpha^e}{\alpha_{\infty} - \alpha^e} - 1} = \frac{2K}{(2K+1) \frac{\alpha_0^{\phi}}{\alpha_{\infty}^{\phi}} - 1}. \quad (4)$$

У табл. 1 наведено характеристики досліджуваних зразків та результати обробки дослідних і розрахункових даних для визначення параметра анізотропії термоЕРС захоплення M в $n-Ge$ при $9.8 \cdot 10^{11} \leq n_e \leq 1.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Значення параметра анізотропії K були одержані з даних по тензоопору із застосуванням виразу (1) для $n-Ge$.

Таблиця 1

Характеристики досліджуваних зразків *n*-Ge за температури $T = 83$ К

за умов $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [111]$ та $X \geq 0.6$ ГПа

№ зразка	$n_e, \text{см}^{-3}$	$\alpha^e, \text{мкВ/К}$	$\alpha_{\parallel}^{\phi}, \text{мкВ/К}$	$\alpha_{\perp}^{\phi}, \text{мкВ/К}$
1	$9.8 \cdot 10^{11}$	1395	9205	751
2	$1.6 \cdot 10^{13}$	1159	7921	702
3	$1.6 \cdot 10^{13}$	1152	7348	617
4	$6.9 \cdot 10^{13}$	978	7282	632
5	$1.7 \cdot 10^{15}$	757	5668	505

Було показано, що за $T = 83$ К параметр анізотропії термоЕРС захоплення $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$, виміряний за тензотермоЕРС (тобто, за умови відсутності магнітного поля), практично не залежить від концентрації, як видно з рис. 1, хоча всі складові правої частини формули (4) (а саме: K , α_0^{ϕ} , α_{∞}^{ϕ} і навіть α^e , що безпосередньо в (4) і не входить, але було використане в системі рівнянь (3) при знаходженні фонових складових термоЕРС захоплення α_0^{ϕ} і α_{∞}^{ϕ}) суттєво залежать від $n_e \equiv N_d$.

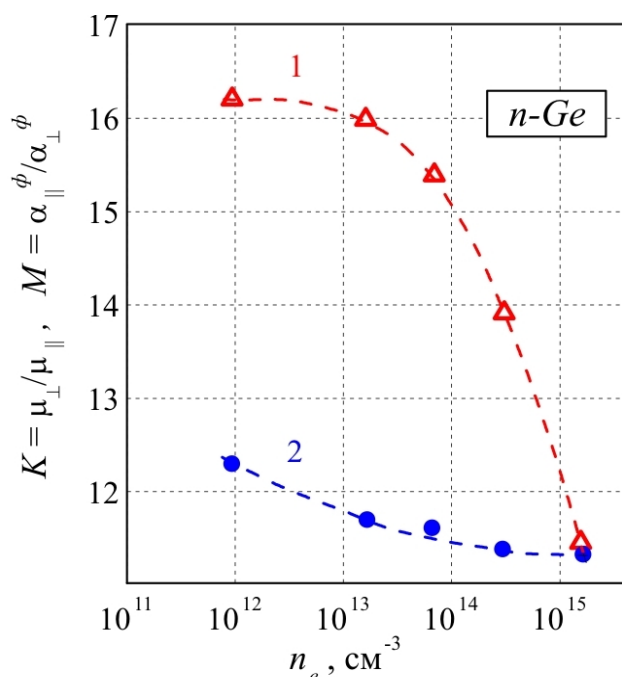


Рис. 1. Концентраційні залежності параметра анізотропії рухливості $K = f(n_e)$ (1) і параметра анізотропії термоЕРС захоплення електронів фононами $M = f(n_e)$ (2) в монокристалах *n*-Ge при $T = 83$ К.

Так, параметр анізотропії рухливості K з підвищенням концентрації від $9.8 \cdot 10^{11}$ до $1.7 \cdot 10^{15} \text{см}^{-3}$ (тобто, приблизно у 2000 разів) постійно знижується від 16.2 до 11.4 (в 1.42 раза), тоді

як параметр анізотропії термоЕРС захоплення електронів фононами M знижується лише у ~ 1.088 раза (фактично, зміна M в n -Ge становить всього лише близько 9 %), що ілюструє рис. 1.

Можна вважати, що в межах точності проведених дослідів параметр M практично залишається незмінним і рівним $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi} \cong 11.7 \pm 0.3$ за температури $T = 83$ К, за якої виконувалося вимірювання. Таким чином, на відміну від параметра анізотропії рухливості K , який формується комбінацією механізмів розсіяння електронів на коливаннях кристалічної ґратки і на домішкових центрах, фононна частина термоЕРС (точніше її анізотропія, тобто, відношення $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$) практично не залежить від концентрації $n_e \equiv N_d$ (у всякому випадку, в досліджених межах $9.8 \cdot 10^{11} \div 1.7 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$) і повністю визначається коливаннями атомів у вузлах кристалічної ґратки.

У слабо легованих кристалах, коли розсіяння на коливаннях кристалічної ґратки є практично домінуючим, а відношення ρ_X / ρ_0 , у всякому випадку в межах концентрацій $10^{12} \leq n_e \equiv N_d \leq 10^{14} \text{ см}^{-3}$, відчутного домішкового впливу ще не зазнає [10, 19], цікаво було зіставити значення K , одержані у разі деформування кристала в різних кристалографічних напрямках.

З цією метою для визначення параметра анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ було використано не тільки співвідношення (1) при значеннях $\langle i j k \rangle \rightarrow \langle 111 \rangle$, але також і співвідношення

$$K = 3 \cdot \frac{\rho_{\infty}^{\langle 111 \rangle}}{\rho_{\infty}^{\langle 110 \rangle}} - 2, \quad (5)$$

яке пов'язане з необхідністю вимірювання питомого опору ρ у двох кристалографічних напрямках зразків n -Ge. Причому $\rho_{\infty}^{\langle 111 \rangle} = \lim_{X \rightarrow \infty} \rho(X)$ і $\rho_{\infty}^{\langle 110 \rangle} = \lim_{X \rightarrow \infty} \rho(X)$ – значення питомого опору за одновісної пружної деформації X , яка забезпечує повне переселення носіїв струму в мінімуми енергії, розташовані в напрямку осі деформації ($\langle 111 \rangle$ чи $\langle 110 \rangle$).

Для постановки експерименту було використано дві серії зразків n -Ge (по чотири зразки в кожній) з концентраціями носіїв заряду $1.5 \cdot 10^{13}$ і $9.5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ відповідно. Два зразки з кожної серії вирізалися у кристалографічному напрямку $[111]$, а інші два – в напрямку $[110]$. Зміни тензоопору кристалів n -Ge вимірювалися за температури 77.4 К. Результати проведених дослідів зведено в табл. 2.

Таблиця 2

Результати обробки дослідних даних по тензоопору, одержаних за $T = 77.4$ К на зразках n -Ge різного рівня легування за умов $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [111]$ та $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [110]$

№ серії	$n_e, \text{ см}^{-3}$	$\rho_{\infty}^{[111]} / \rho_0$	$\rho_{\infty}^{[111]} / \rho_{\infty}^{[110]}$	$K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$, знайдене за формулою (1)	$K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$, знайдене за формулою (5)
1	$1.5 \cdot 10^{13}$	10.93	6.0	15.9	16.0
2	$9.5 \cdot 10^{13}$	10.26	5.66	14.98	15.0

Встановлено, що числові значення параметра анізотропії рухливості K , знайдені як шляхом використання співвідношення (1), так і при застосуванні формули (5), співпадають між собою. А це, в свою чергу, означає, що при деформуванні n -Ge в кристалографічних напрямках [111] та [110] ізоенергетичні еліпсоїди зазнають лише зміщень на шкалі енергій, залишаючись при цьому практично недеформованими (у вигляді еліпсоїдів обертання).

Окрім цього, як видно з проведених дослідів, тотожність значень параметра анізотропії рухливості K зберігається не тільки за різних шляхів отримання (тобто, з використанням різних формул), але це твердження залишається в силі і з переходом від однієї до іншої (більш високої) концентрації носіїв заряду (див. табл. 2).

На монокристалах n -Si зроблено експериментальне дослідження параметрів анізотропії термоЕРС захоплення M і параметра анізотропії рухливості K за $T = 83$ К і $1.9 \cdot 10^{13} \leq n_e \leq 2.6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (характеристики зразків наведено в табл. 3.)

Таблиця 3

Характеристики досліджуваних зразків n -Si за температури $T = 83$ К
за умов $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$ та $X \geq 0.6$ ГПа

№ зразка	$n_e, \text{см}^{-3}$	$\mu_{H_{TK}}, \text{см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$	$\rho_{300K}, \text{Ом}\cdot\text{см}$	$\alpha^e, \text{мкВ}/\text{К}$	$\alpha_{\parallel}^{\phi}, \text{мкВ}/\text{К}$	$\alpha_{\perp}^{\phi}, \text{мкВ}/\text{К}$
1	$1.9 \cdot 10^{13}$	19250	230	1227	30770	4650
2	$1.29 \cdot 10^{14}$	18700	27.7	1063	27440	4530
3	$6.55 \cdot 10^{14}$	14550	4.16	923	20180	3500
4	$2 \cdot 10^{15}$	9290	0.9	827	17670	3350
5	$6.21 \cdot 10^{15}$	6370	0.245	729	15530	3530
6	$2.60 \cdot 10^{16}$	1790	0.054	606	7640	2350

Виконуючи виміри тензоопору $\rho_X = f(X)$ і тензотермоЕРС $\alpha_X = \varphi(X)$ на кристалах n -Si в умовах $\vec{X} \parallel \vec{J} \parallel [001]$ і $\vec{X} \parallel \nabla T \parallel [001]$ (типовий вигляд цих даних представлено для одного із досліджуваних зразків кремнію на рис. 2), а також віднімаючи від α_0 і α_{∞} дифузійну складову α^e (яка практично не залежить від X), із виразу (4) для кожного зі зразків знаходимо параметр M .

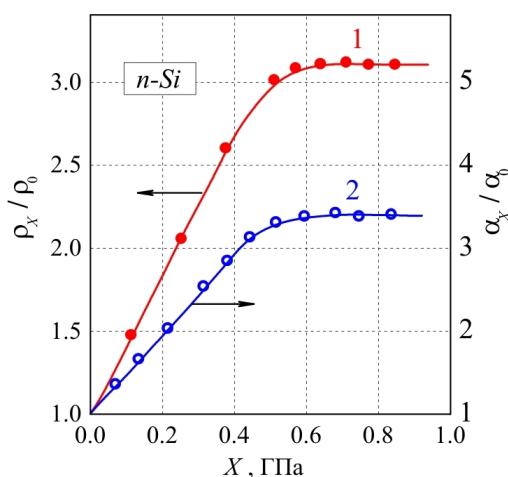


Рис. 2. Типовий вигляд залежностей тензоопору ρ_X / ρ_0 (1) і тензотермоЕРС α_X / α_0 (2) від механічного навантаження X для n -Si.

Значення параметра K одержимо із експериментальних даних по тензоопору та виразу (1) для n -Si.

Концентраційні залежності параметра анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ і параметра анізотропії термоЕРС захоплення електронів фононами $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$ для монокристалів n -Si за $T = 83$ К наведено на рис. 3.

Зазначимо, що оскільки термоЕРС захоплення пропорційна довжині вільного пробігу довгохвильових фононів (l^{ϕ}) [20], то спостережуване в дослідах зниження $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$ (пов'язане з більш ефективним зменшенням $\alpha_{\parallel}^{\phi}$, ніж α_{\perp}^{ϕ} зі зростанням $n_e \equiv N_d$) є наслідком "зарізання" l^{ϕ} зростаючою ефективністю розсіювання фононів на домішкових атомах.

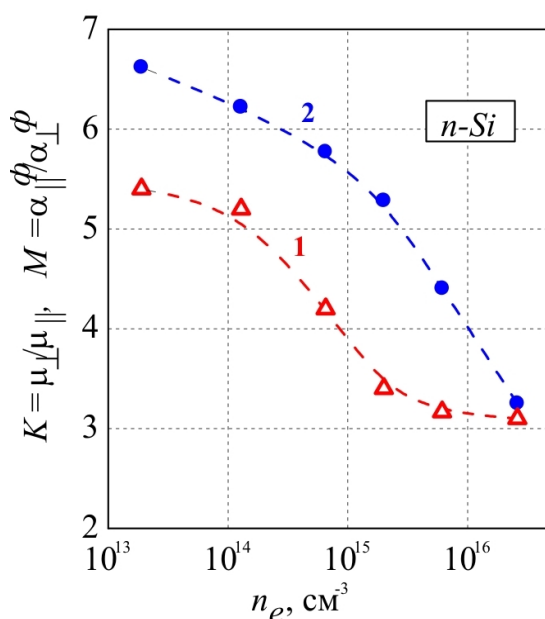


Рис. 3. Концентраційні залежності параметра анізотропії рухливості $K = f(n_e)$ (1) і параметра анізотропії термоЕРС захоплення електронів фононами $M = f(n_e)$ (2) в монокристалах n -Si при $T = 83$ К.

Зниження параметра анізотропії рухливості $K = \frac{\mu_{\perp}}{\mu_{\parallel}} = \frac{K_m}{K_{\tau}} = \frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} \frac{\langle \tau_{\perp} \rangle}{\langle \tau_{\parallel} \rangle}$ у багатодолинних

напівпровідниках зі зростанням внеску домішкового розсіювання пов'язано з підвищенням анізотропії розсіювання, оскільки домішкове розсіювання в таких напівпровідниках, як кремній і германій, досить анізотропне. Саме це і призводить до зниження значень тензоопору $\rho_{X \rightarrow \infty}^{[001]}$ (у випадку n -Si (рис. 3)) та значень $\rho_{X \rightarrow \infty}^{[111]}$ (у випадку n -Ge (рис. 1)) з підвищенням рівня легування кристалів кремнію і германію і до монотонного спаду (в обох випадках) параметра K зі зростанням концентрації носіїв заряду n_e . Слід зауважити, що умови розсіяння в кристалах визначаються кількома основними факторами: концентрацією розсіювачів, їх структурою та розміщенням у кристалічній ґратці.

Зіставлення даних для зразків n -Ge та n -Si, показаних на рис. 1 і рис. 3, вказує на значно вищі (за абсолютною величиною) значення M і K , якими характеризуються монокристали n -Ge

у порівнянні з відповідними значеннями для *n-Si*. Це пов'язано, в першу чергу, з більш високою анізотропією ефективної маси носіїв заряду в *n-Ge*, ніж в *n-Si* ($\frac{m_{\parallel}}{m_{\perp}} = \frac{1.58}{0.082} \cong 19.3$ – в *n-Ge* і $\frac{0.91}{0.191} \cong 4.75$ – в *n-Si*), що спричиняє появу істотно різних умов розсіювання в кристалах *n-Ge* та *n-Si*, а також із суттєвою відмінністю розміщення ізоенергетичних еліпсоїдів по відношенню до осей кристала у германії та кремнії.

Висновки

1. Наведено формули (1), (4) і (5), зручні для обробки експериментальних даних, одержуваних при вимірюванні змін питомого опору і термоелектрорушійної сили в направлено пружно деформованих монокристалах *n-Ge* і *n-Si* відомої кристалографічної орієнтації.
2. У широкому інтервалі концентрацій носіїв заряду n_e ($10^{12} \div 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$) у монокристалах *n-Ge* і *n-Si* досліджено за температури $T = 83 \text{ К}$ параметр анізотропії рухливості $K = \mu_{\perp} / \mu_{\parallel}$ і параметр анізотропії термоЕРС захоплення електронів фононами $M = \alpha_{\parallel}^{\phi} / \alpha_{\perp}^{\phi}$ на зразках відомої кристалографічної орієнтації. Одержано зміни досліджуваних параметрів K і M з підвищенням ступеня легування кристалів германію і кремнію домішкою донорного типу. Показано, що параметр M в *n-Ge* (на відміну від *n-Si*) є малочутливим до наявності домішок у кристалах, однак параметр K монотонно знижується як в *n-Ge*, так і в *n-Si* зі зростанням концентрації носіїв заряду n_e .
3. Встановлено, що монокристали *n-Ge* характеризуються значно вищими (за абсолютною величиною) значеннями параметрів анізотропії M і K , у порівнянні з відповідними значеннями для *n-Si*.

Література

1. Баранский П. И. Теория термоэлектрических и термомагнитных явлений в анизотропных полупроводниках. – / П.И. Баранський, И.С. Буда, И.В. Даховский // Киев: Наук. думка, 1987. – 272 с.
2. Проблеми діагностики реальних напівпровідникових кристалів. – П.І. Баранський, О.Є. Беляєв, Г.П. Гайдар [і інш.] // Київ: Наук. думка, 2014. – 462 с.
3. Gaidar G. P., Baranski P. I. Thermoelectric properties of transmutation doped silicon crystals // Physica B: Condensed Matter. – 2014. – V. 441. – P. 80–88.
4. Баранський П. І. Деякі термоелектричні особливості звичайних і трансмутаційно легованих кристалів кремнію / П.І. Баранський, Г.П. Гайдар // Термоелектрика. – 2012. – № 1. – С. 5–12.
5. Баранський П. І. Неоднорідності напівпровідників і актуальні задачі міждефектної взаємодії в радіаційній фізиці і нанотехнології. / П.І. Баранський, А.В. Федосов, Г.П. Гайдар // Київ-Луцьк, Ред. видав. відділ ЛДТУ, 2007. – 316 с.
6. Электрические и гальваномагнитные явления в анизотропных полупроводниках. / П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский [и др.] // К.: Наук. думка, 1977. – 270 с.
7. Laff R. A., Fan H. Y. Magnetoresistance in *n*-Type Germanium at Low Temperatures // Phys. Rev. – 1958. – V. 112, No 2. – P. 317–321.

8. Herring C., Vogt E. Transport and Deformation-Potential Theory for Many Valley Semiconductors with Anisotropic Scattering // Phys. Rev. – 1956. – V. 101, No 3. – P. 944–961.
9. Даховский И. В. Анизотропное рассеяние электронов в германии и кремнии / И.В. Даховский ФТТ. – 1963. – Т. 5, № 8. – С. 2332–2338.
10. Баранский П. И. Температурная зависимость анизотропии термоЭДС увлечения в одноосно деформированном *n-Si* / П.И. Баранский, В.В. Савяк, Ю.В., Симоненко // ФТП. – 1984. – Т. 18, № 6. – С. 1059–1063.
11. Бабич В. М. Концентрационная зависимость параметра анизотропии K в *n*-германии / В.М. Бабич, П.И. Баранский // ФТП. – 1967. – Т. 1, № 7. – С. 1029–1032.
12. Баранский П. И. Концентрационная зависимость параметра анизотропии термоЭДС увлечения в *n-Si* / П.И. Баранский, С.Л. Королюк, П.Г. Остафийчук // ФТП. – 1984. – Т. 18, № 11. – С. 2053–2056.
13. Herring C., Geballe T. H., Kunzler J. E. Analysis of Phonon-Drag Thermomagnetic Effects in *n*-Type Germanium // Bell System Tech. J. – 1959. – V. 38, No 3. – P. 657–747.
14. Исследование анизотропии эффекта увлечения электронов фононами в *n-Ge* / П.И. Баранский, И.С. Буда, В.В. Колomoец [и др.] // ФТП. – 1974. – Т. 8, № 11. – С. 2159–2163.
15. Определение параметра анизотропии термо ЭДС увлечения в *n-Ge* / И.С. Буда, В.В. Колomoец, Б.А. Сусь [и др.] // УФЖ. – 1977. – Т. 22, № 8. – С. 1375–1378.
16. Самойлович А. Г. Влияние упругих деформаций на термо ЭДС в *n-Ge* в области эффекта увлечения / А.Г. Самойлович, И.С. Буда // ФТП. – 1969. – Т. 3, № 3. – С. 400–408.
17. Баранський П. І. Фізичні властивості кристалів кремнію та германію в полях ефективного зовнішнього впливу. / П.І. Баранський, А.В. Федосов, Г.П. Гайдар // Луцьк: Надстир'я, 2000. – 279 с.
18. Баранський П. І. Анізотропія термоЕРС захоплення електронів фононами в *n-Ge* / П.І. Баранський, Г.П. Гайдар // Термоелектрика. – 2012. – № 2. – С. 29–38.
19. Пьезосопротивление *n-Ge* в направлении [111] в условиях смешанного рассеяния / П.И. Баранский, И.С. Буда, И.В. Даховский [и др.] // ФТП. – 1974. – Т. 8, № 5. – С. 984–986.
20. Стильбанс Л. С. Физика полупроводников / Л.С. Стильбанс // – М.: Советское радио, 1967. – 452 с.

Надійшла до редакції 22.11.2014

УДК 537.322.11



Лобунець Ю.М.

Лобунець Ю.М.

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

ТЕГ ТЕПЛООБМІННОГО ТИПУ ДЛЯ СУДНОВИХ СИЛОВИХ УСТАНОВОК

Здійснено аналіз характеристик термоелектричних генераторів теплообмінного типу, які використовують теплоту вихлопних газів суднових двигунів. Окреслено перспективи застосування подібних ТЕГ.

Ключові слова: термоелектричний генератор, низькопотенціальне джерело теплоти, суднові установки.

The characteristics of heat exchange-type thermoelectric generators using the exhaust gas heat of marine engines are analyzed. The prospects of using such TEG are outlined.

Key words: thermoelectric generator, low-grade heat source, marine propulsion plants

Вступ

Використанню термоелектричних генераторів (ТЕГ) для утилізації енергії вихлопних газів автомобільних двигунів внутрішнього згорання присвячено велику кількість робіт. Цей напрям вважається однією з перспективних сфер впровадження ТЕГ [1-8]. У той же час застосування ТЕГ у подібних схемах на водному транспорті є більш привабливим через відсутність суттєвих обмежень, характерних для автомобільного транспорту. В [7] наведено перелік переваг такого застосування:

- значно більші потужності силових установок;
- значно більший масштаб економії енергоресурсів;
- значно кращі умови охолодження (забортна вода);
- відсутність масо-габаритних обмежень;
- численні варіанти схем використання;
- можливість уніфікації ТЕГ, що забезпечує їх використання для суден будь-якого типу.

Умови використання ТЕГ на судах суттєво відрізняються від умов на автомобільному транспорті, тому ці застосування потребують окремих розробок. З огляду на велику потужність силових установок звичайні схеми автомобільних ТЕГ з розміщенням на вихлопній трубі для суднових установок непридатні. Розглядаються схеми з застосуванням термобатарей касетного типу, які розміщено в потоці вихлопних газів [8], або схеми з проміжним теплоносієм [4]. Досить ефективними також видаються схеми з застосуванням фазових переходів для транспортування теплової енергії - теплових труб [5] або двофазних

термосифонів [3], у яких термобатарей обігриваються парами теплоносія, що конденсуються на їх поверхні (рис. 1).

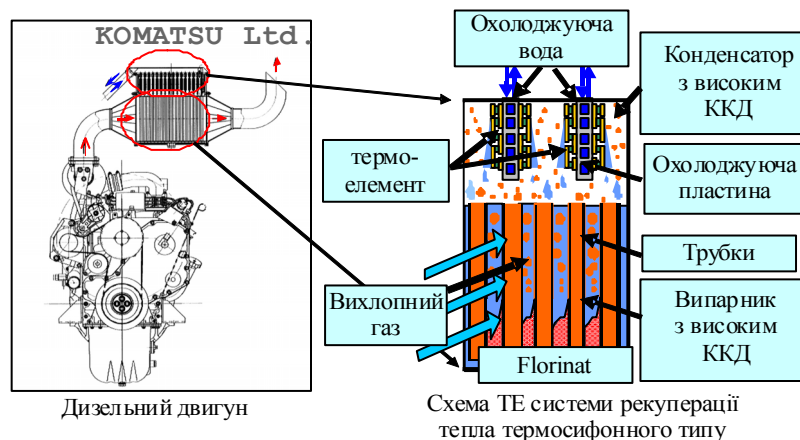


Рис. 1. Схема ТЕГ з використанням двофазного термосифону, [3].

На мій погляд, найбільш ефективною для застосування, що розглядається, може бути схема ТЕГ теплообмінного типу, запропонована в [9]. Вона допускає використання як рідкого теплоносія, так і пароподібного, забезпечує найбільш високу питому потужність, добре адаптується в технологічну схему силової установки. Нижче розглянуто основні особливості такого ТЕГ у поєднанні з судновою силовою установкою, проведено аналіз техніко-економічних показників схеми.

Схема ТЕГ теплообмінного типу для дизельної силової установки

Розподіл потоків енергії в судновому дизельному двигуні ілюструє рис. 2, з якого випливає, що з вихлопними газами втрачається приблизно 25% первинної енергії. Зазвичай температура газів дорівнює близько 500°C.

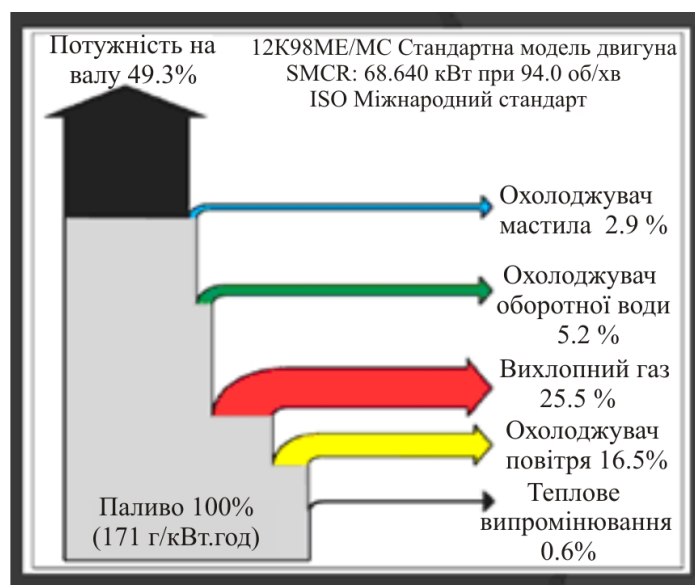


Рис.2. Розподіл потоків енергії в судновому дизельному двигуні, [7].

Схему ТЕГ, що розглядається, представлено на рис. 3.

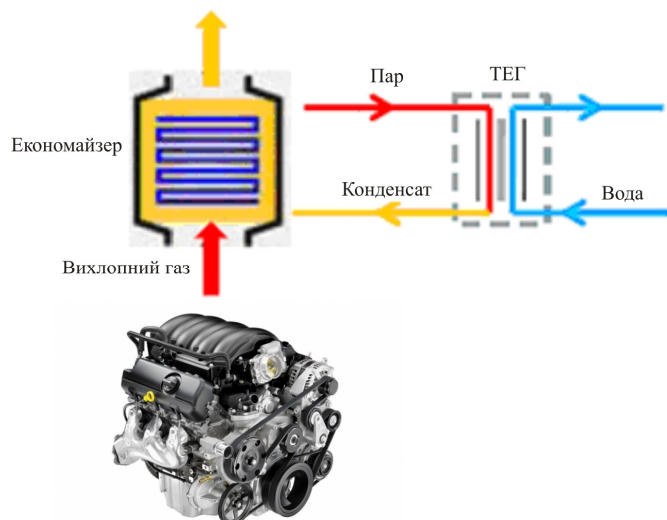


Рис.3. Схема ТЕГ для суднової установки.

Вихлопні гази з температурою $t_{hg}=500^{\circ}\text{C}$ від двигуна надходять до теплообмінника-економізатора, в якому підігрівають теплоносії, що надходить з ТЕГ, до точки кипіння. Пара з температурою t_{ho} надходить в канали, утворені термобатарейми, де конденсується й повертається в економізатор. Охолодження термобатарей здійснюється забортною водою з температурою t_{xo} , яка циркулює крізь канали ТЕГ. Ущільнення термобатарей для запобігання витoku теплоносіїв здійснюється за допомогою прокладок спеціальної форми, які утворюють канали й колектори для проходження теплоносіїв.

Робоча температура теплоносія на вході в ТЕГ t_{ho} легко регулюється шляхом підтримання необхідного тиску в системі. Від вибору цього параметра в доступному інтервалі температур $t_{xo} < t_{ho} < t_{hg}$ значною мірою залежить ефективність системи та потужність ТЕГ. Зрозуміло, що з підвищенням t_{ho} зменшується кількість теплоти, що відбирається від вихлопних газів (Q_h), тобто зменшується ККД теплообмінника K_{heat} й кількість теплоносія, що генерується економізатором (G_h). За $t_{ho} \rightarrow t_h$; $Q_h \rightarrow 0$; а $K_{heat} \rightarrow 0$. З іншого боку, одночасно зростає робочий перепад температур на термоелементах й відповідно ККД ТЕГ. Під впливом цих факторів потужність ТЕГ досягає максимуму в межах наявного інтервалу температур (рис. 4). Як видно з наведених даних, у першому наближенні оптимальною є робоча температура $t_{ho}=(t_{hg}-t_{xo})/2$. У нашому випадку це відповідає приблизно $t_{ho}=250^{\circ}\text{C}$.

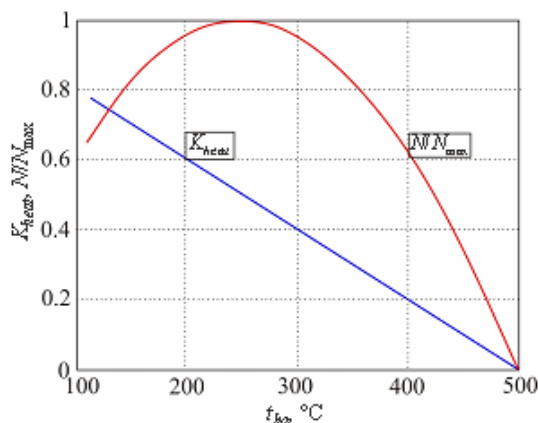


Рис.4. Залежність ефективності теплообмінника K_{heat} та потужності ТЕГ N від температури теплоносія на вході t_{ho} .

Іншим обмеженням на температуру теплоносія є допустимі робочі температури термоелектричного матеріалу та елементів конструкції. Для схеми, що розглядається, на даний момент критичною є максимально допустима робоча температура ущільнюючих прокладок, яка для серійних виробів становить 180°C.

Математична модель ТЕГ

З огляду на те, що нагрівання ТЕГ здійснюється за рахунок фазових переходів (конденсація), температуру гарячих спаїв термоелементів вздовж каналів можна вважати постійною. Наявність необмеженого джерела води для охолодження дає можливість прийняти припущення щодо незначних змін температури вздовж холодних каналів ТЕГ. У такому разі досить коректним буде використання математичної моделі термоелемента в граничних умовах III роду, без врахування змін температури вздовж термобатарей. Згідно з [10] запишемо рівняння для розподілу температур в ТЕГ у вигляді

$$\Theta(Y) = C_1 + C_2 Y - \frac{J^2}{2I_0 Y^2}. \quad (1)$$

Постійні C_1, C_2 визначаються як:

$$C_1(J + Bi_x) - C_2 = Bi_x \Theta_x, \quad (2)$$

$$C_1(Bi_h - J) + C_2(Bi_h - J + 1) = Bi_h \Theta_h + \frac{J^2}{I_0} \left(1 + \frac{Bi_h - J}{2}\right),$$

де

$$\Theta = \frac{T}{T_p} \text{ – безрозмірна температура термоелемента;}$$

$$\Theta = \frac{t}{T_p} \text{ – безрозмірна температура теплоносія;}$$

$$I_0 = zT_p \text{ – критерій Іоффе;}$$

$$Bi = \frac{h}{\lambda R_t} \text{ – критерій Біо;}$$

$$J = \frac{jeh}{\lambda} \text{ – безрозмірна щільність струму.}$$

Індекси h та x стосуються гарячої та холодної сторони ТЕГ відповідно.

У наведеному вище виразі для критерію Біо коефіцієнт R_t характеризує суму термічних опорів на шляху теплового потоку від поверхні термоелемента до теплоносія, тобто

$$Rt = \frac{1}{\alpha} + \sum_i \frac{h_i}{\lambda_i}, \quad (3)$$

де α – коефіцієнт теплообміну між теплоносієм та термобатареею; h_i та λ_i – товщина та коефіцієнт теплопровідності кожного з шарів на шляху теплового потоку (комутаційні елементи, теплоперехід, корпус термобатарей, прошарки припою і т.п.).

Оскільки система рівнянь (1 – 3) нелінійна, її розв'язання знаходимо числовими методами.

Завдяки тому, що в схемі забезпечуються ізотермічні умови на поверхнях термобатарей, для її розрахунку та аналізу достатньо розглянути характеристики одного модуля з визначеними властивостями в умовах, які наведено вище. Максимальна потужність такого модуля в загальному випадку дорівнює

$$N_m = \frac{E^2}{4R}, \quad (4)$$

де $E = n_v e (T_h - T_x)$ – ЕРС модуля; $R = n_v \frac{\rho h}{s}$ – його електричний опір.

З урахуванням викладеного вище визначимо характеристики схеми ТЕГ, що розглядається, за таких вихідних даних:

- потужність дизельної установки $P = 1$ МВт (ентальпія газів $Q_h = 500$ кВт);
- температура гріючого теплоносія на вході в ТЕГ $t_{ho} = 180^\circ\text{C}$;
- температура води в системі охолодження $t_{xo} = 15^\circ\text{C}$;
- швидкість води в каналах охолодження ТЕГ – $V_x = 2$ м/с;
- ККД теплообмінника визначасмо, виходячи з відомої t_{ho} як $K_{heat} = (t_{hg} - t_{ho})/t_{hg} = 0,64$;
- добротність термоелектричного матеріалу $z = 0.0026 \text{ K}^{-1}$;
- кількість термоелементів в модулях $n_v = 526$;
- переріз термоелемента $s = 0.026 \text{ cm}^2$;
- термічний опір $R_{t_x} = 1,7 \text{ cm}^2\text{K/Wt}$; $R_{t_h} = 1,5 \text{ cm}^2\text{K/Wt}$.

Як випливає з (1-4), характеристики схеми ТЕГ визначаються наявним перепадом температур $\Delta t_o = t_{ho} - t_{xo}$, властивостями термоелектричного матеріалу I_o , умовами теплообміну R_t та характеристиками модуля – n_v , h , s . З означених параметрів більшість є визначеною за умовами постановки задачі й має фіксовані значення. Лише характеристики модуля можна розглядати як незалежні параметри, які можна змінювати в досить широких межах. Зважаючи на те, що вплив n_v та s має екстенсивний характер, до незалежних параметрів слід віднести тільки висоту термоелементів h . Вплив висоти полягає в тому, що вона визначає термічний ($R_o = h/\lambda$) та електричний (R) опір термоелементів. Збільшення h призводить до зростання термічного опору й збільшення корисного перепаду температур, у той же час зростає й електричний опір модуля, що негативно впливає на його потужність. Внаслідок цього завжди можна знайти оптимальне значення h , яке забезпечує максимум потужності модуля (рис. 5 а). Залежність ККД модуля від h має монотонний характер, оскільки зростання термічного опору термоелемента одночасно призводить до зростання перепаду температур та зменшення теплового потоку крізь термоелементи (рис. 5 б).

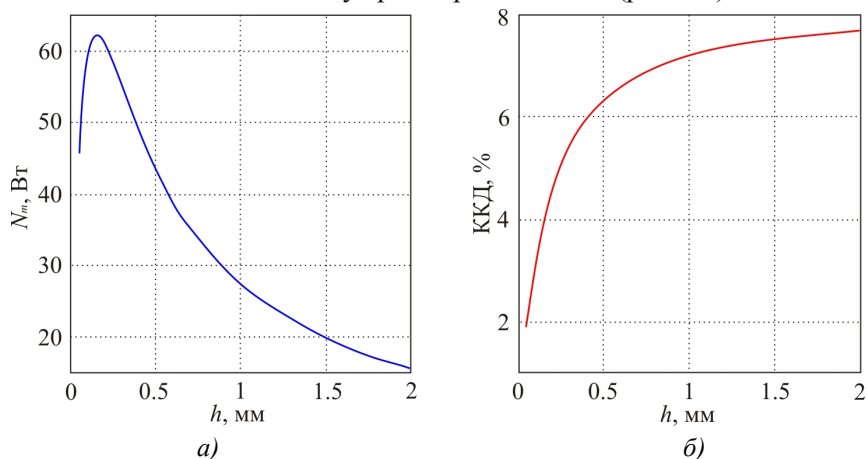


Рис. 5. Залежності потужності (а) та ККД (б) модуля від висоти термоелементів.

Аналіз задачі показує, що оптимальне співвідношення термічних опорів термоелемента R_o та теплопередачі R_t є постійним і завжди дорівнює $R_o/R_t = 2$ (рис. 6). Внаслідок цього режим максимальної потужності реалізується за перепаду температур, що дорівнює половині наявного (рис. 7). Зрозуміло, що збільшення R_t призводить до відповідного зменшення максимальної потужності.

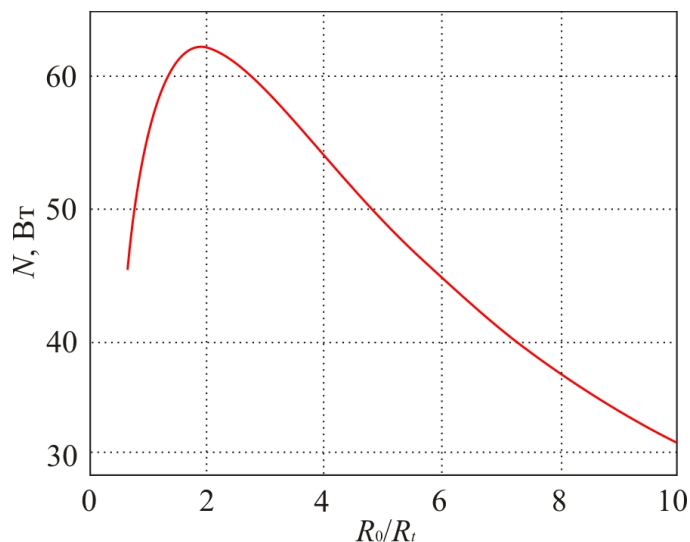


Рис. 6. Залежність потужності модуля від співвідношення термічних опорів термоелемента R_o та теплопередачі R_t .

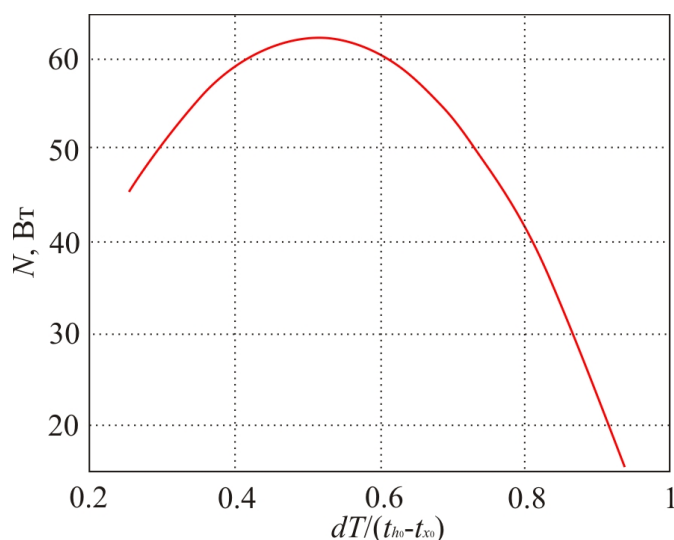


Рис. 7. Співвідношення між потужністю модуля N та перепадом температур, який є функцією висоти $\Delta T = f(h)$.

Знаючи тепловий потік крізь модуль Q_m , загальну кількість модулів у ТЕГ можна визначити як

$$n_m = Q_h K_{heat} / Q_m. \quad (5)$$

Сумарна потужність ТЕГ дорівнює відповідно

$$NS = n_m N. \quad (6)$$

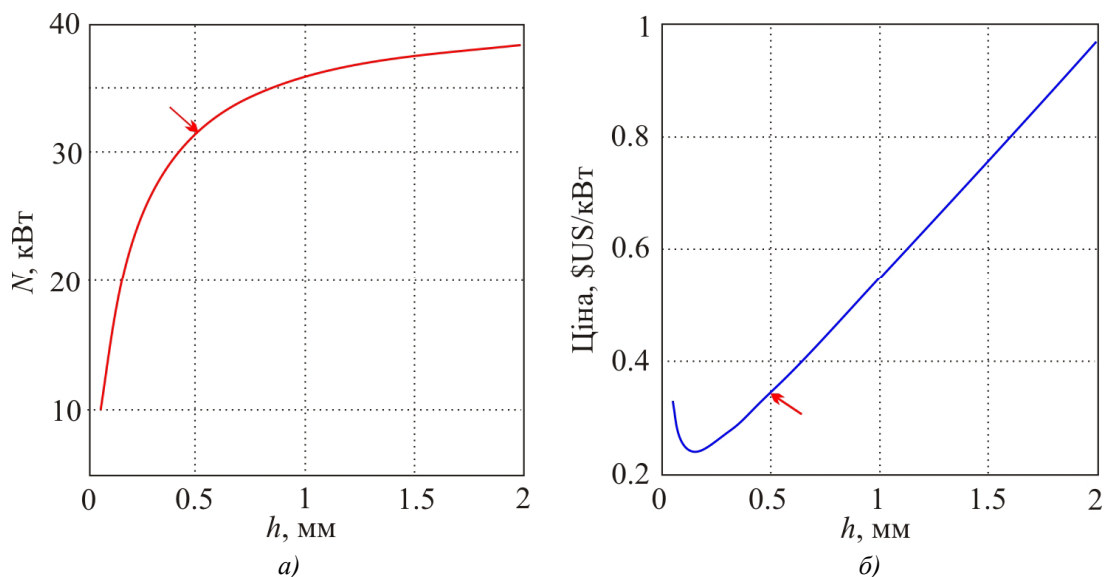


Рис. 8. Залежності потужності (а) та питомої вартості ТЕГ (б) від висоти термоелементів.

Як випливає з наведених на рис. 8 а даних, незважаючи на наявність екстремуму на кривій $N=f(h)$, залежність сумарної потужності ТЕГ від висоти термоелементів має монотонний характер і подібна до залежності ККД. Водночас слід мати на увазі, що за $h > h_{opt}$ значно зростає необхідна кількість модулів й відповідно вартість ТЕГ (рис. 8 б). Очевидно, що компромісним має бути вибір h у зоні прийнятної вартості ТЕГ, близько до лінії граничного значення N , так як це позначено стрілками на рис. 8. За такого підходу схема ТЕГ, що розглядається, забезпечує цілком прийнятні значення питомої вартості (на рівні 350 \$US/кВт), й ефективності (близько 5%). Слід відзначити також високу питому потужність такого генератора: за нашими оцінками розглянутий вище ТЕГ матиме габарити близько 250x700x300 мм. Ці дані не враховують вартість та габарити теплообмінника-економізатора. Для оцінки можливих масштабів застосування подібних ТЕГ можна зазначити, що морські судна середнього класу мають силові установки потужністю 10...15 МВт. Тобто, наприклад, використання розглянутої схеми ТЕГ на судні типу «Містраль» дало б можливість одержати додатково 400...500 кВт електричної потужності й забезпечити економію палива близько 100 літрів на годину.

Висновки

1. Розглянуто схему ТЕГ теплообмінного типу, що використовують як джерело теплоти вихлопні газы суднових силових установок.
2. Показано, що максимум потужності окремо взятого модуля в розглянутій схемі відповідає умові $R_o/R_t = 1$, в той час як загальна потужність ТЕГ може монотонно зростати до межі, яка лімітується теоретичним ККД, тобто визначається лише властивостями термоелектричного матеріалу.
3. Техніко-економічні показники розглянутої схеми дозволяють розраховувати на широке використання подібних ТЕГ на водному транспорті.

Література

1. Анатычук Л.И Теория и компьютерное моделирование автомобильных термоэлектрических генераторов / Л.И. Анатычук, Р.В. Кузь // XIII Межгосударственный Семинар

- “Термоэлектрики и их применения”, 13-14 ноября 2012 г., ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург.
2. Anatyshuk L.I., Luste O.J., Kuz R.V. Theoretical and experimental studies of thermoelectric generator for vehicles // *Journal of Electronic Materials*. – 2011. – Vol. – 40. – Issue 5. – P.1326-1331.
 3. J.W.Fairbanks. Thermoelectric developments for vehicular applications// *Diesel Engine Efficiency and Emission Research Conference*, Detroit, August 24, 2006.
 4. Sumeet Kumar, Stephen D. Heister, Xianfan Xu, James R. Salvador and Gregory P. Meisner. Thermoelectric Generators for Automotive Waste Heat Recovery Systems. Part I: Numerical Modeling and Baseline Model Analysis// *Journal of Electronic Materials*. – 2013. – №4. – P.665-675
 5. Jorge Martins, Francisco P. Brito, L.M. Goncalves, Joaquim Antunes. Thermoelectric Exhaust Energy Recovery with Temperature Control through Heat Pipes// *Universidade do Minho, Portugal*, 2011. – Vol. – 5. – Issue1. – P.1-19.
 6. AleksanderKushch, Madhav Karri, Brian Helenbrook, Clayton J. Richter. The Effects of an Exhaust Thermoelectric Generator of a GM Sierra Pickup Truck//*2004 DEER Conference*. August 29-September 2, 2004, Coronado, California.
 7. Travis. T. Wallace. Development of Marine thermoelectric Heat recovery Systems. // *2011 DOE Thermoelectric Applications Workshop*, January 5, 2011.
 8. <http://www.alphabetenergy.com/product/e1/>
 9. Лобунець Ю.М. Термоелектричний генератор Ю.М. Лобунець // Патент України №8357 від 27.08.2013р.
 10. Лобунець Ю.М. Про критерії ефективності термоелектричних перетворювачів енергії / Ю.М. Лобунець // *Термоелектрика*. – 2014. – №2. – С.68 – 84.

Надійшла до редакції 20.11.2014

Михайловський В.Я., Кузь Р.В., Лисько В.В.,
Максимук М.В., Мочернюк Р.М.

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

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ГЕНЕРАТОРНІ МОДУЛІ З МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ *n-InSe* та *p-PbTe* ДЛЯ ДІАПАЗОНУ РОБОЧИХ ТЕМПЕРАТУР 30-500°C

Наведено результати комп'ютерних та експериментальних досліджень термопарних генераторних модулів з матеріалів на основі *InSe* та *PbTe* для використання у термоелектричних перетворювачах енергії, рівень температур гарячої сторони яких досягає ~ 500°C. Шляхом застосування комп'ютерних методів, що ґрунтуються на теорії оптимального керування, визначено оптимальні умови, за яких досягається максимальна потужність та ККД модулів з *InSe* та *PbTe*. Проектування здійснено з урахуванням температурних залежностей параметрів матеріалів, теплових і електричних втрат на контактах і комутації модуля.

Ключові слова: комп'ютерне проектування, генераторні модулі, ефективність, термоелемент.

This paper gives the results of computer and experimental studies of thermocouple generator modules of InSe and PbTe-based materials to be used in thermoelectric power converters for the hot temperature level ~ 500°C. Computer methods based on optimal control theory are used to determine optimal conditions whereby maximum power and efficiency of InSe and PbTe is achieved. Design is performed with regard to temperature dependences of material parameters, thermal and electric losses on the contacts and module interconnects.

Key words: computer design, generator modules, efficiency, termoelement.

Вступ

Для створення односекційних генераторних модулів на рівні гарячих температур 500 °C традиційно використовують матеріали на основі *n-PbTe* та *p-GeTe-AgSbTe (TAGS)* [1, 2]. Максимальна ефективність таких модулів знаходиться в межах 8-8.5 % [3]. Проте стримуючим фактором для їх масового застосування є висока вартість вихідних компонентів TAGS [4]. У зв'язку з цим актуальними стають дослідження, спрямовані на створення термоелектричних модулів з інших матеріалів [5-8].

Серед альтернативних термоелектричних матеріалів для роботи в середньотемпературному діапазоні матеріали на основі *InSe* привертають увагу дослідників завдяки низькій теплопровідності і високому коефіцієнту Зеебека [9]. Крім того вартість індію та селену приблизно в 3-4 рази є нижчою за вартість компонентів TAGS: германію, телуру, срібла та сурми [10]. Однак у більшості випадків *InSe* застосовують у вигляді тонких плівок для виготовлення фотоелектричних пристроїв. Результати розробки і створення термоелементів на основі об'ємних матеріалів *InSe* в літературі відсутні.

Мета нашої роботи – комп'ютерне проектування і створення термоелектричних модулів з матеріалів на основі *n-InSe – p-PbTe* та експериментальні дослідження їх характеристик.

Фізична модель термоелектричного генераторного модуля та її опис

Термоелектричний генераторний модуль складається із серії однакових пар термоелектричних віток, які з'єднані між собою електрично – послідовно і термічно – паралельно. Враховуючи це, у цій роботі для проектування термоелектричного генераторного модуля розглядається одна структурна одиниця модуля – термоелемент. Модель термоелемента наведено на рис. 1. Вона містить вітки *n*- та *p*-типу провідності (1), комутаційні мідні пластини (2), ізоляційні керамічні пластини (3). В моделі враховано контактний шар (4) між вітками та комутаційними пластинами. Гаряча і холодна поверхні термоелемента знаходяться за постійних температур T_{hot} і T_{cold} відповідно.

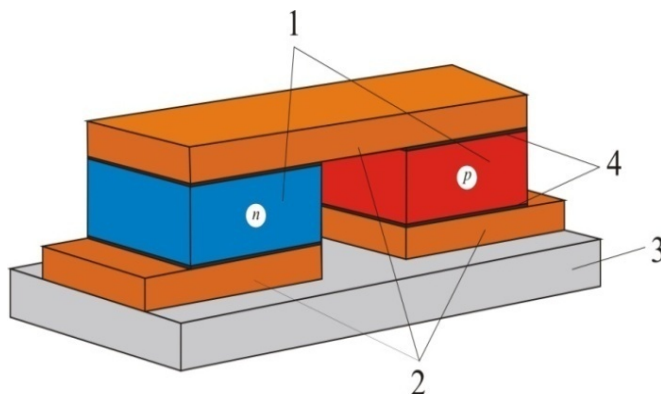


Рис. 1. Модель термоелемента.

1 – вітки термоелемента, 2 – комутаційні пластини, 3 – кераміка,
 4 – контактні шари.

Параметри термоелектричних матеріалів, електричної комутації і комутаційних пластин є функцією температури. $\alpha_n(T)$, $\alpha_p(T)$ – коефіцієнти термоЕРС матеріалів віток *p*- і *n*- типів провідності. $\sigma_n(T)$, $\sigma_p(T)$ – питома електропровідність матеріалів віток; $\kappa_n(T)$, $\kappa_p(T)$ – питома теплопровідність матеріалів віток; $\sigma_{con}(T)$, $\kappa_{con}(T)$ – електропровідність і теплопровідність матеріалу комутації; $\kappa_{ins}(T)$ – питома теплопровідність керамічної пластини.

Контакти термоелектричних віток з комутаційними пластинами характеризуються величиною контактного електричного опору $r_c(T)$, яка також є функцією температури. Об'єм між вітками заповнений повітрям з теплопровідністю κ_{air} . У цьому повітряному просторі відбувається теплообмін між гарячою і холодною керамічними пластинами.

Максимальна ефективність термоелектричного модуля описується таким виразом

$$\eta = \frac{Q_h - Q_c}{Q_h} = 1 - \varphi, \quad (1)$$

де Q_c , Q_h – зовнішні потоки тепла на холодній і гарячій поверхнях генераторного модуля відповідно.

Функцію $\varphi = \frac{Q_c}{Q_h}$ можна розглядати як мінімізуючий функціонал поставленого завдання. Далі необхідно здійснити перехід до еквівалентного логарифмічного функціоналу $J = \ln \varphi$,

$$J = \ln q_c - \ln q_h, \quad (2)$$

де

$$q_c = \frac{Q_c}{nI}, \quad q_h = \frac{Q_h}{nI}, \quad (3)$$

q_c , q_h – питомі потоки тепла відповідно на холодних і гарячих спаях термоелемента, n – кількість термоелементів, I – сила струму, що проходить через термоелемент.

Для обчислення граничних потоків тепла q_c і q_h , використовується система чотирьох диференціальних рівнянь нерівноважної термодинаміки

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT(x)}{dx} &= -\frac{\alpha(T)j}{\kappa(T)}T(x) - \frac{j}{\kappa(T)}q(x) \\ \frac{dq(x)}{dx} &= \frac{\alpha(T)^2 j}{\kappa(T)}T(x) + \frac{\alpha(T)j}{\kappa(T)}q(x) + \frac{j}{\sigma(T)} \end{aligned} \right\}_{n,p}, \quad (4)$$

де x – безрозмірна координата, $0 \leq x \leq 1$, $j_{n,p} = \frac{I}{S_{n,p}}$ – питома густина струму у вітках термоелементів,

індекси n, p – відносяться до електронної та діркової провідності віток термоелемента, відповідно.. Граничні умови для системи (4) мають вигляд:

$$T(0) = T_{cold} + \delta T_c, \quad T(1) = T_{hot} - \delta T_h, \quad (5)$$

де втрати в перепадах температур на керамічних і комутаційних пластинах δT_c і δT_h визначаються [11] з урахуванням різниці параметрів матеріалів кераміки і комутації на холодній і гарячій сторонах:

$$\left. \begin{aligned} \delta T_c &= -\frac{q_c}{l \left(\frac{1}{j^n} + \frac{1}{j^p} \right)} \left(\frac{d_{ins}}{\kappa_{ins}(T_{cold})K_{ins}} + \frac{d_{con}}{\kappa_{con}(T_{cold})K_{con}} \right), \\ \delta T_h &= -\frac{q_h}{l \left(\frac{1}{j^n} + \frac{1}{j^p} \right)} \left(\frac{d_{ins}}{\kappa_{ins}(T_{hot})K_{ins}} + \frac{d_{con}}{\kappa_{con}(T_{hot})K_{con}} \right). \end{aligned} \right\}, \quad (6)$$

де K_{ins} , K_{con} – коефіцієнти заповнення керамічних і комутаційних пластин.

Вирази для потоків тепла q_h і q_c з урахуванням залежності електричного контактного опору від температури набудуть вигляд:

$$\left. \begin{aligned} q_h &= \sum_{n,p} \left[q^{n,p}(1) + \frac{j^{n,p}}{l} r_c(T_{hot}) \right] + q_{con}^h, \\ q_c &= \sum_{n,p} \left[q^{n,p}(0) + \frac{j^{n,p}}{l} r_c(T_{cold}) \right] - q_{con}^c. \end{aligned} \right\}, \quad (7)$$

де для знаходження питомого тепла Джоуля $q_{con}^{h,c}$, що виділяється в комутаційній пластині, використано вираз [12]:

$$q_{con}^h = \frac{2I^2 r_c(T_{hot})}{d_{con}} \left(K_{con} - \frac{2}{3} \right), \quad q_{con}^c = \frac{2I^2 r_c(T_{cold})}{d_{con}} \left(K_{con} - \frac{2}{3} \right). \quad (8)$$

Потоки тепла q_h і q_c залежать від питомої густини струму $j_{n,p}$. Задача полягає у визначенні таких значень густини струму $j_{n,p}$, за яких забезпечується мінімум функціоналу J . При цьому ККД термоелемента досягає найбільшого значення.

Теорія оптимального керування [13, 14] дає рішення поставленої задачі. Воно реалізується чисельним методом послідовних наближень і дає можливість знаходити оптимальну густину генерованого струму для забезпечення максимального ККД термоелектричного перетворювача енергії.

Вибором геометричних розмірів і числом термоелементів можуть бути досягнуті задана напруга і потужність термоелектричного генераторного модуля. Складність оптимізаційної задачі уможлиблює її розв'язування комп'ютерними методами.

Результати комп'ютерного проектування модулів з матеріалів на основі *InSe* – *PbTe*

Модулі з використанням *In₄Se₃*

Комп'ютерне проектування й оптимізація термоелектричних модулів *In₄Se₃* – *PbTe* здійснювалося з урахуванням температурних залежностей термоелектричних матеріалів, отриманих шляхом синтезу вихідних компонентів та методом гарячого пресування синтезованих матеріалів для інтервалу температур гарячої сторони 450-500 °С, холодної 30-90 °С.

За *p*-вітку термоелемента вибрано матеріал на основі *PbTe*, легований натрієм, оскільки в інтервалі температур 400-500°С добротність *PbTe* є досить високою (рис. 2). Слід зазначити, що вибір *PbTe* мотивований ще й добре відпрацьованою технологією отримання зразків. Проте це не виключає можливості використання у термоелементі інших середньотемпературних матеріалів *p*-типу провідності.

Експериментальні температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів на основі *InSe* і *PbTe* (рис. 2-5) отримано на автоматизованому обладнанні Алтек-10001, розробленому в Інституті термоелектрики [15].

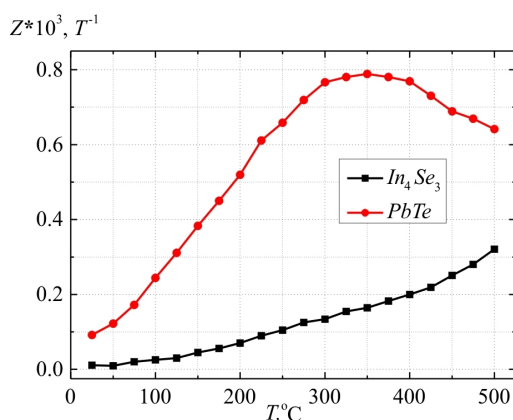


Рис. 2. Залежність добротності *n-In₄Se₃* і *p-PbTe* від температури.

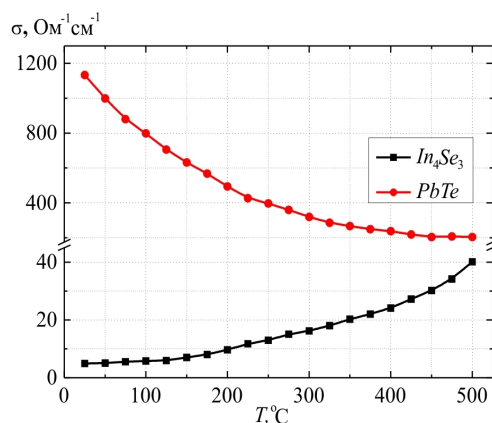


Рис. 3. Залежність електропровідності *n-In₄Se₃* і *p-PbTe* від температури.

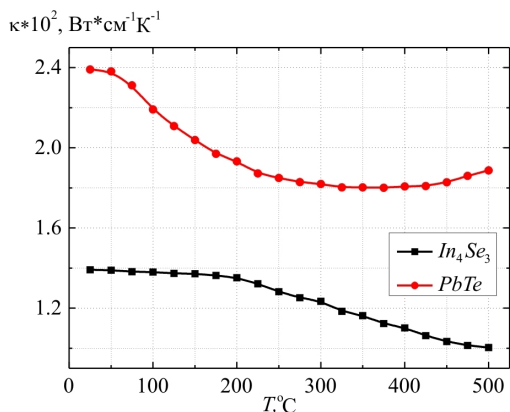


Рис. 4. Залежність теплопровідності *n-In₄Se₃* і *p-PbTe* від температури.

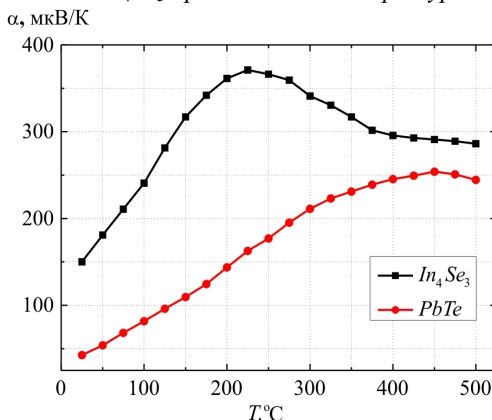


Рис. 5. Залежність коефіцієнта Зеебека *n-In₄Se₃* і *p-PbTe* від температури.

Як видно з рис. 2, величина α для In_4Se_3 має досить високе значення й зі збільшенням температури проходить через максимум (370 мкВ/К) за температур 225-250 °С. За робочих температур модуля 400-500 °С значення α для In_4Se_3 мало змінюється й знаходиться на рівні 300 мкВ/К. Електропровідність $n\text{-In}_4\text{Se}_3$ при 20 °С дуже низька, зростає зі збільшенням температури й за 500°С досягає 40 Ом⁻¹см⁻¹. Теплопровідність $n\text{-In}_4\text{Se}_3$ навпаки зменшується з ростом температури й за 500 °С становить 1.0 Вт/см К. Розрахована термоелектрична добротність $n\text{-In}_4\text{Se}_3$ за 500 °С знаходиться на рівні 0.35·10⁻³ К⁻¹.

Коефіцієнт Зеєбека для $p\text{-PbTe}$ також досить високий і за 400-500°С знаходиться в межах 250-260 мкВ/К. Електропровідність $p\text{-PbTe}$ за цих температур становить 200-220 Ом⁻¹см⁻¹. Теплопровідність проходить через мінімум і за 500 °С досягає значення 1.9 Вт/см·К.

Електричну потужність модулів з описаних вище матеріалів ($p\text{-PbTe}$, $n\text{-In}_4\text{Se}_3$) залежно від площі поперечного перерізу віток для різних значень вихідної напруги показано на рис. 6.

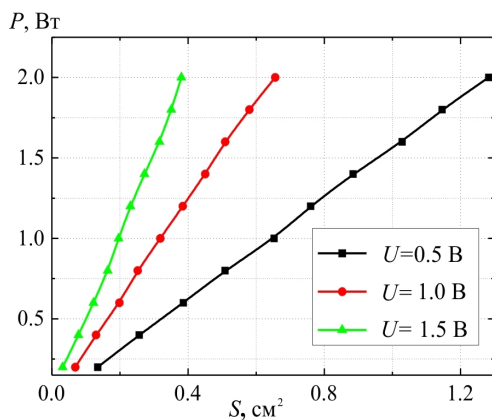


Рис. 6. Залежність електричної потужності модуля з матеріалів $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-PbTe}$ від площі поперечного перерізу віток для різних значень вихідної напруги $T_h=500^\circ\text{C}$, $T_c=30^\circ\text{C}$, $h=5.5$ мм.

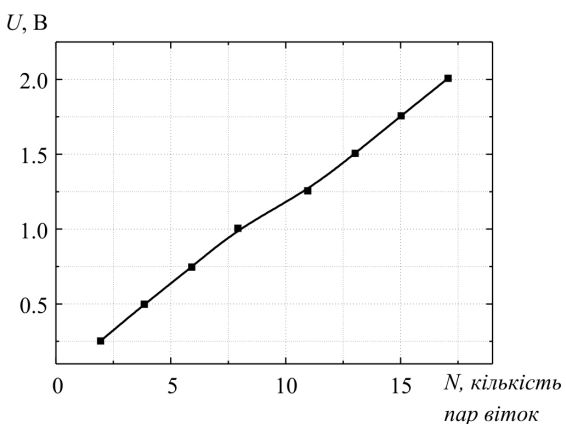
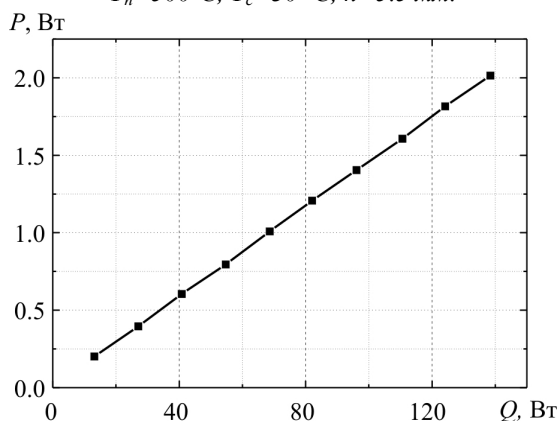


Рис. 7. Залежність вихідної напруги модуля з матеріалів на основі $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-PbTe}$ від кількості пар віток у модулі, $T_h=500^\circ\text{C}$, $T_c=30^\circ\text{C}$, $h=5.5$ мм.

Рис. 8. Оптимальний тепловий потік (Q) для одержання заданої електричної потужності (P) модуля з матеріалів на основі $\text{In}_4\text{Se}_3\text{-PbTe}$, $T_h=500^\circ\text{C}$, $T_c=30^\circ\text{C}$, $h=5.5$ мм.

За потужності модуля на рівні 1 Вт і напруг модуля 0.5 В; 1,0 В; 1.5 В площа поперечного перерізу вітки становить відповідно 68, 30 і 18 мм² (рис. 6). При цьому для одержання напруги на рівні 1 В в заданому інтервалі температур холодної й гарячої сторони необхідно 8 термоелементів (рис. 7). Відповідно для 2 В потрібно 16 термоелементів і т.д. Величини теплових потоків, необхідних для одержання заданих електричних потужностей, наведено на рис. 8. Видно, що для генерування 1 Вт електричної потужності тепловий потік на гарячій стороні модуля повинен становити 65-70 Вт.

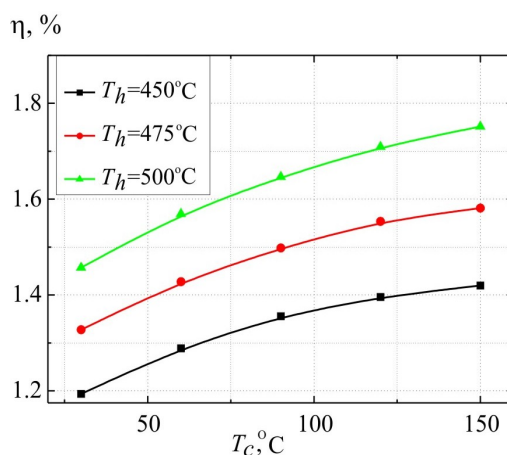


Рис.9. Залежність ККД модуля з $\text{In}_4\text{Se}_3 - \text{PbTe}$ від температури холодної сторони за різних температур гарячої сторони модуля.

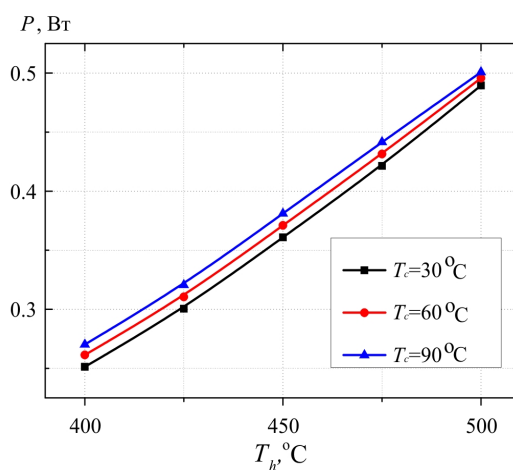


Рис.10. Залежність електричної потужності модуля з $\text{In}_4\text{Se}_3 - \text{PbTe}$ від температури гарячої сторони.

Нетипова залежність отримана при дослідженні впливу температури холодної сторони на ККД модуля. Як видно з рис. 9, зі збільшенням температури холодної сторони спостерігається зростання величини ККД. При цьому електрична потужність модуля, особливо за високих температур (~500 °C), дуже мало залежить від температури холодної сторони (рис. 10).

Така залежність обумовлена тим, що за низьких температур холодної сторони модуля спостерігається неузгодженість термоелектричних параметрів α , σ , κ зразків In_4Se_3 і PbTe . Тому термоелектричний матеріал на холодній стороні модуля працює в умовах, далеких від оптимальних. Зі збільшенням температури в зразках In_4Se_3 теплопровідність суттєво зменшується і приблизно на порядок зростає електропровідність (рис. 3, 4), що забезпечує більш високе значення Z за підвищених температур холодної сторони модуля. Залежність проходить через максимум, і подальше підвищення температури холодної сторони (у даному випадку більше 160 °C) знижує ККД.

Модулі з використанням інших сполук на основі *InSe*

Як видно з наведених результатів досліджень, ККД модуля з матеріалів на основі *InSe-PbTe* (рис. 2-5) є досить низьким порівняно з іншими модулями, що традиційно використовуються в

середньотемпературному діапазоні [16]. Один із способів покращення ефективності такого модуля – підвищення термоелектричної добротності In_4Se_3 шляхом оптимізації складу і використання ефективних легуючих домішок. Зокрема в роботі [17] показано, що для монокристалу $In_4Se_{2.35}$, вирошеного методом Бріджмена, максимальне значення ZT становить 1.48 за температури 432 °C. У [18] легуванням Cl підвищено добротність до 1.53, в [19] введенням Pb і Sn – до 1.4 при 427°C. Використовуючи термоелектричні параметри сполук In_4Se_3 наведені в роботах [17 – 19] (рис. 11) як вихідні дані, авторами цієї статті методом оптимального керування розраховано ККД модулів (рис. 12), де *p*-віткою є *PbTe*, *n*-віткою – $In_4Se_{2.35}$, $In_4Se_{2.67}Cl_{0.03}$ та $In_4Pb_{0.01}Sn_{0.04}Se_3$.

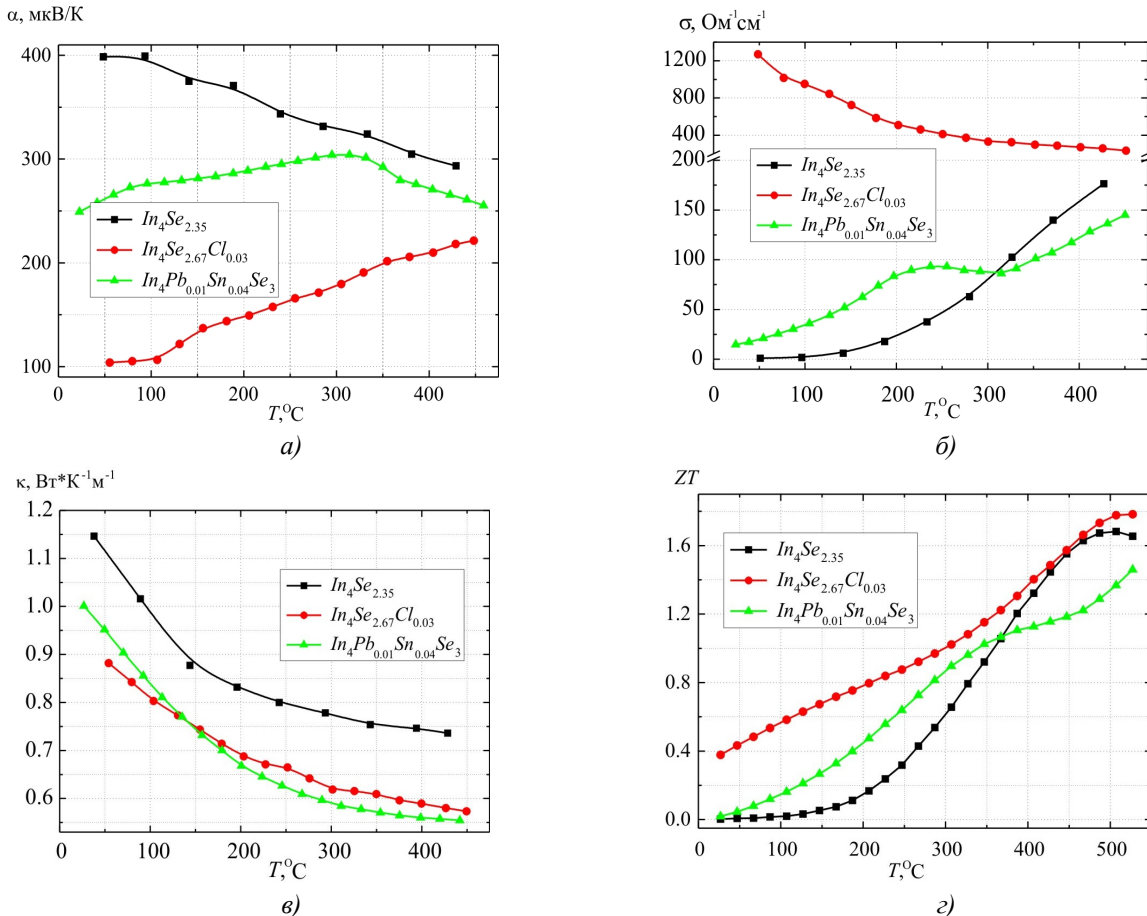


Рис. 11. Температурні залежності коефіцієнту термоЕРС (а), електропровідності (б), теплопровідності (в) та добротності (г) матеріалів на основі In_4Se_3 [17 – 19].

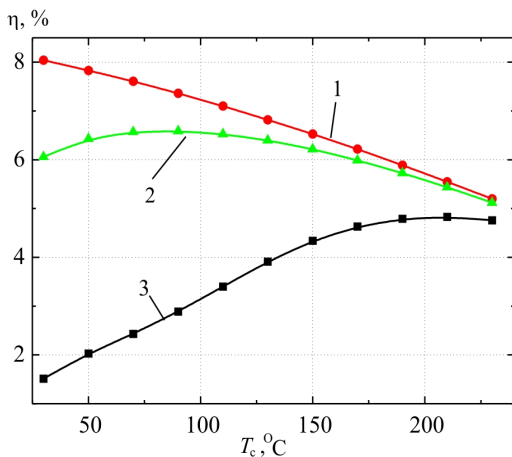


Рис. 12. Залежність ККД термоелектричних модулів з матеріалів: 1 – *p-PbTe* – *n-In₄Se_{2.67}Cl_{0.03}*, 2 – *p-PbTe* – *n-In₄Se_{2.32}I_{0.03}*, 3 – *p-PbTe* – *n-In₄Se_{2.35}* від температури холодної сторони. Температура гарячої сторони 500 °C.

Максимальний ККД $\eta=8\%$ за постійної температури гарячої сторони і змінних холодної показав модуль з p - $PbTe$ і n - $In_4Se_{2.67}Cl_{0.03}$ (рис. 12). Для модуля, де за n -вітку використано In_4Se_3 легований Pb і Sn , максимум ККД зміщений у сторону вищих температур і становить $\sim 6.6\%$ за $T_c=90^\circ C$. Це зумовлено неузгодженістю термоелектричних параметрів (в основному σ) матеріалів $PbTe$ та $In_4Pb_{0.01}Sn_{0.04}Se_3$ (рис. 11 б). Подальше зниження η до 5.1% спричинене зменшенням робочого перепаду температур, навіть незважаючи на те, що добротність $In_4Pb_{0.01}Sn_{0.04}Se_3$ зростає (рис. 11 з).

Нетипова залежність отримана під час дослідження ККД модуля з p - $PbTe$ і n - $In_4Se_{2.35}$ від зміни температури холодної сторони (рис. 12). Збільшення T_c призводить до підвищення ККД, що досягає свого максимуму 4.83% за температури $210^\circ C$. Така залежність η зумовлена неоптимальними режимами роботи матеріалу на холодній стороні і низькими значеннями добротності матеріалу $In_4Se_{2.35}$ в області низьких температур (рис. 11 з).

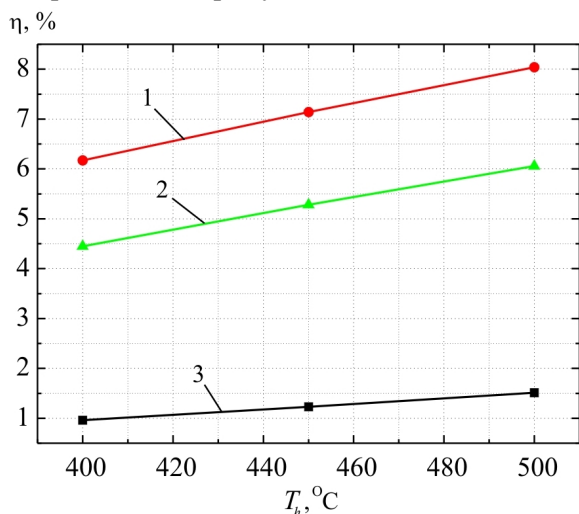


Рис. 13. Залежність ККД термоелектричних модулів з матеріалів: 1 – p - $PbTe$ – n - $In_4Se_{2.67}Cl_{0.03}$, 2 – p - $PbTe$ – n - $In_4Se_{2.32}I_{0.03}$, 3 – p - $PbTe$ – n - $In_4Se_{2.35}$ від температури гарячої сторони. Температура холодної сторони $30^\circ C$

На рис. 13 наведено залежність ККД термоелектричних модулів на основі $PbTe$ і сполук $InSe$ від температури гарячої сторони.

Як видно, за збільшенням температури гарячої сторони ККД модуля збільшується і досягає рівня 8% і 6% для $PbTe-In_4Se_{2.67}Cl_{0.03}$ та $PbTe-In_4Pb_{0.01}Sn_{0.04}Se_3$ відповідно. При температурі холодної сторони $30^\circ C$ максимальне ККД для модуля p - $PbTe$ – n - $In_4Se_{2.35}$ становить 1.5% , що робить неефективним використання цього матеріалу в парі з p - $PbTe$ у традиційних генераторних модулях.

Результати експериментальних досліджень модулів на основі In_4Se_3 – $PbTe$

На основі проведених розрахунків розроблено низку варіантів конструкцій термоелектричних модулів із матеріалів p - $PbTe$ і n - In_4Se_3 електричною потужністю 0.5 - 5 Вт (табл. 1).

Електрична комутація віток $PbTe$ і In_4Se_3 здійснювалась срібними пластинами методом дифузійного зварювання. За антидифузійні шари для $PbTe$ і In_4Se_3 використано Co і Fe , за перехідні шари для $PbTe$ суміш Co - Te і $PbTe$, а для In_4Se_3 суміш Co - Te і In_4Se_3 [20].

Для модулів потужністю 0.5 Вт кількість віток збільшували від 4 до 50 , при цьому поперечний переріз вітки відповідно зменшувався від 5.6×5.6 мм до 1.5×1.5 мм. Габаритні розміри модуля знаходились у межах від 11.7×19.7 до 14.2×23.3 мм. Для модулів потужністю 5 Вт поперечний переріз віток необхідно збільшувати за їх незмінної висоти. Максимальні габарити модуля потужністю 5 Вт і напругою 5.6 В склали $50 \times 65 \times 7.8$ мм.

Таблиця 1

Геометричні та електричні параметри модулів на основі *PbTe - In₄Se₃*
 за послідовного з'єднання віток ($T_z = 500^\circ\text{C}$, $T_x = 30^\circ\text{C}$)

Електрична потужність, Вт	Електрична напруга, В	Тепловий потік, Вт	Переріз вітки, мм ²	Кількість пар віток	Габаритні розміри, мм
0.5	0.5	34.2	5.6×5.6	4	11.7×19.7×7.8
	1.0		4×4	8	17.5×25.5×7.8
	5.6		1.5×1.5	50	19.5×27.5×7.8
	3.2		1.6×1.6	28	14.2×23.3×6.3
3	0.5	205.4	13.8×13.8	4	28.1×36.1×7.8
	1		9.8×9.8	8	40.7×48.7×7.8
	8.8		3.1×3.1	78	46.3×50.7×7.8
	1		7.2×7.2	8	30.3×38.3×6.3
	5.6		2.9×2.9	50	33.5×41.5×6.3
5	3.2	342.4	6.7×6.7	28	49.9×65.1×7.8
	5.6		3.7×3.7	50	41.5×49.5×6.3

Використання дешевих термоелектричних матеріалів і простої технології зумовлює перспективу широкого використання модулів на основі – *InSe-PbTe* для термоелектричних перетворювачів енергії на рівень робочих температур 30-500°C.

Висновки

3. Використанням методів теорії оптимального керування здійснено комп'ютерне проектування та визначено ефективність генераторних модулів з матеріалів на основі *n-InSe-p-PbTe* у діапазоні температур 30 – 500°C. Показано, що максимальна ефективність термоелектричних модулів становить 8% для *p-PbTe-n-In₄Se_{2.67}Cl_{0.03}* і 6.6% для *p-PbTe-n-In₄Pb_{0.01}Sn_{0.04}Se₃*.
2. Вперше створено термоелектричний генераторний модуль на основі *n-In₄Se₃-p-PbTe* для діапазону робочих температур 30-500°C та експериментально підтверджено результати теоретичних розрахунків.
3. Термоелектричні модулі з матеріалів на основі *n-InSe-p-PbTe* і *n-PbTe* та *p-GeTe-AgSbTe* характеризуються близькими значеннями ефективності. Однак модулі з *n-InSe-p-PbTe* мають нижчу собівартість, що надає їм перевагу для використання у середньотемпературному діапазоні.

Література

1. Z.H. Dughaish. Lead telluride as a thermoelectric material for thermoelectric power generation // Physica

- В, 322, pp. 205-223 (2002).
2. E.A. Skrabek, D.S. Trimmer. Properties of the general TAGS system. // in CRC Handbook of Thermoelectrics, Eds. D.M. Rowe, pp.267-275, CRC Press, Boca Raton, FL (1995).
 3. Струтинська Л.Т. Проектування секційних модулів на основі *PbTe/TAGS* для термоелектричних генераторів. / Л.Т. Струтинська, В.Р. Білінський-Слотило, В.Я. Михайловський // Фізика і хімія твердого тіла.-2012.- №4.-Т13.-С.1032-1036.
 4. Mineral commodity summaries 2012 / U.S. Geological Survey. Reston: Virginia, 2012. 198 p.
 5. Singh D.J. Electronic Transport in Old and New Thermoelectric Materials / D.J. Singh // Science of Advanced Materials. Vol.3. 2011. P.561-570.
 6. High-performance nanostructured thermoelectric materials / J.-F. Li, W.-Sh. Liu [etc] // NPG Asia Mater. Vol.2, No.4. 2010. P.152-158.
 7. Tritt T.M. Thermoelectric Phenomena, Materials, and Applications / T.M. Tritt // Annual Review of Materials Research. Vol.41. 2011. P.433-448.
 8. Snyder G.J. Complex thermoelectric materials / G.J. Snyder, E.s. Toberer // Nature Materials. Vol.7. 2008. P.105-114.
 9. Ju-Hyuk Yim et al. / Thermoelectric properties of indium-selenium nanocomposites prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering // Journal of Electronic Materials.-2012.-Vol. 41.-№ 6.- P.1354-1359.
 10. <http://www.infogeo.ru/metalls/worldprice/>.
 11. Анатичук Л.И. Компьютерное проектирование каскадных модулей для генераторов / Л.И. Анатичук, Л.Н. Вихор // Термоэлектричество. – 2002. – №4. – С. 19 – 27.
 12. Анатичук Л.И. Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов. – / Л.И. Анатичук, В.А. Семенюк // Черновцы: Прут, 1992. – 264 с.
 13. Вихор Л.Н. Компьютерное проектирование термоэлектрических генераторных модулей / Л.Н. Вихор // Термоэлектричество. – 2005. – №2. – С. 62-70.
 14. Анатичук Л. И., Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. – / Л.И. Анатичук // К.: Наукова думка, 1979. – 766 с.
 15. Анатичук Л.И. Установка для вимірювання властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу/ Л.И. Анатичук, М.В. Гаврилук, В.В. Лисько // Термоелектрика. – 2010, №3. С. 41-49.
 16. Вихор Л.М. Оптимізація матеріалів та оцінка характеристик генераторних модулів для рекуператорів тепла / Л.М. Вихор, В.Я. Михайловський, Р.М. Мочернюк // Фізика і хімія твердого тіла.-2014.- №1.-Т15.-С.206-213.
 17. J.-S.Rhyee, K.H.Lee, S.M.Lee, E.Cho, S.I.Kim, E.Lee, Y.S. Kwon, J.H.Shim, G.Kotliar. Peierls distortion as a route to high thermoelectric performance in $In_4Se_{3-\delta}$ crystals.– Nature2009, 459, 965.
 18. J.-S.Rhyee, K.Ahn, K.H.Lee, H.S.Ji, J.-H.Shim. Enhancement of the thermoelectric figure-of-merit in a wide temperature range in $In_4Se_{3-x}Cl_{0.03}$ bulkcrystals. –Adv. Mater. 2011, 23, 2191.
 19. Z.-S.Lin, L.Chen, L.-M.Wang, J.-T.Zhao, L.-M.Wu. A promising mid-temperature thermoelectric material candidate: *Pb/Sn*-codoped $In_4Pb_xSn_ySe_3$. – Adv. Mater. 2013, 25, 4800.
 20. Патент (UA) № 79960 МПК H01L 35/00 Спосіб виготовлення термоелектричного елемента, що містить *n-In₄Se₃* / Михайловський В.Я., Мочернюк Р.М., Kim Sang Il, Lee Kyuhyoung – Опубл. 13.05.2013, бюл.№9 Заявка u2012 12353 від 29.10.12.

Надійшла до редакції 19.12.2014

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 БЕНЗИНОВИМ ДВИГУНОМ**



Кузь Р.В.

У роботі розглянуто фізичну модель секційного термогенератора (ТЕГ) для бензинового двигуна з системою відводу тепла від ТЕГ, що містить повітряно-рідинний теплообмінник і електричний вентилятор. Здійснено моделювання роботи ТЕГ для бензинового двигуна потужністю 70 кВт. Знайдено оптимальні гарячі температури секцій генератора й оптимальні потужності вентилятора, за яких досягається 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. Показано, що витрати на живлення системи тепловідводу можуть сягати 20...30% від потужності ТЕГ.

Ключові слова: рекуперація тепла, термоелектричний генератор, двигуни внутрішнього згорання.

The paper is concerned with a physical model of sectional thermoelectric generator (TEG) for a petrol engine with a system of heat removal from TEG comprising an air-to-liquid heat exchanger and an electric fan. Computer simulation of TEG operation for a 70 kW petrol engine is performed. The optimal hot temperatures of the generator sections and the optimal fan powers whereby maximum real TEG efficiency is attained with regard to the costs of power supply to the fan 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. It is shown that the costs of power supply to heat removal system can reach 20...30% of TEG power.

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

Вступ

Незмінним залишається інтерес до використання термоелектричних генераторів (ТЕГ) для утилізації тепла вихлопних газів двигунів внутрішнього згорання. Аналіз матеріалів міжнародних термоелектричних конференцій показує, що кількість робіт, присвячених автомобільним застосуванням термоелектрики невідомо зростає [1], створюються окремі секції, присвячені цій тематиці [2]. Це вказує на незмінну актуальність даного напрямку.

Метою застосування ТЕГ в автомобілі є економія палива за рахунок використання відходів тепла двигуна для генерації електричної енергії.

Наявність термоелектричного генератора у складі автомобіля викликає додаткові завдання, пов'язані з роботою ТЕГ. Одна з них – забезпечення ефективного відводу тепла від термоелектричного генератора. Оптимізацію витрат на тепловідведення від односекційного термоелектричного генератора для автомобілів з різними типами двигунів проведено у роботах [3, 4]. У роботі [5] виконано оптимізацію 3-секційного ТЕГ з системою тепловідводу для дизельного двигуна. Дослідження показують, що затрати на відвід тепла від ТЕГ можуть досягати 15-25% від виробленої ТЕГ електричної енергії за оптимального проектування системи тепловідводу. Актуальним є подальше дослідження з метою встановлення аналогічних закономірностей для секційних ТЕГ для бензинових двигунів, тому що, як відомо [4, 5], використання секційних ТЕГ для бензинових двигунів забезпечує вищу ефективність рекуперації скидного тепла.

Мета цієї роботи – оцінити ефективність застосування секційного ТЕГ для автомобіля з бензиновим двигуном з урахуванням витрат енергії на відвід тепла від ТЕГ.

Фізична модель

Роботу секційного ТЕГ в складі автомобіля можна показати схемою, зображеною на рис. 1. Вихлопний газ з тепловою потужністю Q_{in} та температурою T_{in} з двигуна 1 надходить у гарячий теплообмінник 3 секційного термоелектричного генератора 2. Від гарячого теплообмінника частина тепла передається термоелектричним батареям 4, які перетворюють його в електричну енергію. ТЕГ виробляє загальну електричну потужність W_{TEG} за ККД η_{TEG} . Частина цієї електричної потужності W_{cool} витрачається на роботу системи охолодження 6, яка відводить від холодного теплообмінника 5 теплову потужність Q_{TEG} . Температура холодного теплообмінника вважається постійною.

Детально таку фізичну модель та її математичний опис розглянуто в [5]. Відмінністю моделі в даній роботі є те, що температура вихлопних газів у бензинових двигунів є вищою ($\sim 800^{\circ}\text{C}$). Це призводить до необхідності використання у секціях ТЕГ різних термоелектричних матеріалів, оптимізованих на потрібний інтервал температур.

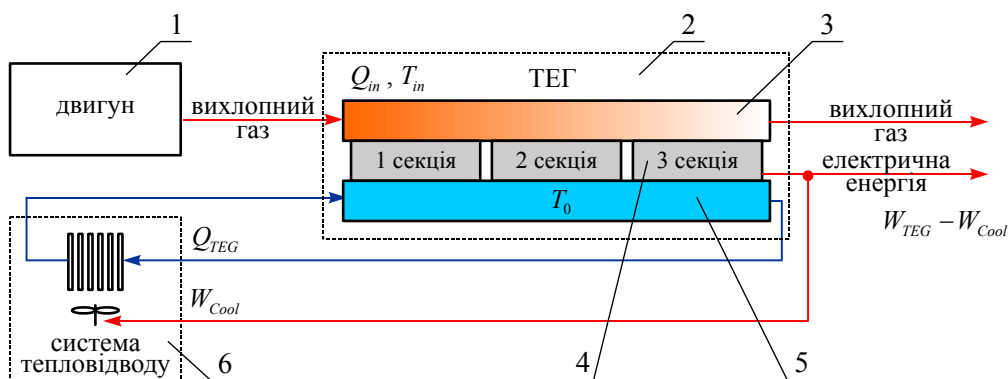


Рис. 1. Модель роботи ТЕГ у складі автомобіля

з урахуванням витрат електричної енергії на відвід тепла від термогенератора.

1 – двигун; 2 – секційний ТЕГ; 3 – гарячий теплообмінник; 4 – термоелектричні батареї; 5 – холодний теплообмінник, 6 – система тепловідводу.

Як і раніше, розрахунок максимальної ефективності секційного термоелектричного генератора здійснювався за методикою [5] за допомогою комп'ютерного моделювання [6] на двовірній сітці скінченних елементів. Коротко вона полягає в тому, що спочатку проводиться оптимізація гарячих температур секцій варіацією теплових опорів секцій для досягнення максимального ККД ТЕГ:

$$\eta_{TEG} = \frac{W_{TEG}}{Q_H^{in}}. \quad (1)$$

Для оптимізації системи тепловідводу вводиться функція ефективності повітряно-рідинного теплообмінника

$$Q_{cool} = f(W_{cool}, T_L, T_A), \quad (2)$$

де Q_{cool} – теплова потужність системи тепловідводу, W_{cool} – електрична потужність живлення системи тепловідводу, T_L – температура рідини, T_A – температура повітря. З допомогою цієї функції розраховується оптимальна потужність живлення системи тепловідводу.

Ефективний ККД ТЕГ знаходиться з виразу:

$$\eta_{ef} = (W_{TEG} - W_{cool}) / Q_{in}. \quad (3)$$

Приклад розрахунку параметрів ТЕГ з системою охолодження

Для прикладу здійснимо оптимізацію секційного ТЕГ з системою охолодження для серійного бензинового двигуна УМЗ-3318 потужністю 70 кВт з температурою вихлопних газів $\sim 790^\circ\text{C}$. Для розрахунку ККД та потужності такого ТЕГ було обрано термоелектричні матеріали $n\text{-PbTe}$ і $p\text{-TAGS}$, які є одними із кращих за добротністю у високотемпературному діапазоні. Для секцій, які працюють за нижчих температур, обрано матеріали на основі Bi-Te . [7]. Величину ZT модулів з таких матеріалів наведено на рис. 2 [7].

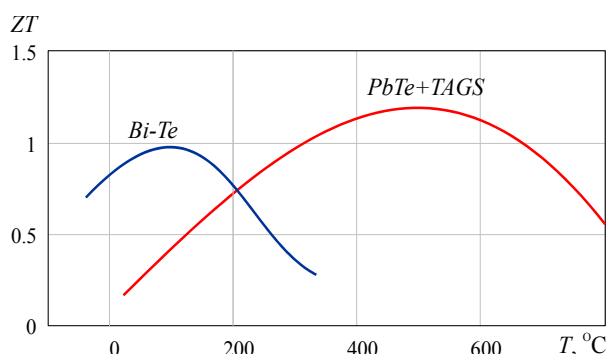


Рис. 2. Температурна залежність ZT модулів з матеріалів на основі Bi-Te та $\text{PbTe} + \text{TAGS}$.

Оптимізація гарячої температури ТЕГ.

Спочатку проводився розрахунок та оптимізація гарячих температур секцій ТЕГ за методикою [5]. На рис. 3 наведено приклад розрахованого комп'ютерним моделюванням двовірною температурного поля в секціях ТЕГ. На рис. 4-5 наведено значення оптимальних гарячих температур та ККД секцій залежно від їх холодної температури.

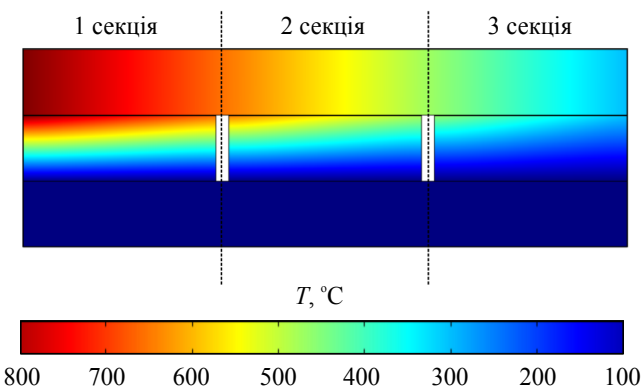


Рис. 3. Розподіл температури в секціях ТЕГ.

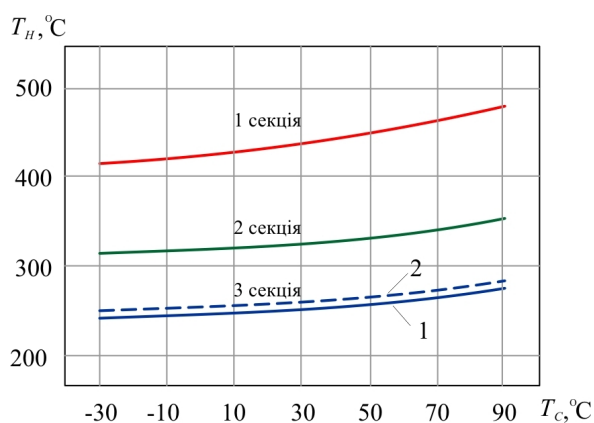


Рис. 4. Залежність оптимальної гарячої температури секцій ТЕГ від їх холодної температури. 1 – для модулів з *Bi-Te*, 2 – для модулів з *n-PbTe* і *p-TAGS*.

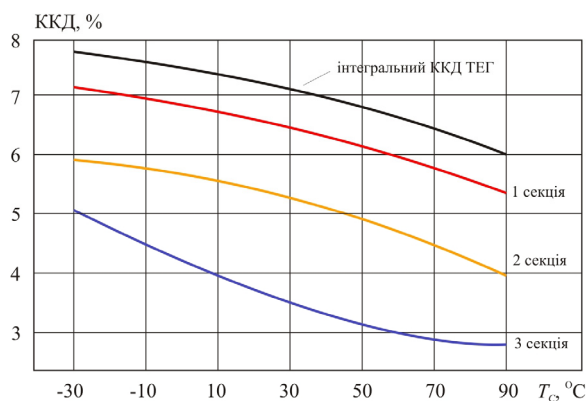


Рис. 5. Залежність ККД секцій та інтегрального ККД ТЕГ від температури холодної сторони ТЕГ.

Як видно з рис. 4, оптимальна гаряча температура третьої секції не підіймається вище 280°C. Тому для цієї секції доцільніше використовувати батареї з матеріалів на основі *Bi-Te* (рис. 2). Температури перших двох секцій є достатньо високими для використання в них термобатарей з матеріалів *n-PbTe* і *p-TAGS*. Подальші розрахунки буде виконано саме для такої моделі.

Оптимізація системи тепловідводу. Розрахунок оптимальних витрат на відвід тепла від секцій ТЕГ проводився за методикою [3, 4]. Необхідні для розрахунків характеристики повітряно-рідинного теплообмінника взято з роботи [3]. На рис. 6 наведено величину теплової потужності, яку необхідно відводити від ТЕГ, залежно від холодної температури ТЕГ.

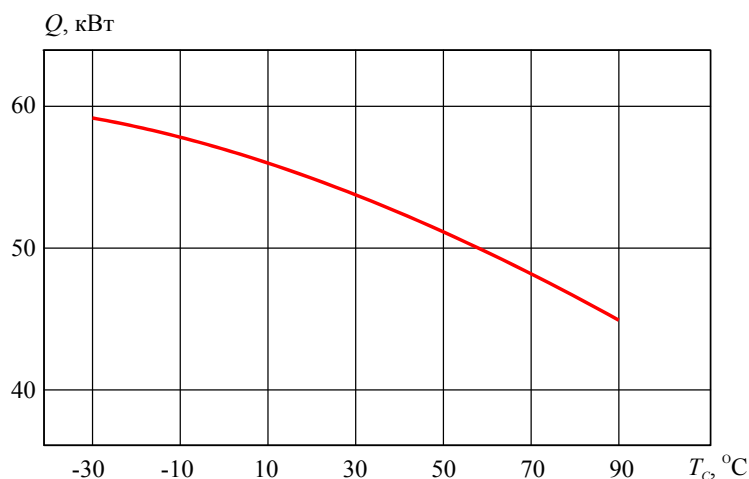


Рис. 6. Залежність теплової потужності, яку потрібно відводити від ТЕГ, від холодної температури ТЕГ.

На рис. 7 наведено результати оптимізації системи «ТЕГ-система охолодження» для різних температур навколишнього середовища. Тут подано величини оптимальних потужностей вентилятора системи охолодження. Вони становлять ~20%...30% від потужності термогенератора. На рис. 8 показано залежність електричної потужності ТЕГ з урахуванням витрат на тепловідвід.

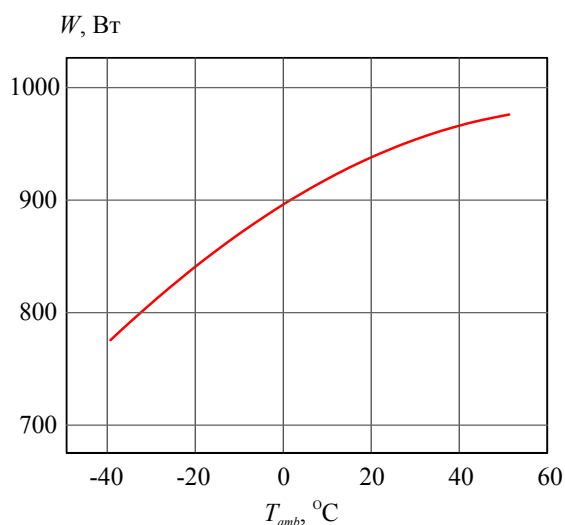


Рис. 7. Залежність оптимальної електричної потужності системи охолодження ТЕГ від температури навколишнього середовища.

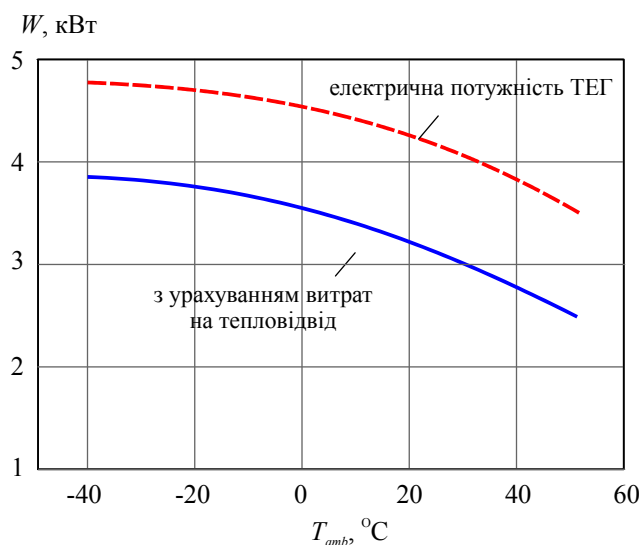


Рис. 8. Залежність електричної потужності ТЕГ від температури навколишнього середовища.

На рис. 9 наведено порівняння ККД односекційного ТЕГ [5] та трисекційного ТЕГ, проаналізованого в цій роботі, а також ТЕГ для дизельного двигуна, проаналізовані в роботах [3, 5].

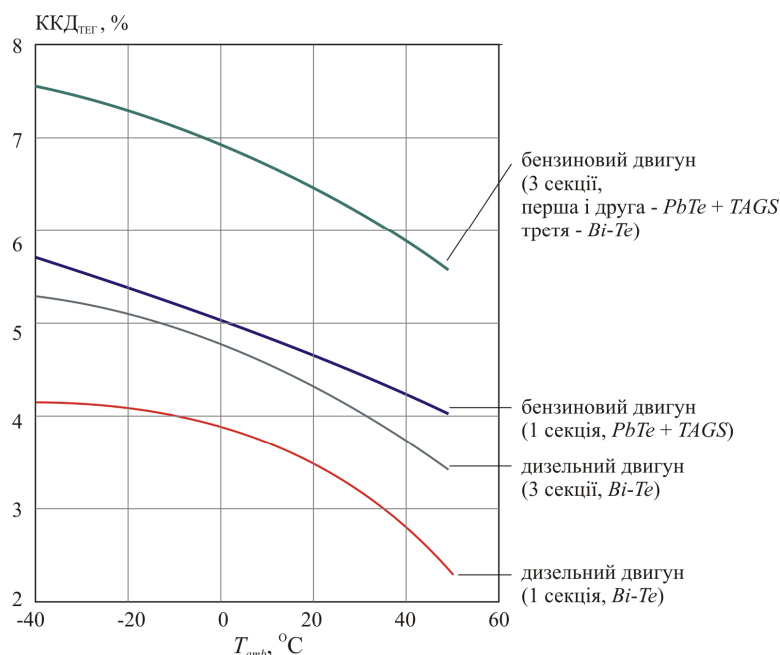


Рис. 9. Залежність ККД ТЕГ від температури навколишнього середовища.

Видно, що використання секцій у генераторі за однакових інших умов дає кращі показники ККД. Використання секцій дає можливість забезпечити в 1.2 -1.3 рази вищу ефективність ТЕГ. Порівняно з ТЕГ для дизельного двигуна, ТЕГ для бензинового двигуна дає кращі показники як по ККД, так і по його стабільності залежно від температури навколишнього середовища.

Висновки

1.3 допомогою комп'ютерного моделювання проаналізовано фізичну модель трисекційного

- термоелектричного генератора для автомобіля з бензиновим двигуном. Ефективність комп'ютерного моделювання продемонстровано на конкретному варіанті генератора для автомобіля з бензиновим двигуном потужністю 70 кВт.
- Отримано оптимальні гарячі температури секцій в залежності від холодної температури ТЕГ в інтервалі $-30...+90^{\circ}\text{C}$. Встановлено, що за підвищенням холодної температури ТЕГ оптимальні гарячі температури також зміщуються в область вищих значень.
 - Здійснено оптимізацію системи тепловідводу. Знайдено оптимальні витрати електричної енергії на відвід тепла. Встановлено, що ці витрати зростають від 770 Вт до 940 Вт за збільшенням температури навколишнього середовища від -40°C до $+50^{\circ}\text{C}$.
 - Визначено потужність ТЕГ залежно від температури навколишнього середовища. Встановлено, що найвище значення потужності (~ 4.7 кВт) досягається за $T_{amb} = -40^{\circ}\text{C}$ і зменшується до 3.5 кВт за $T_{amb} = +50^{\circ}\text{C}$. Частина цієї енергії витрачається на забезпечення відводу тепла від ТЕГ. З урахуванням цих витрат потужність генератора за $T_{amb} = -40^{\circ}\text{C}$ становить 3.8 кВт і зменшується до 2.6 кВт при $T_{amb} = +50^{\circ}\text{C}$.
 - Порівняння ККД односекційного генератора з трисекційним демонструє зростання ККД з використанням 3-х секцій від 5.8% до 7.5% за $T_{amb} = -40^{\circ}\text{C}$. ККД трисекційного генератора залишається вищим і за більш високих температур навколишнього середовища. За $T_{amb} = +50^{\circ}\text{C}$ ККД трисекційного ТЕГ становить 5.63%, в той час як ККД односекційного ТЕГ становить всього 4%. В цілому проведені дослідження демонструють переваги трисекційного ТЕГ щодо електричної потужності та ККД в 1.2...1.4 рази.
 - Система тепловідводу від 3-секційного ТЕГ споживає значну кількість електричної енергії. Ці витрати можуть становити 20...30% від загальної потужності ТЕГ.
 - В інтервалі температур навколишнього середовища $-40...+60^{\circ}\text{C}$ ККД ТЕГ для бензинового двигуна спадає на $\sim 14\%$. В той же час ККД ТЕГ для дизельного двигуна спадає на 45%. Це свідчить про доцільність використання ТЕГ для дизельних двигунів тільки за понижених температур навколишнього середовища. Оскільки ККД ТЕГ для бензинового двигуна менше залежить від температури оточуючого середовища, його можна використовувати у широкому діапазоні зазначених температур.

Література

- <http://web.ornl.gov/sci/theory/ict2014/schedule.pdf>.
- http://ectmadrid2014.com/wp-content/uploads/EC2014_Schedule.pdf.
- Анатичук Л.І. Вплив повітряного охолодження на ефективність термоелектричного генератора дизельного автомобіля / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь // Термоелектрика. – №2 – 2014 – С.60-67.
- Анатичук Л.І. Вплив повітряного охолодження на ефективність термоелектричного генератора бензинового автомобіля / Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь // Термоелектрика. – №3 – 2014 – С.87-91.
- Л.І. Анатичук, Р.В. Кузь. Вплив повітряного охолодження на ефективність секційного термоелектричного генератора для автомобіля з дизельним двигуном // Термоелектрика – №3 – 2014 – С. 81-87.
- Comsol Multiphysics – <http://www.comsol.com>.
- Anatychuk L.I., Kuz' R.V. Materials for vehicular thermoelectric generators // Proc. of ICT-2011, Michigan, USA.

Надійшла до редакції 17.10.2014



Ахиска Р.

Раши́т Ахиска

Університет Гази, факультет природничих наук,
кафедра фізики, 06500 Текнікокullar,
Анкара, Туреччина

TEGPAS НОВЕ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ВИПРОБУВАНЬ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРІВ

У роботі реалізовано нову систему експериментальних вимірювань, контролю й збору даних із програмувальним логічним контролером, що дає можливість здійснювати збір даних термоелектричного генератора з метою застосування термоелектричних модулів в якості термоелектричних генераторів. Для здійснення лабораторних експериментів з термоелектричним генератором створено систему циркуляції гарячої й холодної води. Одержуючи електричну енергію від термоелектричного генератора температури поверхонь термоелектричного генератора, значення струму й напруги на виході термоелектричного генератора, гарячі й холодні потоки вимірювалися миттєво. Усі ці дані безупинно контролювалися комп'ютером та реєструвалися програмою контролю й збору даних. У той же час в умовах без комп'ютера для контролю миттєвих даних термоелектричного генератора використовувалася панель оператора з можливістю зв'язку із програмувальним логічним контролером. Усі дані вимірювань термоелектричного генератора зібрано в нову систему експериментальних вимірів, контролю й збору даних. Установка системи експериментальних вимірювань реалізовано в системі термоелектричного генератора потужністю близько 10 Вт.

Ключові слова: термоелектричний генератор, програмувальний логічний контролер, SCADA, система експериментальних вимірів.

In this study, a new test measurement system and supervisory control and data acquisition application with programmable logic controller has been carried out to be enable the collection of the data of thermoelectric generator for the usage of thermoelectric modules as thermoelectric generator. A hot-cold water circulator system has been established to carry out thermoelectric generator experiments in the laboratory. During the production of the electric energy from the thermoelectric generator, the temperatures of the surfaces of the thermoelectric generator, current-voltage values obtained from output of the thermoelectric generator, hot and cold flows have been measured by the system instantly. All these data have been monitored continuously from the computer and recorded by a supervisory control and data acquisition program. At the same time, in the environments where there was no computer, an operator panel with the ability to communicate with the programmable logic controller has been used for the monitoring of the instant thermoelectric generator data. All of the measurement data of the thermoelectric generator have been aggregated in the new test measurement and supervisory control and data acquisition system. The setup test measurement system has been implemented on the thermoelectric generator system with about 10W.

Key words: thermoelectric generator, PLC, SCADA, test measurement system.

Вступ

Потреби людства в енергії зростають з кожним днем. У зв'язку з обмеженою доступністю викопних видів палива, таких як нафта та вугілля, що використовуються у наш час, люди спрямовують зусилля на збільшення відновлюваних джерел енергії, а також на більш ефективне використання енергетичних ресурсів [1]. Якщо взяти до уваги зростання населення в світі, збільшення частки нових і відновлюваних джерел енергії то ефективне використання енергії неминуче. Якщо врахувати парниковий ефект від використання викопних видів палива, важливість відновлюваних й екологічно безпечних джерел енергії стає ще очевидніше [2]. Нині ведуться інтенсивні дослідження одержання енергії від відновлюваних джерел, таких як енергія вітру, сонця, біомаси, гідро, геотермальної та водневої. Термоелектричні генератори (ТЕГ) використовуються для перетворення геотермальної енергії, що є одним із джерел поновлюваної енергії, в електричну енергію [3]. Основним принципом ТЕГ є ефект Зеебека, відкритий 1821 року Томасом Зеебеком. Оскільки ТЕГ не мають рухливих механічних частин, вони довговічні, безшумні й нешкідливі та не вимагають значного техобслуговування [4]. З іншого боку, у зв'язку з низьким коефіцієнтом перетворення (близько 5%) застосування термоелектричної енергії обмежено [5]. Нині багато досліджень сконцентровано на збільшенні ККД термоелектричних генераторів. Винятком є ТЕ рекуперация відпрацьованого тепла, коли не обов'язково брати до уваги вартість споживання теплової енергії. Отже, низький ККД перетворення не є серйозним недоліком [6]. Термоелектричний модуль (ТЕМ) складається з низки термоелементів (від 3 до 127), з'єднаних електрично послідовно для підвищення робочої напруги й термічно паралельно для підвищення теплопровідності. ТЕГ перетворюють теплову енергію безпосередньо в електричну (ефект Зеебека) [7].

Для збору даних та випробування ТЕГ застосовувалося багато різних вимірювальних приладів. Для виміру миттєвих значень перевага надавалася ручним приладам. Плати збору даних використовувалися для передачі даних, отриманих в експериментах з ТЕГ, на персональний комп'ютер. Для реєстрації даних ТЕГ на персональному комп'ютері створюється або спеціальна програма, або застосовуються готові програми. Голд з колегами [8] спроектував термоелектричну вимірювальну систему, зручну для проведення експериментів з вимірювання мікроелектричних характеристик і генерування потужності термоелектричних модулів. Їх устаткування складалося зі стандартної програми National Instruments Labview, плати збору даних, термодіагностичного блоку реєстрації даних Pico Technology, ряду термопар Т-типу. Ця система була випробувана на генераторному модулі Melcor CP1.4-127-05L. Еклуд зі співавторами [9] застосовували плату збору даних. Хен зі співавторами [10] зберігав експериментальні дані в обладнанні збору даних (Yokogawa, DA100) для аналізу, після досягнення температури в усталеному режимі і вихідної напруги в системі ТЕГ. Кім [11] і Хейсіб зі співавторами [12] контролювали температуру нагрівача, основи тепловідводу й навколишнього середовища за допомогою термопар Т-типу, реєстратора даних (Agilent 34970A) і плати збору даних. Сіг зі співавторами [13] і Чампієр зі співавторами [14] контролювали всі дані ТЕГ за допомогою реєстратора даних і двох ручних вимірювальних приладів. Кушккомілер [15], Зоу зі співавторами [16] і Рінальді зі співавторами [17] застосовували ручні вимірювальні прилади.

У запропонованій роботі система збору даних і експериментальних вимірювань із програмувальним логічним контролером створена для вимірювання, випробування, реєстрації й аналізу даних, отриманих від ТЕГ. Усі результати вимірювань термоелектричного генератора об'єднані в нову систему експериментальних вимірів, контролю й збору даних. За допомогою цієї системи було виміряно температуру холодної і гарячої поверхні, потоки рідини, що пропускаються над гарячою й холодною поверхнями, струм, напруга та потужність ТЕГ. Миттєво вимірювані

значення контролювалися за допомогою панелі оператора, з'єднаної із програмувальним логічним контролером зі спеціально написаною програмою. Крім того, було написано програму збору й контролю даних (SCADA) з метою контролю й реєстрації значень даних вимірювань за допомогою персонального комп'ютера. Усі значення даних наочно показано на персональному комп'ютері за допомогою програми SCADA. Одночасно всі значення даних передані для аналізу в базу даних MySQL. Усі обчислення даних ТЕГ реалізовані й в операційній панелі, та в програмах SCADA.

Експериментальна установка

Базова структура ТЕГ

Структуру й еквівалентну схему ТЕГ наведено на рис.1. Базова структура ТЕГ, що використовує одержання електроенергії, складається з термоелектричних елементів.

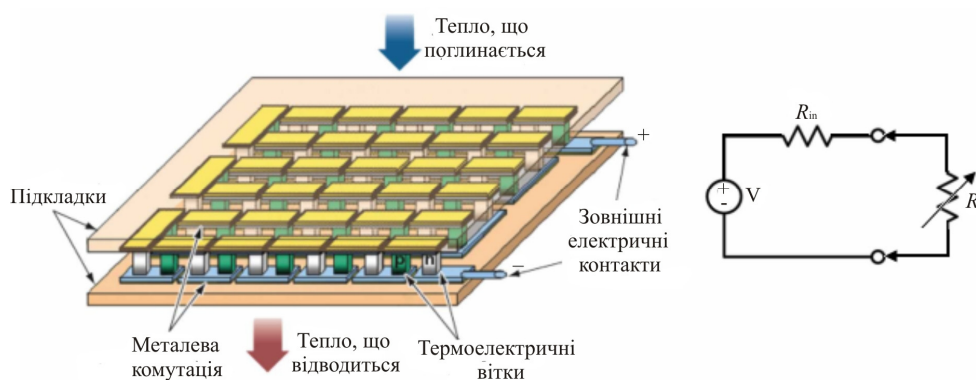


Рис. 1. ТЕМ у режимі генератора й еквівалентна схема ТЕМ.

Коли напівпровідники p - і n -типу з'єднані електрично послідовно і термічно паралельно, ТЕ модуль приводиться в дію [18]. ТЕ модулі звичайно розділяють на ТЕ генератори (ТЕГ) і ТЕ охолоджувачі (ТЕО). ТЕГ перетворюють теплову енергію, створювану градієнтом температури, в електричну енергію (ефект Зеєбека), тоді як ТЕО перетворюють електричну енергію в температурний градієнт (ефект Пельтьє) [7].

Електрична еквівалентна схема ТЕГ складається з ідеального джерела напруги V і внутрішнього опору R_{in} . Вона аналогічна еквівалентній схемі акумулятора. За наявності різниці температур між поверхнями на ТЕГ досягається напруга постійного струму. Якщо опір навантаження R_L підключений до ТЕГ, електричний струм проходить через опір навантаження і ТЕГ виробляє електричну потужність. Якщо різниця температур між поверхнями ТЕГ зростає, електрична потужність, отримана від ТЕГ, збільшується. Максимальний вихід потужності ТЕГ досягається, коли внутрішній опір R_{in} дорівнює опору навантаження R_L . З погляду застосувань ТЕГ вкрай бажано максимізувати вихід потужності [18].

Експериментальна установка ТЕГ

Експериментальну установку ТЕГ показано на рис. 2. Основні частини експериментальної установки ТЕГ включають систему ТЕГ, систему циркуляції гарячої й холодної води, електронагрівник, поміщений між ТЕГ і автотрансформатором, що регулює тепло електричного

нагрівача, опір навантаження ТЕГ, систему SCADA із програмувальним логічним контролером, сенсори й передавачі.

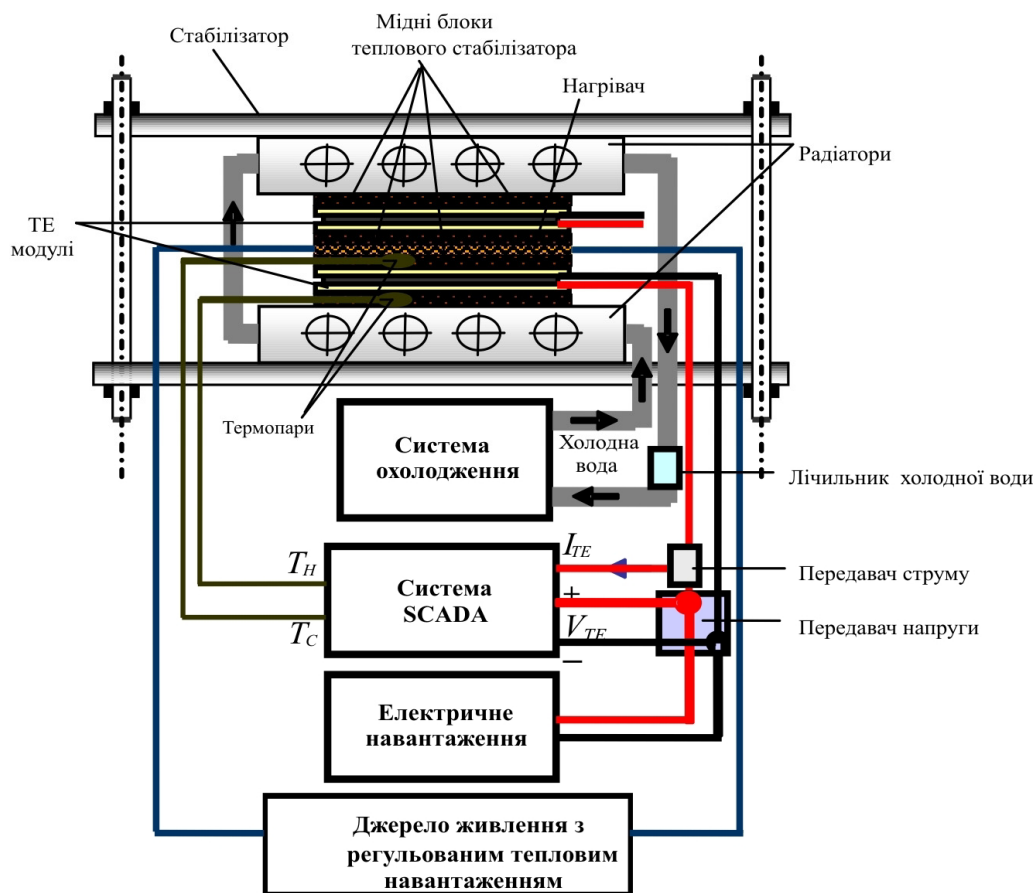


Рис. 2. Блок-схема системи ТЕГ експериментальної установки.

У системі ТЕГ використано два генератори Алтек-GM-1. Електричний нагрівач плоского прокату із хром-нікелевим дротом 500 Вт розміром 5×5 см використовується для створення підвищених температур гарячих поверхонь ТЕГ. Нагрівач стиснутий у формі сендвіча між двома ТЕГ, формуючи температури гарячої поверхні ТЕГ. Завдяки цьому електричному нагрівачу температура гарячої поверхні могла підвищуватися приблизно до 200 °С. Два радіатори розміром 5x5x0.8 см. створювали температуру холодної сторони, і через них за допомогою системи циркуляції пропускала холодна вода. Завдяки системі циркуляції гарячої й холодної води температура холодної води могла знижуватися приблизно до 5°С. У нашому дослідженні температура холодної сторони зберігалася постійною, тоді як температура гарячої сторони підвищувалася, оскільки потужність P , отримана від ТЕГ, залежить від різниці температур ΔT між його поверхнями.

Для досягнення більш високої різниці температур ТЕГ температура гарячої поверхні підвищувалася за допомогою електричного нагрівача плоского прокату, оскільки температури гарячої води, що надходить із геотермальних областей, досягають 95°С і разом з температурою пари досягається значення близько 120 °С. Температура холодної води в областях застосування становить близько 15 °С. У цьому випадку різниця температур між гарячою й холодною водою підвищувалася до 100 °С. Різницю температур можна змінювати в широкому діапазоні 250 °С за допомогою електричного нагрівача плоского прокату. За допомогою цього були проаналізовані реакції ТЕГ під дією високої температури. Потужність електронагрівника змінювалася за допомогою автотрансформатора 2 кВА торговельної марки Artes Electronics Company. Для вимірювання

температур гарячих і холодних поверхонь застосовувалися термомпари T -типу. Максимальні значення температури, що сприймаються датчиками температури термомпари T -типу, можуть досягати 350°C .

Чотири мідні пластини термостабілізатора розміром $4 \times 5 \times 0.2$ см було поміщено з кожної сторони ТЕГ. Дві термомпари T -типу як датчики температури було використано для вимірювання температури гарячої T_H , холодної T_C поверхні ТЕГ і для знаходження різниці температур між поверхнями. Як показано на рис. 2, ці термомпари було встановлено на мідній пластині між ТЕГ і приварено до пластини термостабілізатора. Для зменшення опору теплопровідності між холодною та гарячою поверхнями на ці поверхні наносилася силіконове змащення. Як опір навантаження був використаний резистор, масштабований і навитий із хром-нікелевого дроту потужністю 300 Вт.

Система циркуляції гарячої й холодної води

Систему циркуляції гарячої й холодної води, створеної для проведення лабораторних експериментів з ТЕГ, показано на рис. 3. Основні частини системи включали резервуар для гарячої води, резервуар для холодної води, електронагрівач, два двигуни охолоджувача, два двопозиційні контролери, чотири двопозиційні вентилі подачі гарячої й холодної води, два двигуни циркуляції гарячої й холодної води та два лічильники.



Рис. 3. Система рециркуляції гарячої й холодної води.

*1 – резервуар для холодної води, 2 – резервуар для гарячої води, 3 – електронагрівач,
4 – двигуни охолоджувача, 5 – двопозиційні контролери,
6 – вентилі подачі гарячої/холодної води, 7 – циркуляційні двигуни, 8 – лічильники.*

У цій системі використано систему ТЕГ 10 Вт, а надалі для реалізації системи ТЕГ будуть використані системи 100 Вт і 1.5 кВт як джерела геотермальної енергії. Робочі характеристики ТЕГ реалізуються за підтримання постійного еталонного значення температури гарячої поверхні T_H і холодної поверхні T_C . Для цієї мети розроблена система циркуляції гарячої й холодної води, яка може застосовуватися як джерело гарячої води і як джерело холодної води. Для збільшення різниці температур між поверхнями ТЕГ температура холодної поверхні T_C максимально знижувалася й підтримувалася на найнижчому можливому рівні близько 5°C .

Під час експериментів температура гарячої поверхні ТЕГ забезпечувалася електронагрівачем

для вимірювання екстремальних температурних характеристик ТЕГ. Під час застосування в умовах експлуатації температура гарячої поверхні й температура холодної поверхні ТЕГ, що підлягає випробуванню, буде забезпечуватися геотермальною гарячою водою й холодною водопровідною водою відповідно. Температури геотермальних ресурсів і температури холодної водопровідної води досягають 120°C і $<20^{\circ}\text{C}$ відповідно. Труби й шланги в системі циркуляції гарячої й холодної води вибиралися таким чином, щоб витримувати 150°C .

Контроль систем гарячої й холодної води здійснюється окремо. В основі системи холодної води лежить класична система теплообміну повітряним охолодженням вода-повітря. Електронагрівник 2 кВт застосовувався для нагрівання води в резервуарі для гарячої води. Дві класичні системи охолодження застосовувалися для досягнення сильнішого охолодження. Вимірювання температур гарячої й холодної води здійснювався за допомогою термодатчиків Т-типу, а їх контроль – за допомогою двопозиційних контролерів температури Е-72 виробництва Elimko Company. Було обрано величину їх гістерезису 3°C . Для циркуляції гарячої й холодної води було використано два триступінчасті однофазні двигуни 80 Вт.

Іншим ефективним фактором при одержанні електрики від ТЕГ є потік води. Виміри потоку здійснювалися за допомогою двох лічильників ARF-4 НН виробництва Mikronet Company. Діапазон вимірювання лічильника становить $0.5\text{--}15\text{ м}^3/\text{сек}$.

У системі циркуляції гарячої і холодної води розміри резервуарів становили $49\times 69\times 60$ см. Гаряча й холодна вода, протікаючи через гарячу й холодну поверхні ТЕГ, впливають один на одного, і між ними відбувається теплообмін. Для мінімізації такої взаємодії між цими поверхнями й навколишнім середовищем застосовувалася ізоляція з пінопласту товщиною 1 см. За температури навколишнього середовища 20°C , заповненню резервуарів гарячою й холодною водою й працюючої системи охолодження температуру холодної води можна було знизити приблизно до 5°C упродовж 6 годин. При цьому після невеликого зниження приблизно на 2°C , температура гарячої води в резервуарі залишилася приблизно 15°C . У такий же спосіб за температури навколишнього середовища 20°C , заповненні резервуарів гарячою й холодною водою й працюючою системою нагрівання температуру гарячої води можна було підвищити до 93°C упродовж 6 годин. При цьому після невеликого збільшення приблизно на 2°C , температура холодної води в резервуарі залишилася приблизно 19°C . За спільної експлуатації систем гарячої й холодної води їх температури досягаються через 7 годин. У цьому випадку температура гарячої води була близько 93°C , а температура холодної води – близько 5°C . Висновок: температури гарячої й холодної води в резервуарах майже не впливали один на одного завдяки ізоляції.

Система збору даних ТЕГ і SCADA

Налаштування системи збору даних і випробування ТЕГ (TEG-DA-TS)

Систему збору даних і випробування ТЕГ (TEG-DA-TS) створено для контролю та реєстрації даних, отриманих від ТЕГ, показана на рис. 4. Компоненти TEG-DA-TS, встановлені на DIN-рейці, включають джерело живлення постійного струму 24 В, програмувальний логічний контролер, модуль розширення термодатчиків, перетворювач напруги, перетворювач струму, панель оператора, кабель зв'язку між програмувальним логічним контролером і панеллю оператора, кабель зв'язку між програмувальним логічним контролером і персональним комп'ютером, персональний комп'ютер і два лічильники.

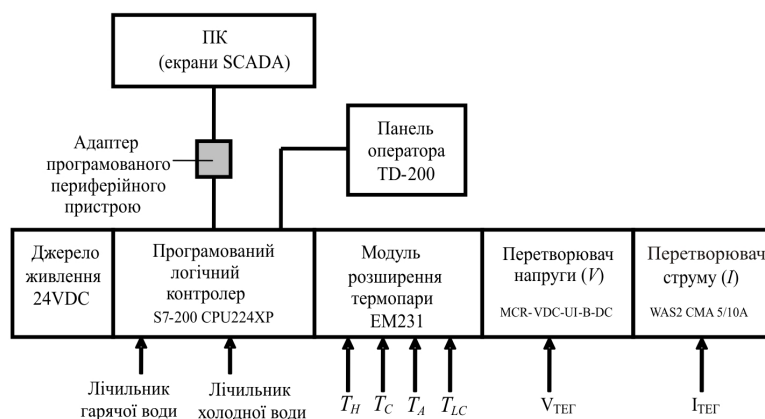


Рис. 4. Блок-схема системи збору даних і випробування ТЕГ.

Живлення системи забезпечувалося джерелом живлення постійного струму 24 В. Температури гарячої й холодної поверхні, температура навколишнього середовища T_A і температура поступаючої води T_{LC} вимірювалися чотирма термопарами Т-типу. Чотири термопари підключалися до програмувального логічного контролера S7-200 CPU224XP PLC через EM231. Аналогові температурні сигнали перетворювалися в цифрові сигнали за допомогою EM231. Перетворювач струму WAS2 CMA 5/10A DC марки Weidmüller і перетворювач напруги MCR-VDC-UI-B-DC марки Phoenix Contact застосовувалися для вимірювання кількості струму та напруги, отриманих від ТЕГ, відповідно. Завдяки використовуваним перетворювачам струму й напруги можна вимірювати до 10 А DC і 550 В DC відповідно. Аналогові вхідні сигнали програмувального логічного контролера AN0 і AN2 застосовувалися для перетворення значень струму й напруги в цифрові значення. В системі буде використано ТЕГ високої потужності 1.5 кВт. Два лічильники було використано для виміру потоків води, що проходять від холодних і гарячих поверхонь ТЕГ, та їх імпульси підключалися безпосередньо до входів DI1 і DI4 програмувального логічного контролера. Для реєстрації імпульсів лічильників застосовувалися два швидкісні лічильники програмувального логічного контролера.

Контроль усіх даних ТЕГ здійснювався за допомогою панелі оператора TD200 торговельної марки Siemens і програми SCADA. Використана панель оператора містить два рядки по 20 символів у кожній. Крім того, на ній є функціональні клавіші. Чотири температури, різниця температур між поверхнями, струм, напруга, потужність, гарячі й холодні потоки й розрахунки ефективності контролювалися через панель оператора в реальному часі. Калібрування струму, напруги й температур здійснювалася за допомогою багатофункціонального промислового калібратора Fluke 725.

Програма програмувального логічного контролера

Програмувальний логічний контролер Siemens S7-200 є головним компонентом TEG-DA-TS. Програма для програмувального логічного контролера написана програмою Microwin. Вхідними даними для програмувального логічного контролера служать гарячі й холодні потоки, температури гарячої й холодної поверхні, температура навколишнього середовища, вихідний струм та вихідна напруга ТЕГ.

На програмувальному логічному контролері передбачено два комунікаційні порти. Завдяки цим портам дані програмувального логічного контролера контролюються з панелі оператора й

передаються в програму персонального комп'ютера SCADA. Вибір програмувального логічного інтерфейсу з одним портом зробив би неможливим одночасне використання панелі оператора й SCADA.

Алгоритм програми програмувального логічного контролера наведено на рис. 5. Вихід струму й напруги ТЕГ з'єднаний із входами *A10* і *A12* програмувального логічного інтерфейсу відповідно. Перетворювачі струму й напруги відкалібровані на аналоговий вихід 0-10 В. Завдяки наявності 16-розрядних регістрів на програмувальному логічному інтерфейсі, аналогові дані струму й напруги перетворені в 16-розрядні числа. Після необхідного масштабування значення струму, напруги й потужності було розраховано та передано в панель оператора й SCADA. *DI1* і *DI2*, входи швидкодіючих лічильників програмувального логічного контролера було використано для імпульсів гарячого й холодного потоків. *DI1* – це вхід швидкодіючого лічильника *HSC3*, а *DI4* – вхід *HSC5*. Без ініціювання цих *HSC* швидкодіючі лічильники рахують поточні імпульси безупинно.

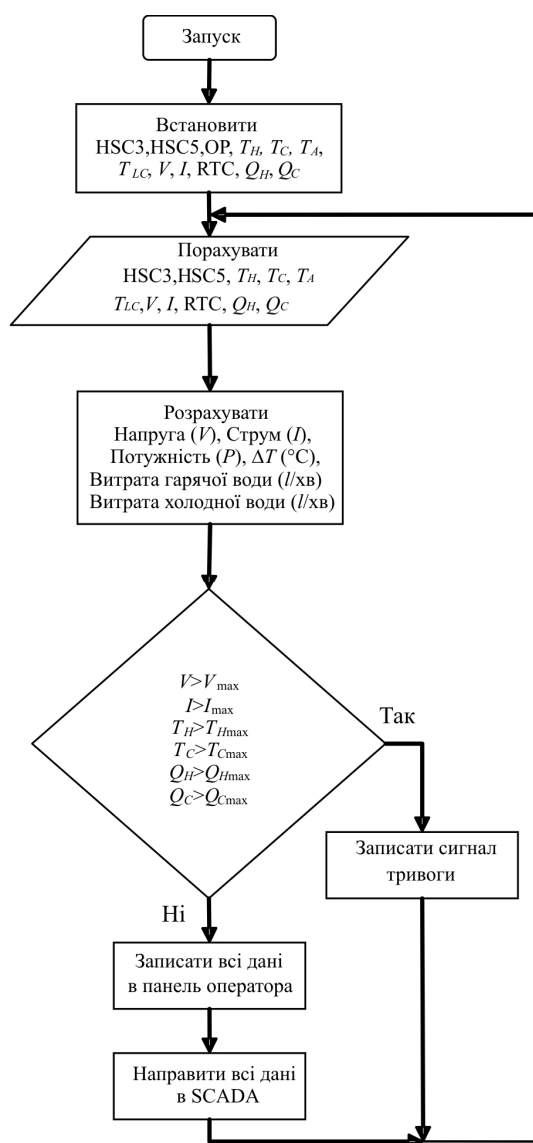


Рис. 5. Блок-схема програм програмувального логічного контролера.

Імпульси переривання або відсікання в *HSC3* і *HSC5* установлені на кожні 10 імпульсів. Лічильник 0 (*C0*) і лічильник 1 (*C1*) зростає на одне значення для витрати гарячої води й витрати холодної води з кожним перериванням відповідно. Щоб сформувати імпульс переривання

наприкінці кожних 10 імпульсів, було встановлено *HSC3* і *HSC5*. Програмувальний логічний контролер установлений на годинник реального часу, що дає можливість зробити розрахунки витрат у літрах/хв. Конфігурація *A14*, *A16*, *A18* і *A110* входів програмувального логічного інтерфейсу робить можливим реєструвати чотири температури. Записи температури вимірялися до 350 °C термопарами Т-типу.

Програму панелі оператора написано майстром програми *Microwin*. На панелі оператора є чотири меню: розрахунки, потоки, *I_V_P* і температури. Двоточковий інтерфейсний кабель (*PPI-485*) використаний для передачі всіх даних від програмувального логічного контролера до програми персонального комп'ютера *SCADA*.

Програма SCADA

Інтерфейсну сторінку програми *SCADA* наведено на рис. 6. Програму *SCADA* написано програмним забезпеченням *WinTr SCADA*. Програма *SCADA* складається із чотирьох сторінок: температури, потоки, *V_I_P_R* і всі дані. Користувач може легко одержати доступ до даних ТЕГ за допомогою сторінок *SCADA* і кнопок.

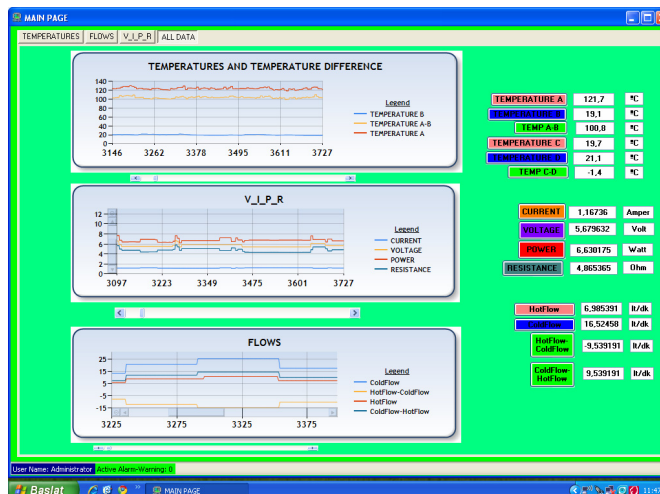


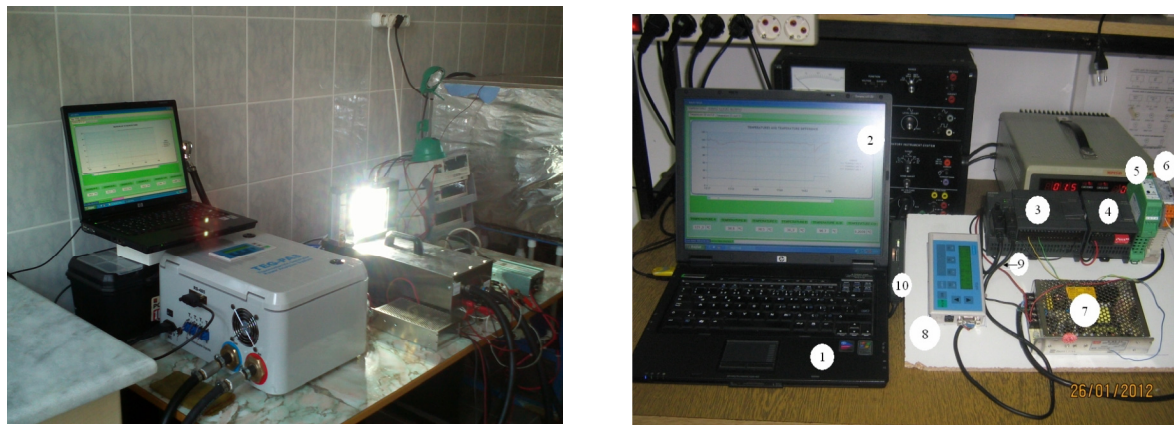
Рис. 6. Сторінка програми SCADA.

Параметри ТЕГ, оброблені в програмувальному логічному контролері, було передано в комерційно доступну програму *SCADA* по лінії комунікації *RS485*. Завдяки програмі *SCADA* усі дані ТЕГ було візуально показано на персональному комп'ютері. Процес передачі виконувався з послідовного порту персонального комп'ютера за допомогою протоколу передачі даних *RS485* зі швидкістю 9600 бод. Струм, напруга, потужність, холодні й гарячі температури, різниця температур, витрати гарячої й холодної води, значення різниці потоків були зареєстровані за «секундні» проміжки часу базою даних *MySQL* у програмі *SCADA*. Дані запрограмовані як архівні, і їх графіка дає можливість зробити ретроспективний аналіз. За аналізатором можна легко спостерігати за змінами у системі, використовуючи графіки. Попередження додані в програму *SCADA*, щоб дати змогу повідомити користувача про можливі помилки в системі.

Реалізація й експериментальні результати

Установлену систему *TEG-DA-TS* наведено на рис. 7. Графіки потужності, струму й напруги за результатами випробувань, отриманих від програми *SCADA*, наведено на рис. 8, де використаний

тільки один модуль Алтек за різних градієнтів температури. Джерелами даних для кривих служать дані, збережені в базі даних MySQL для аналізу. На рис. 8 максимальним струмом є I_{SC} , коли значення опору навантаження R_L дорівнює нулю, а максимальною напругою є V_{max} , коли значення опору навантаження R_L нескінченне.



а)

б)

Рис. 7. Установлена система TEG-PAS.

- 1 – персональний комп'ютер, 2 – екран SCADA, 3 – програмувальний логічний контролер,
4 – модуль розширення термопари EM231, 5 – перетворювач напруги,
6 – перетворювач струму, 7 – джерело живлення, 8 – панель оператора,
9 – комунікаційний кабель «програмувальний логічний контролер – панель оператора»
10 – комунікаційний кабель «програмувальний логічний контролер – персональний комп'ютер»

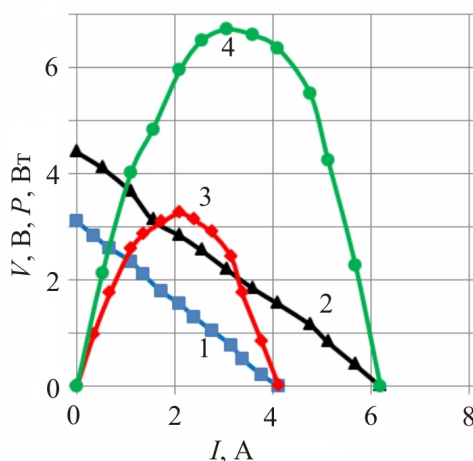


Рис. 8. Криві струму, напруги й потужності, що включають дані, отримані від SCADA за різних градієнтів температури ΔT ($^{\circ}\text{C}$).

- (1 – напруга (V) при $\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$, 2 – напруга (V) при $\Delta T = 100^{\circ}\text{C}$,
3 – потужність (P) при $\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$, 4 – потужність (P) при $\Delta T = 100^{\circ}\text{C}$)

Генерована максимальна потужність P_{max} і отриманий максимальний ККД η_{max} у специфікаціях Алтек становлять 1 – 7 Вт і 3.5% за різниці температур $\Delta T = 100^{\circ}\text{C}$ відповідно. У процесі експерименту найвище значення потужності було отримано за опору навантаження $R_L = 0.72$ Ом і становило 6.71 Вт. У цьому випадку вхідна потужність $Q_H = 197$ Вт, а ККД ТЕГ становило $\eta_{max} = 3.4\%$. Коли різниця температур між поверхнями ТЕГ дорівнює $\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$,

генерована максимальна потужність і отриманий максимальний струм зменшується, а генерована потужність знижується.

Криві струму, напруги, потужності, отримані на основі даних, зареєстрованих і переданих від TEG-DA-TS у програму SCADA, подано на рис. 9 як функцію різниці температур. Різниця температур ТЕГ збільшилася від $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ приблизно до $\Delta T = 85^\circ\text{C}$. Під час експерименту значення опору навантаження зберігалось постійним $R_L = 2$ Ом. Значення струму становить $I = 0.19\text{A}$ при $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, тоді як за $\Delta T = 85^\circ\text{C}$ воно дорівнює $I = 1.75\text{A}$, отже, зросло лінійно. А також, якщо значення напруги дорівнює $V = 0.45\text{В}$ за $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, то за $\Delta T = 85^\circ\text{C}$ воно становить $V = 4.35\text{В}$, отже, зросло лінійно. Однак значення потужності дорівнює $P = 0.09\text{Вт}$ за $\Delta T = 10^\circ\text{C}$, тоді як за $\Delta T = 85^\circ\text{C}$ воно становить $P = 7.58\text{Вт}$, отже, зросло нелінійно.

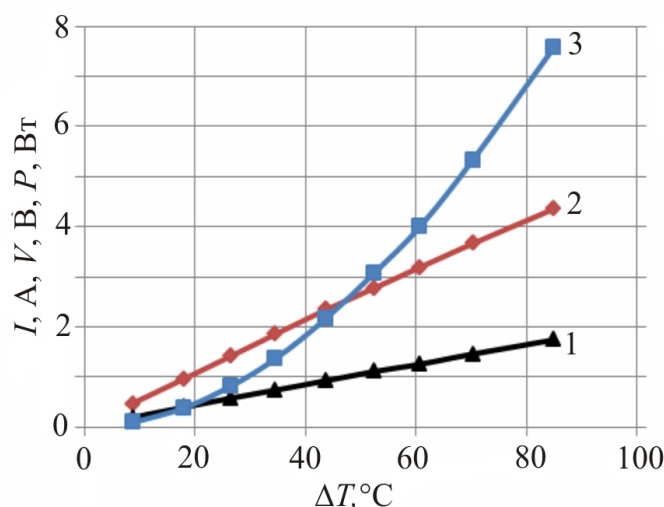


Рис. 9. Криві струму, напруги й потужності за різних градієнтів температури, отримані від SCADA. (1 – сила струму (I), 2 – напруга (V), 3 – потужність (P)).

Висновки

Систему TEG-DA-TS спроектовано для розрахунків характеристик ТЕГ залежно від даних, отриманих від ТЕГ, і використано на попередньо встановленій системі ТЕГ 10 Вт. Програму SCADA написано для контролю й запису вимірюваних параметрів ТЕГ через персональний комп'ютер таких, як температури гарячої й холодної сторін, витрата гарячої й холодної води, значення струму, напруги й потужності. Програму панелі оператора, що з'єднана із програмувальним логічним інтерфейсом, написано й реалізовано для миттєвого контролю даних незалежно від персонального комп'ютера. Систему циркуляції гарячої й холодної води встановлена для проведення лабораторних експериментів з ТЕГ. ТЕ генератори Алтек-GM-1 досліджено із застосуванням системи TEG-DA-TS і визначено значення максимальної потужності P_{max} та ККД. Порівняння отриманих результатів зі специфікаціями ТЕГ показало, що відносна похибка максимальної потужності становила близько 4%, а значення ККД було нижчим 3% із TEG-DA-TS.

У перспективному дослідженні розроблена система TEG-DA-TS буде застосовуватися з потужнішими системами ТЕГ, наприклад, 100 Вт, 1.5 кВт.

Подяка.

Це дослідження виконано за підтримки Управління суспільної дипломатії НАТО в рамках «Науки для миру» (NATO.NUKR.SFPP 984536).

Література

1. Ahiska R., Mamur H., Ulis M., Modeling and Experimental Study of Thermoelectric Module as Generator, Journal of the Faculty of Engineering and Architecture of Gazi University. – 2011 26, p.889-896.
2. Rowe D.M., Review Thermoelectric Waste Heat Recovery as a Renewable Energy Source, International Journal of Innovations in Energy Systems and Power. – 2006. – 1. – p.13-23.
3. Niu X., Yu J., Wang S., Experimental Study on Low-Temperature Waste Heat Thermoelectric Generator, Journal of Power Sources. – 2009. – 188. – p.621-626.
4. Ahiska R., Dislitas S., Computer Controlled Test System for Measuring the Parameters of the Real Thermoelectric Module, Energy Conversion and Management. – 2011. – 52. – p.27-36.
5. Gou X., Xiao H., Yang S., Modeling, Experimental Study and Optimization on Low-Temperature Waste Heat Thermoelectric Generator System, Applied Energy. – 2010. – 87. – p.3131-3136.
6. Lertsatitthanakorn C., Electrical Performance Analysis and Economic Evaluation of Combined Biomass Cook Stove Thermoelectric (BITE) Generator, Bioresource Technology. – 2007. – 98. – p.1670-1674.
7. Tsai H.L., Lin J.M., Model Building and Simulation of Thermoelectric Module using Matlab/Simulink, Journal of Electronic Materials. – 2009. – 39. – p. 2105-2111.
8. Gould C.A., Shammass N.Y.A., Grainger S., Taylor I., Comprehensive A Review of Thermoelectric Technology, Micro-Electrical and Power Generation Properties, in: 26th International Conference on Microelectronics. – 2008. – p. 329-332.
9. Eklund J.M., Spencer I., Zheng J., Mercy D., Elliot C., Marnoch I., Data Collection, Simulation and Design of a Waste Heat Energy Conversion System, in: 2009 IEEE Electrical Power & Energy Conference. – 2009. – p. 1-6.
10. Han H.S., Kim Y.H., Kim S.Y., Umd S., Hyuna J.M., Performance Measurement and Analysis of a Thermoelectric Power Generator, in: 12th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems. – 2010. – p. 1-7.
11. Kim K.J., Thermal and Power Generating Performances of Thermoelectric Energy Recovery Modules, in: 12th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems. – 2010. – p. 1-7.
12. Hasebe M., Kamikawa Y., Meiarashi S., Thermoelectric Generators Using Solar Thermal Energy in Heated Road Pavement, in: 25th International Conference on Thermoelectrics. – 2006. – p. 697-700.
13. Singh R., Tundee S., Akbarzadeh A., Electric Power Generation from Solar Pond Using Combined Thermosyphon and Thermoelectric Modules, Solar Energy. – 2011. – 85. – p. 371-378.
14. Champier D., Bedecarrats J.P., Rivaletto M., Strub F., Thermoelectric Power Generation from Biomass Cook Stoves, Energy. – 2010. – 35. – p. 935-942.
15. Kucukkomurler A., Thermoelectric Powered High Temperature Wireless Sensing and Telemetry, in: 4th IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications. – 2009. – p. 1080-1086.
16. Zhou Y., Paul S., Bhunia S., Harvesting Wasted Heat in a Microprocessor Using Thermoelectric Generators: Modeling, Analysis and Measurement, in: Design, Automation and Test in Europe. – 2008. – p. 98-103.
17. Rinalde G.F., Juanico L.E., Tagliavere E., Gortari S., Molina M.G., Development of Thermoelectric Generators for Electrification of Isolated Rural Homes, International Journal of Hydrogen Energy. 2010. – 35. – p. 5818-5822.
18. Ramadass Y.K., Chandrakasan A.P., Battery-Less A Thermoelectric Energy Harvesting Interface Circuit with 35 mV Startup Voltage, IEEE Journal of Solid-State Circuits. – 2011. – 46. – p. 333-341.

Надійшла до редакції 12.12.2014



Дудаль В.О.

Дудаль В.О.

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

ПРО ВИКОРИСТАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРІВ ПІД АСФАЛЬТОВИМ ПОКРИТТЯМ

Наведено схему та принцип дії термоелектричного перетворювача теплової енергії ґрунтів. Розглянуто описи фізичних та математичних моделей термогенератора, що використовує якості концентратора теплової енергії сонячного випромінювання асфальтове покриття, і термогенератора у ґрунті. Створено комп'ютерні моделі для таких випадків. Проведено аналіз результатів моделювання та показано перспективність застосування термоелектричних генераторів під асфальтовим покриттям як малопотужних джерел електрики.

Ключові слова: термоелектричний генератор, асфальтове покриття, малопотужне джерело живлення.

This paper presents the schematic and operating principle of thermoelectric converter of thermal energy of soils. The physical and mathematical models of thermal generator using asphalt pavement as a concentrator of solar radiation thermal energy and those of soil thermal generator have been described. Computer models for such cases have been created. Analysis of simulation results has been made and a promising outlook for using thermoelectric generators under asphalt pavement as low-power supplies has been shown.

Key words: thermoelectric generator, asphalt pavement, low-power supply.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Досягнення суттєвих змін в енергозбереженні – один з ключових завдань економічної політики переважної більшості країн світу. За умов зростання цін на енергоресурси застосування сучасних енергоефективних технологій дає відчутні економічні вигоди і конкурентні переваги.

Рівень енергоспоживання багатьох сучасних електронних пристроїв (сенсорні датчики, світлодіодні лампи та ін.) становить від десятків міліват до кількох ват, що призводить до пошуку ефективних джерел живлення малої потужності.

Одним із варіантів розв'язання такого завдання є застосування термоелектричних джерел живлення, що використовують теплову енергію ґрунту [1, 2].

Фізичні основи створення таких ґрунтових термоелектричних генераторів (ГТЕГ) розроблено в Інституті термоелектрики [3]. З урахуванням результатів теоретичних досліджень розроблено і виготовлено зразки ГТЕГ [3]. Один із варіантів ГТЕГ показано на рис. 1.

Потужності, генеровані ґрунтовими термоелектричними генераторами, стають співзмірними із енергоспоживанням малопотужних електронних пристроїв.

Зважаючи на низку відомих переваг ГТЕГ їх застосування як джерел живлення з ресурсом роботи до 30 років стає все більш привабливим [3, 4].

У роботах [5, 6] наведено опис систем акумулювання та перетворення теплової енергії в електричну, які можуть бути встановлені на поверхні дорожнього покриття і використовуватись для живлення різноманітних сенсорних датчиків, підсвітки дорожніх знаків та інше.



Рис. 1. Зовнішній вигляд ГТЕГ Алтек-8027.

Мета пропонованої роботи – дослідження можливості покращення термоелектричних генераторів з концентратором теплової енергії сонячного випромінювання, в якості якого розглянуто асфальтове покриття.

Фізична модель ТЕГ у ґрунті

Фізичну модель та схему принципу дії термоелектричного генератора, що використовує теплову енергію ґрунту, показано на рис. 2.

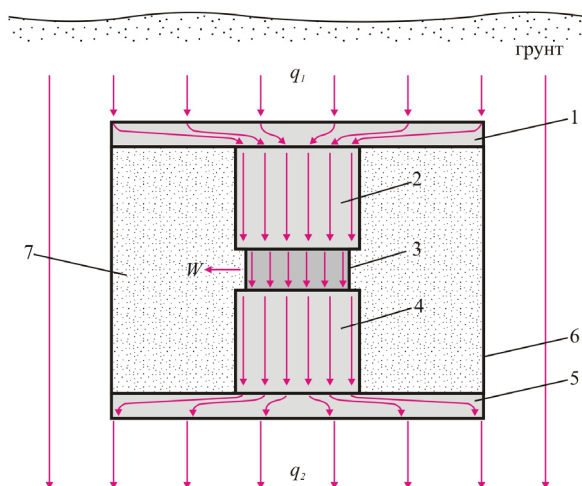


Рис. 2. Фізична модель термогенератора, розташованого в ґрунті.

Термоелектричний генератор, розташований у ґрунті, складається з теплоприймального колектора 1, теплопровідника 2, вискоелементної багатоеlementної батареї 3, тепловідводу 4, радіатора 5, корпусу 6 і теплоізоляції 7. Принцип дії термогенератора полягає ось у чому: тепловий

потік q , наявний у ґрунті, потрапляє на теплоприймальну площадку 1, теплопроводом 2 підводиться до гарячих спаїв термобатарей 3, теплопроводом 4 відводиться до радіатора 5 і розсіюється у нижні шари ґрунту. Для зменшення теплових втрат корпус 6 термогенератора заповнено теплоізоляційним матеріалом. Із проходженням тепла через термобатарейку на ній створюється градієнт температури, що зумовлює генерацію електричної потужності W . Слід зазначити, що впродовж доби напрямку руху теплового потоку може змінюватися на протилежний. Тому конструктивні елементи 1, 2 і 4, 5 генератора можуть функціонально замінювати один одного. В цій моделі розглядається квазістаціонарний випадок, за якого динамічні процеси у ґрунті вважаються повільними. В цих умовах нехтується теплоємністю джерела електрики.

Математичний опис фізичної моделі ТЕГ у ґрунті

Розглянемо ґрунтовий термогенератор циліндричної форми висотою H і діаметром D , теплоприймальна площадка якого розташована на глибині h під поверхнею ґрунту [3].

З метою спрощення математичного опису фізичної моделі термогенератора у ґрунті розглядатимемо нашу модель в циліндричній системі координат r, z , у якій вісь z спрямована від поверхні в глибину ґрунту.

Для знаходження розподілу температур $T(r, z)$ та теплового потоку q у ґрунті за наявності ГТЕГ необхідно спочатку розв'язати рівняння теплопровідності

$$\frac{1}{\chi} \frac{\partial T(r, z)}{\partial t} = \frac{\partial^2 T(r, z)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(r, z)}{\partial r} + \frac{\partial^2 T(r, z)}{\partial z^2} \quad (1)$$

із граничними умовами

$$-k_0 \frac{\partial T(r, z)}{\partial z} = q_0, \quad z = 0, \quad (2)$$

$$T(h, r < D/2) = T_n, \quad (3)$$

$$T(H + h, r < D/2) = T_l, \quad (4)$$

$$-k_0 \int_s \frac{\partial T(r, z)}{\partial z} dS = \frac{1}{R_{\text{ГТЕГ}}} (T_n - T_l), \quad z = h, \quad (5)$$

$$-k_0 \frac{\partial T(r, z)}{\partial r} = 0, \quad h < z < h + H, \quad r = D/2, \quad (6)$$

де q_0 – величина питомого теплового потоку на поверхні; T_n, T_l – невідомі температури прийомної площадки і нижнього торця ГТЕГ, що підлягають визначенню; $R_{\text{ГТЕГ}}$ – тепловий опір ГТЕГ.

Наведені вище граничні умови мають такий фізичний зміст: умова (2) задає тепловий потік на поверхні ґрунту; (3), (4) виражають умови ізотермічності торців циліндричного ГТЕГ, (5) є умовою теплового балансу приймальної площадки ГТЕГ, а (6) – умова адіабатичної ізоляції його бічної поверхні. Розподіл температур $T(r, z)$ у ґрунті в цьому випадку є розв'язком зовнішньої крайової задачі для рівняння (1).

Вихідну електричну потужність ГТЕГ в загальному вигляді можна записати так:

$$W = f \left[T(r, z), k_0(r, z), \sum_{i=1}^N B_i, Z^*, L(r, z) \right], \quad (7)$$

де $T(r, z)$ – розподіл температури в ґрунті з розташованим у ньому ГТЕГ; $k_0(r, z)$ – коефіцієнт теплопровідності ґрунту; $\sum_{i=1}^N B_i$ – алгебраїчна сума N компонентів теплового балансу в ґрунті; Z^* – термоелектрична ефективність термобатареї в ГТЕГ; $L(r, z)$ – просторова координата розташування ГТЕГ у ґрунті, що характеризує його геометричні розміри.

Комп'ютерне моделювання ТЕГ у ґрунті

Для дослідження роботи термоелектричного генератора у ґрунті в стаціонарному режимі (температура на поверхні ґрунту становить 300 К, а на глибині 55 см – 285 К) було створено тривимірну комп'ютерну модель такого генератора. Для побудови комп'ютерної моделі використано пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [7], який дає можливість здійснювати моделювання теплофізичних процесів, що відбуватимуться у ґрунті та ТЕГ.

Розрахунок розподілів температур та густин теплових потоків у термоелектричному генераторі та ґрунті здійснювався методом скінченних елементів (рис. 3), 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 використанням великої кількості скінченних елементів [7].

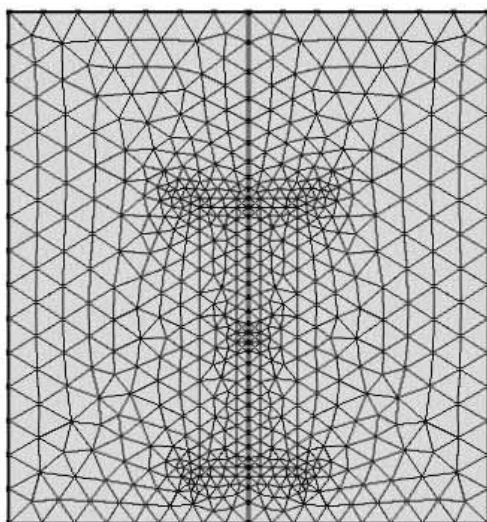


Рис. 3. Сітка методу скінченних елементів.

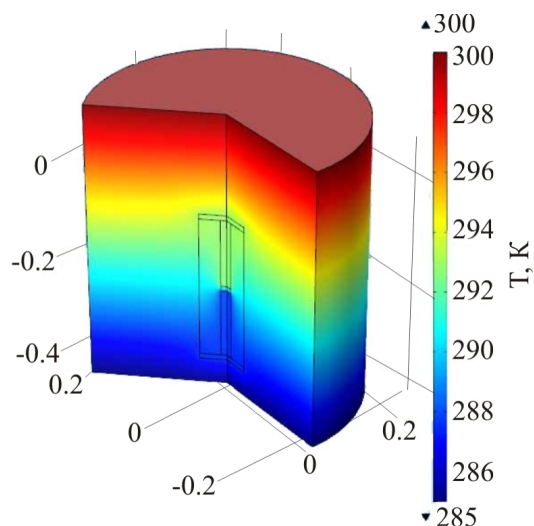


Рис. 4. Розподіл температури в ТЕГ та ґрунті

За допомогою об'єктно-орієнтованого комп'ютерного моделювання отримано розподіли температури (рис. 4) в термоелектричному генераторі у ґрунті в стаціонарному режимі.

Фізична модель ТЕГ під асфальтовим покриттям

Одним із найпростіших варіантів підвищення ефективності роботи ГТЕГ видається його

розміщення під асфальтом, який має значно кращий коефіцієнт поглинання сонячної енергії.

Фізичну модель термоелектричного генератора під асфальтовим покриттям показано на рис. 5.

Згідно з фізичною моделлю ділянка дорожнього покриття являє собою структуру із п'ятьох шарів (асфальтове покриття 1, бетонне покриття 2, шар щебеню 3, шар піску 8, ґрунт 9), що характеризуються теплофізичними характеристиками (теплопровідністю κ , густиною ρ) та товщинами шарів наведеними в таблиці 1.

Ґрунтовий термоелектричний генератор являє собою циліндричний брусок, що складається з теплосприймального колектора 4, теплоізоляції 5, термоелектричної батареї 6 та теплорозсіюючого радіатора 7. Розміри генератора: $\text{Ø}10 \times 30$ (см).

Колектор і радіатор ГТЕГ виготовлені з алюмінію та складаються з теплосприймальної (теплорозсіюючої, відповідно) пластин розмірами $\text{Ø}10 \times 1$ (см) і теплопроводу розміром $\text{Ø}2.256 \times 13.48$ (см). Як теплоізоляція використовується мінеральна вата з коефіцієнтом теплопровідності $\kappa_{\text{ізол}} = 0.032 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$.

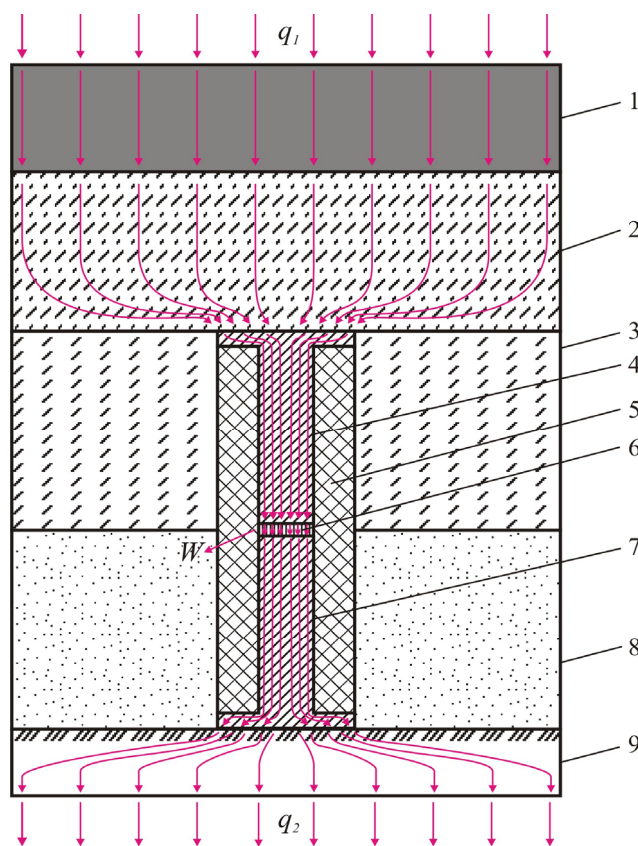


Рис. 5. Фізична модель ГТЕГ під асфальтом:

- 1 – асфальтове покриття, 2 – бетонне покриття, 3 – шар щебеню,
4 – теплосприймаючий колектор, 5 – теплоізоляція, 6 – термоелектрична батарея,
7 – теплорозсіюючий радіатор, 8 – шар піску, 9 – ґрунт.

Як відомо, основний вплив на значення ЕРС термоелектричної батареї здійснює перепад температур ΔT між її гранями. Тому для досягнення поставленої в цій роботі мети як батарею був розглянутий монолітний однорідний зразок з наівпровідникового матеріалу Bi_2Te_3 з теплопровідністю $\kappa_6 = 1.8 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Термоелектричний перетворювач являє собою циліндричний брусок з геометричними розмірами $\text{Ø}2.256 \times 1.04$ (см).

Таблиця 1

Теплофізичні властивості елементів фізичної моделі

	Теплопровідність κ (Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹)	Густина, ρ (кг·м ⁻³)	Товщина шару, м
Асфальтове покриття	1.05	2100	0.08
Бетонне покриття	1.51	2400	0.12
Щебінь	0.064	2000	0.15
Пісок	0.35	1600	0.15
Ґрунт	0.4	1800	0.05

У цій фізичній моделі асфальтове та бетонне покриття, щебінь, пісок і ґрунт вважатимемо однорідними середовищами та знехтуємо тим, що їхня теплопровідність змінюється залежно від зовнішніх умов, а саме від вологості, температури, будови матеріалу та ін. Вважається, що теплові процеси є повільними, тому розглядається квазістаціонарний режим, за якого нехтується теплоємністю ТЕГ.

Математичний опис фізичної моделі ТЕГ під асфальтовим покриттям

Кількість тепла, яке проходить крізь асфальтове покриття (Q_1), є різницею кількості тепла, що надходить на поверхню асфальту (Q_0), і теплом, яке відбивається від неї. Коефіцієнт відбивання асфальтового покриття становить 7 %, тому вираз для визначення Q_1 матиме такий вигляд:

$$Q_1 = 0.93 \cdot Q_0. \quad (8)$$

Теплові потоки, що проходять крізь асфальт (Q_2), бетон (Q_3) і алюмінієвий теплопровід (Q_4) задаються виразами

$$Q_2 = \kappa_{asf} \cdot \frac{S_{asf}}{L_{asf}} \cdot (T_2 - T_1), \quad Q_3 = \kappa_{bet} \cdot \frac{S_{bet}}{L_{bet}} \cdot (T_3 - T_2), \quad Q_4 = \kappa_{Al} \cdot \frac{S_{Al}}{L_{Al}} \cdot (T_4 - T_3), \quad (9)$$

де S_{asf} , S_{bet} , S_{Al} , L_{asf} , L_{bet} , L_{Al} , κ_{asf} , κ_{bet} , κ_{Al} – площі теплосприймальних площадок, товщина шару і теплопровідність асфальту, бетону та алюмінієвого теплопровідника відповідно; T_1 , T_2 , T_3 , T_4 – температури теплосприймальної площадки асфальту, контакту «асфальт-бетон», контакту «бетон-теплосприймальна площадка алюмінієвого теплопровідника», контакту «теплосприймальна площадка алюмінієвого теплопровідника-термоелектричний перетворювач» – відповідно.

Теплові потоки на гарячій $Q_{теб}$ і холодній $Q_{стеб}$ сторонах термоелектричного перетворювача для випадку однорідного ізотропного матеріалу –

$$Q_{теб} = \alpha_{теб} \cdot T_4 \cdot I - \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \sigma_{теб} \cdot \frac{L_{теб}}{S_{теб}} - \kappa_{теб} \cdot \frac{S_{теб}}{L_{теб}} \cdot (T_4 - T_5), \quad (10)$$

$$Q_{стeb} = \alpha_{теb} \cdot T_5 \cdot I + \frac{1}{2} \cdot I^2 \cdot \sigma_{теb} \cdot \frac{L_{теb}}{S_{теb}} - \kappa_{теb} \cdot \frac{S_{теb}}{L_{теb}} \cdot (T_4 - T_5), \quad (11)$$

де $\alpha_{теb}$, $\sigma_{теb}$, $\kappa_{теb}$ – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності і теплопровідності термоелектричного перетворювача відповідно; I – струм, що генерується перетворювачем; $S_{теb}$, $L_{теb}$ – площа та висота перетворювача відповідно; T_4 , T_5 – температури «гарячої» і «холодної» сторін термоелектричного перетворювача відповідно.

За відомих температур гарячої і холодної сторін термоелектричного перетворювача можна отримати величини теплових потоків на цих сторонах. А через відомі потоки можна обрахувати потужність (W) перетворювача за таким співвідношенням:

$$W = Q_{теb} - Q_{стeb}. \quad (12)$$

Комп'ютерне моделювання ТЕГ під асфальтовим покриттям

Для дослідження роботи термоелектричного генератора під асфальтовим покриттям в стаціонарному режимі (температура на поверхні ґрунту становила 300 К, а на глибині 55 см – 285 К) створено тривимірну комп'ютерну модель за допомогою пакета прикладних програм Comsol Multiphysics.

Комп'ютерне моделювання дало можливість одержати розподіли температури (рис. 6) в термоелектричному генераторі під асфальтовим покриттям у стаціонарному режимі.

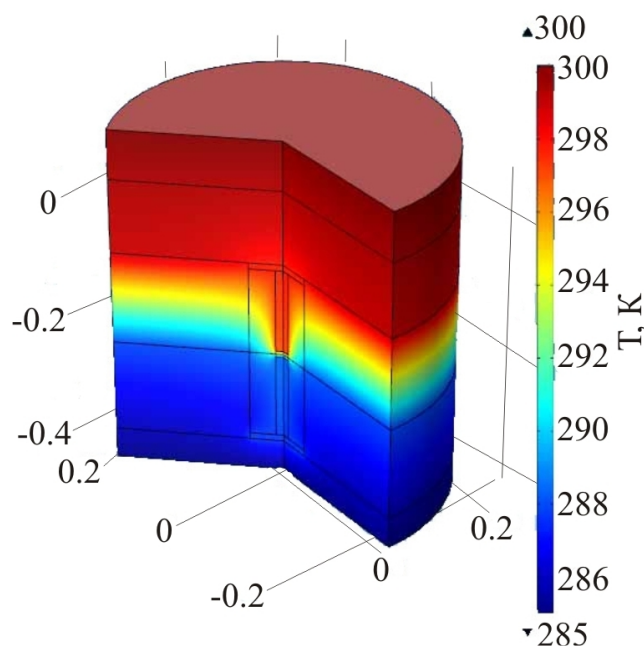


Рис. 6. Розподіл температури в ТЕГ під асфальтовим покриттям.

Результати моделювання та їх обговорення

На рис. 7, рис. 8 наведено одержані за допомогою комп'ютерного моделювання лінії ізотерм для термоелектричного генератора у ґрунті та під асфальтовим покриттям.

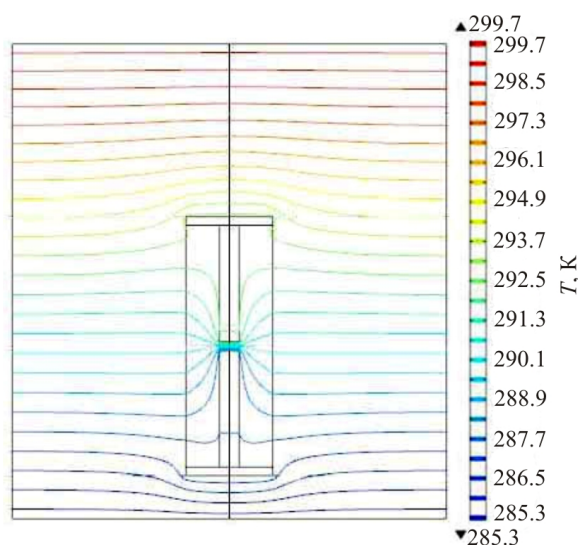


Рис. 7. Лінії ізотерм для термоелектричного генератора у ґрунті.

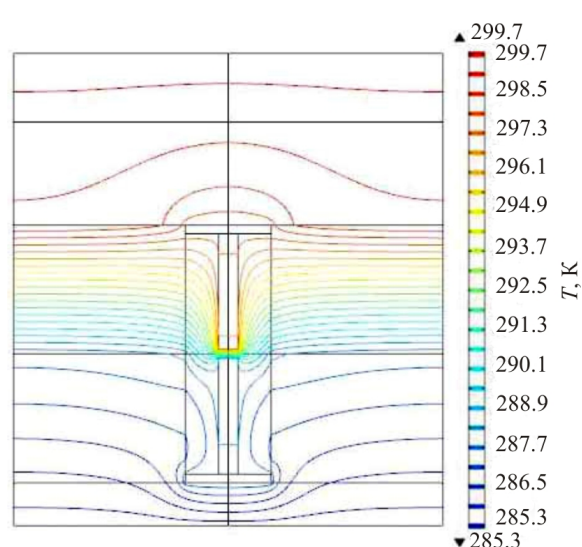


Рис. 8. Лінії ізотерм для термоелектричного генератора під асфальтовим покриттям.

З аналізу рис. 7-8 видно, що наявність асфальтового покриття призводить до зростання концентрації ізотермічних ліній, які проходять крізь термоелектричний перетворювач. Таким чином досягається більше значення перепаду температури, що дає можливість одержати вищі значення термоЕРС генератора. Так, величина перепаду температури на перетворювачі термогенератора під асфальтовим покриттям склала $\Delta T=7.73$ К (за загального перепаду в 15 К), а у термоелектричного генератора у ґрунті за ідентичних умов – $\Delta T=4.43$ К. Як відомо, величина генерованої електричної потужності термоелектричного перетворювача прямо пропорційна величині його термоЕРС, що задається співвідношенням

$$E = \alpha \cdot \Delta T, \quad (13)$$

α – коефіцієнт термоЕРС, ΔT – перепад температури між верхньою та нижньою гранями термоперетворювача.

Таким чином, величина електричної потужності термоелектричного генератора під асфальтовим покриттям становить 1.55 мВт, що майже вдвічі більше електричної потужності генератора у ґрунті (≈ 0.8 мВт) в аналогічних умовах.

Отже, використання на поверхні теплосприймальної площадки ГТЕГ теплоконцентруючих матеріалів, таких як асфальт, робить можливим значно збільшити його потужність, що є важливим для живлення малопотужної електронної апаратури. Встановлення таких генераторів відкриває перспективи для їх використання в дорожньому асфальтовому покритті з метою живлення різноманітних сенсорних датчиків, світлодіодних ламп дорожнього освітлення, підсвітки дорожніх знаків та ін.

Висновки

1. Розроблені фізична модель та комп'ютерне моделювання у стаціонарному режимі термоелектричного генератора, що використовує перепади температур у ґрунті, для випадку розташування генератора під асфальтовим покриттям.
2. На прикладі конкретного варіанта генератора Алтек-8027 підтверджено, що наявність асфальтового покриття покращує енергетичні параметри генератора, напругу та потужність

орієнтовно в 1.9 раза.

Література

1. Анатичук Л.І. Термогенератори, що використовують теплові потоки в ґрунтах / Анатичук Л.І., Микитюк П.Д. // Термоелектрика. – 2003. – №3. – С. 86-95.
2. Микитюк П.Д. Термоелектричне джерело живлення, що використовує тепло ґрунту / Микитюк П.Д., Петренко Н.С. // Термоелектрика. – 2003. – №2. – С. 73-80.
3. Микитюк П.Д. Прилади термоелектричного перетворення теплової енергії ґрунту: Дисертація кандидата фізико-математичних наук: 01.04.01. Ч. 2004 р.
4. Анатичук Л.І. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник / Л.И. Анатичук. – К.: Наук. думка, 1979. – 767 с.
5. Guangxi Wu, Xiong (Bill) Yu Thermal energy harvesting system to harvest thermal energy across pavement structure // International Journal of Pavement Research and Technology, Vol. 5, № 5, 2012. – P. 311-316.
6. Kanghwi Lee, Seunghoon Kim, Jaejun Lee, Cheolmin Baek Fundamental study of apply energy harvesting technology in asphalt pavement.
7. Comsol Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.

Надійшла до редакції 09.12.2014

УДК 67.02



Запаров С.Ф.

Запаров С.Ф.

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

ЗАСОБИ ОБРОБКИ ТЕМ ТА ЇХ ПОРІВНЯЛЬНИЙ АНАЛІЗ

У роботі досліджено різні методи роздільної обробки термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 . Проведено порівняльний аналіз способів обробки з урахуванням глибини порушених поверхневих шарів термоелектричного матеріалу на основі телуриду вісмуту. Визначено переваги й недоліки технологічних режимів під час обробки ТЕМ.

Ключові слова: методи обробки ТЕМ, порівняльний аналіз.

This paper studies different methods for dimensional processing of thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 . A comparative analysis of processing tools has been made with regard to the depth of damaged surface layers of thermoelectric materials based on bismuth telluride. The benefits and drawbacks of operating practices while processing thermoelectric materials (TEM) have been determined.

Key words: TEM processing methods, TEM processing tools, benefits and drawbacks.

Вступ

Термоелектричні модулі охолодження, генераторні модулі містять вітки з напівпровідникових термоелектричних матеріалів (ТЕМ) на основі Bi_2Te_3 . Ці матеріали в більшості випадків одержують методами вертикальної зонної плавки, Бріджмена або Чохральського. Широко також застосовується метод екструзії.

Здебільшого отримані зазначеними методами термоелектричні матеріали мають циліндричну форму у вигляді зразків діаметром від 10 до 30 мм за довжини від 50 до 400 мм. Із цих зразків необхідно виготовити вітки n - і p - типів у вигляді прямокутних паралелепіпедів, розмір граней яких – в інтервалі від декількох десятих долей міліметра до декількох міліметрів.

Для виготовлення віток необхідно виконати розмірну обробку зразків термоелектричного матеріалу. Основною вимогою до процесу розмірної обробки є збереження термоелектричної добротності ТЕМ. Важливою також, є вартість і продуктивність розмірної обробки.

Ця стаття присвячена зіставному аналізу наявних методів і засобів розмірної обробки ТЕМ на основі Bi_2Te_3 .

Методи розмірної обробки матеріалів

Методи розмірної обробки матеріалів можна поділити на наступні основні групи:
- електронно-променева,

- світло-променева (лазерна),
- електроерозійна,
- електрохімічна,
- механічна.

Електронно – променеві й лазерні методи розмірної обробки напівпровідникових матеріалів широко використовуються в мікроелектроніці. Однак вони не застосовуються для розмірної обробки матеріалів на основі Bi_2Te_3 , оскільки високі щільності енергії за взаємодії з телуридом вісмуту призводять до підплавлення приповерхневих шарів та істотного зниження добротності.

Електроерозійні методи обробки засновані на законах ерозії (руйнування) електродів із струмопровідних матеріалів при пропусканні між ними імпульсного електричного струму. До цих методів відносять електроіскрову, електроімпульсну, високочастотні: електроіскрову, електроімпульсну й електроконтактну обробки.

Для електроіскрової обробки використовують імпульсні іскрові розряди між електродами, один з яких є оброблювана заготовка (анод), а інший - інструмент (катод).

Для електроімпульсної обробки використовують електричні імпульси великої тривалості (500-10000 мкс), у результаті чого відбувається дуговий розряд. Електроімпульсну обробку доцільно застосовувати при попередній обробці. Точність розмірів і шорсткість оброблених поверхонь залежать від режиму обробки.

Високочастотну електроіскрову обробку застосовують для підвищення точності та зменшення шорсткості поверхонь, оброблених електроерозійним методом. Метод заснований на використанні електричних імпульсів малої потужності частотою 100-150 кГц.

Електроконтактна обробка заснована на локальному нагріванні заготовки в місці контакту з електродом-інструментом та видаленні розм'якшеного або навіть розплавленого металу із зони обробки механічним способом – відносним рухом заготовки та інструмента. Джерелом теплоти в зоні обробки служать імпульсні дугові розряди. Електроконтактну обробку (ЕКО) оплавленням рекомендують для великих деталей.

Для розмірної обробки ТЕМ в основному застосовують електроіскровий метод (рис. 1).

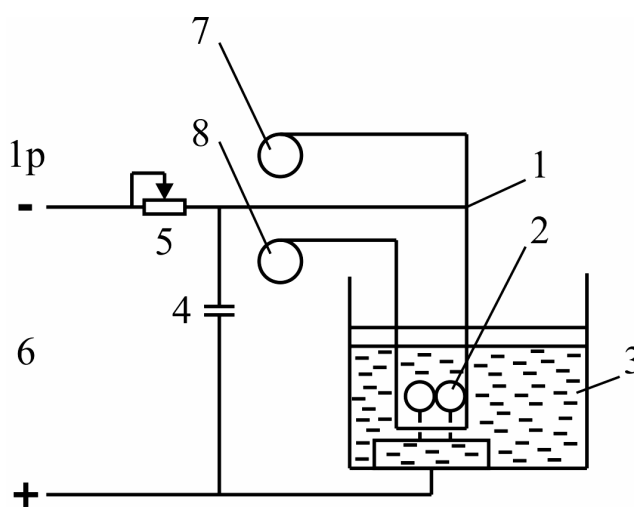


Рис. 1 Схема електроіскрової обробки ТЕМ:

- 1 - інструмент-дріт, 2 - зливки (ТЕМ), 3 – середовище, в якому проводиться розряд,
- 4 - конденсатор, 5 - реостат, 6 – джерело живлення, 7 – котушка з дротом,
- 8 – котушка з відпрацьованим дротом, 1р-режим електроіскрової обробки.

З наближенням двох електродів 1 і 2 та підключенням до них напруги, достатньої для пробою міжелектричного проміжку, що утворився, виникає електричний розряд у вигляді вузького провідного стовпа з температурою, вимірюваною десятками тисяч градусів. В основі цього стовпа спостерігається руйнування (оплавлення, випар) матеріалу електродів. Електродом-інструментом є латунний, вольфрамовий або молібденовий дріт діаметром 0.05 - 0.3 мм, що безупинно переміщується. Обробку здійснюють у середовищі робочої рідини, якою є вода. Рідке середовище забезпечує виникнення динамічних сил, необхідних для видалення матеріалу, що руйнується. Охолоджуючи електроди, рідина стабілізує процес розрізання.

Характерними рисами цього процесу є: порівняно низька продуктивність обробки, зношування електрода-дроту, застосування переважно релаксаційних тобто залежних від стану міжелектродного проміжку схем генерування імпульсів тривалістю 10-200 мкс частотою 2 - 5 кГц, використання прямої полярності струму. На оброблюваній поверхні термоелектричного матеріалу на основі телуриду вісмуту утворюються приповерхневі порушені шари, які знижують добротність віток. Тому обов'язковою операцією є видалення порушеного шару хімічним травленням.

Електрохімічна розмірна обробка характеризується великою енергоємністю процесу, для ефективного розрізування телуриду вісмуту потрібне застосування спеціального електроліту. Тому для масового виробництва віток ТЕМ цей метод не використовується.

Механічна розмірна обробка термоелектричних матеріалів має свої особливості. Оскільки телурид вісмуту характеризується низькою механічною міцністю та крихкістю, звичайні механічні методи розмірної обробки неприйнятні. Практично єдиним методом, що застосовується для механічної обробки термоелектричних матеріалів на основі Bi_2Te_3 , є обробка із застосуванням зв'язаних або вільних абразивів.

Для різання термоелектричного матеріалу використовують сталеві полотна, диски, металеві струни, де застосовують абразивний порошок (вільний абразив) або з нанесеними на них алмазними зернами (зв'язаний абразив).

Абразивним може бути будь-який природний або штучний матеріал, зерна якого мають певні властивості: твердість, абразивну здатність, механічну стійкість. Головна особливість абразивних матеріалів – їх висока твердість порівняно з іншими матеріалами, на чому побудовані всі процеси механічної обробки.

Під твердістю розуміють здатність абразивного матеріалу чинити опір вдавненню в нього іншого матеріалу, що не отримує залишкових деформацій.

Під абразивною здатністю – можливість за допомогою одного матеріалу обробляти інший або групу різних матеріалів.

Під механічною стійкістю – здатність абразивного матеріалу витримувати механічні навантаження й не руйнуватися під час механічної обробки.

Алмаз – найтвердіший з відомих матеріалів. Його мікротвердість рівна $9.8 \cdot 10^{10}$ Н/м². У промисловості використовуються в основному штучні алмази, які одержують із графіту, обробленого під великим тиском і за високої температури.

Різання сталевими полотнами або наборами полотен з використанням абразивної суспензії показано на (рис. 2).

У зону різання подають абразивну суспензію, яка, прискорюючись за рахунок руху полотен, із силою вдаряє в оброблюваний матеріал і відколює від нього мікрочастинки. Процес різання прискорюють частки абразиву, поступово оновлювані в зазорі між сталевими

полотнами й термоелектричним матеріалом. Абразивна суспензія досить добре відводить тепло із зони різання й спеціального охолодження не вимагає.

Метод не забезпечує високої продуктивності і якості внаслідок нерівномірності натягу полотен в обоймі, їх вібрації, нерівномірності зношування.

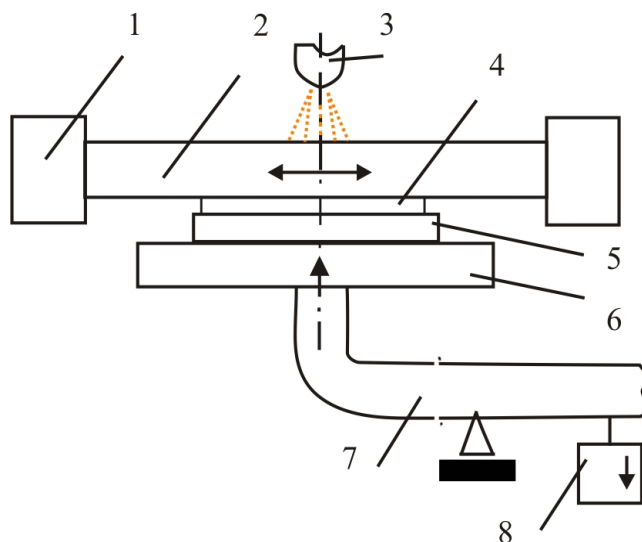


Рис. 2. Різання сталевими полотнами:

1 – обойма, 2 – сталеве полотно, 3 – сопло подачі суспензії,
4 – матеріал, що розрізається, 5 – прокладка, 6 – столик, 7 – важіль, 8 – вантаж.

Дротова пилка являє собою дрiт товщиною 0.08 – 0.15мм. Різання здійснюється набором дротових пилок (рис. 3) з використанням вільного абразиву.

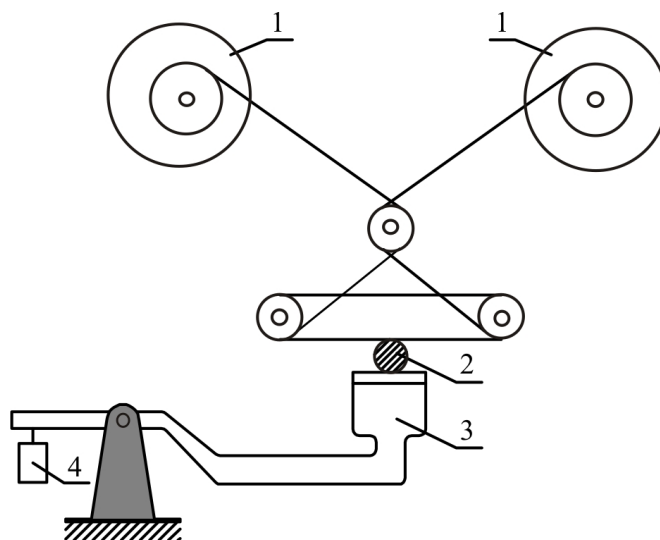


Рис. 3. Різання дротом:

1 – дрiт, 2 – матеріал, 3 – важіль, 4 – вантаж.

Дротова пилка дає можливість виконувати одночасно розрізування заготовки на велику кількість дисків, при цьому за рахунок товщини пластин, що відрізаються, і ширини пропилю досягається більша економія оброблюваних матеріалів. Але основна перевага дротового різання

полягає в тому, що цей метод дає можливість одержати оброблені зразки з мінімальними порушеннями структури кристала через малі термодинамічні напруги, що виникають у зоні контакту інструмента з оброблюваним матеріалом. Однак цьому методу властиві й обмеження, які не дають широко й ефективно використовувати дровий інструмент для операції різання великих кристалів. До них, у першу чергу, належить мала стійкість дроту, причому опірність дроту у всіх напрямках однакова, що значною мірою позначається на макропрофілі оброблених поверхонь. Цей метод малопродуктивний, і вартість його досить велика, тому розглянутий спосіб застосовується лише для різання на невелику глибину, де ефективність не відіграє великої ролі.

Різання диском із зовнішньою алмазною кромкою порівняно із процесом різання полотнами або дротом із застосуванням абразивної суспензії має вищу продуктивність. Схему процесу зображено на рис. 4.

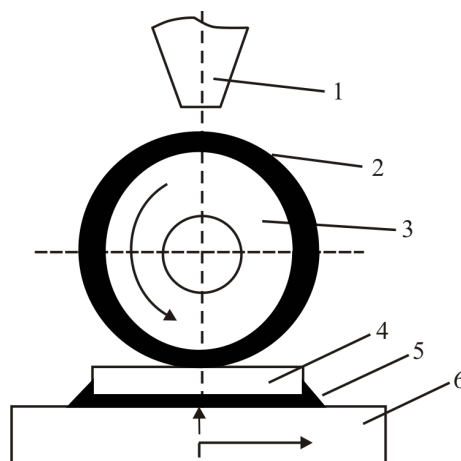


Рис. 4. Різання алмазним диском із зовнішньою ріжучою кромкою:
1 – сопло подачі охолодження рідини, 2 – ріжуча кромка диска, 3 – основа диска,
4 – матеріал, що розрізається, 5 – матеріал, що зклеює,
6 – підложка.

Алмазозносний ріжучий шар на металевий диск наноситься за допомогою спеціального зв'язування. Із усіх видів зв'язувань (органічне, керамічне, металеве) тільки металеве зв'язування повністю забезпечує зчеплення алмазо-утримуючого шару з металевим диском. Диск закріплюється на шпинделі верстата своєю центральною частиною. Таке закріплення не забезпечує високої жорсткості диска. Ріжуча кромка виступає за зовнішній діаметр притискних фланців не більше ніж на 1.5 мм від глибини різання. У процесі різання диск не повинен вібрувати і відхилятися від площини, досягти чого досить важко.

Способом різання алмазним диском із внутрішньою ріжучою кромкою (рис. 5) можна виконувати різання зливків на диски, дисків на окремі кристали. Основою диска служить сталева фольга товщиною 0.1, 0.2 мм, на внутрішню кромку якої наноситься абразив гальванічним методом, що описаний вище.

До переваг різання належить висока швидкість різання, висока якість обробки поверхні, малий розкид по товщині, невеликі відходи матеріалу. Однак зі збільшенням частоти обертання диска понад 5000 об/хв виникає вібрація верстата та підвищення температури в зоні різання. До

недоліків різання можна віднести складність встановлення алмазного диска, його натяг і центрування, тобто залежність якості й точності обробки від точності і якості інструмента.

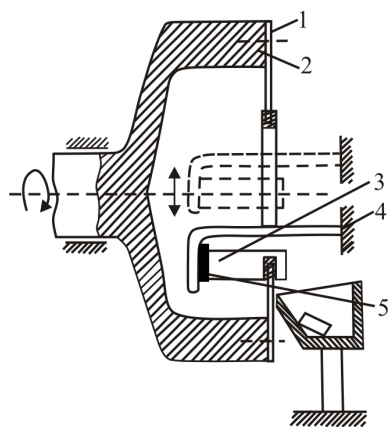


Рис. 5. Різання алмазним диском із внутрішньою ріжучою кромкою:
1 – коло АКВР, 2 – барабан, 3 – злиток, 4 – оправлення, 5 – мастика, що зклеює.

Принцип різання струнами з нанесеними алмазними зернами практично такий же, що й при різанні алмазними дисками, але завдяки своїй гнучкості натяг струн по всій площині інструмента здійснюється рівномірно (рис. 6). Струни з вольфраму розміщуються на змінній рамці, яка є різальним інструментом. Відстань між струнами задається розмірними планками.

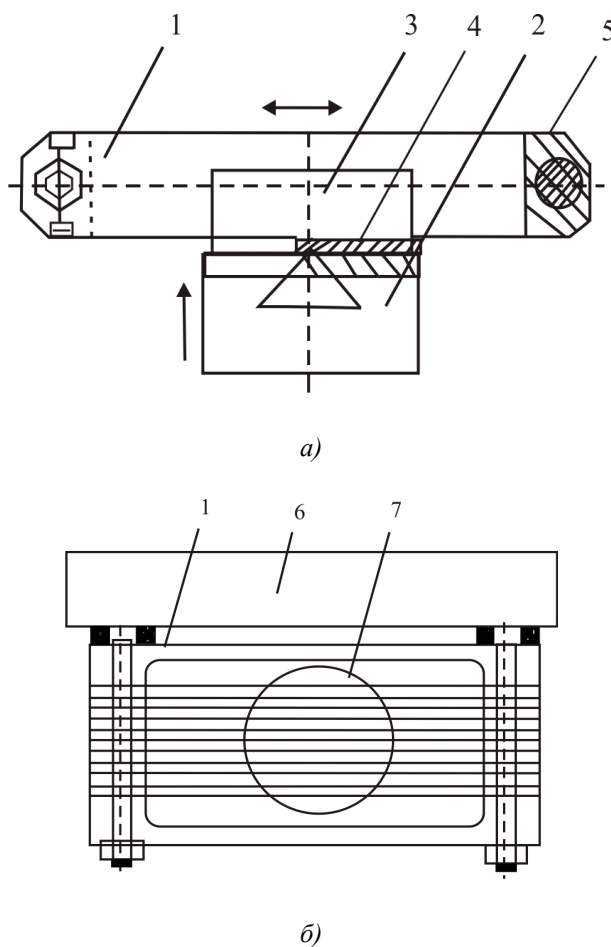


Рис. 6. Рамка з нанесеними алмазними зернами:
1 – рамка, 2 – столик, 3 – ТЕМ, 4 – прокладка, 5 – розмірні планки (а),
6 – каретка, 7 – струни з нанесеними алмазними зернами (б).

За перелічених методів обробки (табл. 1) порушені приповерхні шари мають знижені механічні властивості, у результаті чого міцність зчеплення ТЕМ знижена, що знижує механічну міцність.

Порівняльний аналіз різних типів устаткування для різання матеріалів на основі Bi_2Te_3 показав, що більш прийнятним є розрізування струнами із застосуванням вільного абразиву, однак швидкість розрізування в цьому випадку досить низька ($0.1 \div 0.3$ мм/хв), що робить таку технологію безперспективною.

Таблиця 1

Залежність товщини порушеного шару від методу обробки

Метод розрізування	Товщина порушеного шару, мкм
Струнне різання вільним абразивом	5 ÷ 15
Струнне різання із закріпленими алмазними зернами	10 ÷ 25
Електроіскрове різання	20 ÷ 30
Різання алмазним диском із внутрішньою ріжучою кромкою	30 ÷ 50
Різання алмазним диском із зовнішньою ріжучою кромкою	50 ÷ 65

Значно продуктивніше відбувається розрізування струнами із закріпленими алмазними зернами. Швидкість при цьому зростає до 1 мм/хв, причому застосування кількох паралельних одночасно ріжучих струн збільшує продуктивність такого способу різання.

Електроіскрове розрізування через збільшену товщину порушеного шару й невисокої продуктивності менш привабливий.

Використання алмазного диска із внутрішньою й зовнішньою ріжучою кромкою – найгірший спосіб, який в остаточному підсумку призводить до зниження якості термоелектричного матеріалу.

Таким чином, у промисловому виробництві в разі масового виготовлення термоелектричних модулів охолодження, генераторів найбільш перспективним є метод розрізування струнами із закріпленими алмазними зернами з використанням верстатів Алтек – 13005М (рис. 7).



Рис. 7. Верстат Алтек – 13005М.

Висока швидкість руху різального інструмента забезпечується застосуванням гідростатичних направляючих з рідинним тертям, висока продуктивність – одночасним розрізуванням заготовок на 4-х робочих столах зі швидкістю $0.4\div 0.8$ мм/хв, що робить використовувати його для масового виробництва термоелектричних модулів.

Таблиця 2

Основні технічні дані й характеристики верстата Алтек – 13005М

1	Максимальні розміри заготовок, що розрізуються, мм	50×50×14
2	Число струн $\varnothing 0.14$ на рамці максимальне, шт.	1
3	Мінімальна ширина розрізу, мм	119
4	Кількість робочих столів, шт.	0.22
5	Хід робочого стола мм	4
6	Привід подачі робочого стола	не менше 25
7	Робочий тиск у приводі подачі робочого стола, МПа	гідравлічний
8	Частота руху різучих кареток, подвійних ходів у хв	0.24-0.35
9	Хід кареток, мм	до 1400
10	Вага, кг	36±0.5
11	Споживана електрична потужність (без станції оборотного водопостачання), кВт	не більше 150
12	Напруга живлення частотою 50 Гц, В	0.7
13	Габарити, мм	380
14	Число струн $\varnothing 0.14$ на рамці максимальне, шт.	1700×1200×500

210 000 віток розміром 1.4×1.4×1.5мм можуть бути отримані з матеріалів Bi_2Te_3 упродовж 8 годин.

Точність розрізування віток розміром 1.4×1.4мм становить ± 0.02 мм. Розподіл відхилення від заданого розміру наведено на (рис. 8).

Для роботи в лабораторних умовах доцільно використовувати малогабаритний настільний верстат Алтек – 13009, де продуктивність не відіграє великої ролі і є можливість використовувати два методи розрізування – вільним і зв'язаним абразивом (рис. 8).

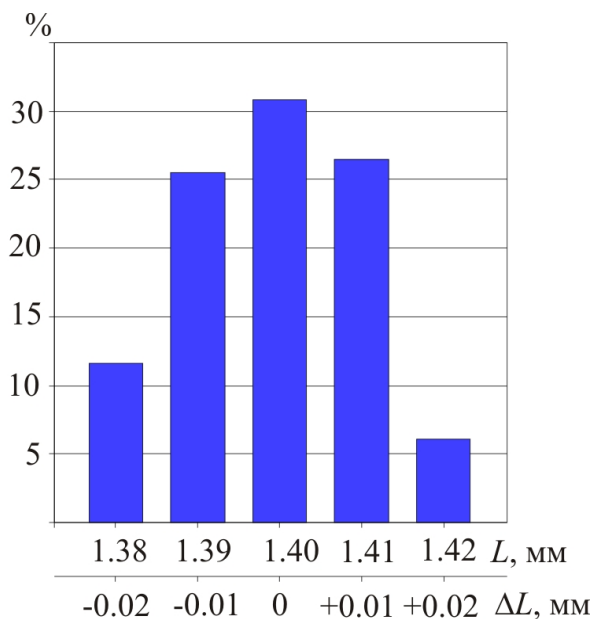


Рис. 8. Розподіл відхилення розміру віток.

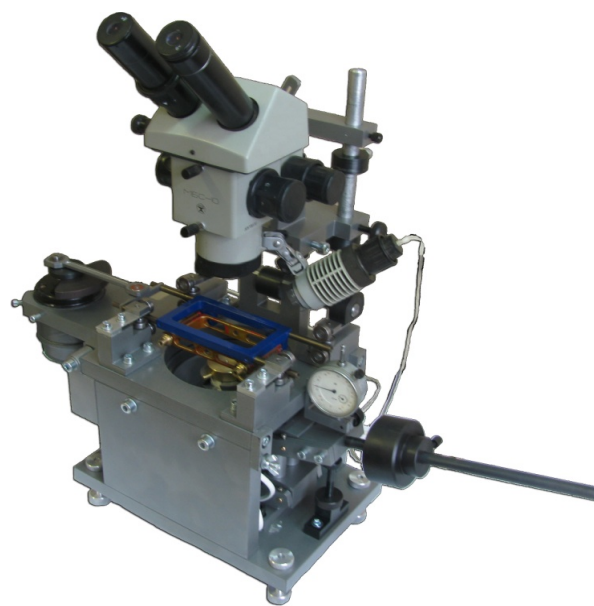


Рис. 9. Малогабаритний настільний верстат Алтек – 13009.

Підшипникове ковзання направляючих каретки забезпечує точність і легкість їх зворотно-поступального руху.

Таблиця 3

Основні технічні дані й характеристики верстата Алтек – 13009

1	Максимальні розміри заготовки для розрізування, мм	40×40×15
2	Число струн $\varnothing 0.14$ на рамці мінімальне, шт.	1
3	Число струн $\varnothing 0.14$ на рамці максимальне, шт.	95
4	Ширина розрізу з алмазним покриттям, мм	0.22
5	Ширина розрізу з вільним абразивом, мм	0.15
6	Вага, кг	не більше 30
7	Споживана електрична потужність, Вт	60
8	Блок живлення, В	14
9	Габарити, мм	340×690×630

Малогабаритний настільний верстат зручний в експлуатації, економічний за споживанням електроенергії, не вимагає великих матеріальних витрат.

Висновки

Спеціально розроблені для розрізування термоелектричних матеріалів верстати струнного різання є оптимальним засобом обробки сплавів на основі телуриду вісмуту. Вони забезпечують високу продуктивність, необхідну точність розрізування, мінімальну глибину порушеного шару, низьку вартість процесу розрізання.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. – / Л.И. Анатичук // Киев: Наук. думка, 1979г. – 768 с.
2. Камнев А.Б. Механическая обработка полупроводниковых материалов. / А.Б. Камнев, Б.А. Лапшинов // М. 1990.
3. Німчук В.В. Високопродуктивний верстат для різання термоелектричних матеріалів / В.В. Німчук, С.Ф. Запаров, А.В. Сатиго // Термоелектрика. – 2008. – № 1. – С. 54-60.
4. Станок для резки полупроводниковых материалов Алтек 13005 М. Рекламный проспект.

Надійшла до редакції 17.07.2014

УДК 53.082



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І., Лисько В.В.

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



Лисько В.В.

**ПРО ПІДВИЩЕННЯ ШВИДКОДІЇ ПРИ
ВИМІРЮВАННІ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ
АБСОЛЮТНИМ МЕТОДОМ**

Наведено результати комп'ютерних досліджень швидкодії при визначенні теплопровідності абсолютним методом. Проведено аналіз похибок вимірювань, пов'язаних з відхиленнями від лінійного розподілу температури у досліджуваному зразку при встановленні стаціонарних умов. Встановлено, що для досягнення прийнятних значень цих похибок процес проведення вимірювань повинен бути досить тривалим – 10-15 годин на вимірювання температурної залежності одного зразка. Розроблено способи підвищення швидкості виходу системи в стаціонарний режим. Встановлено, що пропускання через досліджуваний зразок змінного струму дає можливість підвищити швидкодію вимірювань в 3-5 разів за рахунок прискорення розігріву центральної частини зразка теплом Джоуля. Додаткове підвищення швидкості вимірів може бути досягнуте за форсованого розігріву гарячої сторони зразка еталонним нагрівачем. Комбінування цих двох методів робить можливим підвищити швидкодію вимірів до 8-10 разів.

Ключові слова: теплопровідність, вимірювання похибки, швидкість, абсолютний метод.

The results of computer investigations of the rapidity of thermal conductivity measurement by the absolute method are presented. Measurement errors caused by deviations from a linear distribution of temperature in the observable sample under the steady-state conditions have been analyzed. It has been established that in order to reach the acceptable values of these errors, measurement procedure must take a good deal of time, namely 10-15 hours to measure the temperature dependence of one sample. Methods for increasing the rapidity of reaching the steady state by the system have been developed. It has been established that alternating current passed through the sample under study permits to increase measurement rapidity by a factor of 3-5 due to accelerated heating of the sample central part by the Joule heat. Further increase of measurement rapidity can be achieved with a forced heating of the sample hot side by a reference heater. A combination of these two methods allows increasing measurement rapidity up to 8-10 times.

Key words: thermal conductivity, measurement error, rapidity, absolute method.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Ефективність термоелектричних матеріалів – основний чинник ефективності термоелектричних перетворювачів енергії. Успіх у технології та матеріалознавстві термоелектричних матеріалів у першу чергу залежить від чіткої кореляції між термоелектричними властивостями матеріалів та технологічними особливостями їх отримання. Знаходження такої відповідності в першу чергу залежить від точності вимірювання

електропровідності, термоЕРС та теплопровідності матеріалів у заданому інтервалі температур, оскільки результати впливів на речовину можуть виявитись меншими, ніж похибка вимірювання.

Найскладніший процес вимірювання теплопровідності в широкому інтервалі температур. Як показав аналіз літератури, найбільш надійні результати можуть бути отримані при визначенні теплопровідності абсолютним методом [1-6]. Крім того, цей метод дає можливість реалізувати одночасно і вимірювання термоЕРС та теплопровідності, а, отже, визначення термоелектричної добротності матеріалу.

Із застосуванням абсолютного методу проблемною є швидкодія вимірювань. Необхідність досягнення стаціонарних умов робить вимірювання довготривалими: для вимірювання температурної залежності одного зразка в інтервалі температур 30 – 500 °С необхідно 10-15 годин. При цьому відхилення від стаціонарного режиму проведення експерименту є важливим фактором, що може впливати на точність вимірювання теплопровідності. Відхилення від лінійності розподілу температури у досліджуваному зразку, що виникають в процесі виходу в стаціонарний режим, можуть слугувати джерелами похибок у визначенні перепаду температури на зразку ΔT , а отже і теплопровідності зразка

$$\kappa = \frac{Q}{\Delta T} \frac{l}{S}, \quad (1)$$

де: Q – теплова потужність, що проходить через зразок, l – довжина зразка, S – площа поперечного перерізу зразка.

Мета цієї роботи – розробка методів підвищення швидкодії вимірювань при забезпеченні досягнутого рівня точності.

Фізична та математична моделі

Досліджуваний зразок довжиною l та діаметром d прикріплений однією стороною до термостату, як це показано на рис. 1. Температура термостата – T_0 . На іншу сторону зразка подається теплова потужність Q_0 від нагрівника зразка, за якої після виходу в стаціонарний режим на гарячій стороні зразка повинна встановитись температура T_z

$$T_z = T_0 + \frac{Q_0}{\kappa} \frac{l}{S}.$$

Бічна поверхня зразка є адіабатично ізольованою.

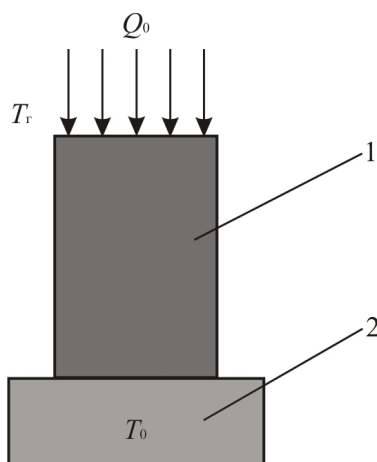


Рис. 1. Схема абсолютного методу вимірювання теплопровідності.
1 – досліджуваний зразок, 2 – термостат.

Розподіл температури в зразку після включення нагрівника змінюватиметься з часом та залежатиме від властивостей зразка – теплопровідності κ , теплоємності C та його геометричних розмірів. Для знаходження цього розподілу в будь-який момент часу необхідно розв'язати нестационарне рівняння теплопровідності

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla(-\kappa \nabla T) = 0 \quad (2)$$

з такими граничними умовами:

- холодна сторона зразка термостатована за температури T_0 :

$$T = T_0,$$

- на гарячу сторону зразка подається незмінний в часі тепловий потік Q_0 :

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = \frac{Q_0}{S},$$

- бічна поверхня зразка адіабатично ізольована:

$$\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = 0.$$

Результати дослідження швидкодії вимірювань

Для оцінки часу, необхідного для проведення вимірювань, упродовж якого забезпечуються стаціонарні умови експерименту, потрібно дослідити вплив відхилень від стаціонарності на точність вимірювання.

Отримано залежності розподілів температури в досліджуваному зразку від часу в процесі виходу системи в стаціонарний режим. Розрахунки проведено для зразка термоелектричного матеріалу на основі *Bi-Te* типових для вимірювань теплопровідності абсолютним методом розмірів – довжиною 12 мм та діаметром 8 мм. Теплопровідність зразка – 1.4 Вт/(м·К), теплоємність – 154 Дж/(кг·К). Температура термостата – 300К. Теплоємність нагрівника зразка не враховувалась. За необхідності ці результати можуть бути відтворені для інших інтервалів температур та розмірів зразків.

На рис. 2. показано розподіли температури вздовж зразка для різного часу виходу системи в стаціонарний режим. Як видно, ці розподіли мають нелінійний характер.

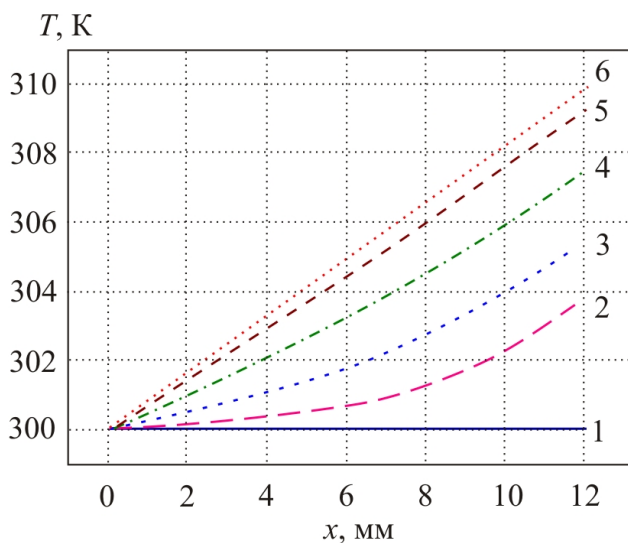


Рис. 2. Зміна з часом розподілів температури вздовж зразка.
1 – 0 с, 2 – 15 с, 3 – 30 с, 4 – 60 с,
5 – 120 с, 6 – 240 с.

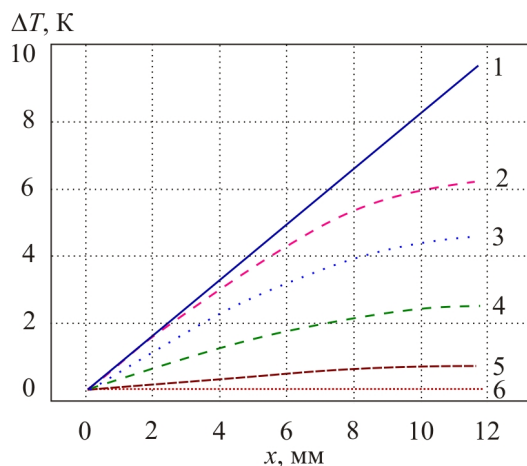


Рис. 3. Відхилення розподілу температури вздовж зразка від лінійного при виході в стаціонарний режим.

1 – 0 с, 2 – 15 с, 3 – 30 с, 4 – 60 с, 5 – 120 с, 6 – 240 с.

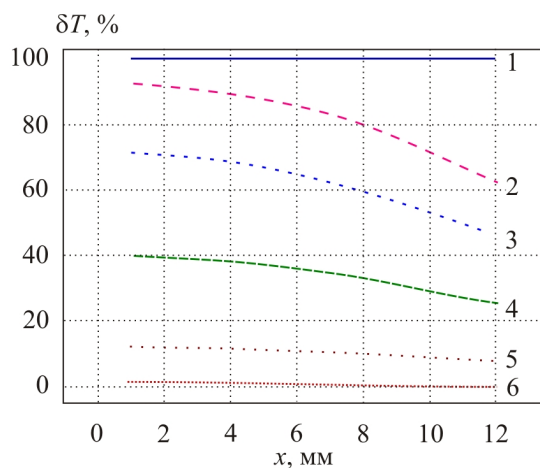


Рис. 4. Відносні відхилення розподілу температури вздовж зразка від лінійного при виході в стаціонарний режим.

1 – 0 с, 2 – 15 с, 3 – 30 с, 4 – 60 с, 5 – 120 с, 6 – 240 с.

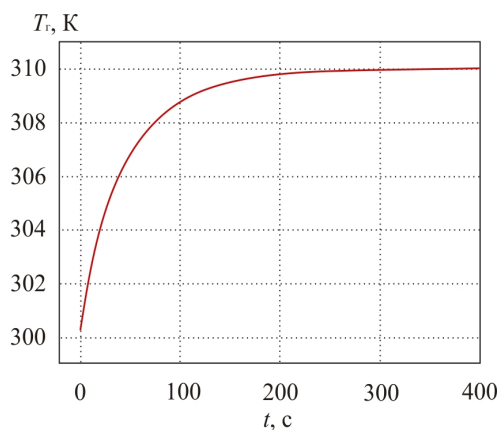


Рис. 5. Часова залежність температури гарячої сторони зразка.

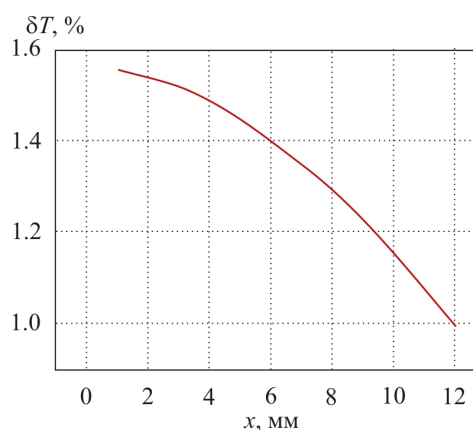


Рис. 6. Відхилення розподілу температури вздовж зразка від лінійного (в момент часу, коли відхилення від стаціонарного стану на гарячій стороні зразка становить 1%).

Відхилення від лінійного розподілу показано на рис. 3, 4. Найбільші в процентному відношенні відхилення від лінійності будуть поблизу термостата, а отже, вихід гарячої сторони зразка (нагрівника зразка) в стаціонарний режим не може слугувати орієнтиром для початку вимірювань теплопровідності. Це більш детально видно, виходячи з рис. 5, 6, на яких показано зміну температури гарячого кінця зразка з часом та відхилення від лінійного розподілу температури вздовж зразка в момент часу, коли відхилення від очікуваного значення температури на гарячій стороні зразка становить 1% (для даного випадку – $t = 224$ с).

Залежність похибки у визначенні теплопровідності від відхилень температури гарячої сторони зразка від заданого значення показано на рис. 7 (за розміщення вимірювальних термопар на бічній поверхні зразка на відстані 5 мм одна від одної).

На рис. 8 показано часові залежності похибки у визначенні теплопровідності, а також швидкості зміни температури гарячої сторони зразка. Залежність похибки вимірювання теплопровідності від швидкості зміни температури гарячої сторони зразка показано на рис. 9. Ця залежність може слугувати основою для визначення моменту виходу системи в стаціонарний режим. Так, наприклад, для досягнення похибки у визначенні теплопровідності, пов'язаної з відхиленнями від стаціонарних умов, меншої 0.5%, необхідно дочекатись часу після включення нагрівника, коли температура гарячої сторони зразка змінюватиметься повільніше, ніж 0.05 К/хв.

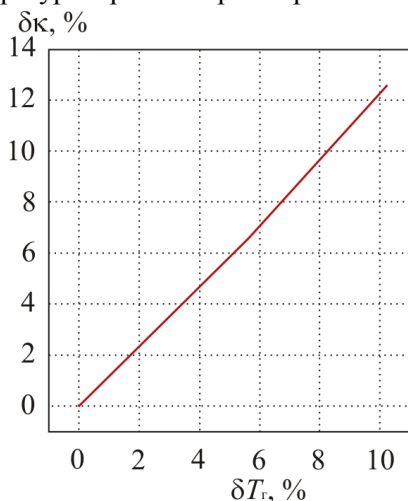


Рис. 7. Залежність похибки у визначенні теплопровідності від точності стабілізації температури гарячої сторони зразка.

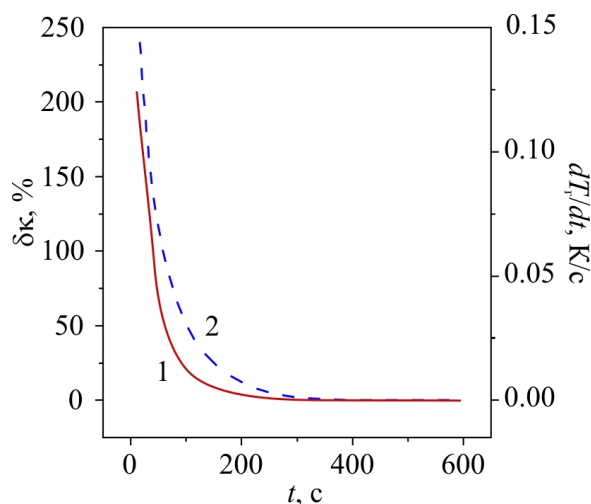


Рис. 8. Часові залежності похибки визначення теплопровідності (1) та швидкості зміни температури гарячої сторони зразка (2) в процесі виходу в стаціонарний режим.

У зв'язку з необхідністю забезпечення стаціонарних умов проведення експерименту важливим стає питання швидкодії вимірювань. На рис. 10 показано залежність часу t_0 , за який максимальне відхилення від заданого лінійного розподілу температури зменшиться до 1%, від довжини зразка.

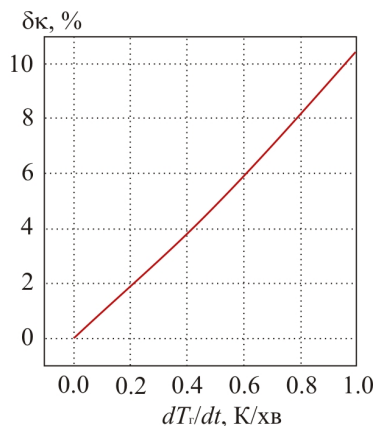


Рис. 9. Залежність похибки у визначенні теплопровідності від швидкості зміни температури гарячої сторони зразка з виходом у стаціонарний режим.

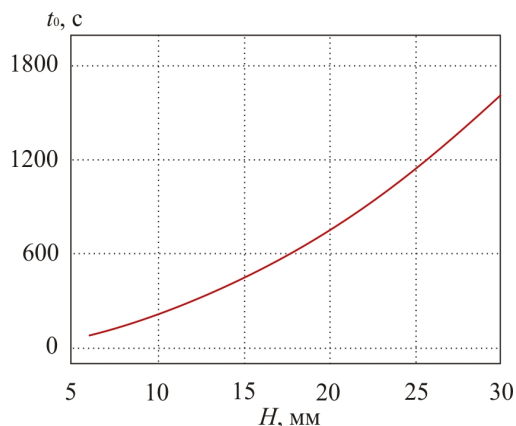


Рис. 10. Залежність часу виходу в стаціонарний режим від довжини зразка.

Одним з варіантів підвищення швидкодії вимірювань може бути тимчасове пропускання через зразок змінного струму. Це дасть можливість пришвидшити нагрів центральної частини зразка за рахунок виділення в його об'ємі тепла Джоуля. Було проведено дослідження розподілів температури в зразку для випадку, коли в початковий момент після включення нагрівника через зразок деякий час пропускати змінний струм заданої величини. Так, наприклад, якщо перші 30 с через зразок пропускати струм величиною 15А, то вже в момент часу $t_0 = 96$ с максимальне відхилення від лінійного розподілу буде меншим 1%. Такі результати свідчать про можливість підвищити швидкість виходу розподілу температури вздовж зразка в стаціонарний режим утричі швидше, ніж без пропускання через зразок струму.

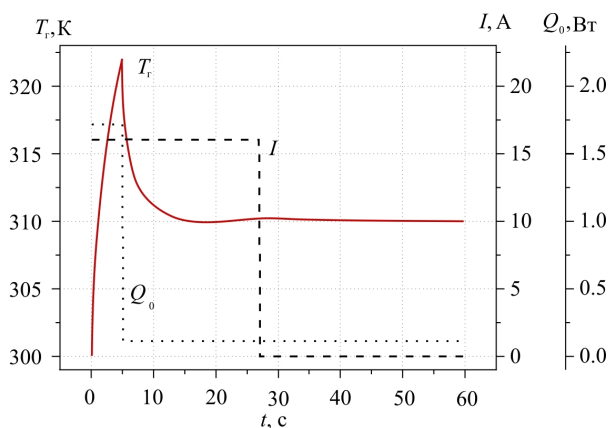


Рис. 11. Часові залежності температури гарячої сторони зразка, струму через зразок та потужності нагрівника для випадку пропускання змінного струму через зразок та форсованого розігріву його гарячої сторони.

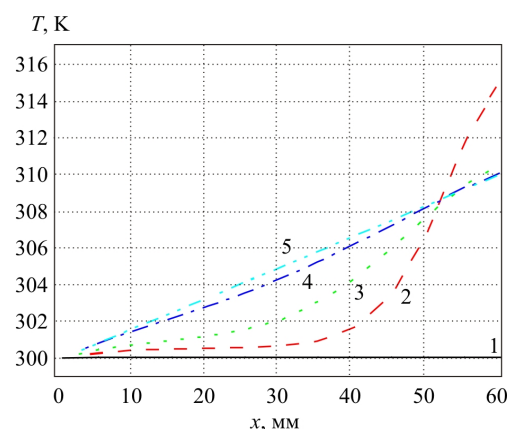


Рис. 12. Зміна з часом розподілів температури вздовж зразка для випадку пропускання змінного струму через зразок та форсованого розігріву його гарячої сторони.
1 – 0 с, 2 – 6 с, 3 – 12 с, 4 – 24 с, 5 – 48 с.

Додаткове підвищення швидкодії вимірювання може бути досягнуте за використання поряд з пропусканням через зразок змінного струму також і форсованого розігріву гарячої сторони зразка в початковий момент після включення нагрівника. На рис. 11 показано один з часткових випадків застосування такого способу підвищення швидкодії. Розподіли температури в зразку для цього випадку показано на рис. 12. Час, за який максимальні відхилення від лінійного розподілу знаходяться в межах 1%, складатиме 38 с, що дає підставу говорити про можливість підвищення швидкодії до 8-10 разів.

Проведені дослідження є основою для розробки вимірювальної установки з підвищеною швидкістю, що робить можливим розширити можливості застосування абсолютного методу вимірювань, особливо при визначенні властивостей зразків великих розмірів.

Висновки

1. Встановлено, що відхилення температури гарячої сторони зразка від заданого значення не може слугувати критерієм виходу системи в стаціонарний режим, оскільки всередині зразка при цьому будуть наявні відхилення від лінійного розподілу.
2. Отримано залежності похибок у визначенні теплопровідності зразка від часу в процесі виходу в стаціонарний режим, а також від відхилень від очікуваного значення температури гарячої сторони зразка. Встановлено, що похибка у визначенні теплопровідності на 20% перевищує відносне відхилення від очікуваного значення температури гарячої сторони зразка.
3. Розроблено спосіб підвищення швидкості виходу системи в стаціонарний режим. Встановлено, що використання тимчасового пропускання через досліджуваний зразок змінного струму дає можливість підвищити швидкість вимірювань в 3-5 разів, а в поєднанні з форсованим нагрівом гарячої сторони зразка – до 10 разів.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. / Л.И. Анатичук // – К.: Наук. думка, 1978.
2. Методы измерения характеристики термоэлектрических материалов и преобразователей. / А.С. Охотин, А.С. Пушкарський, Р.П. Боровикова [и др.] // – М. : Наука, 1974. – 167с.
3. 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, 87-95.
4. Anatychuk L.I., Pervozvansky S.V., Razinkov V.V. Precise measurement of cooling thermoelectric material parameters: methods, arrangements and procedures. Proc. of the 12th Intern. conf. thermoelectrics. Japan, 1993, p.p. 553-564.
5. Анатичук Л.І. станова для вимірювання властивостей напівпровідникового термоелектричного матеріалу./ Л.І. Анатичук, М.В. Гаврилюк, В.В. Лисько // Термоелектрика. – 2010. – №3. – С. 41 - 49.
6. Анатичук Л.І. Дослідження впливу випромінювання на точність вимірювання теплопровідності абсолютним методом. / Л.І. Анатичук, В.В. Лисько // Термоелектрика. – 2012. – №1. – С. 67 - 76

Надійшла до редакції 03.11.2014

НОВИНИ
Міжнародної
Термоелектричної
Академії



ВИХОР
ЛЮДМИЛА МИКОЛАЇВНА
(до 60-річчя від дня народження)

26 грудня 2014 року виповнилося 60 літ Людмилі Миколаївні Вихор – член-кореспонденту Міжнародної термоелектричної академії, доктору фізико-математичних наук, головному науковому співробітнику Інституту термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України, відомого спеціаліста в галузі теорії термоелектричного охолодження і генерування електричної енергії.

Людмила Миколаївна Вихор народилася в місті Коломия Івано-Франківської області (Україна), в родині службовців. По закінченні місцевої загальноосвітньої школи вступила на фізико-математичний факультет Чернівецького державного університету (1972 р., кафедра термоелектрики та фізичної метрології), який закінчила 1977 року, здобувши спеціальність «Фізика, викладач фізики». По закінченні аспірантури, 1981 року захистила кандидатську дисертацію за спеціальністю «Фізика напівпровідників і діелектриків», виконану в проблемній науково-дослідній лабораторії Чернівецького університету під керівництвом заслуженого діяча науки СРСР, професора А.Г. Самойловича.

У 1980-83 роках працювала молодим науковим співробітником проблемної науково-дослідній лабораторії Чернівецького університету, а в 1984-1990 роках – старшим інженером КБ «Фонон» у відділі, який займався розробкою термоелектричних охолоджувачів.

Від 1991 року Л.М.Вихор працює в Інституті термоелектрики НАН і МОН України на посадах старшого наукового співробітника, провідного наукового співробітника, головного наукового співробітника, керівника сектора. За сумісництвом займається викладацькою діяльністю на кафедрі термоелектрики ЧНУ.

2007 року на вченій раді Інституту термоелектрики захистила докторську дисертацію за спеціальністю «Фізика приладів елементів і систем» на тему «Теорія функціонально-градієнтних термоелементів і модулів на їх основі». Дисертацію виконала під науковим керівництвом академіка НАН України Л.І.Анатичука.

Основні напрями науково-дослідної діяльності Л.М.Вихор – теорія напівпровідників, теоретичні аспекти явищ переносу тепла та електрики, теорія термоелектричних охолоджувачів і генераторів та пристроїв на їх основі, елементи теорії оптимального керування та їх застосування для задач оптимізації термоелектричних приладів, окремі аспекти теорії термоелектричного матеріалознавства.

Людмила Миколаївна – співавтор монографії «Л.І.Анатичук, Л.М.Вихор. Функціонально-градієнтні термоелектричні матеріали (2012 р.), а також глави Vikhor L.N., Anatyshuk L.I., Mikhailovsky V. Ya., Strutynska L. T. "Innovations in Organic-Fueled Thermoelectric Generators Development" в книзі "Thermoelectric Power", Ed. by William P. Dempsey, Nova Science Publishers Inc., N.Y.

Л.М.Вихор – автор понад 90 наукових публікацій у провідних вітчизняних та зарубіжних виданнях і матеріалах міжнародних конференцій. Вона – автор 8 патентів України, науковий редактор журналу «Термоелектрика».

За трудові успіхи Людмилу Миколаївну нагороджено Почесною грамотою Президії Національної академії наук України і Центрального комітету профспілок працівників НАН України (2008 р.), а також почесною грамотою Чернівецької обласної ради (2009 р.).

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики, редакція журналу «Термоелектрика» щиро вітають шановну Людмилу Миколаївну Вихор з 60-річним ювілеєм, бажають міцного здоров'я, нових досягнень у праці, щастя і благодаті.

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:

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

Дата Підписи

Нижче наводиться приклад оформлення статті.

Фото
автора
3 x 4 см

Касіян А.І.¹, Горєлов В.М.²

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

²Інститут хімії поверхні НАН України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна

Фото
автора
3 x 4 см

СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ НА ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛАХ

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

Ключові слова: термоелектрика, тетратіотетрацена-йодиду, поляризація.

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

Keywords: thermoelectricity, tetrathiotetracene-iodide, polarizability.

Вступ

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

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

Квазіодномірні органічні кристали TTT_2I_3

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

TTT_2I_3 наведено у праці [34]. Ці голчасті кристали утворені окремими ланцюжками або стопами плоских молекул тетраіотетрацену TTT і іонів йоду. Хімічна сполука TTT_2I_3 має змішану валентність: дві молекули TTT віддають один електрон ланцюжку йоду, який утворюється з іонів I_3^- . Провідність ланцюжків йоду знехтувано мала, тому електропровідними є тільки ланцюжки TTT , а носіями є дірки. Електропровідність σ 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]. ...

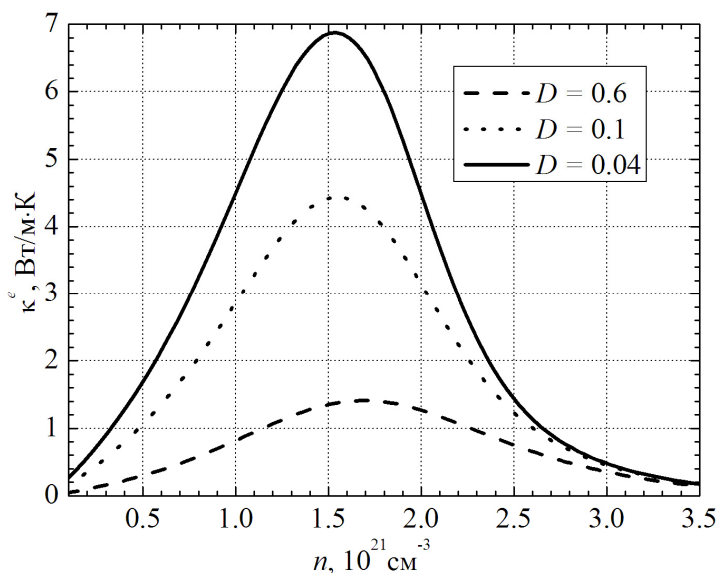


Рис. 1. Залежності електронної теплопровідності κ^e від n .

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

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.