

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 1

2015

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: 25.03.2015 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, 2015

ЗМІСТ

Загальні проблеми

- Анатичук Л.І.* Про життя й наукову діяльність Жана Шарля Анатаза Пельтьє
(За матеріалами фільму на XVI Міжнародному Форумі
з термоелектрики) 5

Матеріалознавство

- Касіян А.І., Пфлаум Й., Сандуляк І.І.* Перспективи низькорозмірних
органічних матеріалів для термоелектричних застосувань 16
- Кахраманов К.Ш., Алескеров Ф.К., Набієва С.А., Кахраманов С.Ш.* Тривимірні
нанооб'єкти в шаруватих дисипативних середовищах $A^V_2B^{VI}_3$ 27
- Зіанні К.* Моделювання термоелектричних властивостей модульованих
нанокомпозитів 35

Конструювання

- Анатичук Л.І., Ніцович О.В.* Дослідження двошарових термоелементів з періодично
профільованою поверхнею 41
- Фреліх Т., Хоманн М., Шаллес М.* Калібрувальний стенд для датчиків теплового потоку 50
- Лобунець Ю.М.* ТЕГ теплообмінного типу для мікро – ТЕС 62

Термоелектричні вироби

- Ворнер Д.Ф.* Ще один модифікований варіант багатоцільового радіоізотопного
термоелектричного генератора, що забезпечує живленням
марсохід Curiosity 70

Новини

- XVI Міжнародний форум з термоелектрики 83
- Дашевський З.М. (До 70-річчя від дня народження) 95
- Михайловський В.Я. 97



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І.

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

**ПРО ЖИТТЯ Й НАУКОВУ ДІЯЛЬНІСТЬ
ЖАНА ШАРЛЯ АТАНАЗА ПЕЛЬТЬЄ
(ЗА МАТЕРІАЛАМИ ФІЛЬМУ НА XVI МІЖНАРОДНОМУ
ФОРУМІ З ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ)**

Найбільше повно про життя Шарля Пельтьє довідаємося із книги, написаної його сином Фредеріком Пельтьє. У передмові книги він пише: «Відразу після смерті мого батька я розробив проект публікації розповіді про його життя. Перешкодити виконанню цієї роботи міг тільки сумний стан мого здоров'я».

Незважаючи на хворобу, книга про Пельтьє була написана й опублікована в Парижі в 1847 році.

Крім згаданої книги при підготовці цієї роботи були використано 63 наукових публікації Пельтьє [1-63], а також 32 статті й книги, де подаються відомості про Пельтьє [64-95].

Жан Шарль Пельтьє народився 22 лютого 1785 року на півночі Франції в невеликім містечку Ам, яке, розташоване в 130 км від Парижа. Батько Пельтьє був шевцем, мати – домогосподаркою. Вони віддали юного Пельтьє в школу до вчителя, який міг навчити його тільки читанню й письму.

Пельтьє не одержав класичної освіти. Він був талановитим самоучком. Ще у віці десяти років він демонтував, очистив і відремонтував годинник. Бачачи це, батько постановив допомогти синові стати годинникарем. Він улаштував свого сина учнем годинникаря в місті Сен-Кантен, майстра по імені Браун. Він був людиною не кращих якостей.

Атаназ був цікавим юнаком. Після роботи прагнув читати книги вечорами при свічі. Однак Браун заборонив йому це. Тоді Пельтьє приловчився читати при місячній світлі, чому остаточно розгнівив Брауна. Батько, довідавшись про це, забрав сина додому. 1802 році Пельтьє у віці 17 років став учнем годинникаря в знаменитій компанії Breguet. Годинник цієї компанії носила королева Франції Марія-Антуанетта, імператор Франції Наполеон Бонапарт і інші знаменитості.

Пельтьє працював з більшим ентузіазмом. Його старання були помічені: йому стали доручати виготовлення хронометрів – вище досягнення годинникаря.

Однак Пельтьє, як і раніше, тягло до наук. 1815 року, одержавши скромну спадщину, він залишає роботу й цілком віддається науці. Цим він повторив вчинок Зеебека, який також, одержавши невелику спадщину, залишив роботу, щоб повністю віддатися науковим



Рис. 1. Жан Шарль Атаназ Пельтьє.

дослідженням.

Таким чином, початок термоелектриці заклали більші ентузіасти, і це було незаперечною ознакою їх майбутніх успіхів.

Спочатку Пельтьє захопився літературою, навіть писав вірші. Потім зайнявся граматику, яка спонукала його до вивчення загадковостей мозку та впливу.

Так дивним шляхом Пельтьє прийшов до електрики. В 1827 році він купив електрофорную машину. Працюючи на ній, він зрозумів, що йому потрібно мати більш надійне джерело електрики.

У той час це був стовп Вольта (рис. 2). Спроби поліпшити його роботу, звичайно проводилися по шляху нарощування числа елементів стовпа. Наприклад, М. Донн збільшував число елементів N від 30 до 3000.

На практиці відбувалося не так. Струм I у зовнішньому колі швидко насичувався. При цьому велика кількість елементів знижувала стабільність роботи джерела.

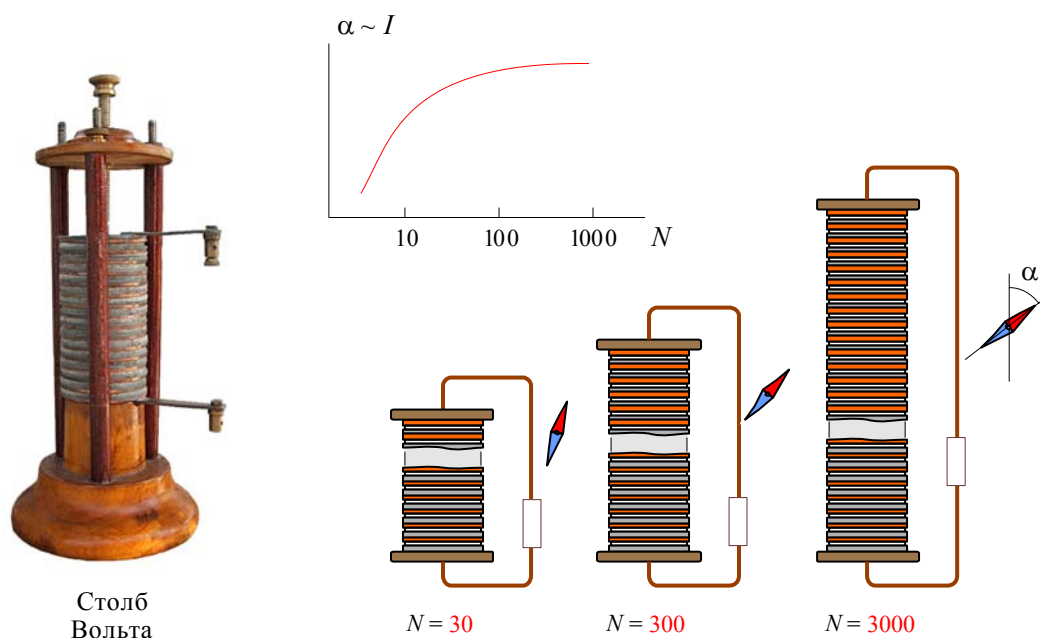


Рис. 2. Вплив числа елементів Вольта на величину струму в зовнішньому колі.

Пельтьє пішов іншим шляхом (рис. 3). Замість збільшення числа елементів він збільшив їхню площу до $1-2 \text{ дм}^2$. При цьому використовував усього 25-30 елементів і добився добрих результатів.

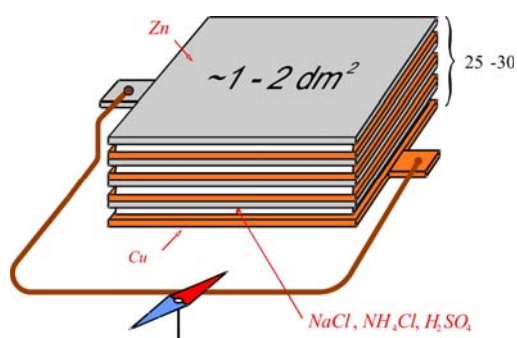


Рис. 3. Гальванічний елемент, який використовував Пельтьє

19 липня 1830 року із цими результатами Пельтьє вперше виступив у Французькій академії наук. Він використовував і термоелектричні джерела. Уперше таке джерело було створено Ерстедом і Фур'є, 1824 року. Пельтьє ретельно вивчив його властивості. Він установив залежність вироблюваного ім струму:

- від довжин віток термопар,



Рис. 4. Французька Академія Наук, де Пельтьє доповідав свої результати.

- від перерізу віток термопар,
- від числа послідовно включених термопар,
- від величини розігріву спаїв термопар.

Опираючись на ці дані, Пельтьє створював термоелектричні джерела струму для своїх експериментів.

Вважається, що вперше термогенератор використовував Ом 1826 року для підтвердження свого закону. Однак Пельтьє використовував таке джерело раніше, в 1824 році, для відкриття свого ефекту.

Пельтьє також добре розумів, що для своїх експериментів йому необхідні високочутливі й зручні в роботі вимірювачі електричного струму.



Рис. 5. Гальванометр Швейггера.

У той час таким приладом була намагнічена стрілка, що реагує на магнітне поле, збуджене електричним струмом. Цю ідею блискуче реалізував 1820 року німецький фізик Швейггер. Прилад складався із двох плоских котушок з магнітною стрілкою між ними й стрілкою для компенсації магнітного поля Землі.

Пельтьє був у захваті від цього приладу, однак розумів, що він дуже незручний для проведення експериментів. Тому Пельтьє створює свої гальванометри підвищеної чутливості й зручні в експлуатації. Головною частиною гальванометра була магнітна стрілка, насаджена на голку. Тертя між голкою й поглибленням у магнітній стрілці було основною причиною низької чутливості гальванометра.

Така ж вимога мінімального тертя між вісями і їх фіксаторами в годиннику була важливою умовою їх правильної роботи. Тому Пельтьє безсумнівно використовував свій досвід годинникарського майстра вищого класу для мінімізації тертя.

Для кіл з невеликим опором порушення магнітного поля в гальванометрі створювалося стрічковим провідником з одного витка. Для кіл зі збільшеним опором магнітне поле створювалося прямокутною котушкою з багатьма витками.

У своїх дослідженнях для вимірювання температури Пельтьє широко використовував термопар. Йому було відомо, що французький фізик Антуан Сезар Беккерель 1823 року виготовив термопару з міді й заліза, приєднав її до гальванометра Швейггера і в такий спосіб вимірював температуру в інтервалі 0 – 300 °С.

Пельтьє із властивою йому старанністю приступив до вивчення властивостей термопар.

По-перше, він установив, що показання температури сильно залежать від довжини і контакту провідників. Потрібно застосовувати короткі спаї.

По-друге, короткі спаї повинні мати розміри, близькі до діаметра провідників.

По-третє, неякісні контакти призводять до підвищення електричного опору спаїв, що також спотворює вимірювання температур.

По-четверте, Пельтьє встановив, що при вимірюванні температури рідин термопарами показання залежать від глибини їх занурення.

В-п'ятих, Пельтьє також установив, що показання температури термопар залежать від довжини провідників, що з'єднують їх з гальванометром.

Ці дослідження дали можливість Пельтьє створити дотепний і дивний по чутливості прилад, що зіграв вирішальну роль при відкритті їм свого ефекту. Це так званий термоскопічний затиск Пельтьє (рис. 6).

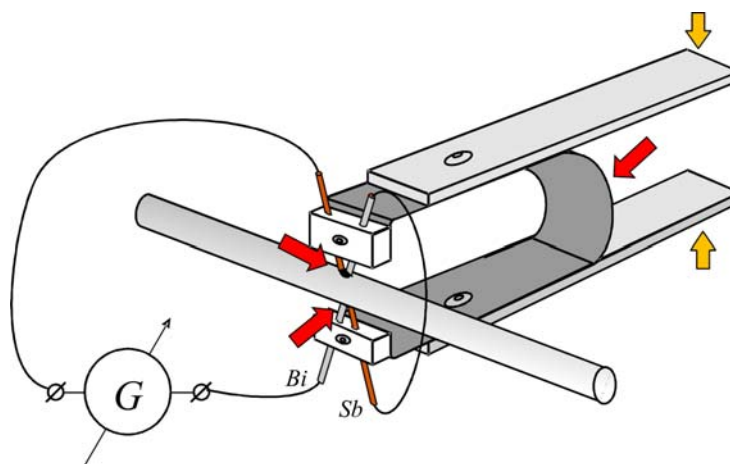


Рис. 6. Термоскопічний затиск Пельтьє.

На рисунку наведений варіант такого приладу. Він містив щелепи 1 із двох термопар, які пружно затискають об'єкт вимірювання температури 2 сталеву пластиную 3. В галузі термопар виготовлені з вісмуту й сурми. Великі значення коефіцієнтів термоЕРС цих матеріалів і застосування двох послідовно включених термопар робили цей прилад особливо чутливим.

Для узгодження електричних опорів термопар і гальванометра в ньому була використана спеціальна котушка, що містить 80 витків мідного дроту.

Створений Пельтьє прилад був фактично мультиплікатором, що складається із двох термопар. Ще 1830 року італійський фізик Нобілі створив мультиплікатор, що складається з 38

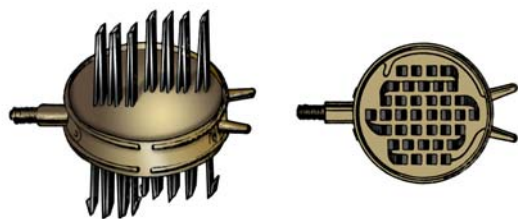


Рис. 7. Мультиплікатор Нобілі.

елементів *Bi-Sb* (рис. 7). Прилад був настільки чутливим, що реєстрував тепло людини в темній кімнаті на відстані 9 – 10 м. Фактично це був прообраз тепlopеленгатора. Тому Пельтьє при використанні свого приладу вживав спеціальних заходів до того, щоб різні зовнішні джерела тепла не вносили перешкоди у виміри.

Наведений вище арсенал експериментальних засобів дав можливість Пельтьє поставити експерименти, які привели його до відкриття свого ефекту.

Тоді модним було визначати питомий електричний опір металів. Пельтьє захопився цим. Він узявся за вимірювання опору вісмуту й сурми, тому що іншим це не вдавалося.

Пельтьє вдалося відлиту стрижні з вісмуту й сурми діаметром 0.5 мм і довжиною 45 мм. Джерелом струму була термопара. Гальванометр був низькоомний, що складається з одного витка мідного товстого провідника й магнітної стрілки. Відхилення магнітної стрілки під час використання в електричному колі стержня невідомого опору рівнялося з відхиленням стрілки при використанні прутка з відомим опором.

Так, Пельтьє зробив те, що не могли зробити інші. Він був азартним дослідником, який прагнув зробити те, що не вдавалося іншим.

Цей досвід не мав нічого особливого, крім стержня з вісмуту й сурми. Саме вони надалі відіграли найважливішу роль у відкритті ефекту Пельтьє.

До дослідів, які призвели Пельтьє до відкриття свого ефекту, його вела ідея, що за малих струмів повинні виникати нові теплові ефекти.

Пельтьє пише: «Дотепер теплові ефекти, викликувані електричним струмом, не були обмірювані за допомогою чутливих приладів, щоб ми могли насолодитися різноманітністю явищ, які наступають, коли струм володіє низькою інтенсивністю».

Тепер ми знаємо, що тепло Джоуля-Ленца пропорційне квадрату струму, а ефект Пельтьє – тільки першому степеню. Тому, зі зниженням величини струму тепло Джоуля-Ленца буде складатися швидше, давши можливість виявитися ефекту Пельтьє. Що й відбулося в досліді Пельтьє.

Але Пельтьє про це нічого не знав. Можна тільки дивуватися проникливістю Пельтьє, який очікував нових ефектів за малих струмів.

Схема експерименту, що призвів до виявлення ефекту Пельтьє, складалася з термогенератора, низькоомного гальванометра й виготовлених раніше стрижнів з вісмуту або сурми (рис. 8).

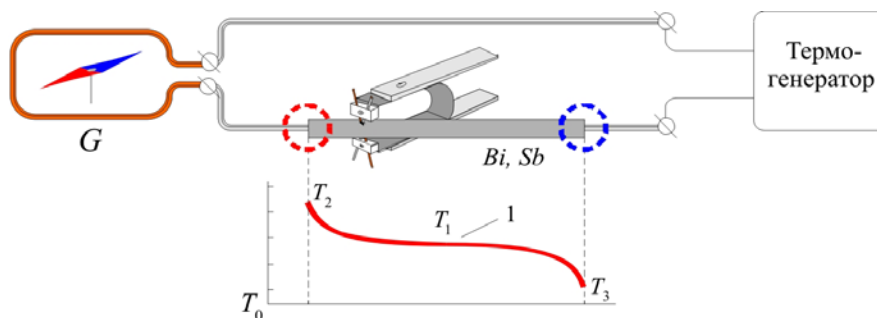


Рис. 8. Схема експерименту Пельтьє, яка призвела до відкриття його ефекту.
1 – розподіл температури уздовж стрижня, T_2, T_3 – аномалії температури.

Для вимірювання температури уздовж стрижня використовувався термоскоп.

Пельтьє пропускав через стрижень електричний струм і вимірював термоскопом розігрів стрижня. Як і припускав Пельтьє, у центральних частинах зразків спостерігалось рівномірне нагрівання струмом до температури T_1 . Однак у місцях контактів зразків із провідниками з міді мали місце явно виражені аномалії температури – додаткове нагрівання до температури T_2 на одному кінці зразка й охолодження до T_3 на іншому. Зміна напрямку струму змінювала картину розподілу температури на зворотну.

У такий спосіб ефект Пельтьє полягав в аномальній виділенні й поглинанні тепла в місцях дотику двох різних провідників, якщо через них пропускати електричний струм.

Відкриття свого ефекту Пельтьє оприлюднив уперше 21 квітня 1834 року.

Пельтьє, звичайно, очікував, що його відкриття знайде якийсь відгук у наукових колах того часу. Однак цього не сталося. Відкриття Пельтьє не залучило особливої уваги наукової громадськості. На це було кілька причин.

По-перше, тому що від цього ефекту ніхто не бачив ніякої реальної користі. По-друге, тому що відкриття зробила малоосвічена людина, яка могла просто помилятися. По-третє, ефект не могли повторити в інших лабораторіях.

Останнє легко пояснювалося, оскільки в інших дослідників не було настільки чутливої апаратури, яку створив Пельтьє.

Щоб переконати в наявності ефекту, Пельтьє придумує винятково простий, витончений і, на його погляд, переконливий експеримент, який був названий «термохрестом».

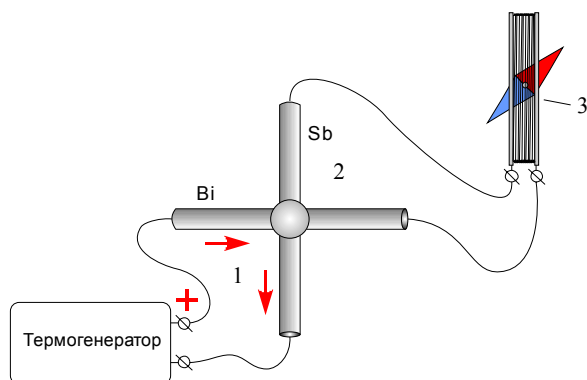


Рис. 9. Термохрест Пельтьє.

1, 2 – термопары з Bi і Sb, 3 – гальванометр.

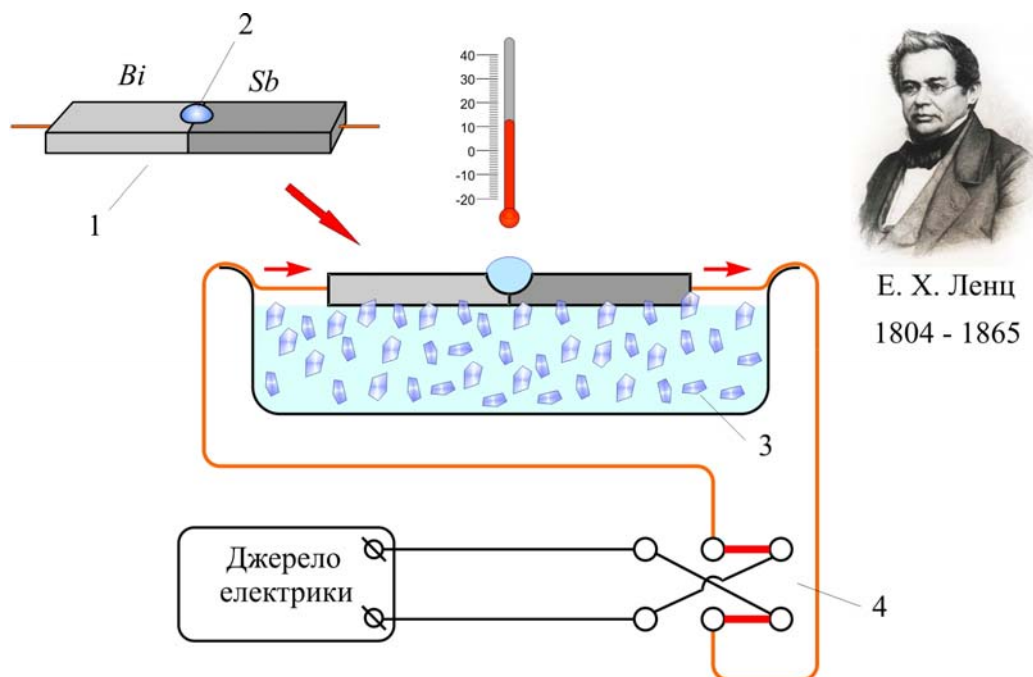
Прилад справді мав вигляд хреста із двох брусків, з'єднаних середніми областями. Один брусок був з вісмуту, інший із сурми. Такий «термохрест» утворював дві термопары, 1 і 2, з'єднані в місцях їх спаїв.

Експеримент полягав ось у чому. Через одну термопару пропускався електричний струм, що призводить до охолодження спаю через дію ефекту Пельтьє. Наявність такого охолодження фіксувалася другою термопарою.

Однак і цей експеримент не переконував скептиків.

Кінець сумнівам щодо того, чи є ефект Пельтьє, чи ні, поставив петербурзький вчений Ленц 1838 року.

Для цього він створив експериментальну установку (рис. 10), основною частиною якої були два спаєні впритул прямокутних стрижні з вісмуту й сурми. У місці спаю було зроблене поглиблення, у яке містилася крапля води.



Е. Х. Ленц
1804 - 1865

Рис. 10. Схема експерименту Ленца.

1 – стрижень із Bi і Sb, 2 – поглиблення із краплею води,
3 – лід, що тане, 4 – комутатор струму.

Стрижень був приведений у контакт із поверхнею води, де плавав лід, що тане. Кінці стрижня було приєднано до джерела електрики з комутатором струму. Комутатором провадилося зміна напрямку струму.

Під час протікання струму від вісмуту до сурми крапля води замерзала, а термометр реєстрував температуру -4.5°C . При зміні напрямку струму крапля танула.

Так був реабілітований ефект Пельтьє, а Ленц прославився тим, що вперше від термоелектрики одержав лід.

Після підтвердження свого ефекту Пельтьє захопився іншими дослідженнями. Він вивчав вплив електрики на рослини. Він створив дуже чутливий вимірничий вологості, застосовувавши в ньому термобатарею; вивчав електричні потенціали між Землею й повітрям. Для цього він використовував дріт, один кінець якого розташовувався на висоті 25 м, а другий – у колодязі на глибині 12 м. У розрив дроту був вмонтований надчутливий гальванометр. Він встановив зв'язок між погодними умовами й показаннями приладу.

У цілому він зробив великий внесок у розвиток наукової бази метеорології.

Темп життя Пельтьє був дуже високий. Він працював на зношування. Він писав: «Я краще вмру на 10 років раніше й залишу після себе відкриття, які будуть нагадувати моє ім'я».

Цей життєвий план Пельтьє реалізувався. Він умер 27 жовтня 1845 року у віці 60 з половиною років. Ім'я його знає увесь освічений світ.

Література

1. Observations sur le rapport presente par M, Becquerel au Tribunal de Commerce de Rouen dans l'affaire de la trombe de Monville, *Revue Scientifique* VIII, 219-225 (1846).
2. Nouvelles experiences sur la caloricite des courants electriques, *Annal. de Chimie* LVI, 371-386 (1834); *L'Institut* II, 133-134, 265-266 (1834).

3. Pluie de crapauds, *L'Institut* II, 346-347 (1834).
4. Experiences electro-magnetiques, *Annal. de Chimie* LX, 261-271 (1835).
5. Nouvelle observation meteorologique et electrique, *Paris, Bull. Soc. Sci. Nat.*, 90-91 (1835).
6. Observations microscopiques sur les animalcules, *Paris, Bull. Soc. Sci. Nat.*, 92-95 (1835).
7. Electricite comparee du sol et des nuages, *Paris, Comptes Rendus* I, 94-95 (1835).
8. Sur la conductibilite electrique, *Paris, Comptes Rendus* I, 203-204 (1835).
9. Sur une production d'electricite qui est due au simple contact de deux corps heterogenes, *Paris, Comptes Rendus* I, 360-361 (1835).
10. Lettre sur la puissance relative des divers metaux pour coercer l'electricite, *Paris, Comptes Rendus* I, 470-471 (1835).
11. Observations sur quelques causes d'erreur dans les mesures des tensions electriques, *Annal de Chimie* LXII, 422-432 (1836); *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 41-44 (1836).
12. Definition des mots quantite et intensite electriques, tiree d'experiences directes, *Annal de Chimie* LXIII, 245-255 (1836); *Froriep, Notizen* XLVII, 177-179 (1836); *Paris, Comptes Rendus* II, 475-476 (1836).
13. Lettre sur les animaux microscopiques, *Paris, Comptes Rendus* II, 134-135 (1836).
14. Electricite des nuages, *Paris, Comptes Rendus* III., 145-148 (1836).
15. Explication de phenomene, *Paris, Comptes Rendus* III, 148-149 (1836).
16. Observations nouvelles sur quelques animaux microscopiques, principalement sur une Vorticelle, *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 4-6 (1836).
17. Rhizopodes, *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 30 (1836).
18. Sur les effets negatifs des courants electriques sur les vegetaux et les animaux, *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 45-46 (1836).
19. Nouvelle espece de Floscularia, *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 63-64 (1836).
20. Note sur un mode de propagation des Arcelles vulgaires et scutelliformes (*Arcellæ aculeatæ*, Erh.), *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 64-66 (1836).
21. Recherches experimentales sur les divers phenomenes qui concourent a l'effet general des piles electriques, *Paris, Comptes Rendus* IV, 64-66 (1837); *Annal. de Chimie* LXVII, 422-444 (1838).
22. Sur l'electricite dynamique engendree par le frottement, *Paris, Comptes Rendus* IV, 172-173 (1837).
23. Sur une propriete assignee par M. De la Rive aux courants magneto-electriques, *Paris, Comptes Rendus* IV, 907-908 (1837); *Quetelet, Corresp. Math.* IX., 210-211 (1837).
24. Quelques observations sur la solubiliie et la dilution des corps, *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 70-75 (1837).
25. Observations sur les courants magneto-electriques, *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 94-95 (1837).
26. Solution de la theorie de la pile, *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 103-105 (1837).
27. Observations sur la structure des muscles et experiences sur la contraction, *Ann. Sci. Nat.* IX. (*Zool.*), 89-96 (1838).
28. Observations sur une nouvelle espece de Floscularia, *Ann. Sci. Nat.* X. (*Zool.*), 41-46 (1838).
29. Evaluation comparative des electricite statique et dynamique, *Paris, Comptes Rendus* VI, 816-818 (1838).
30. Sur la difference de capacite electrique des differents corps, *Paris, Comptes Rendus* VII, 965-968 (1838); *Sturgeon, Ann. Electr.* III, 560-563 (1838-39).
31. Sur l'origine et le developpement des zoospermes de la Grenouille, *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 43-44 (1838).

32. Memoire sur la formation des tables des rapports qu'il y a entre la force d'un coarant electrique et la deviation des aiguilles des multiplicateurs ; suivi de recherches sur les causes de perturbation des couples thermo- electriques et sur les moyens de s'en garantir dans leur emploi a la mesure des temperatures moyennes, *Annal. de Chimie* LXXI, 225-313 (1839).
33. Sur la constitution des nerfs qui se rendent aux organes de la sensation et sur ceux qui se rendent aux organes de la locomotion, *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 20-23 (1839); *Ann. Sci. Nat XI. (Zool.)*, 313-316 (1839).
34. Observations sur le fait precedent, *Annal. de Chimie* LXXV, 330-333 (1840).
35. Note sur la reproduction du *Leucophrys vesiculosa*, *Paris, Soc. Philom. Proc Verb.*, 74-75 (1840).
36. Sur l'electricite atmosferique, *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 104-106 (1840); Sturgeon, *Ann. Electr.* VI, 135-137 (1841).
37. Recherches sur la cause de l'electricite des nuages, Paris, *Comptes Rendus* XII, 307-309(1841) ; *Archives de l'Electr.* I, 258-261 (1841); *Bibl. Univ. Archives* I, 258-261(1841); Sturgeon, *Ann. Electr.* VII, 370-372 (1841).
38. Temperature de l'eau placee sur un corps incandescent, *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 5-7 (1841).
39. Recherches sur la cause des phenomenes electriques de l'atmosphere et sur les moyens d'en recueillir la manifestation, *Annal. de Chimie* IV, 385-433 (1842); Sturgeon, *Ann. Electr.* X, 424-453 (1843); Taylor, *Scientif. Mem.* III, 377-415 (1843).
40. Sur la nature de l'electricite de l'air, Bruxelles, *Acad. Sci. Bull.* IX, 416- 422 (1842).
41. Sur les diverses especes de brouillards, Bruxelles, *Acad. Sci. Bull.* IX, (pte.2), 148-157, 496-500 (1842); *Annal. de Chimie* VI, 129-155 (1842); *Bibl Univ.* XLII, 368-393 (1842); Walker, *Electr. Mag.* I, 416-417 (1845).
42. Sur les courants electriques propres aux animaux, *Paris, Soc. Philom. Proc. Verb.*, 26-27 (1842).
43. Sur l'electricite atmosferique, Bruxelles, *Acad. Sci. Bull.* X, 201-207 (1843).
44. Sur le developement des l'electricite par un jet de vapeur, Bruxelles, *Acad. Sci. Bull.* X, 318-322 (1843); Walker, *Electr. Mag.* I, 450-453 (1845).
45. Meteorologie electrique, *Archives de l'Electr.* IV, 173-224 (1844).
46. Remarques sur quelques anomalies apparentes dans les phenomenes electriques produits par la foudre, *Archives de l'Electr.* IV, 580-583 (1844).
47. Essai de coordination des causes qui precedent, produisent et accompagnent les phenomenes electriques, Bruxelles, *Acad. Sci. Bull.* XI., (pte. 2), 31-34 (1844); Bruxelles, *Memoires Couronn.* XIX, (1845-46).
48. Sur l'electricite de la vapeur produite par les locomotives, Bruxelles, *Acad. Sci. Bull.* XI, (pie. 2), 34-39 (1844).
49. Sur la separation et l'individualisation des parties des animalcules au moyen de l'inanition, Paris, *Comptes Rendus* XVIII, 161-162 (1844).
50. Observation d'un double coup de foudre ascendante pendant l'orage du 9 Sep- tembre 1844, Paris, *Comptes Rendus*, XIX, 527 (1844).
51. Sur l'electricite des vapeurs provenant des bouilleurs a haute pression, Paris, *Soc. Philom. Proc. Verb.*, 58-62 (1844); *Archives de l'Electr.* IV, 474-479 (1844); Walker, *Electr. Mag.* I, 453-457 (1845).
52. Sur plusieurs causes d'erreur dans les observations de meteorologie electrique, Paris, *Soc Philom. Proc. Verb.*, 70-74 (1844).

53. Observations sur les trombes, *Paris, Soc Philom. Proc Verb.*, 80-82 (1844).
54. Recherches sur la cause des variations barometriques, *Bruxelles, Memoires Couronn.* XVIII, (1844-45); *Bruxelles, Acad. Sci. Bull* XII, 91-106 (1845); *Walker, Electr. Mag.* II, 147-153 (1846).
55. Sur les modifications eprouvees par les fils de metal qui ont servi longtemps de conducteurs electriques, *Archives de l'Electr.* V, 182-184 (1845).
56. De la cyanometrie et de la polarimetrie atmospherique, ou notice sur les additions et les changements faits au cyano-polariscope de M. Arago, *Bruxelles, Acad. Sci. Bull.* XII, 453-488 (1845).
57. Sur la cause des oscillations du niveau a bulle d'air, *Paris, Soc Philom. Proc. Verb.*, 47-50 (1845); *Grunert, Archiv* VII, 1-3 (1846).
58. Theorie de l'electricite atmospherique, *Ann. Met. de France*, 180-183 (1850).
59. Peltier, Athanase, et Auguste, Bravais, Observations faites dans les Alpes sur la temperature d'ebullition de l'eau, *Paris, Comptes Rendus* XVIII, 572-583 (1844).
60. *Météorologie. Observations et recherches expérimentales sur les causes qui concourent à la formation des trombes*, J. C. A. Peltier, Bruxelles: Société belge de Librairie, 444p. (1841).
61. *Mémoire sur les diverses espèces de brouillards*, M. Ath. Peltier, T. XV, 25 (1842).
62. *Observations sur les multiplicateurs et sur les piles thermo-électriques*, J. C. A. Peltier, Paris: Imprimerie de E.-J. Bailly, place Sorbonne, 2, 14 p. (1839).
63. *Notice des faits principaux et des instrumens nouveaux ajoutés à la science de l'électricité*, J. C. A. Peltier, Paris: Imprimerie de E.-J. Bailly, place Sorbonne, 2, 7p (1839).
64. Sur l'electricite dynamique engendree par le frottement, *Paris, Comptes Rendus* IV, 172-173 (1837).
65. Nouvel hygromètre, *Paris, Comptes Rendus* IV, 767 (1837).
66. Sur une propriete assignee par M. De la Rive aux courants magneto-electriques, *Paris, Comptes Rendus* IV, 907-908 (1837).
67. Bernard S.Finn, Thermoelectricity, Washington, *Electronics and Electron Physics* 50, 182-184 (1980).
68. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano*, Ed. by D.M. Rowe, Taylor & Francis, 2006.
69. Courants determines dans des fils métalliques par l'oxidation de quelques points de leur continuite, Lettre de M. Peltier, *Paris, Comptes Rendus* III, 176 (1836).
70. Courants electro-chimiques produits par le mercure, Lettre de M. Peltier a M. Becquerel, *Paris, Comptes Rendus* VI, 303-304 (1838).
71. Polarite secondaire des courants electriques, Lettre de M. Peltier, *Paris, Comptes Rendus* VII, 763 (1838); *Bibl.Univ.* XVIII, 186-187 (1838).
72. Sur les circonstances qui ont accompagne la formation de la trombe par laquelle a ete ravagee, le 18 Juin 1839, la commune de Chatenay, Lettre de M. Peltier, *Paris, Comptes Rendus* IX, 112-115 (1839).
73. Sur les transports opere par la foudre, Lettre de M. Peltier, *Paris, Comptes Rendus* X, 202-204 (1840).
74. Recherches sur la cause qui maintient reunies les vapeurs dont se composent les nuages, Lettre de M. Peltier, *Paris, Comptes Rendus* X, 841-842 (1840).
75. Sur les circonstances qui determinent un degagement d'electricite quand de l'eau passe de l'etat liquide a l'etat de vapeur, Note de M. Peltier, *Paris, Comptes Rendus* XI, 908-910 (1840).
76. Sur le developpement des courants electriques par suite de la dissolution des gaz dans an liquide, Lettre de M. Peltier, *Paris, Comptes Rendus* XVI, 1006-1008 (1843).

77. Sur la nature électrique des trombes, Trombe de Cette, Lettre de M. Peltier, *Paris, Comptes Rendus* XIX, 1210-1212 (1844); *Palomba, Raccolta* I, 7-10 (1845); *Walker, Electr. Mag.* II, 7-11 (1846).
78. W. Thomson, The Bakerian Lecture, On the Electro-dynamic Qualities of Metals, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **146**(3), 653-654 (1856).
79. Extension of Kelvin's Thermoelectric Theory, *Nature, Letters to editor* **68**(1752), 78-79 (1903).
80. D.D. Pollock, Thermoelectricity: theory, thermometry, tool (*ASTM*; 852), 2-6, 111-118, 244 (1985).
81. A.A. Buryak, N.B.Karpova, *Essays on Thermoelectricity Development*, Ed. by L.I.Anatychuk (Kyiv: Naukova Dumka, 1988), p. 8-10.
82. H.Kuhling, *Handbook on Physics*, Transl. from German, 2nd Ed. (Moscow: Mir, 1985), p. 374-375.
83. *Thermoelectric Materials and Converters*, Ed. by A.I.Karchevsky (Moscow: Mir, 1964), p. 11-23.
84. V.D.Gorbokonenko, N.Uchendu, Studies in the Field of Thermoelectricity, *Proc. of International Scientific Conference, November 20-22, 2012* (Ulyanovsk, State Technical University, 2012), p.97.
85. A.G.Samoilovich, *Thermoelectric and Thermomagnetic Energy Conversion Methods: Compendium of Lectures* (Chernivtsi: Ruta, 2006), p.72-73.
86. F.Rosenberg, *History of Physics*, Transl.from German, Ed.by I.Sechenov (Moscow, 1935), p. 201.
87. A.G.Samoilovich, L.L.Korenblit, Modern Status of Theory of Thermoelectric and Thermomagnetic Phenomena in Semiconductors, *Advances in Physical Sciences* 49(2), 244-246 (1953).
88. Peltier, Athanase, *The Brockhaus and Efron Encyclopedic Dictionary in 86 Volumes* (Saint-Petersburg, 1890—1907).
89. Yu.A.Khramov, *Peltier Jean Charles Athanase, Physicists: Biographical Guidebook*, Ed. by A.I.Ahieser, 2nd ed.(Moscow: Nauka, 1983), p.211, 400 p.
90. L.V.Sivukhin, *General Course of Physics, Vol.III, Electricity* (Moscow. Nauka, 1977).
91. B.M.Yavorsky, A.A.Detlaf, *Handbook on Physics: for Engineers and Students of Higher Educational Institutions, 4th ed.* (Nauka, Main Editorial Office for Physical and Mathematical Literature, 1968), p. 417.
92. L.D.Landau, O.M.Lifshits, *Theoretical Physics: Manual for Higher Educational Institutions in 10 Volumes, Vol.VIII, Electrodynamics of Continuous Media, 4th Ed.*, 1982, 624 p.
93. A.I.Anسلم, *Introduction to Theory of Semiconductors, 2nd ed.* (Moscow: 1978).
94. B.M.Askerov, *Electron Transition Phenomena in Semiconductors* (Moscow: 1985).
95. S.R.de Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes* (Moscow: State Publishers of Technical and Theoretical Literature, 1956), p. 174-197.

Надійшла до редакції 12.02.2015

Касіян А.І.¹, Пфлаум Й.², Сандуляк І.І.¹

¹Технічний університет Молдови, MD-2004, Кишинів, Молдова;

²Університет Юліуса-Максиміліана, Ам Хубланд, 97074 Вюрцбург, Німеччина

ПЕРСПЕКТИВИ НИЗЬКОРОЗМІРНИХ ОРГАНІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ЗАСТОСУВАНЬ

Мета даної статті – коротко охарактеризувати стан і проаналізувати перспективи термоелектрики на основі органічних матеріалів. Показано, що низькорозмірні наноструктурні органічні кристали мають найбільші перспективи для термоелектричних застосувань. У цих кристалах густина електронних станів зростає за рахунок низької розмірності спектра носіїв, а взаємозалежність електропровідності, термоЕРС і електронної теплопровідності незначним чином компенсована завдяки більш різноманітним внутрішнім взаємодіям. Термоелектричні властивості кристалів йодиду тетратиотетрацену (TTT_2I_3) проаналізовано в рамках більш повної 3D фізичної моделі і визначені оптимальні параметри для досягнення значень термоелектричної добротності за кімнатної температури $ZT \sim 2$ і навіть вище.

Ключові слова: органічний кристал, кристал йодиду тетратиотетрацену, 3D фізична модель, електропровідність, термоЕРС, електронна теплопровідність, термоелектрична добротність.

The aim of the paper is to present briefly the state-of-art and to analyze the prospects of thermoelectricity based on organic materials. It is shown that low dimensional nanostructured organic crystals have the highest prospects for thermoelectric applications. In these crystals, the density of electronic states is increased due to the low dimensionality of carrier spectrum and the interdependence between electrical conductivity, thermopower and the electronic thermal conductivity is somewhat overcome due to more diverse internal interactions. The thermoelectric properties of tetrathiotetracene–iodide crystals, TTT_2I_3 are analyzed in the frame of a more complete 3D physical model and the optimal parameters are determined in order to achieve values of the thermoelectric figure of merit at room temperature of $ZT \sim 2$ and even higher.

Key words: organic crystal, tetrathiotetracene–iodide crystal, 3D physical model, electrical conductivity, thermopower, electronic thermal conductivity, thermoelectric figure of merit.

Вступ

Пошук і дослідження нових матеріалів з підвищеною термоелектричною добротністю ZT залишається важливою й актуальною проблемою фізики твердого тіла. У цій області за останнє десятиліття досягнуті вражаючі результати. Значення $ZT \sim 2.2$ за 800 К [1] отримане у складних халькогенідних сполуках типу $AgPb_mSbTe_{2+m}$. Значення $ZT \sim 2.4$ [2] виміряне за кімнатної температури у надградкових структурах Bi_2Te_3/Sb_2Te_3 p -типу. Харман [3] одержав $ZT \sim 3$ у надгратках $PbTeSe$ із квантовими точками [3] і навіть $ZT \sim 3.5$ [4, 5]. Відомо, що за $ZT > 3$ термоелектричні генератори та холодильники можуть економічно конкурувати з тими, які зазвичай застосовуються сьогодні. Але термоелектричне обладнання має очевидні переваги:

відсутність механічного зношування, довговічність, висока надійність, відсутність забруднення навколишнього середовища, безшумна робота. Отже, одержання матеріалів з $ZT > 3$ – це великий прогрес у цій області. Однак, незважаючи на вражаючі результати, є чимало труднощів їх практичного застосування, оскільки технологія одержання таких структур доволі складна, дорога і не може застосовуватися для серійного виробництва. Застосовувані сьогодні термоелектричні матеріали, як і раніше, мають низький ККД. Тому комерціалізація термоелектричного обладнання має обмежене застосування. Проте завдяки масовому виробництву мініатюрних термоелектричних модулів вдалося зберегти постійні температури під час роботи лазерних діодів [5], сидіння з підігрівом, що виготовляються Gentherm Corporation і щорічно встановлюють у сотнях тисяч автомобілів [6, 7], портативних охолоджувачів напоїв [8] та інші застосування.

В останні роки органічні сполуки привертають усе більше уваги як менш дорогі матеріали, що володіють різноманітними й часто незвичайними властивостями порівняно зі своїми неорганічними аналогами, а їх молекулярну структуру можна легко модифікувати відповідно до бажаних фізичних і хімічних властивостей. Крім того, органічні матеріали звичайно мають низьку теплопровідність завдяки їх, головним чином, дисперсійній взаємодії.

У тонких плівках полі 3, 4-етилendioкситиофену (PEDOT), легованого полістіролсульфонатом (PSS) *p*-типу, значення термоелектричної добротності $ZT = 0.42$ за кімнатної температури було виміряно за оптимізації концентрації носіїв [9]. Повідомляється також значення $ZT = 1.02$ у плівках PP-PEDOT/TOS [10], але значення теплопровідності взяті з іншої роботи і тому не підтвержене для плівок з більш високою електропровідністю. Для матеріалів *n*-типу найкращий результат отриманий у неорганічному гібридному полімері полі $Kx-(Ni-ett)$, що пройшов порошкову обробку, де $ZT = 0.2$ за 400 К [11].

Очікується, що наноккомпозити органічних і неорганічних компонентів можуть мати поліпшені термоелектричні характеристики в порівнянні з їх окремими компонентами [12-16]. Але істотне поліпшення добротності матеріалу даного класу поки не досягнуто. У наноккомпозитах на основі PEDOT значення ZT змінюється від 0.02 до 0.1 [17]. Найвище значення $ZT = 0.57$ за кімнатної температури було виміряно в наночастинках кремнію з наконечниками із фенілацетилену [18].

Також було розроблено різні теоретичні моделі, що описують термоелектричне перенесення в органічних матеріалах [19-24]. Роботу [24] слід згадати особливо, оскільки значення $ZT \sim 15$ за кімнатної температури було спрогнозовано в молекулярних нанодротах провідних полімерів, незважаючи на стрибковий механізм провідності, який, звичайно, призводить до більш низьких рухливостей носіїв, ніж зонне перенесення.

У високопровідних квазіодномірних (Q1D) органічних кристалах з перенесенням зарядів ми прогнозували ще більш високі значення $ZT \sim 20$ за деяких умов [25, 26]. Однак усі прогнози було здійснено на основі строго одновимірної фізичної моделі. В наявних Q1D кристалах йодиду тетратиотетрацену (TTT_2I_3), вирощених з розчину [27] з вимірюваною електропровідністю $\sigma_{xx} = 1.8 \cdot 10^5 \text{ С м}^{-1}$, коефіцієнтом Зеєбека $S_{xx} = 39 \text{ мкВ/К}$ та теплопровідністю $\kappa_{xx} = 1.0 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ уздовж провідних ланцюжків за кімнатної температури було отримано $ZT \cong 0.1$ [28]. Таке низьке значення ZT пояснюється тим, що кристали були не дуже чистими, а параметри не були оптимізованими.

Більш докладне моделювання термоелектричних властивостей TTT_2I_3 кристалів з урахуванням міжланцюгової взаємодії в 2D наближенні було представлено в [29-31]. Показано,

що в не дуже досконалих кристалах в 2D і 1D наближенні виходять схожі результати. Перші теоретичні розрахунки в більш повній 3D фізичній моделі частково реалізовано в роботах [32, 33].

Мета даної статті – представити докладне моделювання термоелектричних властивостей найповнішої 3D фізичної моделі і визначення реальних значень термоелектричної добротності кристалів TTT_2I_3 з підвищеним ступенем чистоти. Буде встановлено критерії застосування більш простої 1D моделі.

Тривимірна модель кристала TTT_2I_3

З погляду структури, Q1D кристали TTT_2I_3 утворюються з окремих стопок або ланцюжків молекул тетраіотетрацену і йоду [30]. Однак тільки ланцюжки тетраіотетрацену є провідними завдяки значному накладанню π – електронних хвильових функцій у напрямку їх перекриття. Дві молекули тетраіотетрацену віддають один електрон ланцюжку йоду, утвореного іонами I_3^- , що виконують роль акцепторів. Електрони на іонах I_3^- перебувають у досить локалізованих станах і не беруть участь у переносі. Таким чином, носіями є дірки. Електропровідність уздовж ланцюжків тетраіотетрацену майже на три порядки вища, ніж у поперечних напрямках. Досі завдяки цій властивості застосовувалася більш проста 1D фізична модель [34-36] і вважалося, що кристал утворюється з незалежних 1D ланцюжків, упакованих в 3D кристалічну структуру. Однак у реальності є деяка додаткова взаємодія між 1D провідними ланцюжками. Звичайно, ця міжланцюжкова взаємодія створить певний вплив на результати 1D апроксимації, особливо в кристалах з високим ступенем чистоти, коли ця взаємодія обмежує рухливість носіїв. Отже, дуже важливо визначити вплив міжланцюжкової взаємодії на термоелектричні властивості в реальних кристалах і в такому випадку визначити критерії, коли усе ще діючою є більш проста 1D модель.

Перенесення заряду і енергії описано у наближенні сильного зв'язку та найближчих сусідів. В 3D моделі енергія дірки із квазіхвильовим вектором \mathbf{k} та її ортогональними проекціями (k_x, k_y, k_z) , відрахованими від верху зони провідності, має форму

$$E(\mathbf{k}) = -2w_1(1 - \cos k_x b) - 2w_2(1 - \cos k_y a) - 2w_3(1 - \cos k_z c), \quad (1)$$

де w_1, w_2, w_3 – енергії перенесення дірок від даної молекули до найближчих, уздовж векторів ґратки $\mathbf{b}, \mathbf{a}, \mathbf{c}$; вісі x, y, z спрямовані уздовж $\mathbf{b}, \mathbf{a}, \mathbf{c}$; провідні ланцюги, спрямовані вздовж \mathbf{b} , тому вважається, що w_1 набагато більше, ніж w_2 та w_3 .

Тільки поздовжні акустичні фонони беруться до уваги в законі дисперсії

$$\omega_q^2 = \omega_1^2 \sin^2(bq_x / 2) + \omega_2^2 \sin^2(aq_y / 2) + \omega_3^2 \sin^2(cq_z / 2), \quad (2)$$

де квазіхвильовий вектор \mathbf{q} має проекції (q_x, q_y, q_z) , а ω_1, ω_2 і ω_3 – граничні частоти в напрямках x, y і z . Завдяки квазіодномірності ω_1 набагато перевищує ω_2 та ω_3 .

Як у попередніх 1D і 2D випадках, розглянуті дві найбільш важливі взаємодії дірок з акустичними фононами, узагальнено для 3D випадку. Одна взаємодія аналогічна деформаційному потенціалу із трьома константами зв'язку w'_1, w'_2 і w'_3 , обумовленими зміною енергій перенесення відносно міжмолекулярних відстаней. Друга взаємодія аналогічна поляронній і обумовлена наведеною поляризацією молекул, що оточують дірку. Константа зв'язку цієї взаємодії визначається середньою поляризацією молекул α_0 .

Квадрат модуля матричного елемента, що описує дірково-фонону взаємодію, має форму

$$|A(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = 2\hbar / (MN\omega_q) \{w_1'^2 [\sin(k_x b) - \sin((k_x - q_x)b) + \gamma_1 \sin(q_x b)]^2 + w_2'^2 [\sin(k_y a) - \sin((k_y - q_y)a) + \gamma_2 \sin(q_y a)]^2 + w_3'^2 [\sin(k_z c) - \sin((k_z - q_z)c) + \gamma_3 \sin(q_z c)]^2\}. \quad (3)$$

Тут M – маса молекули TTT , N – число молекул у базовій області кристала. Параметри γ_1 , γ_2 і γ_3 мають значення співвідношень амплітуд між другою взаємодією і першою уздовж ланцюжків і в поперечних напрямках

$$\gamma_1 = 2e^2\alpha_0 / (b^5 w_1'), \quad \gamma_2 = 2e^2\alpha_0 / (a^5 w_2'), \quad \gamma_3 = 2e^2\alpha_0 / (c^5 w_3'), \quad (4)$$

де e – елементарний заряд.

Розсіювання дірок на домішках уважається точковим та нейтральним і також береться до уваги. Швидкість розсіювання на домішках описується в цьому випадку безрозмірним параметром D_0 , який пропорційний концентрації домішок і може вважатися дуже малим, якщо чистота кристала є досить високою. Зміна хвильових векторів \mathbf{k} і \mathbf{q} розглядається у всіх зонах Бріллюена для дірок і фононів, оскільки зона провідності не дуже велика, а температура Дебая для органічних матеріалів відносно низька.

Властивості перенесення

Нехай слабе електричне поле й слабкий температурний градієнт будуть прикладені уздовж провідних ланцюгів. За кімнатної температури можна знехтувати енергією фононів і поперечною кінетичною енергією дірок у ході процесів розсіювання, оскільки вони набагато менші, ніж кінетична енергія дірок уздовж ланцюжків. Наступний крок: лінеаризоване кінетичне рівняння розв'язується аналітично, і електропровідність σ_{xx} , коефіцієнт Зеебека S_{xx} , електронну теплопровідність κ_{xx}^e і $(ZT)_{xx}$ можна виразити через інтеграли перенесення R_n у такий спосіб:

$$\sigma_{xx} = \sigma_0 R_0, \quad S_{xx} = (k_0 / e)(2w_1 / k_0 T) R_1 / R_0, \quad (5)$$

$$\kappa_{xx}^e = [4w_1^2 \sigma_0 / (e^2 T)] (R_2 - R_1^2 / R_0), \quad (ZT)_{xx} = \sigma_{xx} S_{xx}^2 T / (\kappa_{xx}^L + \kappa_{xx}^e). \quad (6)$$

Тут

$$\sigma_0 = (2e^2 M v_{s1}^2 w_1^3 r) / (\pi^2 \hbar a b c (k_0 T)^2 w_1'^2), \quad (7)$$

причому $r = 4$ – число молекулярних ланцюжків, що містяться в поперечному перерізі елементарної комірки, κ_{xx}^L – граткова теплопровідність, v_{s1} – швидкість звуку вздовж ланцюжків, а R_n – інтеграли перенесення

$$R_n = \int_0^2 d\varepsilon \int_0^\pi d\eta \int_0^\pi d\zeta \varepsilon (2 - \varepsilon) n_{\varepsilon, \eta, \zeta} (1 - n_{\varepsilon, \eta, \zeta}) \times \frac{[\varepsilon + d_1(1 - \cos \eta) + d_2(1 - \cos \zeta) - (1 + d_1 + d_2)\varepsilon_F]^n}{\gamma_1^2 (\varepsilon - \varepsilon_0)^2 + D_0 + \{d_1^2(1 + \gamma_2^2 + 2\sin^2 \eta - 2\gamma_2 \cos \eta) + d_2^2(1 + \gamma_3^2 + 2\sin^2 \zeta - 2\gamma_3 \cos \zeta)\} / (8\varepsilon(2 - \varepsilon))}. \quad (8)$$

У пропонованій роботі для порівняння з 1D моделлю введені нові безрозмірні змінні $\varepsilon = (1 - \cos(k_x b))$, $\eta = k_y a$ і $\zeta = k_z c$, $n_{\varepsilon, \eta, \zeta}$ – функція розподілу Фермі в цьому новому наборі змінних, $\varepsilon_0 = (\gamma_1 - 1) / \gamma_1$ – безрозмірна резонансна енергія в часі релаксації в

одиницях $2w_1$, $d_1 = w_2/w_1 = w'_2/w'_1$, $d_2 = w_3/w_1 = w'_3/w'_1$, $\epsilon_F = E_F/2w_1 - 1D$ енергія Фермі в одиницях $2w_1$. 3D енергія Фермі дорівнює $2w_1(1+d_1+d_2)\epsilon_F$. Параметр D_0 описує діркове розсіювання на домішках

$$D_0 = n_{im}^{3D} I^2 V_0^2 \frac{M v_s^2}{4b^3 a c w_1^2 k_0 T}, \quad (9)$$

де n_{im}^{3D} – густина домішок, I – висота домішкового потенціалу, а V_0 – область дії потенціалу.

Якщо ввести в (8) $d_1 = 0$ і $d_2 = 0$, можна розрахувати аналітично інтеграли для η і ζ та одержати результати для 1D моделі, розглянутої вище. Видно, що в цьому випадку інтегральне представлення в (8) має максимум за ϵ , близькому до ϵ_0 , і цей максимум може бути досить високий, якщо D_0 надто мале. Це є наслідком взаємної компенсації двох згаданих дірково-фононних взаємодій для станів у зоні провідності, близьких до ϵ_0 . В 1D випадку цей максимум обмежений D_0 . Тепер максимум обмежений і швидкістю міжланцюгового розсіювання. Отже, стає важливим визначити критерії, коли міжланцюгове розсіювання буде переважати і подальше очищення кристала не дасть кращих результатів.

Щоб визначити параметри d_1 і d_2 , ми розрахували електропровідність у поперечних напрямках σ_{yy} і σ_{zz} . Уздовж цих напрямків перекриття діркових хвильових функцій дуже слабке й зручніше записати гамільтоніан системи у вигляді локалізованих станів у молекулах тетраїотетрацену. Відповідно для напрямку y і z найважливішим членом гамільтоніану стає дірково-фононна взаємодія, і член, що описує рух дірок у потенціалі періодичної ґратки розглядається, як невелике збурення. Тому канонічне перетворення застосовне до гамільтоніану, що робить можливим враховувати головну частину дірково-фононної взаємодії, вже в нульовому наближенні. Це також призводить до значного звуження початкової зони провідності уздовж провідних ланцюжків. У результаті в поперечних напрямках перенесення стає стрибковим і носії можна описати, як маленькі полярони.

Вирази для σ_{yy} і σ_{zz} були розраховані чисельним шляхом. Порівнюючи їх з експериментальними даними $\sigma_{yy} \sim \sigma_{zz} = 3.3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, можна визначити, що $w_2 = w_3 = 0.015w_1$. Це величини одного порядку, оскільки ґраткові постійні a і c у напрямку y і z дуже близькі між собою.

Результати й обговорення

Вирази (5) – (8) розраховано чисельним шляхом для квазіодномірних органічних кристалів TTT_2I_3 різного ступеня чистоти. Параметри кристала такі: $M = 6.5 \cdot 10^5 m_e$ (m_e – маса вільного електрона), $a = 18.35 \text{ \AA}$, $b = 4.96 \text{ \AA}$, $c = 18.46 \text{ \AA}$, $v_{s1} = 1.5 \cdot 10^3 \text{ м/с}$, $w_1 = 0.16 \text{ еВ}$, $w'_1 = 0.26 \text{ еВ\AA}^{-1}$, $r = 4$, $d_1 = d_2 = 0.015$, $k_{xx}^L = 0.6 \text{ ВтК}^{-1}\text{м}^{-1}$. Середня поляризованість молекул тетраїотетрацену була прийнята, як в [30], $\alpha_0 = 45 \text{ \AA}^{-3}$, і це призводить до $\gamma_1 = 1.7$. Параметри γ_2 і γ_3 розраховано відповідно до (4). Для параметра D_0 були обрані такі значення: 0.1, яке відповідає кристалам, вирощеним газофазним методом [37] зі стехіометричною електропровідністю $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$; 0.02, яке відповідає більш чистим кристалам, також вирощеним газофазним методом з більш високим $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, і 0.005, яке відповідає ще більш чистим кристалам з $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, які поки не отримані.

На рис. 1 залежності електропровідності σ_{xx} вздовж ланцюжків від безрозмірної енергії

Фермі ε_F в одиницях $2w_1$ показано для цих значень D_0 . Видно, що для не дуже чистих кристалів, що відповідає $D_0 = 0.1$, результати 3D моделі збігаються з результатами більш простої 1D моделі у всій області зміни ε_F . Навіть для більш чистих кристалів, $D_0 = 0.02$, відхилення 3D моделі від 1D моделі, як і раніше, незначне. У цих випадках рухливість носіїв обмежена розсіюванням на домішках, розсіювання на сусідніх ланцюжках не дає істотного внеску в σ_{xx} і натомість можна використовувати більш просту 1D модель. У випадку найчистіших кристалів зі стехіометричною електропровідністю $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ відхилення між 3D і 1D моделлю становить $\sim 18\%$. Тепер розсіювання носіїв на сусідніх ланцюжках вносить істотний вклад в σ_{xx} і необхідно використовувати 3D модель.

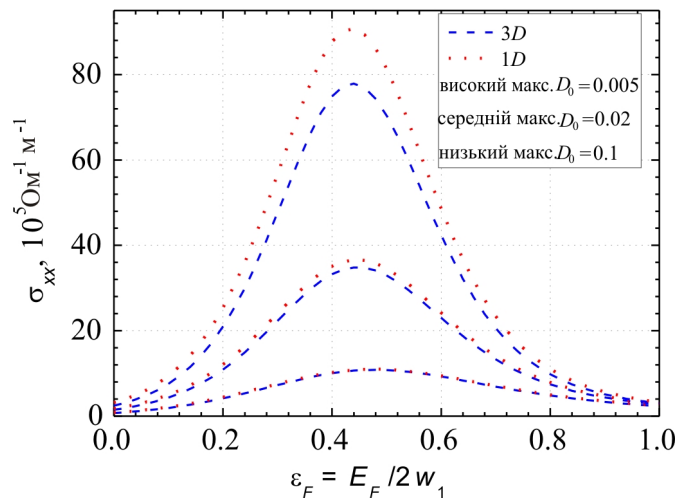


Рис. 1. Електропровідність σ_{xx} вздовж ланцюжків як функція E_F за $\gamma_1 = 1.7$.

На рис. 2 показано залежності термоЕРС (коефіцієнта Зеебека) S_{xx} уздовж ланцюжків від енергії Фермі за кімнатної температури. Видно, що результати моделей для 3D і 1D дуже близькі у всьому інтервалі зміни ε_F . Як видно з (5), S_{xx} пропорційна відношенню інтегралів перенесення R_1/R_0 і тому менш чутлива до міжланцюгової взаємодії. Для стехіометричних кристалів ($\varepsilon_F \sim 0.35$) S_{xx} слабко залежить від досконалості кристалів і приймає значення від 35 до 40 мкВ/К, вимірюваних експериментально. Зі зниженням ε_F від стехіометричного значення S_{xx} значно зростає, що є сприятливим для поліпшення термоелектричних властивостей.

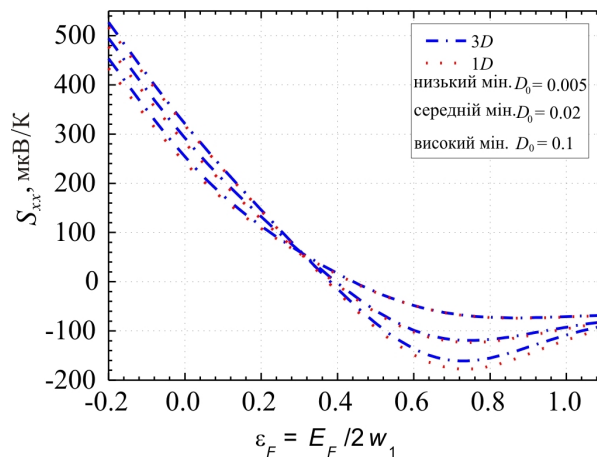


Рис. 2. ТермоЕРС S_{xx} вздовж ланцюжків як функція E_F за $\gamma_1 = 1.7$.

На рис.3 показано залежності електронної теплопровідності уздовж ланцюжків κ_{xx}^e від енергії Фермі за кімнатної температури. Видно, що для кристалів, яким відповідає $D_0 = 0.1$ і 0.02 зі стехіометричною електропровідністю $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ і $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ відповідно прогнози для 3D і 1D моделі практично збігаються. Тільки у випадку найчистіших кристалів, коли $D_0 = 0.005$, спостерігається зменшення κ_{xx}^e приблизно на 5% відносно 1D моделі, тобто менше, ніж у випадку σ_{xx} , коли зменшення становило $\sim 18\%$. Але внесок κ_{xx}^e у загальну теплопровідність значно зріс. Навіть у менш чистих стехіометричних кристалах κ_{xx}^e в 5.5 раза більше, ніж κ_{xx}^L і до 20 разів у найідеальніших кристалах. Це означає, що практично вся теплопровідність належить до електронної частини. Крім того, видно, що максимуми κ_{xx}^e зміщені до більш високих значень ε_F відносно максимумів σ_{xx} . Це забезпечує зниження числа Лоренца в інтервалі ε_F , що важливо для підвищення термоелектричної добротності ZT , отже, сприятливе для поліпшення термоелектричних властивостей.

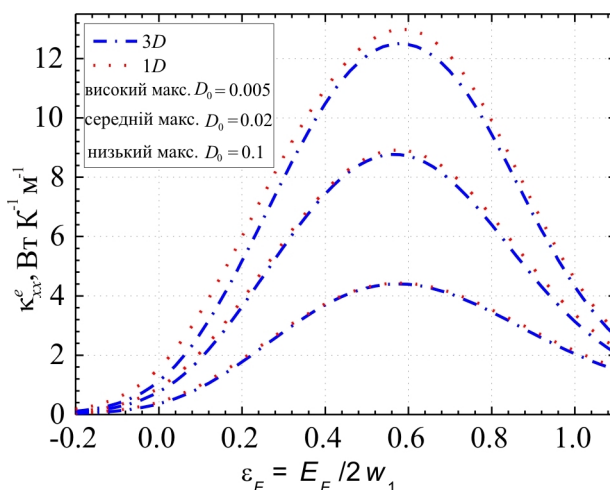


Рис. 3. Електронна теплопровідність вздовж ланцюжків κ_{xx}^e як функція E_F при $\gamma_1 = 1.7$.

На рис.4 показано залежності термоелектричної добротності ZT вздовж ланцюжків від енергії Фермі за кімнатної температури. Видно, що для кристалів з $D_0 = 0.1$ і 0.02 результати моделей 1D і 3D практично збігаються. Але для найбільш ідеальних кристалів ($D_0 = 0.005$) відхилення між 3D і 1D моделями стає важливим. Зниження ZT в 3D моделі відносно 1D досягається 10%, 16% і 40% для $\varepsilon_F = 0$; 0.2 і 0.35 відповідно У стехіометричних кристалах (за $\varepsilon_F \sim 0.35$) ZT досягає дуже малих значень навіть у найчистіших кристалах, оскільки значення коефіцієнта Зеебека становить $\sim 40 \text{ мкВ/К}$, отже, дуже малі. Тому, щоб підвищити ZT , необхідно знизити ε_F або концентрацію носіїв. Як видно з рис. 1-3, у цьому випадку електропровідність σ_{xx} зменшується, термоЕРС S_{xx} значно зростає, а електронна теплопровідність κ_{xx}^e знижується. Таким чином, якщо ε_F знижується до 0.2 (концентрація носіїв зменшується в 1.5 раза, від $1.2 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ до $0.81 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$), очікується, що ZT набудатиме значення 1.0 в існуючих кристалах, вирощених газофазним методом за стехіометричного $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Прогнозовані термоелектричні параметри в цьому випадку становлять: $\sigma_{xx} = 4.1 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, $S_{xx} = 113 \text{ мкВ/К}$, $\kappa_{xx}^e = 1.8 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ і $\kappa_{xx} = 2.4 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Головний

внесок у підвищення ZT вносить збільшення фактора потужності $P_{xx} = \sigma_{xxxx}^2$. Тепер для TTT_2I_3 $P_{xx} = 5.2 \cdot 10^{-3}$ Вт м⁻¹ К⁻², що вище, ніж у Bi_2Te_3 , у випадку $ZT \sim 1$, але $P_{xx} = 4 \cdot 10^{-3}$ Вт м⁻¹ К⁻².

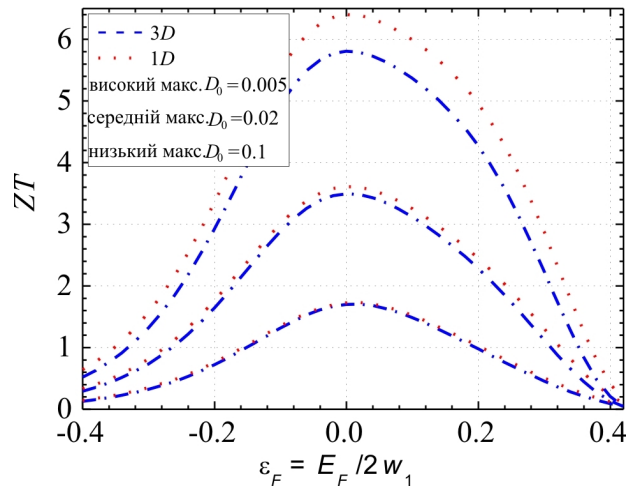


Рис. 4. Термоелектрична добротність ZT як функція E_F вздовж ланцюжків, як функція E_F за $\gamma_1 = 1.7$.

Ще вищі значення $ZT \sim 2.2$ очікуються у досконаліших кристалах із трохи більш високим $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6$ Ом⁻¹ м⁻¹, але вони поки не отримані. У цьому випадку прогноуються параметри: $\sigma_{xx} = 11 \cdot 10^5$ Ом⁻¹ м⁻¹, $S_{xx} = 132$ мкВ/К, $\kappa_{xx}^e = 3.6$ Вт м⁻¹ К⁻¹ і $\kappa_{xx} = 4.2$ Вт м⁻¹ К⁻¹. При цьому P_{xx} досягає значення $1.9 \cdot 10^{-2}$ Вт м⁻¹ К⁻², яке приблизно в 4.7 рази вище, ніж у Bi_2Te_3 .

У зв'язку з цим ми можемо зробити висновок, що значення $ZT \sim 20$, раніше прогнозовані у високопровідних Q1D органічних кристалах, не можуть бути реалізовані в TTT_2I_3 , оскільки в дуже чистих кристалах рухливість носіїв стає обмеженою розсіюванням на сусідніх ланцюжках. Можливо, що в інших структурах, які складаються із більш незалежних високопровідних молекулярних ланцюжків, такі високі значення ZT могли би бути реалізовані. Але в ще більш досконалих кристалах TTT_2I_3 значення $ZT \sim 4$ прогноуються за стехіометричному $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6$ Ом⁻¹ м⁻¹ зі зниженням ε_F до 0.2. У цьому випадку очікуються параметри: $\sigma_{xx} = 2.1 \cdot 10^6$ Ом⁻¹ м⁻¹, $S_{xx} = 146$ мкВ/К, $\kappa_{xx}^e = 5.2$ Вт м⁻¹ К⁻¹ та $\kappa_{xx} = 5.8$ Вт м⁻¹ К⁻¹. Теплопровідність значно зростає в 3.5 рази відносно Bi_2Te_3 , але тепер фактор потужності дорівнює $P_{xx} = 4.4 \cdot 10^{-2}$ Вт м⁻¹ К⁻², що приблизно в 11 разів вище, ніж у Bi_2Te_3 . Таким чином, якщо кристали більш досконалі, ще більший внесок у збільшення ZT вноситься зростанням фактора потужності. Це сприятливо для термоелектричних застосувань, оскільки ZT не обмежується найнижчим значенням ґраткової теплопровідності.

Висновки

Показано докладне моделювання термоелектричних властивостей високопровідних квазіодномірних (Q1D) органічних кристалів з перенесенням заряду TTT_2I_3 у найбільш повній 3D фізичній моделі. Переваги цих кристалів полягають у тому, що густина електронних станів зростає завдяки низькій розмірності спектра носіїв, а взаємозалежність електропровідності, термоЕРС і електронної теплопровідності трохи компенсована більш різноманітними внутрішніми взаємодіями. Залежності електропровідності σ_{xx} , термоЕРС S_{xx} , електронної

теплопровідності κ_{xx}^e й термоелектричної добротності ZT уздовж ланцюжків від енергії Фермі за кімнатної температури подано для 1D і 3D фізичних моделей. Розглянуто три набори кристалів TTT_2I_3 : досить чисті зі стехіометричною електропровідністю $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, попередньо вирощені газофазним методом [37], досконаліші із трохи більш високим $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$ і навіть ще більш чисті з $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, які поки не синтезовані. Показано, що для першого й другого набору зразків результати для 1D і 3D моделей практично збігаються. Для третього набору стає важливим розсіювання на сусідніх ланцюжках, і необхідно застосовувати 3D модель для правильного опису термоелектричних характеристик. Отримано, що в стехіометричних кристалах ZT приймає дуже низькі значення навіть у найдосконаліших кристалах, оскільки значення коефіцієнта Зеєбека становить близько $\sim 40 \text{ мкВ/К}$, а отже, дуже малі. Щоб збільшити ZT , необхідно зменшити енергію Фермі або концентрацію носіїв. Таким чином, якщо концентрація носіїв зменшується в 1.5 раза, з $1.2 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ до $0.81 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$, можна чекати одержання $ZT = 1.0$ в існуючих кристалах зі стехіометричним $\sigma_{xx} \sim 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Більш високі значення $ZT \sim 2.2$ очікуються у досконаліших кристалах із трохи більш високим $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$, які поки не отримані, і навіть $ZT \sim 4$ у ще більш досконалих кристалах TTT_2I_3 зі стехіометричним $\sigma_{xx} \sim 6.6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$. Важливо відзначити, що хоча електронна частина теплопровідності значно зростає зі зростанням σ_{xx} , основний внесок у збільшення ZT вносить зростання фактора потужності, який в 1.3, 4.7 і 11 разів вищий, ніж у Bi_2Te_3 відповідно для трьох зазначених значень ZT . Зі зниженням концентрації носіїв термоЕРС значно зростає, і в найчистіших кристалах цей ріст ще більш значний. Визначено оптимальні термоелектричні параметри, що дають можливим одержати вищезгадані значення ZT .

Подяка. Автори вдячні за підтримку в рамках програми FP7 Європейського союзу (грант № 308768).

Література

1. D. Bilec, S.D. Mahanti, E. Quarez, K-F. Hsu, R. Pcionek, and M.G. Kanatzidis, Resonant States in Electronic Structures of the High Performance $AgPb_mSbTe_{2+m}$: The Role of $Ag-Sb$ Microstructures. // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – № 93. – P.146403.
2. R. Venkatasubramanian, E. Sivola, et al. Thin-film Thermoelectric Devices with High Room-Temperature Figure of Merit. // *Nature.* – 2001. – 413. – P.597.
3. M.S. Dresselhaus and J.P. in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap. 39 (and references therein).
4. C.B. Vining, $ZT \sim 3.5$: Fifteen Years Progress and Things to Come, *Proc. of 5th Europe Conf. on Thermoel.* (Odessa. 2007), P. 5-10.
5. T.C. Harman, M.P. Walsh, B.E. LaForge, and G.W. Turner, Nanostructured Thermoelectric Materials. // *J. Electronic Mater.* – 2005. – № 34. – L19-L22.
6. Marlow Inc., “Transmission Lasers (DWDM)”, as accessed on the website: <http://www.marlow.com/industries/telecommunications/transmission-lasers-dwdm.html>.
7. Gentherm, “Climate Seats”, as accessed on the website: <http://www.gentherm.com/page/climate-seats>.
8. “Koolatron”, as accessed on the website: <http://www.koolatron.com/>
9. G-H. Kim, L. Shao, K. Zhang, and K. P. Pipe, Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* 12, 719 (2013), DOI: 10.1038/NMAT3635.

10. T. Park, C. Park, B. Kim, H. Shin, and H. Kim, Flexible PEDOT Electrodes with Large Thermoelectric Power Factors to Generate Electricity by the Touch of Fingertips // *Energy Environ. Sci.* – 2013. – № 6. – P.788.
11. Y. M. Sun, P. Sheng, C. A. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, and D. Zhu, Organic Thermoelectric Materials and Devices Based on *p* - and *n* -Type Poly(metal 1,1,2,2-ethenetetrathiolate)s // *Adv. Mater.* – 2012. – № 24. – P.932.
12. N. E. Coates, S. K. Yee, B. McCulloch, K. C. See, A. Majumdar, R. A. Segalman, and Jeffrey J. Urban, // *Adv. Mater.* – 2013. – № 25. – P.1629.
13. W.Q.Ao, L.Wang, J. Q. Li, F.Pan, and C.N.Wu, Synthesis and Characterization of Polythiophene/*Bi*₂*Te*₃ Nanocomposite Thermoelectric Material // *J.Electron. Mat.* – 2011. – №40. – P.9.
14. N. Toshima, N. Jiravanichanun, and H. Marutani, Organic Thermoelectric Materials Composed of Conducting Polymers and Metal Particles. // *J. Electron. Mat.* – 2012. – № 41. – P.6.
15. J. Carrete, N. Mingo, G. Tian, H. Agren, A. Baev, and P. N. Prasad, Thermoelectric Properties of Hybrid Organic–Inorganic Superlattices // *The Journal of Physical Chemistry C* – 2012. – № 20. – P. 10881.
16. Jihui Yang, Hin-Lap Yip, and Alex K.-Y. Jen, Rational Design of Advanced Thermoelectric // Materials, *Advanced Energy Materials* – 2013. – № 3. P.549.
17. P.J. Troni, I. Hoces, I. Singelin N.et al. Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers // *Isr. J. Chem.* – 2014. – №54, P.534-552.
18. Shane P. Ashby, Jorge García-Cañadas, Gao Min and Yimin Chao // *JEM*, – 2013. – №42. – P.1495.
19. G. Kim, K. P. Pipe, Thermoelectric Model to Characterize Carrier Transport in Organic Semiconductors. // *Phys. Rev. B.* – 2012. – №86 P.208.
20. J. Chen, D. Wang, Z. Shuai, First-Principles Predictions of Thermoelectric Figure of Merit for Organic Materials: Deformation Potential Approximation. *J. Chem. Theory Comput.* **8** (9), 3338 (2012) DOI: 10.1021/ct3004436.
21. J. Yang, Hin-Lap Yip, and Alex K.-Y. Jen, Rational Design of Advanced Thermoelectric Materials // *Advanced Energy Materials* – 2013. – №3. – P. 549–565.
22. D. Wang et al., Modeling Thermoelectric Transport in Organic Materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 16505-16520 (2012), DOI: 10.1039/C2CP42710A
23. W. Shi, J. Chen, J. Hi et al., Search for Organic Thermoelectric Materials with High Mobility: The Case of 2,7-Dialkyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophene // *Derivatives, Chem. Mater.* – 2014. – №26. – P.669–2677.
24. Y. Wang, J. Zhou, and R. Yang. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24418 (2011).
25. A. Casian in: *Thermoelectric Handbook, Macro to Nano*, Ed. by D. M. Rowe, CRC Press, 2006, Chap.36.
26. Касіян А.І. Перспективи термоелектрики на основі органічних матеріалів / А.І. Касіян Термоелектрика – 2007. – № 3. – С.46-51.
27. V.F. Kaminskii, M.L. Khidekel', R.B. Lyubovskii et all. // *Phys. Status Solidi A* – 1977. – №44. – P.77.
28. A. Casian, I. Sanduleac, Thermoelectric Properties of Tetrathiotetracene Iodide Crystals: Modeling and Experiment // *J. Electron. Mat.* – 2014. – №43. – P.3740.
29. A. Casian, I. Sanduleac, Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide // *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* – 2012. – №7. – P.706-711.

30. Касіян А.І. Органічні термоелектричні матеріали: нові можливості / А.І. Касіян, І.І. Сандуляк // Термоелектрика – 2013. – № 3. – С.11-19.
31. I. I. Sanduleac, A. I. Casian, J. Pflaum, Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals in a Two-Dimensional Model // *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* – 2014. – №9. – P.247-252.
32. Сандуляк І.І. Термоелектричний фактор потужності квазіодновимірних кристалів TTT_2I_3 в тривимірній фізичній моделі / І.І. Сандуляк // Термоелектрика – 2014. – № 4. – С.53-60.
33. A. Casian, I. Sanduleac, Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals: 3D Modeling // *Mat. Today Proc.* (2015), in press.
34. A. Casian, V. Duscias, and Iu. Coropceanu. Huge Carrier Mobilities Expected in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals. *Phys. Rev. B* **66**, 165404 (2002).
35. Касіян А.І. Термоелектричні можливості квазіодномірних органічних кристалів йодид-тетратіотетрацену / А.І. Касіян, В.Г. Душак, В.В. Ничик // Термоелектрика – 2009. – № 2 – С.34-41.
36. A. Casian, J. Stockholm, V. Duscias, and V. Nicik, Low-Dimensional Organic crystal tetrathiotetracene–iodide as thermoelectric material: Reality and Prospects // *J. Nanoelectronics and Optoelectronics* – 2009. – №4. – P.95-100.
37. B. Hilti and C.W. Mayer, Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide, $(TTT)_2I_3$ // *Helvetica Chimica Acta.* – 1978. – №61. – P.501.

Надійшла до редакції 25.02.2015

Кахраманов К.Ш., Алескеров Ф.К., Набієва С.А., Кахраманов С.Ш.

НПО «Селен» НАНА, Баку, Азербайджан

ТРИВИМІРНІ НАНООБ'ЄКТИ В ШАРУВАТИХ ДИСИПАТИВНИХ СЕРЕДОВИЩАХ $A_2^V B_3^{VI}$

Порівняння морфології поверхні наноструктурованих кристалів Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 і природних структур виявило в них геометрично схожі елементи, подібні до комірок Бенара, "бджолиних стільників", деяких форм шестиграних об'єктів у шаруватих кристалах, які є прикладом дисипативних структур. У таких системах процес самоорганізації призводить до формування шестиграних структур на різних ієрархічних рівнях. На ван-дер-ваальсовій поверхні кристалів Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 тривимірні нанооб'єкти, а також нанострівиці подібні до структур «бджолиних стільників» і шестиграних форм комірок Бенара віднесені до межшарових структур-патернів. Схожість таких форм свідчить про єдиний механізм формування, шляхом самоорганізації самоподібних твердотільних патернів.

Ключові слова: морфологія, поверхня, дисипативні структури, дислокації, наноструктурування.

Comparison nanostructured Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 crystals surface morphology and natural structures educed in them geometrically similar elements type of Benard cells, "bee honeycombs", some forms of hexahedral nanoobjects in the layered crystals were the example of dissipative structures. Self-organization processes in such systems results in forming of hexahedral structures on different hierarchical levels. Three-dimensional nanoobjects are similar to the structures of "bee honeycombs" and Benard cells hexahedral forms on the van der Waals surface of crystals of Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 attributed to the interlayer structures - patterns. Similarity of such forms testifies to the single mechanism of the self-similar solid patterns formed by self-organization.

Key words: morphology, surface, dissipative structures, dislocations, nanostructuring.

Вступ

Виникнення дисипативних структур надзвичайно важливе для розробки нових процесів формування наноструктурованих матеріалів. Це стосується, наприклад, формування шестикутних кільцеподібних структур з наночастинок золота на гладкій підкладці, псевдокристалів та інших ієрархічно впорядкованих структур. У [1-3] подібні системи називають «організованими» і «структурованими». Зовнішні потоки речовини втримують їх у стаціонарному стані і не дають можливість рухатися до стану рівноваги. При цьому необхідно розглянути ряд підходів, що призводять до мимовільного зародження структур і самовідтворення. Така здатність пов'язана з механізмом виникнення структур (фактор локалізації процесів) і самовільного розпаду та дифузії у складних системах. Це може проявлятися на прикладі розгляду фракталів різних масштабів [4-6].

Із усіх фігур найкоротша довжина периметра упорядкованого шестикутника. Для забудови одного і того ж простору на шестикутники потрібно менше матеріалу, ніж на квадрати або трикутники. Для прикладу розглянемо шаруваті графіт та графен. Ідеальний графен складається тільки з шестикутних комірок. Присутність п'яти й семикутних комірок буде призводити до згортання атомної площини в конус. Інший приклад – комірки Бенара. Виникнення комірок Бенара – класичний приклад просторової впорядкованості структури. Усе згадане тут про фрактали та різні наноб'єкти докладно описано в опублікованих статтях і монографіях (наприклад в [7-13]).

Залежно від концентрації впроваджені домішки в шаруватих кристалах типу $A_2^V B_3^{VI}$ <домішка> можуть локалізуватися як у міжшаровому просторі, так і проникати усередину кристалічних шарів [10-11]. Цілеспрямоване впровадження в шаруваті напівпровідники 3d-перехідних елементів дає можливість створювати структури з магнітними й напівпровідниковими прошарками, що чергуються. Їх товщина становить кілька нанометрів і, відповідно отримуються напівпровідникові матеріали, у яких об'єднані магнітні та інші властивості.

Переважаючим видом дефектів у досліджених монокристалах $A_2^V B_3^{VI}$ є дислокації, розташовані в базисній площині (0001). Встановлена наявність як гексагональних сіток дислокацій, так і паралельних рядів. Можливі реакції, що протікають під час утворення гексагональних сіток, аналогічні реакціям в Sb_2Te_3 та наведені у [10].

Інтерес до досліджень фізичних процесів у міжшарових острівкових системах підтримується головним чином тою обставиною, що вони є джерелом важливої інформації про характер взаємодії між атомами, які мігрують по поверхні кристала та елементами реальної структури патернів.

З погляду ефектів, що цікавлять нас, принципово різними є дві ситуації: коли в ансамблі всі острівці у стані спокою, або коли, в силу різних обставин, вони можуть переміщуватися по поверхні підложки. У першій ситуації дифузійні потоки можуть обумовити перетворення форми острівців, що знаходяться в стані спокою, і дифузійний поатомний транспорт речовини від острівця до острівця. У другій ситуації на тлі названих процесів можуть також відбуватися взаємні зіткнення острівців, що супроводжуються їх дифузійним злиттям. Обидві ситуації здійснюються у реальних умовах [14-15].

У роботі здійснений аналіз відомих природних дисипативних структур, наноструктурованих кристалічних зразків і виявлено подібні об'єкти методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на ван-дер-ваальсовій поверхні кристалів типу $A_2^V B_3^{VI}$ (на прикладі Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3).

Експериментальні результати й обговорення

Для аналізу механізму росту наноб'єктів на поверхні використано концепції [4, 14-15] і експериментальні результати, що описують процеси зародження нової фази і її наступну еволюцію. Виклад матеріалу проведено з позицій підходу, що робить можливим з єдиної точки зору підійти до аналізу процесів, що відбуваються на поверхні (0001) $A_2^V B_3^{VI}$ при самоінтеркаляції та інтеркалюванні за рахунок освальдівського дозрівання. Для підтвердження висновків використано АСМ-зображення фрагментів наноострівців (НО) куполоподібної та пірамідальної форм у $A_2^V B_3^{VI}$ <Se, Zn>, що отримані на різних етапах росту.

Електронно-мікроскопічні зображення одержували на скануючому зондовому мікроскопі (СЗМ) марки Solver Next.

Комірки Бенара в середовищі $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ $A_2^V B_3^{VI}$ під час інтеркалювання атомів між телуридними квінтетами формуються з виникненням градієнта температури не тільки перпендикулярно площині (0001) Sb_2Te_3 , але й уздовж цієї площини.

Експериментальні результати представлені на рис. 1-4. На рис. 1 показано шестигранну форму відомого бджолиного стільника; отримані нами АСМ-зображення (рис. 1) Sb_2Te_3 – яскраве свідчення

того, що ці об'єкти дуже близькі за формою.

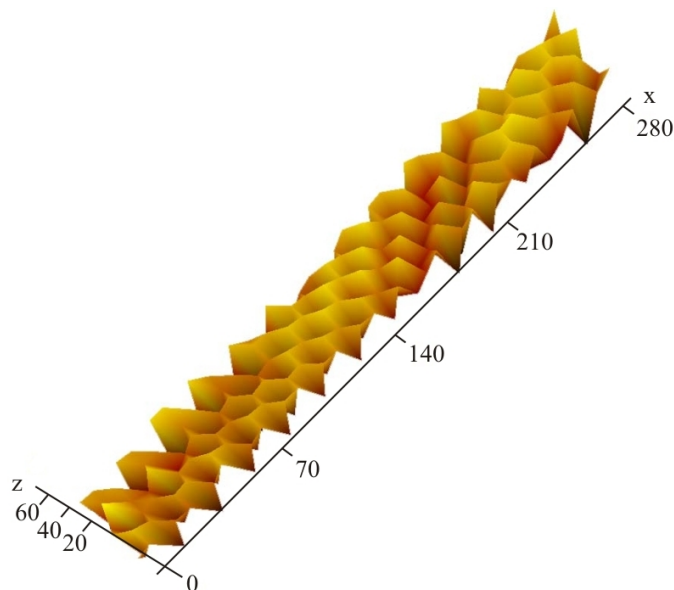


Рис. 1. Фотографії «бджолиного стільника» в 3D масштабі на ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) Sb_2Te_3 .

На рис. 2 показано АСМ-зображення у 2D масштабі поверхні (0001) Sb_2Te_3 ; вгорі ліворуч, а також праворуч виділені наноформи, аналогічні до комірки Бенара; їх розміри коливаються в межах 10-12 нм.

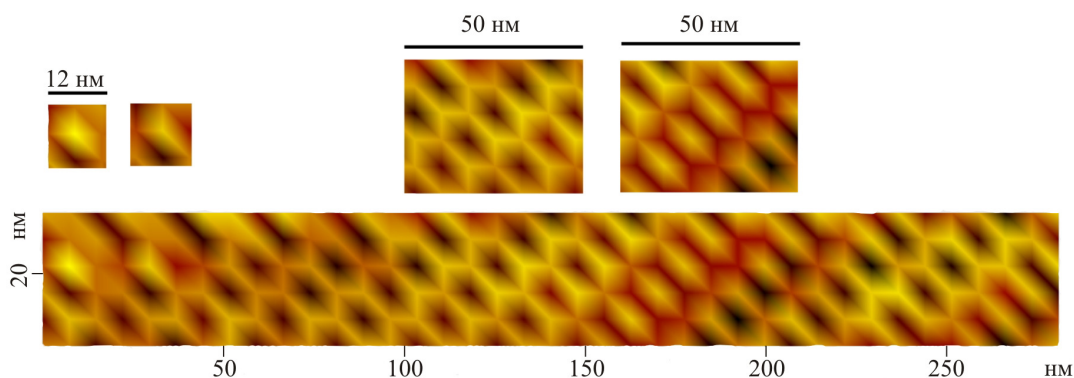


Рис. 2. АСМ- зображення в 2D масштабі нанооб'єктів подібних «бджолиному стільнику» у Sb_2Te_3 ; у вставці вгорі ліворуч дані фрагменти зображень комірок Бенара; вгорі виділені 2D- зображення (в області скана 50×50 нм) наноформувань, подібних до комірок Бенара.

Всередині у вставці зверху виділені шестигранні (~ 50 нм) сітки, окремий фрагмент у 3D масштабі «бджолиного стільника» у міжшаровому просторі Sb_2Te_3 подано на рис. 3.

На рис. 4 показано АСМ-зображення в 2D масштабі поверхні (0001) Sb_2Te_3 (рис. 4a). Із профілограми (уздовж лінії 1 рис. 4a), показаної на рис. 4б, видно, що висота міжшарових комірок Бенара коливається в межах 12-16 нм, ширина має розміри порядку 10 нм. Ці структури впорядковані та сформовані у процесі самоорганізації в дисипативному середовищі також, як і інші структури.

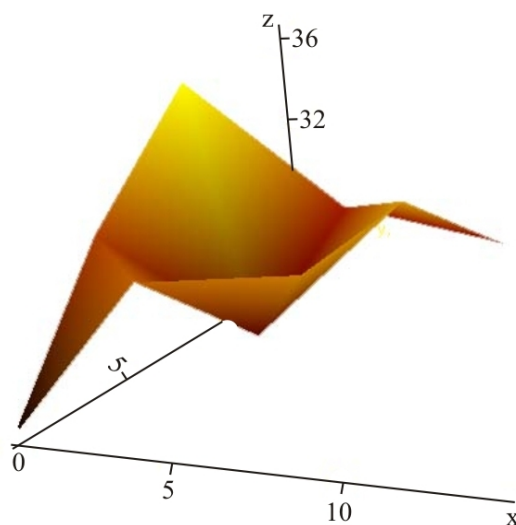
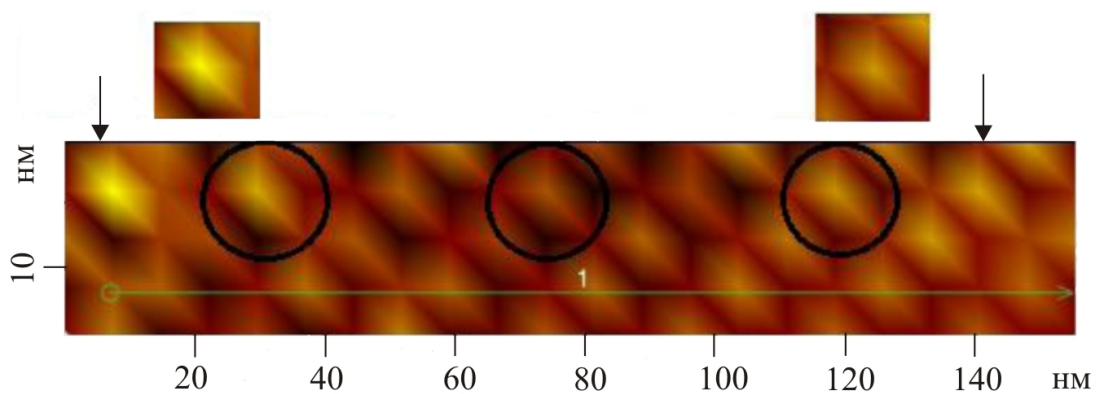
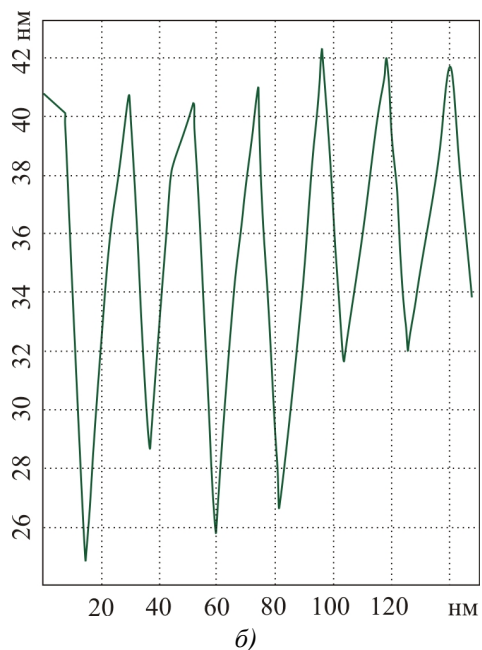


Рис.3. Окремий тривимірний фрагмент «бджолиного стільника» у Sb_2Te_3 .



а)



б)

Рис.4. а) комірки Бенара в 3D масштабі Sb_2Te_3 ; б) профілограма уздовж лінії, даної на рис. 4а.

Високовпорядковані, самоорганізовані утворення у системах, що вивчаються, далеких від рівноваги, володіють певною формою та характерними просторово-часовими розмірами, вони стійкі

відносно малих збурень. Найважливішими характеристиками таких дисипативних структур є область локалізації та фрактальна розмірність.

Складні системи можливі завдяки ієрархічній організації системних рівнів складності. При цьому очевидним є зв'язок між фазовими переходами у стані системи та стрибкоподібними змінами параметрів. Усі явища, що відбуваються в природі (у тому числі і у твердих тілах), тією чи іншою мірою взаємопов'язані. Під час розгляду в різних масштабах природних і штучних структур можливе спостереження зв'язку мікрорівня з макрорівнем у системній ієрархії.

Під час розгляду форм, що здаються хаотичними утвореннями, можна виявити закони росту фрактальної форми [4-5,11]. Наведені нами експериментальні зображення свідчать не тільки про фрактальність природних процесів, але й про їх поширення на нанооб'єкти, що формуються в шаруватих системах (див. рис. 1-3, 5). Ці структури ідентичні до таких, що отримані при моделюванні обмеженою дифузією кластеризації на гексагональній ґратці типу «бджолиний стільник» [8, 12-13].

Можна виділити принаймні три необхідні (але не завжди достатні) умови самоорганізації у відкритих системах з утворенням дисипативних структур:

- відхилення від рівноваги має перевищувати критичне значення, тобто система повинна перебувати в області існування біфуркацій;
- об'єм системи повинен бути досить великий і перевищувати деякий критичний об'єм, у якому відбувається необхідне число незатухаючих флуктуацій; взаємодія цих флуктуацій створює впорядкування у системі;
- наявність додатнього зворотного зв'язку.

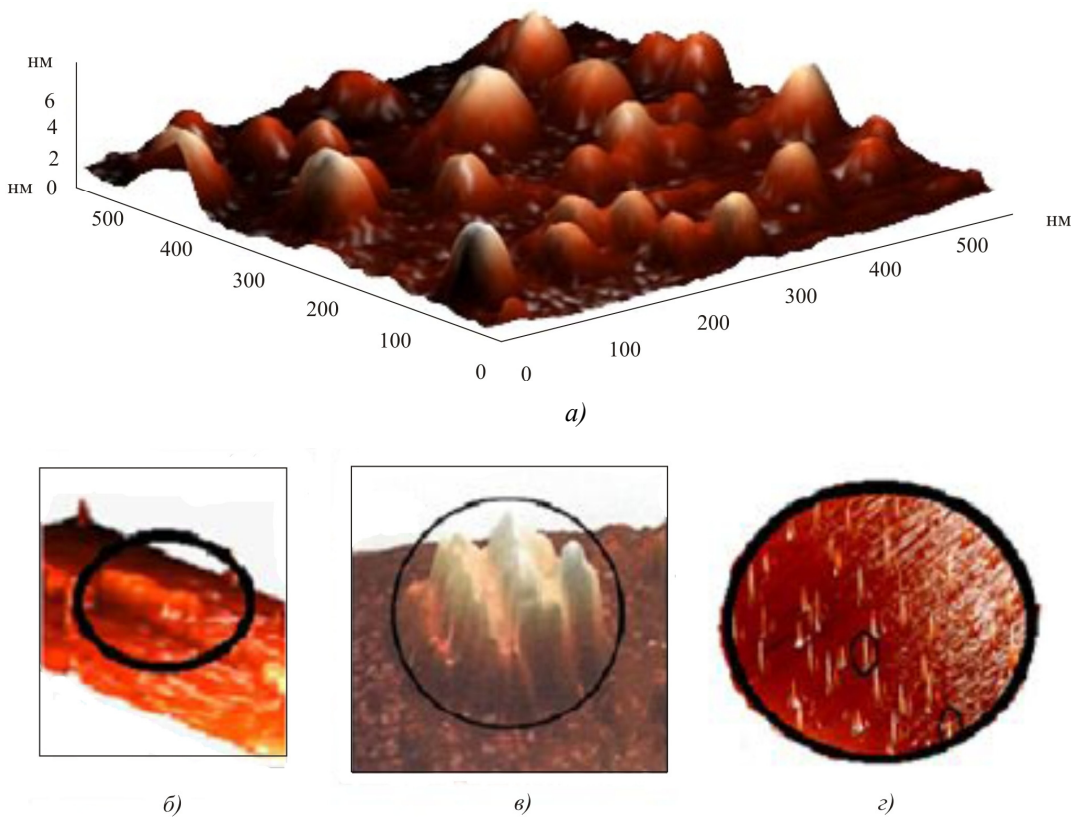


Рис. 5. Форми міжшарових патернів у $A_2^V B_3^{VI}$ <домішка>: а) куполоподібні неограновані НО ($Bi_2Te_3<Cu>$); б) ограновані НО ($Bi_2Te_3<Zn>$), в) локалізовані патерни (Sb_2Te_3); г) неограновані НО ($Bi_2Te_3<Se>$).

Самоорганізація міжшарових структур патернів у термоелектричних системах

Нами показано результати досліджень тривимірних наноб'єктів на ван-дер-ваальсовій поверхні кристалів Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , подібних до «бджолиного стільника» і шестигранних форм. Розглянуто питання самоорганізації та утворення структур – патернів у кристалічних тілах. Вони пов'язані з поняттями дисипації, що асоціюються із згасанням різного роду коливань і необхідністю для формування передбачувано повторюваних патернів у відкритих системах.

На рис. 5 подано різні форми патернів, вирощених у середовищі $Te^{(1)}-Te^{(1)}$ $A_2^V B_3^{VI}$ <домішка>. Визначено їх класифікацію, що пов'язана з локалізованим просторовим упорядкуванням, яке стійко наявне у консервативних дисипативних нерівноважних середовищах.

Термін «дисипативні структури» поєднує всі види патернів. Ми застосували поняття патерна до твердотільних структур різних розмірів.

Було здійснено аналіз твердотільних консервативних дисипативних патернів у наноструктурованих кристалах $A_2^V B_3^{VI}$ і виявлено подібні природні об'єкти-патерни. Експерименти свідчать не тільки про фракталоподібність природних макрооб'єктів, але й про поширення їх на наноб'єкти, що формуються в кристалах $A_2^V B_3^{VI}$.

Показані на рис. 5 наноб'єкти отримано різними методами. Вони цікаві тим, що закономірні й регулярні, їх одиничні фрагменти повторюються. У літературі їх називають наночастинками, наноострівцями, кластерами, залежно від їх структури й функції, виконуваної ними.

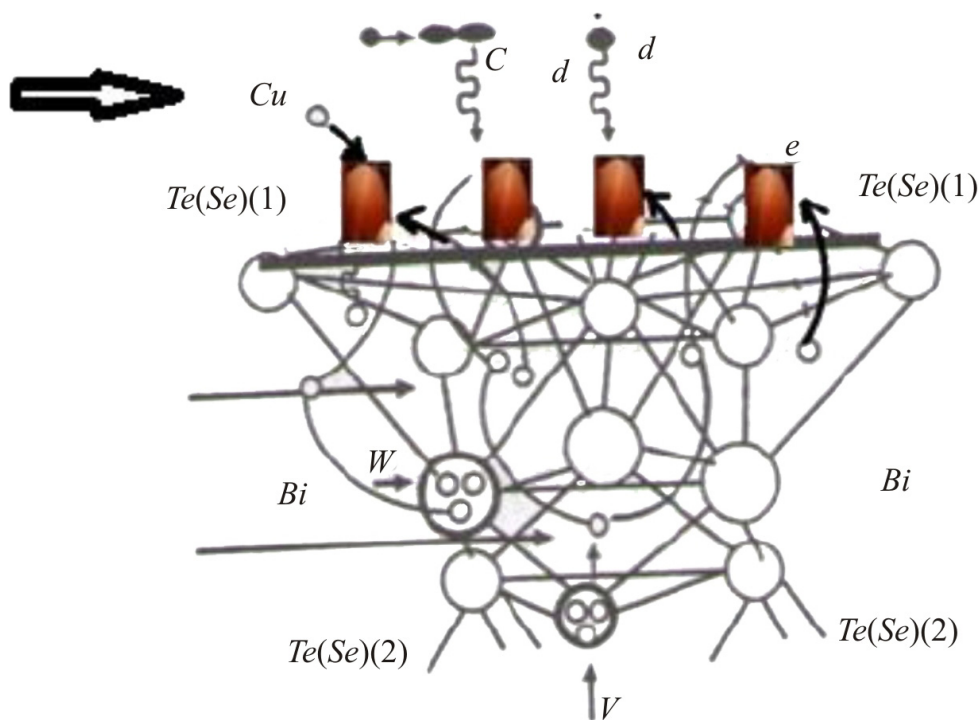


Рис.6. Схема розміщення неограничених НО на ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) $Bi_2Te_3<Cu>$, сформованих в процесі самоінтеркаляції.

Численні експерименти з вирощування наноб'єктів показують, що форма зародків на поверхні змінюється в процесі їх росту. Вона або огранюється, або, навпаки, стає нестійкою або дендритною. Цей факт суттєво впливає на стадію оствальдівського дозрівання й відповідно на їх

структуру. Незважаючи на ці зміни, як видно з рис.6, нанофрагменти, сформовані в міжшаровому просторі, мають форми неограничених наноострівків. Ці структури формуються під час самоінтеркаляції міді в просторі $Ti^{(I)}-Ti^{(I)} Bi_2Te_3$; при цьому виникають неограничені фрагменти. Ограничені нанофрагменти формуються за інтеркаляції атомів на поверхню (0001) шаруватих кристалів. Ріст даних острівців відбувається як за рахунок дифузії в простір $Ti^{(I)}-Ti^{(I)} A_2^V B_3^{VI} <Se, Zn>$ так і за рахунок механізму освальдівського дозрівання [14].

Впринципі, виникнення патернів у структурі матерії явище не нове. Патерни у світі частинок можуть бути схожими з патернами не тільки у світі атомів, але з такими у твердотільних структурах. Крім наведених структур (див.рис.5), можна навести приклади патернів у композитах і в багатофазних евтектичних системах.

Висновки

Порівняння морфології поверхні природних структур і морфології наноструктурованих кристалів Sb_2Te_3 (Bi_2Te_3) виявило в них геометрично подібні елементи. Комірки Бенара, "бджолиний стільник", деякі форми шестигранних нанооб'єктів на ван-дер-ваальсовій поверхні шаруватих кристалів стали прикладом консервативної і дисипативної самоорганізації. У таких системах самоорганізація процесів у міжшаровому просторі $A_2^V B_3^{VI}$ призводить до формування шестигранних структур і НО на різних ієрархічних рівнях.

Механізми формування НО на поверхні (0001) $Bi_2Te_3 <Cu>$ за самоінтеркаляції та інтеркалювання проаналізовано на основі моделей процесів конденсації атомів на стадії освальдовського дозрівання, що виявилось зручною моделлю для вивчення процесів формування самоорганізованих нанооб'єктів на поверхні (0001) шаруватих структур.

Під час самоінтеркаляції міді із шарів і вакантних вузлів на телуридну поверхню (0001) Bi_2Te_3 де обмежуючою стадією є процес конденсації атомів Cu , за рахунок механізму куполоподібного дозрівання формуються куполоподібні неограничені наноострівці.

У процесі інтеркаляції спрямованою дифузією атомів Se, Zn у простір $Ti^{(I)}-Ti^{(I)} Bi_2Te_3$ на поверхні (0001), Bi_2Te_3 самоорганізовує ограничені наноутворення пірамідальних форм у системі $Bi_2Te_3 <Se>$, а у $Bi_2Te_3 <Zn>$ формуються ограничені НО за рахунок коалесценції малих НО.

У деформованих шаруватих кристалах між шарами $Te^{(I)}-Te^{(I)}$ сформовані дисипативні системи. Поряд з мікродеформацією в кристалах $A_2^V B_3^{VI}$, що деформуються, відбувається макропластичний плин, у якому беруть участь тривимірні структурні елементи в комбінації із процесами прискореної міграції та коалесценції. Дисипативні структури між шарами, відіграючи роль макродефектів, знижують загальну теплопровідність кристала і тим самим підвищують його термоелектричну ефективність.

Література

1. Николис Г. / Г. Николас, И.Р. Пригожин // Самоорганизация в неравновесных системах. От диссипативных структур к упорядоченности через флуктуации, М.: Мир, 1979, 512с.
2. Пригожин И. / И. Пригожин // От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985, 315с.
3. Райгородский А.М. / А.М. Райгородский // Проблема Борсука. М.: Изд. МЦНМО, 2006, с. 9-56
4. Мандельброт Б.Б. Фрактальная геометрия природы / Б.Б. Мандельброт // Москва: Институт компьютерных исследований, 2002, 656с.
5. Пригожин И.Р., Стенгерс И. // Порядок из хаоса : Новый диалог человека с природой. М.: Прогресс, 1986, 432с.

6. Федер Е. // Фракталы, М.: Мир, 1991, 258с.
7. Гейм А.К. // Случайные блуждания: непредсказуемый путь к графену, УФН, 2011, т.181, №12, с. 1284 -1298
8. Шредер М.Р. // Фракталы, хаос, степенные законы. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2001, 528 с.
9. Гасенкова И.В., Свечникова Т.Е. // Исследование структуры монокристаллов твердых растворов на основе теллурида висмута // Сб.трудов:Термоэлектрики и их применения, Санкт-Петербург, 2002, с.145
10. Гасенкова И.В., Иванова Л.Д. Гранаткина Ю.В // Неорганические материалы, РАН, 2001, т.37, №11, с.1306-1312
11. Алескеров Ф.К., Дерун Е.М., Пишкин М.Г., Кавей Г., Кахраманов С.Ш. // Некоторые особенности формирования нанобъектов в межслоевом пространстве кристаллов Bi_2Te_3 // Баку: Элм, Ж. «Физика», 2007, т.ХІІІ, №4, с.41-50
12. Микин П. // Некоторые последние достижения в моделировании ограниченной диффузией агрегации и родственных процессов. Фракталы в физике, Труды VI международного симпозиума по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, июль, 1985) с.281.
13. Туркевич Л., Шер Г. // Закон масштабного преобразования вероятности присоединения частицы в модели DOA. Фракталы в физике, Труды VI международного симпозиума по фракталам в физике (МЦТФ, Триест, Италия, июль, 1985) с. 310
14. Кукушкин С.А., Осипов А.В. // Процессы конденсации тонких пленок, УФН, 1998, т.168, № 10, с.1083-1116
15. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю.С. // Диффузионный перенос массы в островковых пленках, УФН, 1978, т.125, №3, с.48-525

Надійшла до редакції 27.02.2015



Зіанні К.

¹Відділення авіаційної технології, Технологічна освітня установа
Стереа Еллада, 34400 Псахна, Греція;

²Відділення мікроелектроніки, Інститут нанонауки й нанотехнології,
Національний центр наукових досліджень «Демокрит»,
15310 Афіни, Греція

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МОДУЛЬОВАНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ

Нанокompозитні матеріали мають потенціал поліпшення термоелектричних (TE) властивостей у порівнянні із матеріалами об'ємного типу. Основний вплив на властивості переносу електронів і фононів виявляє розсіювання на границях/поверхнях розділу та енергетичних бар'єрах. У наноструктурах з 1D моделюванням концентрації легуючих домішок прогнозувалося поліпшення TE фактора потужності за наявності двох фаз для переносу електронів і неоднорідної теплопровідності. Нами досліджено вплив розмірності композитної наноструктури на поліпшення TE ефективності. Дво- і тривимірні неоднорідні наноструктури було змодельовано за допомогою мережевої моделі. Наші результати показують два режими, залежно від розподілу неоднорідності в наноструктурах. Властивості переносу можна пояснити або усередненими властивостями, або утворенням перколяційних шляхів провідності. Наше дослідження показує, що мережевий аналіз може бути корисним при проектуванні термоелектричних композитних матеріалів та для інтерпретації експериментальних даних.

Ключові слова: моделювання, термоелектричні властивості переносу, нанокompозити; мережевий аналіз.

Nanocomposite materials are promising for improved thermoelectric (TE) properties compared to the constituent bulk-like materials. Main effects on electrons and phonons transport properties originate from scattering on boundaries/interfaces and energy barriers. In nanostructures with a 1D doping concentration modulation, a TE power factor enhancement was predicted in the presence of two phases for the electron transport and non-uniform thermal conductivity. We have explored the influence of the composite nanostructure dimensionality on the TE efficiency enhancement. The two- and three- dimensional non-uniform nanostructures have been modeled by a network model. Our results indicate two regimes depending on the distribution of the non-uniformity in the nanostructures. The transport properties can be interpreted by either average properties or by the formation of percolation paths for conduction. Our study indicates that a network analysis could be useful in designing thermoelectric composite materials and to interpret experimental data.

Key words: modeling, thermoelectric transport properties, nanocomposites, network analysis.

Вступ

Ефективні термоелектричні матеріали вимагають покращених властивостей електронного переносу й слабкої теплопровідності. Нанокompозитні матеріали є перспективними

матеріалами для поліпшення термоелектричної ефективності. У нанокмполімерів властивості електронів і фононів розділені завдяки структурній і/або композиційній неоднорідності. Дотепер основою для високоякісних ТЕ установок служили неорганічні матеріали/металоїди або їх композити [1]. Після відкриття ТЕ властивостей полімерів із власною провідністю, таких як поліаніліни, поліпіроли, політіофени або їх похідні, ведеться їх активне дослідження тому, що вони мають порівняно низьку теплопровідність, добру електричну провідність, прості у виготовленні, стійкі на повітрі, легковагі й набагато дешевші у виробництві порівняно з неорганічними аналогами [2, 3]. Недавно було продемонстровано, що впровадження низькорозмірних наноструктур в органічні композитні матеріали [4-5] суттєво поліпшило ТЕ характеристики завдяки міжкомпонентним сполукам, викликаючи розсіювання фононів і перескоки носіїв заряду [6, 7]. До того ж, застосування органічних/неорганічних нанокмполімерів привертає велику увагу завдяки їх винятковим електричним, тепловим і механічним характеристикам [8-16].

Раніше нами було досліджено перспективи поліпшення термоелектричної ефективності в неоднорідних наноструктурах вище режиму квантового обмеження [17-18]. У цьому режимі електрони й фонони можна розглядати як носії об'ємного типу, що відчувають вплив неоднорідностей при русі через наноструктуру. Основний вплив на їх властивості переносу виявляє розсіювання на границях/поверхнях розділу та енергетичних бар'єрах. В одновимірних модульованих наноструктурах (нанодротах) поліпшення ТЕ фактора потужності прогнозувалося за наявності двох фаз для переносу електронів і неоднорідної теплопровідності [18]. Ми досліджували вплив розмірності наноструктури на поліпшення ТЕ ефективності. Двох- і тривимірні неоднорідні наноструктури було змодельовано за допомогою мережевої моделі [19]. Опис моделі наведено у розділі II. У розділі III ми показуємо досліджені нами структури й результати розрахунків властивостей переносу. Основні висновки наведено в розділі IV.

Модель

Нами використано програму мережевої моделі для розрахунків термоелектричних властивостей, тобто загального електричного й теплового опору й загального коефіцієнта Зеєбека модульованих композитних матеріалів [19]. Реальна структура композитного зразка переведена в піксельну сітку, де кожному пікселю привласнюються локальні властивості переносу, включаючи об'ємні властивості, а також контактні властивості із сусідніми пікселями, які можна регулювати з урахуванням реальних границь розділу. Отримані мережі вбудовуються між лівим і правим контактом за постійної температури та з постійним електростатичним потенціалом. За допомогою аналізу методом вузлових потенціалів отримано загальний тепловий і електричний опір структури, а також локальні напруги або різниці температур між пікселями. Як додатковий етап використовуються локальні різниці температур для моделювання локальних напруг Зеєбека, як джерел напруги між пікселями, для одержання загальної напруги Зеєбека й, таким чином, коефіцієнта Зеєбека структури.

Результати й обговорення

Ми змодельовали нанокмполімерні матеріали, що складаються із двох фаз: ТЕ-фази, диспергированої в М-фазі: М-фаза складається з матричного матеріалу із властивостями матеріалу об'ємного типу. ТЕ-фаза складається з матеріалу з поліпшеним коефіцієнтом Зеєбека.

Що стосується провідності, ми розглядаємо ТЕ-фазу як дисперговану в (i) провідній М-фазі або в (ii) ізолюючій М-фазі. У першому (останньому) випадку провідність ТЕ-фази нижча (вища), ніж провідність М-фази.

Досліджується залежність властивостей переносу від сполуки нанокмполімеру, вираженого у вигляді процентного співвідношення (%) фази об'ємного типу (М-фази) у композитному матеріалі. На рис.1 показано три схеми нанокмполімерного матеріалу з різним процентним вмістом фази об'ємного типу.

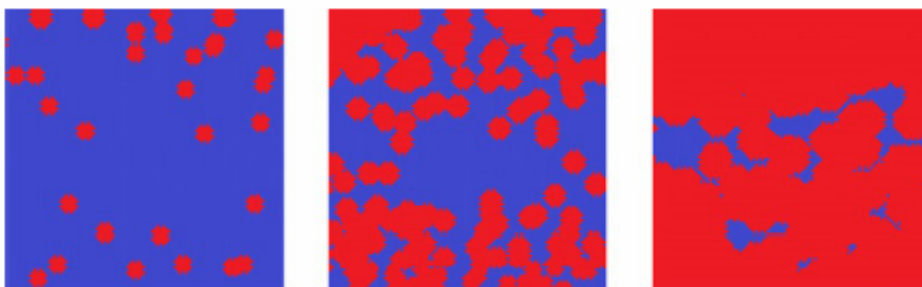


Рис. 1. Двофазний нанокмполімер зі збільшенням процентного вмісту ТЕ-фази (червоний колір) у порівнянні з М-фазою (блакитний колір) зліва направо

(i) ТЕ-фаза, диспергована в провідній М-фазі

Властивості переносу композитного матеріалу показано на рис. 2 і 3 відносно властивостей переносу М-фази об'ємного типу. На лівій панелі рис. 2 показано провідність нанокмполімерного матеріалу. Провідність зростає зі збільшенням процентного вмісту більш провідної М-фази. Нами розглянуто наступні випадки для властивостей переносу двох складових фаз: (а) постійні коефіцієнти Зеєбека й теплопровідність (блакитні квадрати), (б) поліпшений коефіцієнт Зеєбека в ТЕ-фазі й постійна теплопровідність (зелені крапки), (в) поліпшений коефіцієнт Зеєбека й трохи знижена теплопровідність у ТЕ-фазі, $\kappa_{TE}=0.8 \kappa_M$ (малинові трикутники) і (г) поліпшений коефіцієнт Зеєбека й значно знижена теплопровідність у ТЕ-фазі, $\kappa_{TE}=0.1 \kappa_M$ (червоні ромби). Провідність композитного матеріалу у всіх випадках виявилася однаковою (а)-(г). У всіх цих випадках вона зростає від провідності ТЕ-фази до провідності М-фази зі збільшенням процентного вмісту М-фази. На правій панелі рис.2 показано, що теплопровідність композитного матеріалу також зростає від теплопровідності ТЕ-фази до теплопровідності М-фази зі зростанням процентного вмісту М-фази.

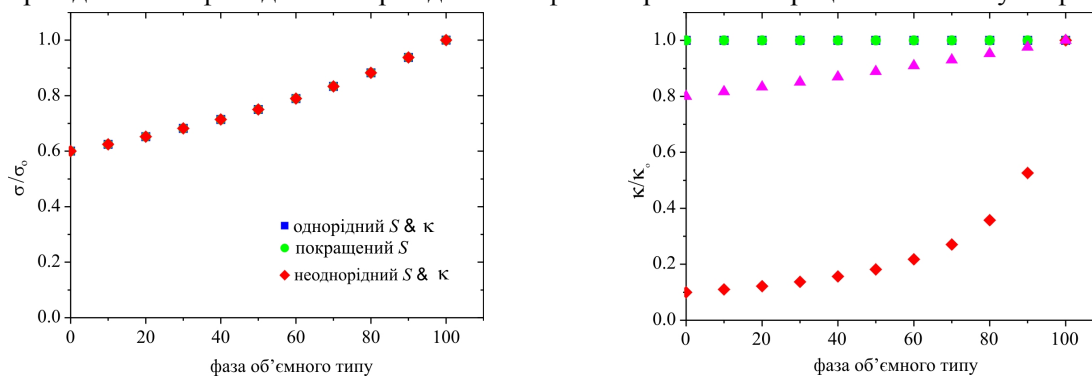


Рис. 2. Електрична провідність (ліва панель) і теплопровідність (права панель) композитного матеріалу як функція процентного вмісту фази об'ємного типу (М-фази).

Пояснення символів дане в тексті статті.

Коефіцієнт Зеебека композитного матеріалу показано на лівій панелі рис.3. Коли теплопровідність ТЕ-фази така ж (зелені крапки) або трохи нижча (малинові трикутники), ніж теплопровідність М-фази, коефіцієнт Зеебека композиту знижується майже лінійно зі збільшенням процентного вмісту М-фази. Менш різке зниження спостерігається, коли теплопровідність ТЕ-фази значно нижча (червоні ромби). У цьому випадку композитний матеріал має поліпшений коефіцієнт Зеебека навіть за низьких концентрацій ТЕ-фази. На правій панелі рис. 3 показано, що в цьому випадку ТЕ фактор потужності композитного матеріалу суттєво поліпшений. Ефективний ТЕ фактор потужності приблизно в 4 рази вищий, ніж у матеріалу об'ємного типу, коли $\sim 10\%$ ТЕ фази диспергировано в композитному матеріалі.

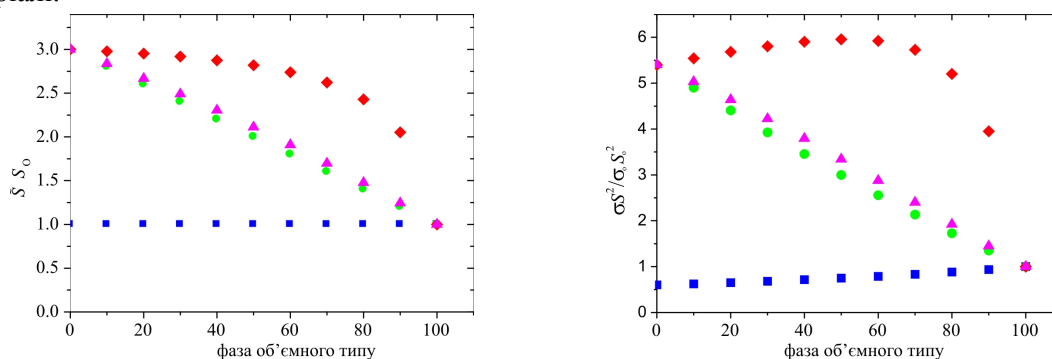


Рис. 3. Коефіцієнт Зеебека (ліва панель) і фактор потужності (права панель) композитного матеріалу як функція процентного вмісту фази об'ємного типу (М-фази).

Символи такі ж, як на рис. 2 і пояснюються в тексті статті.

(ii) ТЕ-фаза, диспергирована в ізолюючій М-фазі

Вважається, що $\sigma_{TE} = 60 \sigma_M$, а теплопровідність постійна. Властивості переносу композитного матеріалу показано на рис.4 і 5 відносно властивостей переносу ТЕ-фази. Провідність композитного матеріалу показано на рис. 4 для структур 3D (блакитні ромби), 2D (зелені крапки) і 1D (червоні квадрати). Як і очікувалося, ефективна провідність знижується зі збільшенням процентного вмісту М-фази. Можна помітити, що зниження відбувається різко й демонструє поріг перколяції, який залежить від розмірності структури матеріалу. В 3D перколяційний шлях формується зі швидкістю концентрації $\sim 0.20-0.30$. В 2D перколяційний шлях проявляється за ~ 0.5 . В 1D перколяційний поріг відсутній, оскільки перколяційний шлях не може бути сформований. У цьому випадку провідність пояснюється ефективною провідністю 1D послідовного резистивного ланцюга. Провідність знижується плавно зі зростанням процентного вмісту ізолюючої М-фази.

Коефіцієнт Зеебека показано на лівій панелі рис.5. Така ж поведінка перколяційного порогу спостерігається для коефіцієнта Зеебека, як і для провідності в 2D і 3D. Лінійне зростання проявляється у випадку 1D аналогічно провідній М-фазі. Властивості переносу пояснюються в обох випадках (i) і (ii) властивостями ефективного середовища, а не властивостями перколяційного шляху.

ТЕ фактор потужності показано на правій панелі рис. 5. Дуже низький ТЕ фактор потужності наявний нижче порогу перколяції для 3D і 2D. ТЕ фактор потужності швидко зростає вище порогу перколяції та визначається властивостями переносу перколяційного шляху (властивостями ТЕ-фази). Для 1D зниження ТЕ фактора потужності пояснюється властивостями переносу ефективного середовища.

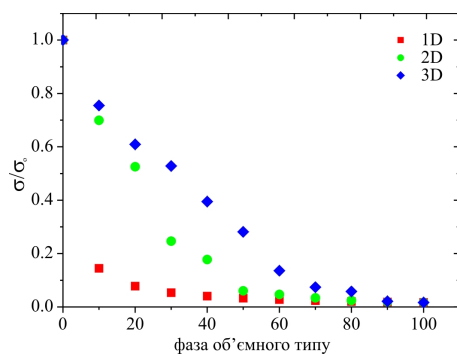


Рис. 4. Провідність композитного матеріалу відносно провідності ТЕ-фази для структур 1D (червоні квадрати), 2D (зелені точки) і 3D (блакитні ромби).

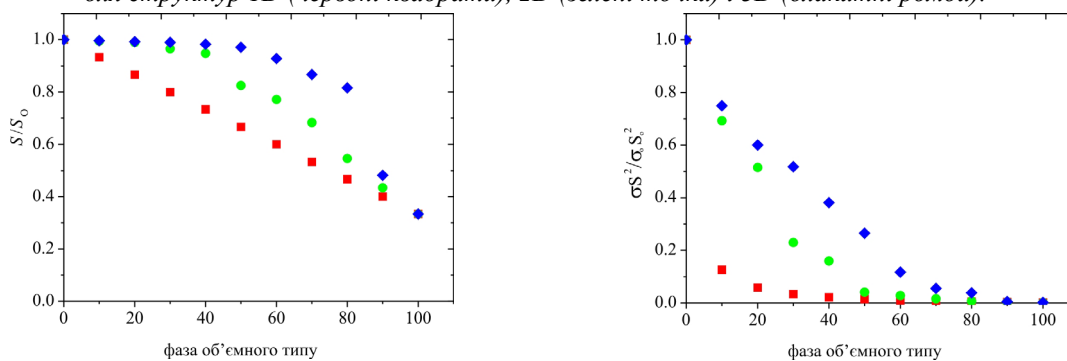


Рис. 5. Коефіцієнт Зеебека (ліва панель) і ТЕ фактор потужності (права панель) композитного матеріалу відносно відповідних властивостей ТЕ-фази для структур 1D (червоні квадрати), 2D (зелені точки) і 3D (блакитні ромби).

Висновки

Нами досліджено термоелектричні властивості переносу композитного матеріалу за наявності двох фаз: об'ємної фази (М-фази) і фази з поліпшеними термоелектричними властивостями (ТЕ-фази). Для розрахунків термоелектричних властивостей композитного матеріалу ми застосували модель мережевого аналізу. Встановлено, що термоелектричні властивості композитного матеріалу значною мірою залежать від складу матеріалу. Більше того, вони залежать від відносних властивостей переносу обох фаз. Ми визначили два різних режими. Коли М-фаза є провідною, термоелектричні властивості композитного матеріалу можна оцінити за властивостями ефективного середовища із середнім складом двох фаз. Коли М-фаза є ізолюючою, термоелектричні властивості композитного матеріалу дуже низької якості, нижче порогу перколяції. Вище порогу перколяції вони швидко поліпшуються й визначаються властивостями перколяційного шляху. Наше дослідження показує, що мережевий аналіз може бути корисний для проектування термоелектричних композитних матеріалів і для інтерпретації експериментальних даних.

Подяка Автори висловлюють подяку за підтримку Європейському суспільному фонду – Європейські союзи й Національні ресурси в рамках гранту за відмінні успіхи «АРІСТЕЯ».

References

1. A.J.Minnich, M.S.Dresselhaus, Z.F.Ren, and G.Chen, Bulk Nanostructured Thermoelectric Materials: Current Research and Future Prospects, *Energy Environ. Sci.* **2**, 466–79 (2009).
2. O.Bubnova and X.Crispi, Towards Polymer-Based Organic Thermoelectric Generators, *Energy Environ. Sci.* **5**, 9345–62 (2012).

3. N.Dubey and M.Leclerc, Conducting Polymers: Efficient Thermoelectric Materials, *J. Polym. Sci. B* **49** 467–75(2011).
4. N.Toshima, M.Imai and S.Ichikawa, Organic–Inorganic Nanohybrids as Novel Thermoelectric Materials: Hybrids of Polyaniline and Bismuth(III) Telluride Nanoparticles, *J. Electron. Mater.* **42** , 898–902(2010).
5. C.C.Liu, F.X.Jiang, M.Y.Huang, B.Y.Lu, R.R.Yue, and J.K.Xu, Free-Standing PEDOT-PSS/Ca₃Co₄O₉ Composite Films as Novel Thermoelectric Materials *J. Electron. Mater.* **40**, 948–52 (2011)
6. M.Zebarjadi, K.Esfarjani, M.S.Dresselhaus, Z.F.Ren, and G.Chen, Perspectives on Thermoelectrics: from Fundamentals to Device Applications, *Energy Environ. Sci.* **5**, 5147–62 (2012)
7. Y.Du, S.Z.Shen, K.Cai, and P.S.Casey, Research Progress on Polymer–Inorganic Thermoelectric Nanocomposite Materials, *Prog. Polym. Sci.* **37**, 820–41(2012).
8. C.Meng, C.Liu, and S.A.Fan, A Promising Approach to Enhanced Thermoelectric Properties Using Carbon Nanotube Networks, *Adv. Mater.* **22**, 535–9 (2010).
9. Q.H.Wang, D.O.Bellisario, L.W.Drahushuk, R.M.Jain, S.Kruss, M.P.Landry, S.G.Mahajan, S.F.E.Shimizu, Z.W.Ulissi, and M.S.Strano, Low Dimensional Carbon Materials for Applications in Mass and Energy Transport, *Chem. Mater.* **26**, 172–83 (2014).
10. L.Wang, X.Lu, S.Lei, and Y.Song, Graphene-Based Polyaniline Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications, *J. Mater. Chem. A* **2**, 4491–509(2014).
11. C.Yu, Y.S.Kim, D.Kim, and J.C.Grunlan, Thermoelectric Behavior of Segregated-Network Polymer Nanocomposites, *Nano Lett.* **8**, 4428–32 (2008).
12. J.Xiang and L.T.Drzal, Templated Growth of Polyaniline on Exfoliated Graphene Nanoplatelets (GNP) and its Thermoelectric Properties, *Polymer* **53**, 4202–10(2012).
13. B.Abad, I.Alda, P.Díaz-Chao, H.Kawakami, A.Almarza, D.Amantia, D.Gutierrez, L.Aubouy, and M.Martín-González, Improved Power Factor of Polyaniline Nanocomposites with Exfoliated Graphene Nanoplatelets (GNPs), *J. Mater.Chem. A* **1**, 10450–7 (2013).
14. C.A.Hewitt, A.B.Kaiser, S.Roth, M.Craps, R.Czerw, and D.L.Carroll, Multilayered Carbon Nanotube/Polymer Composite Based Thermoelectric Fabrics, *Nano Lett.* **12**, 1307–10 (2012).
15. D.Kim, Y.Kim, K.Choi, J.C.Grunlan, and C.Yu, Improved Thermoelectric Behavior of Nanotube-Filled Polymer Composites with Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Poly(styrenesulfonate), *ACS Nano* **4**, 513–23 (2010).
16. R.Islam, Chan-Yu-King Roch, J.-F.Brun, C.Gors, A.Addad , M.Depriester, A.Hadj-Sahraoui, and F.Rousse, Transport and Thermoelectric Properties of Polyaniline/Reduced Graphene Oxide Nanocomposites, *Nanotechnology* **25**, 475705-11(2014).
17. N.Neophytou, X.Zianni, H.Kosina, S.Frabboni, B.Lorenzi, and D.Narducci, Simultaneous Increase in Electrical Conductivity and Seebeck Coefficient in Highly Boron-Doped Nanocrystalline Si, *Nanotechnology* **24** (20), 205402 (2013).
18. X.Zianni , D.Narducci, Parametric Modeling of Energy Filtering in Thermoelectric Nanocomposites, *Journal of Applied Physics* **117**, 035102 (2015).
19. F.Gather, C.Heiliger, and P.J.Klar, NeMo: A Network Model Program for Analyzing the Thermoelectric Properties of Meso and Nanostructured Composite Materials, *Progress in Solid State Chemistry* **39**, 97e107 (2011).

Надійшла до редакції 10.01.2015

УДК 62-45,608.2



Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І., Ніцович О.В.

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



Ніцович О.В.

**ДОСЛІДЖЕННЯ ДВОШАРОВИХ
ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ З ПЕРІОДИЧНО
ПРОФІЛЬОВАНОЮ ПОВЕРХНЕЮ**

В роботі наведено результати комп'ютерного моделювання та експериментального дослідження нового типу поперечних термоелементів - двошарового термоелемента з періодично профільованою поверхнею. Показано, що відхилення розрахованих та експериментально отриманих значень потужності та поперечної щодо градієнта температур термоЕРС складає не більше 6%. Встановлено, що використання двошарових термоелементів з періодично профільованою поверхнею дає можливість отримати більші значення поперечної ЕРС, потужності та ККД у порівнянні з анізотропними та короткозамкненими термоелементами.

Ключові слова: поперечна термоЕРС, термоелемента з періодично профільованою поверхнею.

In the work the results of computer simulation and experimental research of a new type of transverse thermoelements, i.e. a double-layer thermoelement with a periodically profiled surface are presented. It is shown that the deviation of the computed and experimentally obtained values of power and transverse thermoEMF in relation to temperature gradient is no more than 6%. It has been established that the application of the double-layer thermoelements with the periodically profiled surface makes it possible to obtain big values the transverse thermoEMF, power and efficiency in comparison with anisotropic and short-circuited thermoelements.

Key words: transverse thermoEMF, thermoelement with a periodically profiled surface.

Вступ

Зацікавлення термоперетворювачами поперечного типу виникло ще в 70-х роках минулого століття у зв'язку з їх привабливими властивостями – залежністю поперечної термоЕРС від геометричних розмірів термоелементів та відсутністю комутацій, для пошуку конструкцій малоінерційних детекторів вимірювання. Ці обставини, наприклад, дають можливість зі зменшенням товщини термоелемента підвищувати їх швидкодію без втрат вольтватної чутливості. Отже, термоперетворювачі поперечного типу перспективні для створення швидкодіючих термоелектричних приладів. Однак напівпровідникові матеріали, для яких властива анізотропія термоЕРС і які використовуються для створення анізотропних термоелементів, мають порівняно низьку термоелектричну добротність [1-4]. Хоча на їх основі можна створити високовольтні термоелементи, ЕРС яких визначається співвідношенням

геометричних розмірів орієнтованих монокристалів, потужність, що генерується одиницею об'єму таких елементів, набагато менша, чим у звичайних генераторів Зесбека.

Актуальною є проблема пошуку нових типів термоелементів, які би дозволили покращити робочі характеристики термоелектричних приладів, зокрема, шляхом оптимізації конструкції та режимів роботи термоелементів. Сучасні комп'ютерні технології дозволяють провести оптимізацію нових конструкцій термоелементів та виявити їх переваги над іншими типами термоелементів.

Метою даної роботи є експериментальне дослідження термоелементів нового типу – двошарових термоелементів з періодично профільованою поверхнею та порівняння результатів експериментального дослідження з результатами комп'ютерного моделювання.

Моделювання двошарового термоелемента з періодично профільованою поверхнею

Фізичну модель двошарового термоелемента з періодично профільованою поверхнею зображена на рис. 1.

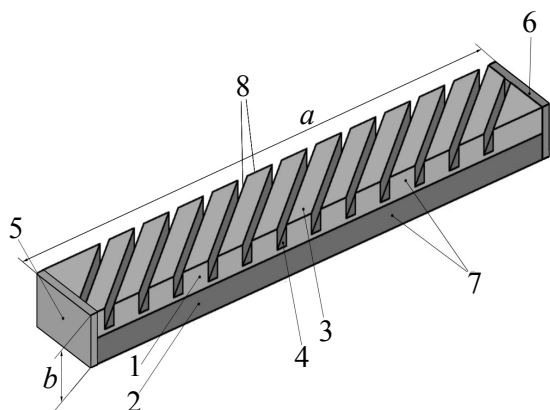


Рис. 1. Двошаровий термоелемент з періодично профільованою поверхнею [5].

- 1 – матеріал *p*-типу провідності;
- 2 – матеріал з *n*-типу провідності;
- 3 – ребра з матеріалу *p*-типу;
- 4 – пази у матеріалі *p*-типу;
- 5, 6 – електричні контакти;
- 7, 8 – бічні грані термоелемента, на яких розташовують джерела та стоки тепла;

a, b – геометричні розміри термоелемента.

Термоелемент складається з матеріалів *n*- та *p*-типу провідності. Один із шарів термоелемента має періодичну профільну зовнішню поверхню із системою ребер та пазів, які орієнтовані під кутом до граней бруска. Грані 7 та 8 термостатовані за різних температур T_1 та T_2 . Інші зовнішні сторони термоелемента знаходяться в умовах теплової ізоляції. Електричні контакти являють собою тонкі металеві шари з високою електропровідністю і тому є практично екіпотенціальними в межах одного контакту.

Така шарувата структура може розглядатися як штучно анізотропне середовище. За різних температур бічних граней термоелемента 7 і 8 (рис. 1) у ньому виникає поперечна до теплового потоку термоЕРС. Як і в анізотропному термоелементі, величина поперечної ЕРС залежить від відношення геометричних розмірів a/b . Однак у цьому випадку на величину поперечної ЕРС будуть впливати і параметри профільованого шару термоелемента. Тому величину поперечної термоЕРС E_{\perp} можна подати у вигляді

$$E_{\perp} = \Delta\alpha \Delta T \frac{a}{b} f(\varphi, n), \quad (1)$$

де ΔT – різниця температур на термоелементі, $\Delta\alpha$ – різниця коефіцієнтів Зесбека матеріалів шарів робочого тіла, $f(\varphi, n)$ – функція від кута нахилу замикаючих елементів (ребер) φ до

гарячої грані термоелемента та від числа періодів профілю профільованого шару n на одиницю довжини термоелемента a ; b – віддаль між гарячою та холодною гранями термоелемента.

У роботах [5-6] наведено результати багатопараметричної оптимізації даного термоелемента шляхом комп'ютерного моделювання. В основі цієї моделі лежить метод скінченних елементів, який полягає в тому, що робоче тіло термоелемента розбивається на велику кількість скінченних елементів і в кожному з них шукається значення функції, яке задовольняє заданим диференціальним рівнянням з відповідними граничними умовами.

Розрахунки проводилися для термоелемента з матеріалів на основі Bi_2Te_3 . З результатів комп'ютерного моделювання встановлено, що для будь-якої геометрії та термоелектричних параметрів шарів термоелемента чим менша величина d_1/d_2 (рис. 2), тим більша поперечна термоЕРС термоелемента, а відповідно і його ККД. Поперечна термоЕРС є немонотонною функцією і досягає максимуму за певних значень “шпаруватості” δ_1/δ_2 (рис.2) профільованого шару.

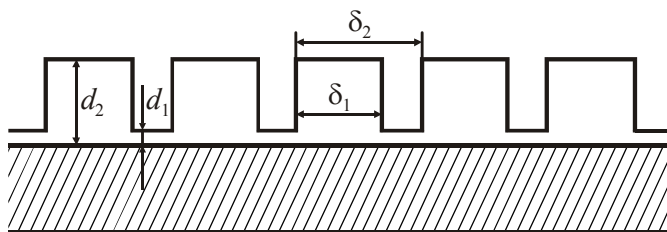


Рис. 2. Геометричні параметри профільованого шару термоелемента.

Було показано, що для будь-якої “шпаруватості” профільованої поверхні поперечна термоЕРС досягає максимального значення, коли величина електропровідності профільованого шару вдвічі більша за електропровідність нижнього шару термоелемента.

Встановлено, що зі збільшенням відношення товщин профільованого та не профільованого шарів термоелемента величини ЕРС та потужності збільшуються. Залежності електрорушійної сили та електричної потужності термоелемента від відношення геометричних розмірів є монотонними функціями, які зростають зі збільшенням величини a/b .

Для перевірки результатів комп'ютерного моделювання та практичного підтвердження ефективності двошарового термоелемента з періодично профільованою поверхнею було виконано експериментальні дослідження. Проведена робота містила наступні етапи: синтез термоелектричних матеріалів, вимірювання температурних залежностей кінетичних параметрів даних матеріалів, отримання методами екструзії двошарових стержнів, виготовлення зразків двошарового термоелемента з періодично профільованою поверхнею, вимірювання ЕРС, потужності та ККД отриманих двошарових термоелементів.

Виготовлення двошарових термоелементів з періодично профільованою поверхнею

Для виготовлення зразків штучно-анізотропних термоелементів було синтезовано термоелектричні матеріали складу Bi_2Te_3 (75%) + Bi_2Se_3 (25%) та Bi_2Te_3 (30%) + Sb_2Te_3 (70%) (n - та p -типу відповідно).

Наступним кроком було отримання двошарових стержнів термоелектричного матеріалу – заготовок для майбутніх профільованих термоелементів – шляхом термомеханічної обробки синтезованого матеріалу. Термомеханічна обробка передбачає пластичну деформацію (екструзію) заготовок через фільтру з заданим профілем та наступний відпал стержня. Така

методика дозволяє отримувати калібровані стержні різного перерізу та профілю з рівномірним розподілом властивостей матеріалу по всій його довжині.

Таким чином, шляхом екструзії заготовки, яка складалася з двох рівних частин n - та p - типу провідності (рис. 3, а) отримано двошарові стержні з поперечним перерізом $4.1 \times 4.1 \text{ мм}^2$. Зовнішній вигляд готових двошарових стержнів термоелектричного матеріалу показано на рис. 1, б.

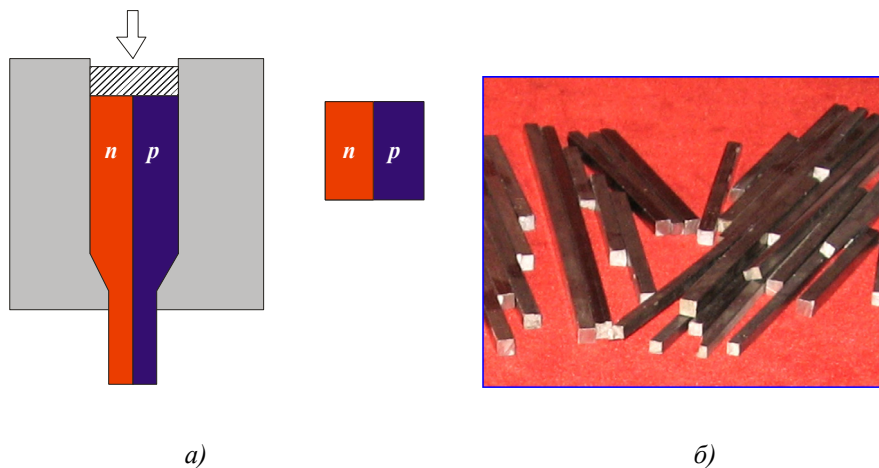


Рис. 3. Схема отримання двошарового стержня термоелектричного матеріалу шляхом екструзії (а) та зовнішній вигляд стержнів (б).

Для визначення температурних залежностей кінетичних параметрів зон термоелектричного матеріалу з отриманих стержнів було вирізано зразки, які містять матеріал тільки однієї з зон. Для отриманих зразків n - та p -типів провідності було виміряно температурні залежності кінетичних параметрів в інтервалі температур $290 \div 580 \text{ К}$. Вигляд цих залежностей, а також термоелектричної добротності матеріалу наведено на рис. 4.

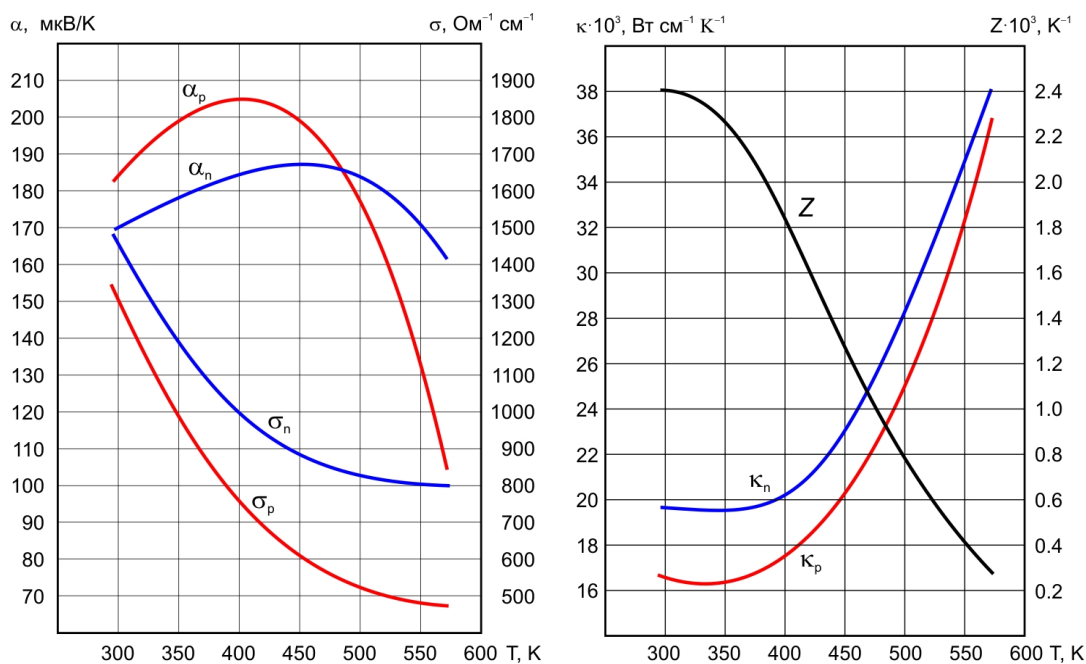


Рис. 4. Температурні залежності коефіцієнта термоЕРС, питомої електропровідності, питомої теплопровідності зон та добротності термоелектричного матеріалу.

Подальша підготовка до виготовлення робочого тіла термоелемента включала розріз двошарових стержнів на зразки певної довжини, виконання профілювання одного із шарів зразка та шліфування зразків.

Для проведення експериментальних досліджень двошарових термоелементів з періодично профільованою поверхнею було виготовлено зразки з поперечним перерізом $4 \times 3.5 \text{ мм}^2$ та довжиною 10 мм. Товщина суцільного непрофільованого шару $\delta_1 = 1.5 \text{ мм}$, товщини в профільованому шарі $\delta_2 = 0.2 \text{ мм}$, $\delta_3 = 2.3 \text{ мм}$ (рис. 5.). Ширина ребра профільованого шару – 0.24 мм, ширина пазу – 0.67 мм.

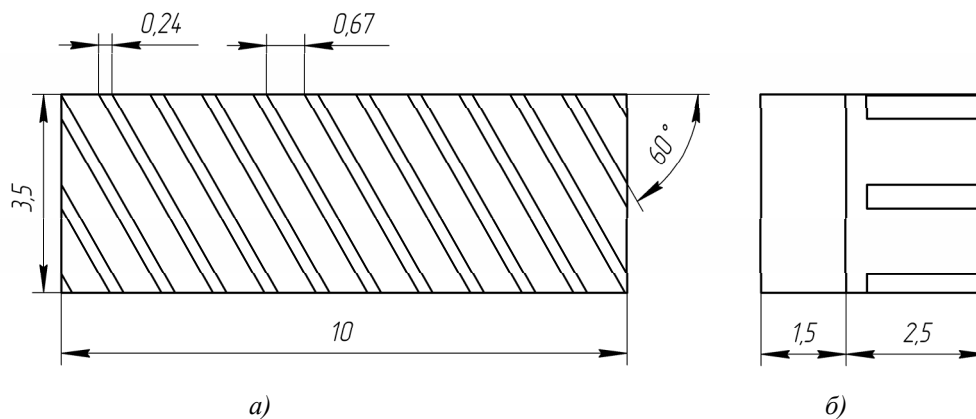


Рис.5. Фронтальна (а) та бокова (б) проекції профільованого термоелемента.

Зовнішній вигляд готового двошарового термоелемента з періодично профільованою поверхнею показано на рис. 6.

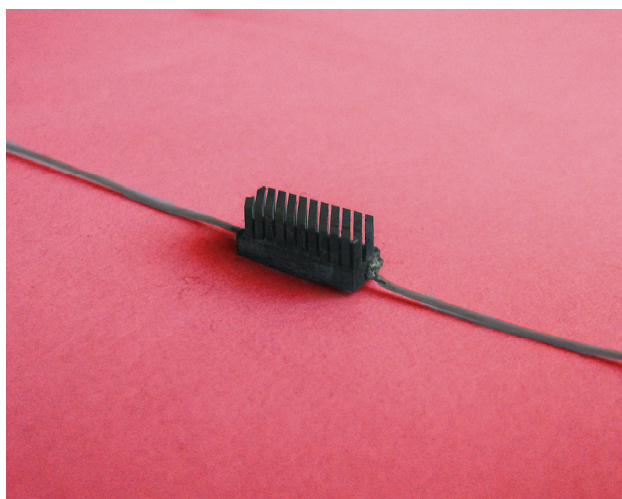


Рис. 6. Двошаровий термоелемент з періодично профільованою поверхнею.

Схема експерименту по вимірюванню ЕРС, потужності та ККД профільованих термоелементів

Схему експериментальної установки для вимірювання ЕРС та потужності шаруватих термоелементів показано на рис. 7.

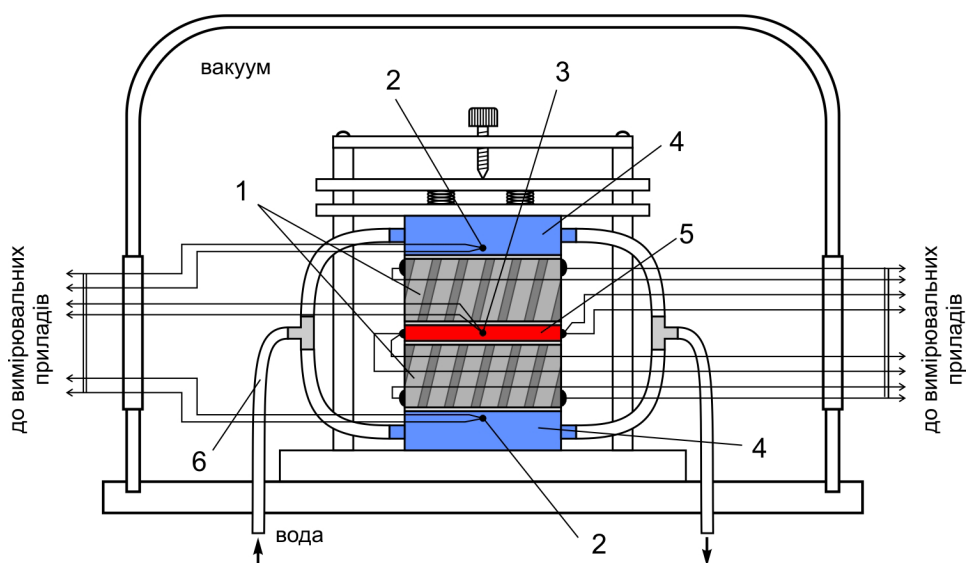


Рис.7. Схема експериментальної установки для дослідження двошарових термоелементів з періодично профільованою поверхнею:

- 1 – двошарові термоелементи, 2 – термопари для контролю температури холодних граней,
3 – термопара для контролю температури гарячих граней,
4 – тепловідводи, 5 – нагрівник, 6 – магістраль для подачі води до тепловідводів.

Вимірювання проводиться для двох двошарових термоелементів з періодично профільованою поверхнею 1, які включені в електричне коло послідовно. Температура гарячих граней термоелементів задається нагрівником 5 та контролюється термопарою 3. Температура холодних граней контролюється термопарами 2 та задається тепловідводами 4, через які по магістралі 6 циркулює вода заданої температури. Всі вимірювання проводяться в умовах вакууму 10^{-5} мм. рт. ст. На рис. 8 показано установку в процесі проведення експерименту.

У ході досліджень вимірювалися залежності ЕРС та потужності двошарових термоелементів з періодично профільованою поверхнею від температури гарячої грані. Температура холодної грані термоелемента складала 290 К. Термоелектрорушійна сила пари термоелементів вимірювалася у ненавантаженому колі.

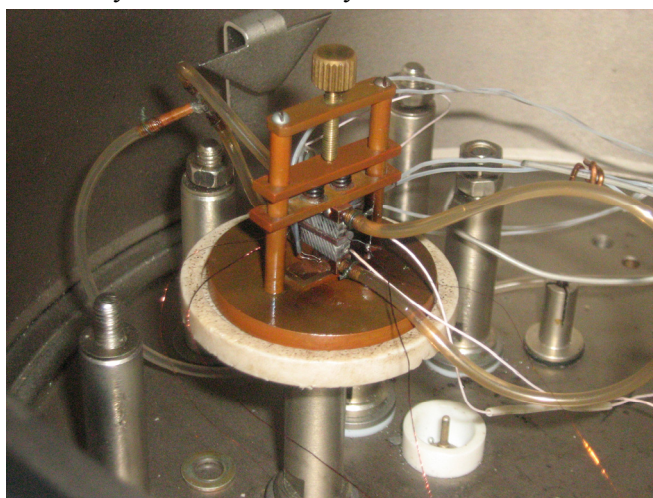


Рис.8. Установка для вимірювання ЕРС та потужності двошарових термоелементів з періодично профільованою поверхнею.

Результати експериментальних досліджень двошарових термоелементів з періодично профільованою поверхнею

Для визначення опору термоелементів, максимальної потужності W та ККД було знято навантажувальні характеристики. При оптимальному навантаженні термоелементів фіксувалася електрична потужність, що підводиться до нагрівника та з урахуванням теплових втрат по електричних провідниках і термопарі, а також випромінюванням з бокових поверхонь нагрівника, визначався тепловий потік Q , що проходить через термоелементи.

На рис. 9 наведено вигляд навантажувальних характеристик включеної послідовно пари двошарових термоелементів з періодично профільованою поверхнею, отриманих на експерименті.

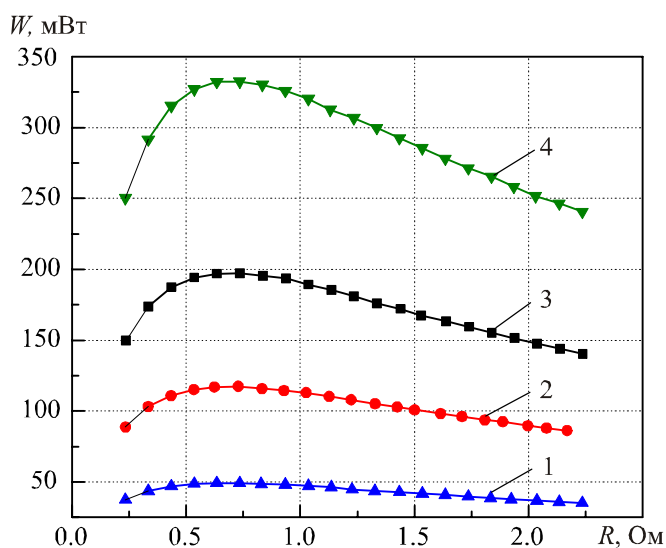


Рис.9. Навантажувальні характеристики включеної послідовно пари двошарових термоелементів з періодично профільованою поверхнею при різних перепадах температур: 1 - $\Delta T=84$ К; 2 - $\Delta T=130$ К; 3 - $\Delta T=185$ К; 4 - $\Delta T=285$ К.

Для порівняння експериментальних результатів з розрахунками комп'ютерної моделі було проведено комп'ютерне моделювання. В процесі моделювання розраховано значення поперечної термоЕРС та потужності двошарового термоелемента з періодично профільованою поверхнею довжиною 20 мм., що задовольняє умові послідовного з'єднання двох термоелементів довжиною по 10 мм кожен.

Результати вимірювання залежності поперечної термоЕРС від перепаду температур на термоелементі та відповідних комп'ютерних експериментів наведено на рис. 10.

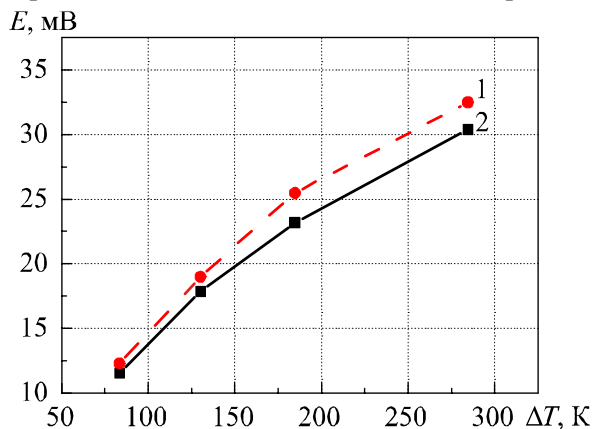


Рис. 10. Залежність поперечної термоЕРС двошарового термоелемента з періодично профільованою поверхнею від перепаду температур на термоелементі: 1 – комп'ютерний експеримент, 2 – фізичний експеримент.

На рис. 11 наведено графіки залежностей потужності двошарового термоелемента з періодично профільованою поверхнею термоелемента від перепаду температур на термоелементі. Відхилення розрахованих комп'ютерним моделюванням та експериментально визначених значень потужності складають не більше 6% і лежать в межах похибки експерименту.

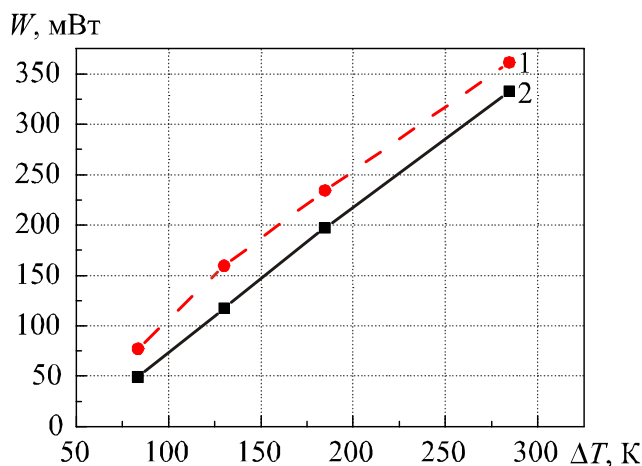


Рис. 11. Залежність електричної потужності двошарового термоелемента з періодично профільованою поверхнею від перепаду температур на термоелементі:
1 – комп'ютерний експеримент, 2 – фізичний експеримент.

Отже, двошарові термоелементи з періодично профільованою поверхнею розширюють елементну базу термоелектрики та є перспективними для використання в якості термочутливих елементів різних теплометричних приладів. Вони сприяють розвитку та створенню на їх основі детекторів випромінювання, датчиків теплового потоку, мікрокалориметрів, тепломірів.

Висновки

1. Виготовлено двошаровий термоелемент з періодично профільованою поверхнею, який при перепаді температури 285 К генерує поперечну термоЕРС рівну 30.4 мВ, при цьому потужність – 332 мВ.
2. Експериментально підтверджено результати комп'ютерного моделювання двошарового термоелемента з періодично профільованою поверхнею. Показано, що відхилення розрахованих та експериментально отриманих значень ЕРС та потужності складає не більше 6%.
3. Використання двошарових термоелементів з періодично профільованою поверхнею дає можливість отримати більші значення поперечної ЕРС, потужності та ККД порівняно з анізотропними та короткозамкненими. Це розширює можливості практичних застосувань поперечних термоелектрорушійних сил.

Література

1. Голдсмід Х. Дж. Искусственные поперечные термоэлементы с пористым компонентом /Х. Дж. Голдсмід // Термоелектричество. – 2008. – №1. – С. 7–12.
2. Голдсмід Х. Дж. Матеріали для штучних поперечних термоелектричних приладів / Х. Дж. Голдсмід // Термоелектрика. – 2008. – №4. – С. 42–51.
3. Goldsmid, H. J., GEC Journal, **29**, 1963, p. 158.

4. Анатичук Л. И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – К.: Наукова думка, 1979. - 768с.
5. Анатичук Л. І. Комп'ютерне моделювання процесів перетворення енергії у двошаровому термоелементі з періодично профільованою поверхнею / Л.І. Анатичук, О.Я. Лусте, О.В. Ніцович // Термоелектрика. – 2007. – №2. – С.74-82.
6. Анатичук Л. І. Температурні залежності параметрів двошарового термоелемента з періодично профільованою поверхнею / Л.І. Анатичук, О.Я. Лусте, О.В. Ніцович // Термоелектрика. – 2008. – №2. – С.32-40.

Надійшла до редакції 26.02.2015

КАЛІБРУВАЛЬНИЙ СТЕНД ДЛЯ ДАТЧИКІВ ТЕПЛОВОГО ПОТОКУ

Новий калібрувальний стенд розроблено в Інституті технологічних вимірювань і технології датчиків Технічного університету Ільменау для калібрування датчиків теплового потоку. Стенд забезпечує відомі температури по обидві сторони датчика теплового потоку, на основі яких може бути визначений тепловий потік. Для визначення температур застосовується відомий метод, калібрування термометрів для вимірювання контактної поверхні. За допомогою значень, вимірюваних термопарами, розподіленими уздовж центральної осі двох усереднюючих блоків, екстраполюються температури поверхні кожного усереднюючого блока, і тим самим температури поверхні датчика теплового потоку. Екстрапольовані температури поверхні регулюються таким чином, що різниця двох температур змінюється в діапазоні від 0 до 200 мК. Використовуючи ці різниці температур і сигнал датчика, можна визначити зсув і чутливість датчика теплового потоку. Датчики теплового потоку на основі термобатарей і датчики на основі поперечного ефекту Зеебека було побудовано й відкалібровано на стенді.

Ключові слова: датчик теплового потоку, калібрування, температура поверхні

A new calibration bench was developed at the Institute for Process Measurement and Sensor Technology of Technische Universität Ilmenau to calibrate heat flux sensors (HFS). The bench provides well known temperatures at both sides of the HFS, from which the heat flux can be determined. The temperatures are determined using a method known from the calibration of contact surface thermometers. By means of the values measured by thermocouples distributed along the central axis of two homogenization blocks, the surface temperatures of each homogenization block, and thereby the surface temperatures of the HFS, are extrapolated. The extrapolated surface temperatures are controlled in a manner that the difference between the two temperatures changes in the range of 0 mK to 200 mK. Using these temperature differences and the sensor signal, the offset and the sensitivity of the HFS can be determined. HFS based on thermopiles and HFS based on the transversal seebeck-effect were constructed calibrated at the bench.

Key words: heat flux sensor, calibration, surface temperature

Вступ

Датчики теплового потоку провідної природи звичайно калібруються на тендах методом ізольованої гарячої плити [1]. Цей метод вимагає відомого теплового потоку через досліджуваний датчик. Такий тепловий потік зазвичай створюється нагрівачем з однієї сторони датчика теплового потоку, вимірюється за допомогою різниці температур на пластині, відомої геометрії і теплопровідності, та розсіюється тепловідводом з іншої сторони датчика теплового потоку. Одною з основних вимог цього методу є спрямований потік від джерела тепла через

досліджуваний датчик, що може бути забезпеченим повністю. Калібрувальний стенд, показаний у пропонованій статті, використовує інший підхід. Для дослідження характеристик досліджуваного датчика визначається температура його поверхні.

Конструкція та принцип роботи

Калібрувальний стенд

Калібрувальний стенд являє собою осьову симетричну конструкцію, що складається із двох спіральних нагрівачів і двох циліндричних усереднюючих блоків (сталь 1.4301) з інтегральними термопарами K -типу, оточеними ізоляцією з лужно-земельної силікатної вати (рис. 1). Усереднюючі блоки мають діаметр 76 мм і висоту 25 мм. Геометрія повітряного проміжку між блоками залежить від геометрії досліджуваного датчика. Потужність нагрівачів у верхній частині верхнього і в нижній частині нижнього усереднюючого блока можна регулювати індивідуально та нагрівати стенд у температурному діапазоні від 20 °С до 400 °С.

Три термопари в кожному усереднюючому блоці використовуються для екстраполяції температур поверхні блоків за допомогою методу квадратного многочлена. Цей метод відомий як метод калібрування контактних термометрів для вимірювання температури поверхні [2]. За допомогою цього методу температури поверхні усереднюючих блоків і датчиків теплового потоку відповідно визначаються та використовуються як регульована змінна. Нагрівачі дають можливість регулювати температури таким чином, що різниця екстрапольованих температур поверхні змінюється від $\Delta T = 0$ К до $\Delta T = \pm 200$ мК. Встановлено, що різниця температур 200 мК досить велика, щоб одержати сигнал, що піддається обчисленню, і досить мала, щоб одержати не дуже сильну деформацію теплового поля.

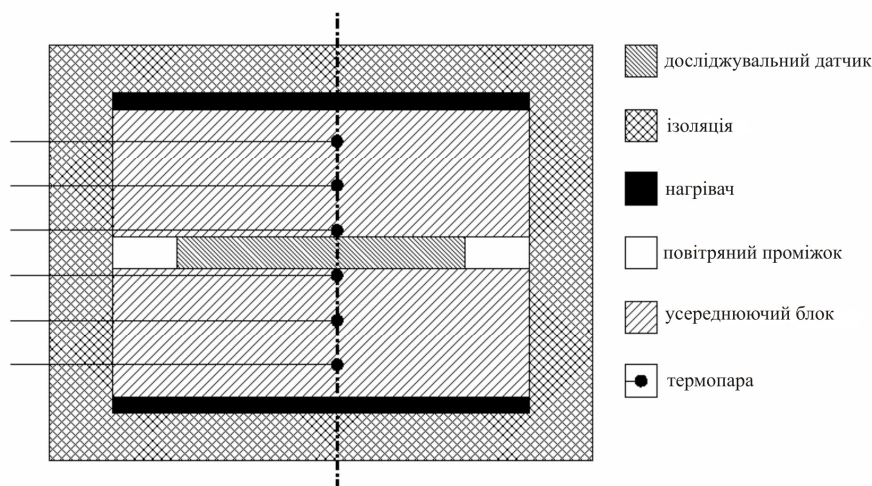


Рис. 1. Конструкція калібрувального стенда.

Принцип роботи

Мета калібрування – визначити чутливість S і зсув U_0 характеристики (1) датчика теплового потоку (HFS)

$$U_{\text{HFS}} = U_0 + S \cdot \Delta T, \quad (1)$$

де ΔT – різниця температур між верхньою й нижньою частиною датчика теплового потоку.

Кожна з температур має похибки за рахунок вимірювання температур і невідомого температурного поля на поверхні датчика теплового потоку (2).

$$U_{\text{HFS}} = U_0 + S \cdot [(T_{\text{upper}} + E_{\text{upper}}) - (T_{\text{lower}} + E_{\text{lower}})]. \quad (2)$$

Щоб компенсувати вплив цих похибок, дві різниці температур $T_{\text{upper}} - T_{\text{lower}}$ (а і б) використовуються для визначення $S(\Delta T)$. Припустивши, що похибки E постійні або змінюються незначним чином, $S(\Delta T)$ можна визначити, використовуючи два сигнали U і чотири температури T (3):

$$\begin{aligned} U_{\text{HFS,a}} &= U_0 + S \cdot [(T_{\text{upper,a}} + E_{\text{upper}}) - (T_{\text{lower,a}} + E_{\text{lower}})] \\ U_{\text{HFS,b}} &= U_0 + S \cdot [(T_{\text{upper,b}} + E_{\text{upper}}) - (T_{\text{lower,b}} + E_{\text{lower}})] \\ S(\Delta T) &= \frac{U_{\text{HFS,a}} - U_{\text{HFS,b}}}{(T_{\text{upper,a}} - T_{\text{lower,a}}) - (T_{\text{upper,b}} - T_{\text{lower,b}})}. \end{aligned} \quad (3)$$

Щоб визначити зсув U_0 , датчик теплового потоку необхідно перемкнути за однієї температури або змінити полярність електричного з'єднання з досліджуванним приладом (4):

$$\begin{aligned} U_{\text{HFS,plus}} &= U_0 + S \cdot [(T_{\text{upper}} + E_{\text{upper}}) - (T_{\text{lower}} + E_{\text{lower}})] \\ U_{\text{HFS,min us}} &= U_0 + S \cdot [(T_{\text{lower}} + E_{\text{lower}}) - (T_{\text{upper}} + E_{\text{upper}})] \\ U_0 &= \frac{U_{\text{HFS,plus}} + U_{\text{HFS,min us}}}{2}. \end{aligned} \quad (4)$$

Щоб одержати чутливість як функцію теплового потоку \dot{q} , використовується одномірне формулювання закону Фур'є (5)

$$\dot{q} = -\lambda \nabla T, \quad (5)$$

де λ – теплопровідність. Допускаючи одномірну теплопровідність та постійний градієнт температури по довжині датчика l , одержимо (6):

$$\dot{q} = -\frac{\lambda}{l} \Delta T. \quad (6)$$

З використанням рівнянь (3) і (6) чутливість $S(\dot{q})$ описується рівнянням (7).

$$S(\dot{q}) = \frac{l}{\lambda} \cdot \frac{U_{\text{HFS,a}} - U_{\text{HFS,b}}}{(T_{\text{upper,a}} - T_{\text{lower,a}}) - (T_{\text{upper,b}} - T_{\text{lower,b}})}. \quad (7)$$

Теплопровідність і товщина залежать від температури, але їх змінами в невеликому температурному інтервалі 200 мК можна знехтувати:

Досліджувані датчики

Досліджувані датчики було сконструйовано в Інституті технологічних вимірювань і технології датчиків Технічного університету Ільменау. Було використано два принципи: одна конструкція на основі термобатарей, що є відомим принципом для датчиків теплового потоку

[3], а інша – на основі поперечного ефекту Зеебека [4, 5]. Обидва типи датчиків мали однакові геометричні параметри – диски діаметром 54 мм і висотою 1.5 мм.

Датчики теплового потоку на основі термобатарей

Датчики складаються із двох кілець термопар типу-Е, термічно з'єднаних паралельно і послідовно електрично. Ці так звані термобатареї мають 25 спаїв на внутрішньому кільці і 35 спаїв на зовнішньому кільці й монтуються на опорі зі склокераміки ($\lambda = 1.72 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$, рис.2). Для дослідження впливу наповнювача (теплопровідний наповнювач, $\lambda = 3 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$) було створено датчики з наповнювачем і без нього.

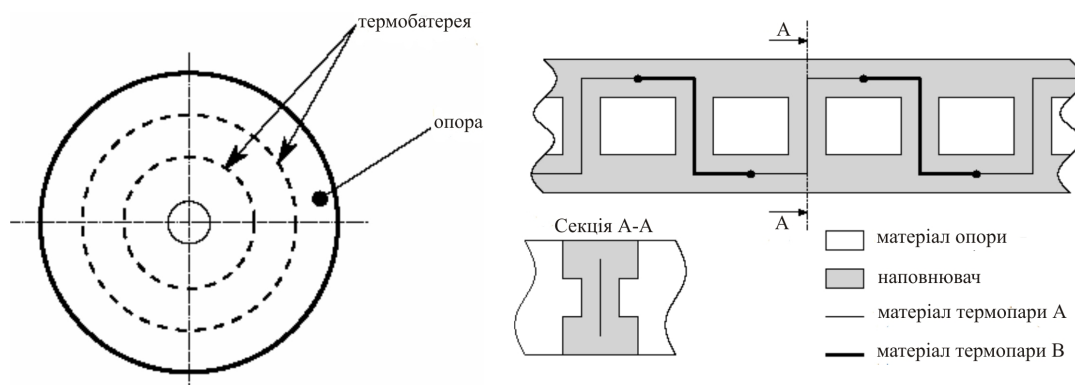


Рис. 2. Конструкція датчика теплового потоку й поперечний переріз уздовж однієї термобатарей.

Теоретична чутливість $S(\dot{q})$ (8)

$$S(\dot{q}) = \frac{n \cdot S_{TC}(T) \cdot l_j}{\lambda} \quad (8)$$

залежить від чутливості $S_{TC}(T)$ термопар типу-Е, відстані між спаями l_j , теплопровідності й числа n термопар у термобатарей [3]. Чутливість $S(\Delta T)$ залежить тільки від $S_{TC}(T)$ і n (9).

$$S(\Delta T) = n \cdot S_{TC}(T). \quad (9)$$

Для розрахунків теоретичної чутливості було використано еквівалентну електричну схему [2]. За допомогою цієї моделі й значень $S_{TC}(T)$ із [6] для різних температур було визначено чутливість (табл. 1).

Таблиця 1

Теоретична чутливість датчика теплового потоку на основі термобатарей

термобатарея	60 °C		100 °C		150 °C	
	$S(\Delta T)$, мкВК ⁻¹	$S(\dot{q})$, мкВВТ ⁻¹ м ²	$S(\Delta T)$, мкВК ⁻¹	$S(\Delta T)$, мкВВТ ⁻¹ м ²	$S(\dot{q})$, мкВК ⁻¹	$S(\Delta T)$, мкВВТ ⁻¹ м ²
25 з наповнювачем	56.96	406.83	58.61	56.96	406.83	58.61
35 з наповнювачем	79.66	568.28	81.96	79.66	568.28	81.96
25 без наповнювача	40.42	194.97	41.59	40.42	194.97	41.59
35 без наповнювача	56.51	272.20	58.14	56.51	272.20	58.14

Датчик теплового потоку на основі поперечного ефекту Зеебека

Основною частиною датчиків є суцільний диск, утворений шарами *NiCr* і *CuNi*, складеними в стос. Ці метали (матеріал для термопари типу *E*) зварені дифузійним зварюванням і розрізані на диски під кутом 45° (рис. 3). У цьому штучному анізотропному матеріалі коефіцієнт Зеебека σ й теплопровідність λ є тензорами другого порядку та описуються (10) і (11), де λ_{\parallel} й σ_{\parallel} описують властивості матеріалу уздовж, а λ_{\perp} й σ_{\perp} – перпендикулярно основної осі стоса [5].

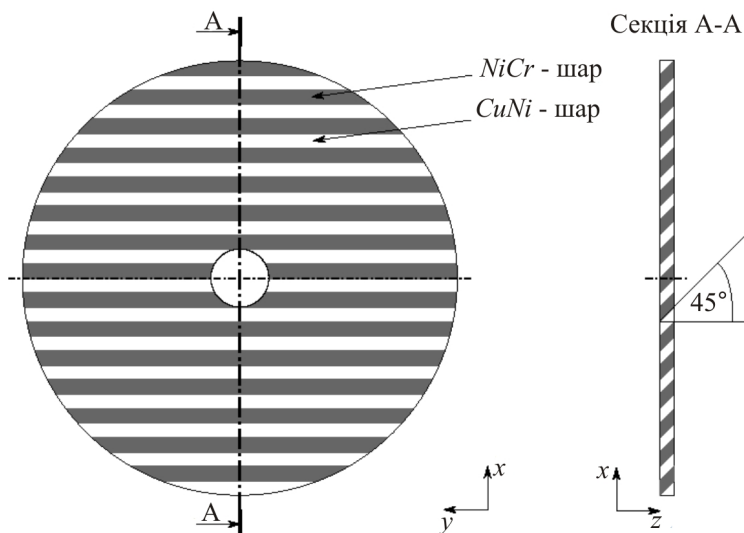


Рис. 3. Конструкція датчика теплового потоку зі штучного анізотропного матеріалу.

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{\parallel} \cos^2 \alpha + \sigma_{\perp} \sin^2 \alpha & 0 & \frac{1}{2}(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \sin(2\alpha) \\ 0 & \sigma_{\parallel} & 0 \\ \frac{1}{2}(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \sin(2\alpha) & 0 & \sigma_{\parallel} \cos^2 \alpha + \sigma_{\perp} \sin^2 \alpha \end{bmatrix} \quad (10)$$

$$\lambda = \begin{bmatrix} \lambda_{\parallel} \cos^2 \alpha + \lambda_{\perp} \sin^2 \alpha & 0 & \frac{1}{2}(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}) \sin(2\alpha) \\ 0 & \lambda_{\parallel} & 0 \\ \frac{1}{2}(\lambda_{\parallel} - \lambda_{\perp}) \sin(2\alpha) & 0 & \lambda_{\parallel} \cos^2 \alpha + \lambda_{\perp} \sin^2 \alpha \end{bmatrix}. \quad (11)$$

Сигналом датчика служить електричне поле E , створюване термоЕРС всередині датчика (12), інтегроване уздовж напрямку вимірюваної напруги, у цьому випадку U_x (13)

$$E = \sigma \nabla T, \quad (12)$$

$$U_x = \int_0^d \left((\sigma_{\parallel} \cos^2 \alpha + \sigma_{\perp} \sin^2 \alpha) \frac{\partial T}{\partial x} + \frac{1}{2}(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \sin(2\alpha) \frac{\partial T}{\partial z} \right) dx. \quad (13)$$

Припускаючи одномірну теплопровідність в напрямку z з постійним градієнтом, одержимо сигнал датчика як функцію різниці температур ΔT у напрямку z (14):

$$U_x = \frac{1}{2}(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \sin(2\alpha) \frac{d}{l} \Delta T_z. \quad (14)$$

Отже, теоретична чутливість $S(\Delta T)$ залежить від анізотропії термоЕРС $(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp})$ кута, що відсікає α , діаметра d і товщини датчика l . Крім того, теоретична чутливість $S(\dot{q})$ залежить від теплопровідності λ в напрямку z :

$$S(\Delta T) = \frac{U_x}{\Delta T_z} = \frac{1}{2}(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \sin(2\alpha) \frac{d}{l}, \quad (15)$$

$$S(\dot{q}) = \frac{U_x}{\dot{q}_z} = \frac{(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) \sin(2\alpha) d}{(\lambda_{\parallel} \cos^2 \alpha + \lambda_{\perp} \sin^2 \alpha) l}. \quad (16)$$

На відміну від датчиків теплового потоку на основі термобатареї, теоретична чутливість цієї конструкції залежить від більшого числа властивостей матеріалу. Крім вищезгаданих властивостей, електричний питомий опір використовується для визначення σ_{\parallel} [5]. Оскільки ці властивості матеріалу точно невідомі і в літературі можна зустріти кілька різних значень, моделювання чутливості методом Монте-Карло було виконано з використанням значень, наведених у табл. 2 і $\pm 20\%$ коливання кожного з них.

Таблиця 2

Властивості матеріалів NiCr і CuNi [2], [7], [8], [9]

матеріал	σ , мкВК ⁻¹	λ , Втм ⁻¹ К ⁻¹	γ , мкОм ⁻¹ м ⁻¹
NiCr	28.07	19.0	1.4
CuNi	-42.05	25.29	2.0

Результатом такого моделювання є мінімальні й максимальні очікувані значення чутливості за трьох температур, наведених в табл. 3. Значну відмінність між мінімальними й максимальними очікуваними значеннями можна пояснити нелінійним співвідношенням властивостей матеріалу в моделі (10). Розраховані значення визначають діапазон, у якому повинні лежати результати калібрування, щоб вважатися достовірними.

Таблиця 3

Мінімальна й максимальна теоретична чутливості датчика теплового потоку на основі поперечного ефекту Зеебека

значення	60 °С		100 °С		150 °С	
	$S(\Delta T)$, мкВК ⁻¹	$S(\dot{q})$, нВВт ⁻¹ м ²	$S(\Delta T)$, мкВК ⁻¹	$S(\Delta T)$, нВВт ⁻¹ м ²	$S(\dot{q})$, мкВК ⁻¹	$S(\Delta T)$, нВВт ⁻¹ м ²
мінімальне	0.46	0.06	0.52	0.07	0.56	0.08
максимальне	421.80	59.89	441.74	62.83	467.90	66.44

Властивості стенда

Стабільність температур поверхні

Кожна з екстрапольованих температур поверхні регулюється відповідно PID-контролером. Ці контролери здатні утримувати задане значення, але з коливаннями із періодом близько 300 сек і величиною менше 30 мК (рис. 4).

Ці коливання викликані періодичною зміною температури в лабораторії у зв'язку зі станом повітря, поперечною чутливістю двох контролерів і відсутністю активного охолодження. Проте такої якості контрольованих температур для калібрування досить, оскільки інтервали інтегрування у 600 секунд є можливими при калібруванні.

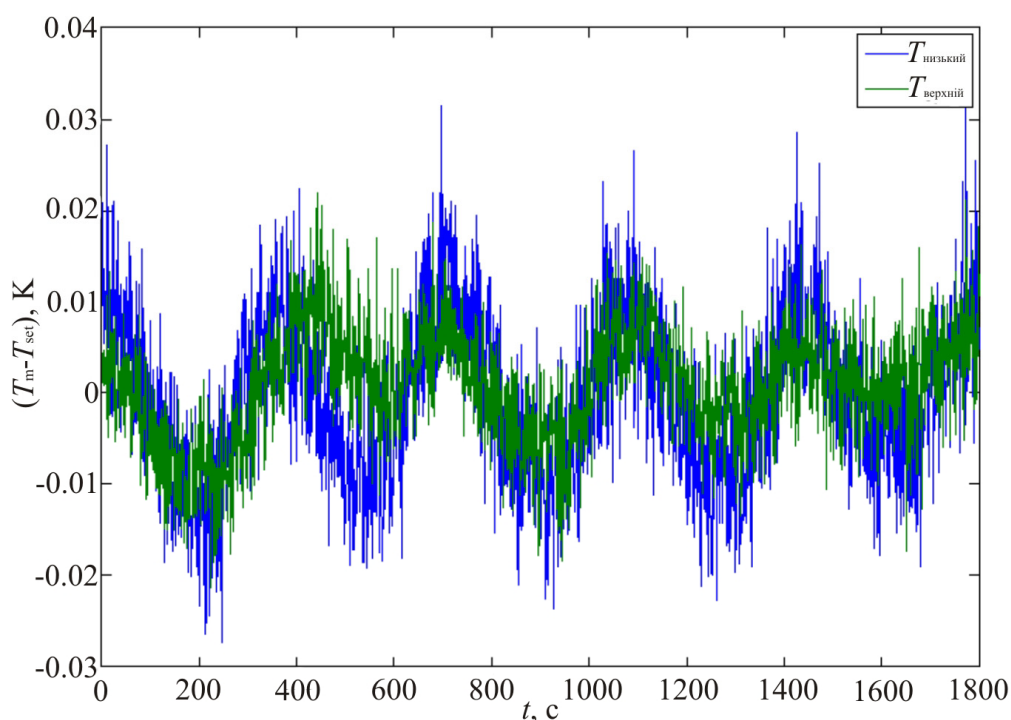


Рис. 4. Різниця температур між заданою температурою T_{set} і вимірюваними температурами поверхні T_m верхнього й нижнього усереднючого блока в стаціонарному режимі.

Осьовий розподіл температури

На рис. 5 показано осьовий розподіл температури в блоках під час калібрування за $T_{set} \sim 100$ °С з різницею температур $T_{upper} - T_{lower} = 100$ мК.

У кожному блоці розподіл температури описується квадратичною функцією. Відхилення лінійного розподілу викликане теплообміном відповідно з іншим блоком і втратами тепла через неідеальну ізоляцію. Розподіл температур на обох блоках є показником впливу теплових контактних опорів між датчиком теплового потоку й поверхнями блоків.

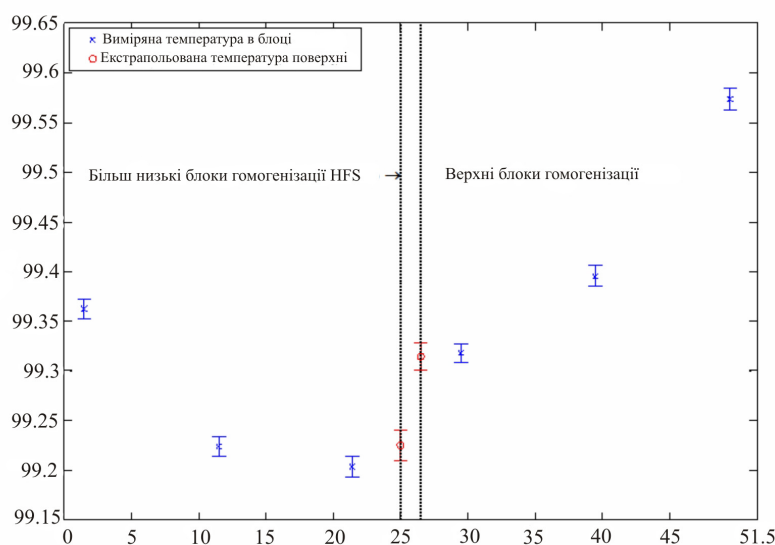


Рис. 5. Аксіальний розподіл температури від висоти $h=0$ мм (низ) до $h=51.5$ мм (верх) стенда за $T_{set} \sim 100$ °C і різниці температур $T_{upper}-T_{lower} = 100$ мК. Планки похибок показують стандартне відхилення температур (2500 точок даних).

Однорідність температурного поля

З метою визначення однорідності температурного поля по обидва боки від датчика теплового потоку використано термопару для вимірювання температур поверхні в декількох точках. Для цього було виготовлено макет датчика теплового потоку з радіальним пазом, у який встановлено термопара. Для кожної серії вимірювань макет повертався на 45°. З кожним кутовим поворотом термопару переміщувалася в пазу від центру назовні на 2.5 мм. Це вимірювання здійснювалось у стаціонарному режимі температур поверхні за 60 °C. Результати на рис.6 показують, що абсолютна різниця температур на кожній поверхні має величину 160 мК. Відмінність між вимірюваним температурним полем і типовим із градієнтом у радіальному напрямку можна пояснити формою нагрівачів. У зв'язку з нерівномірним притоком тепла температурне поле деформується, що було змодельовано методом кінцевих елементів (рис. 7).

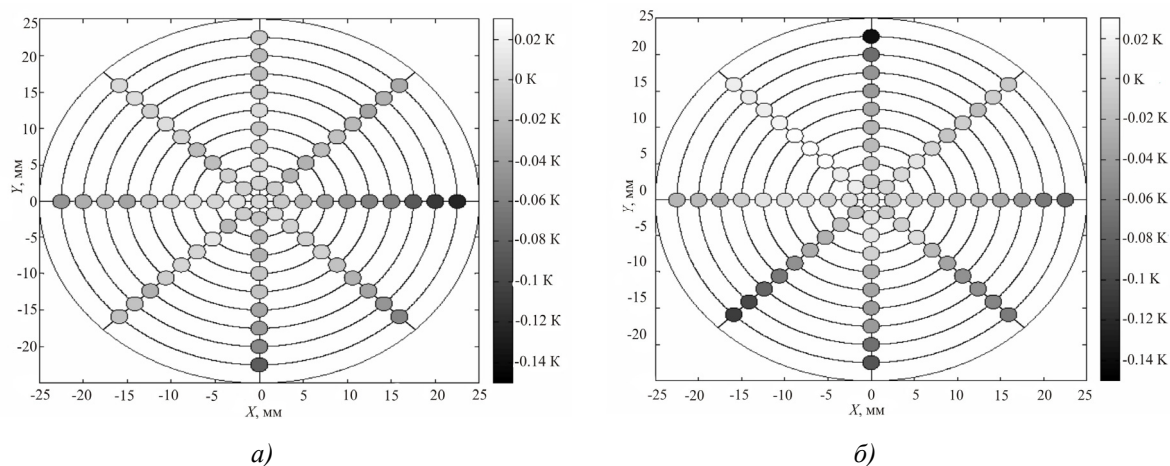


Рис. 6. Температурне поле на поверхні верхнього (а) і нижнього (б) усереднюючого блоку за $T_{set} = 60$ °C; показано відмінність від екстрапольованої температури поверхні в центрі.

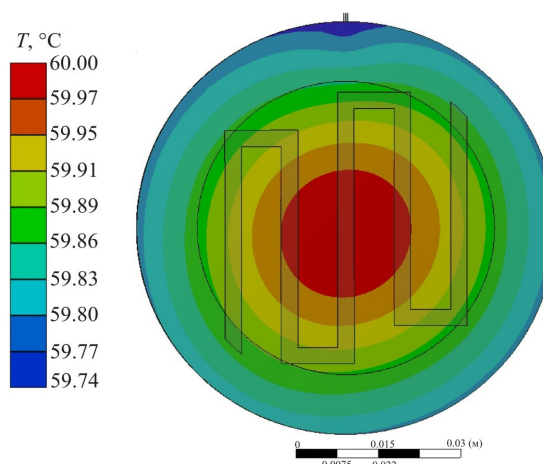


Рис. 7. Моделювання температурного поля методом кінцевих елементів, викликаного неоднорідним притоком тепла. Показано усереднюючий блок, нагрівник і положення датчика теплового потоку.

Результати калібрування

Датчики теплового потоку на основі термобатарей

У зв'язку із тривалим інтервалом інтегрування в кожній точці калібрування за однієї температури триває близько 5 годин. За цей час здійснюються виміри в 5 точках для калібрування (рис. 8, рис. 9).

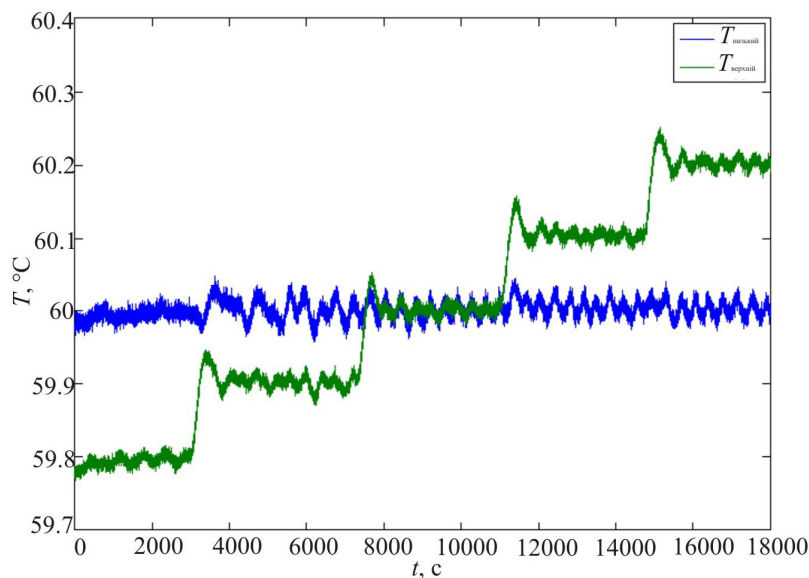


Рис. 8. Температури під час калібрування близько 60 °С.

Для визначення чутливості ці точки приводяться у відповідність із многочленом першого степеня методом найменших квадратів, що задовольняє рівнянню (3). Зсув відбувається в результаті температурних відмінностей, викликаних калібруванням термопари всередині усереднюючих блоків.

Значні відмінності між теоретичними й вимірюваними значеннями (табл. 4) викликані тепловими опорами між датчиком теплового потоку й поверхнями блоків. Ці опори ледь можуть бути виміряні, але також наявні в реальному обладнанні. У зв'язку з цим виміряні

чутливості можуть використовуватися в обладнанні, якщо властивості поверхні й контактні сили порівняні з умовами калібрування.

Таблиця 4

Вимірювана чутливість датчика теплового потоку на основі термобатарей

термобатерея	60 °C		100 °C		150 °C	
	$S(\Delta T)$, мкВК ⁻¹	$S(\dot{q})$, мкВВг ⁻¹ м ²	$S(\Delta T)$, мкВК ⁻¹	$S(\dot{q})$, мкВВг ⁻¹ м ²	$S(\Delta T)$, мкВК ⁻¹	$S(\dot{q})$, мкВВг ⁻¹ м ²
25 з наповнювачем	25.52	182.27	28.56	203.95	29.91	213.59
35 з наповнювачем	36.63	261.31	36.64	261.37	38.66	275.80
25 з наповнювачем	27.19	131.15	30.22	145.75	32.34	155.98
35 з наповнювачем	41.14	198.17	46.60	224.43	50.31	242.31

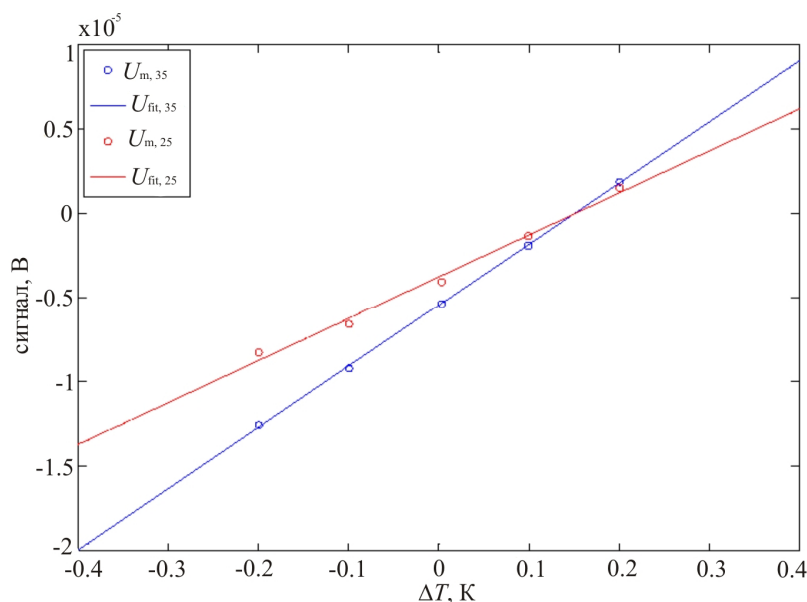


Рис. 9. Сигнали датчика під час калібрування близько 60 °C. U_m – вимірюваний сигнал кожної термобатарей, U_{fit} – апроксимований многочлен першого степеня, від якого вимірюється чутливість.

Відносна похибка E_r (17)

$$E_r = \frac{S_m - S_t}{S_t} \cdot 100 \quad (17)$$

вимірюваної чутливості S_m у порівнянні з теоретичної S_t (таблиця 5) показує, що відносна похибка знижується з підвищенням температури й відсутності наповнювача в датчику теплового потоку. Це свідчить про вплив контактного опору. Ці контактні опори проявляють більше впливу на чутливість, ніж теплопровідність через повітря або керамічний наповнювач. Крім того, вплив теплопередачі за рахунок випромінювання підсилюється за більш високих температур, коли між термобатарейми і поверхнею усереднюючих блоків є тільки повітря.

Таблиця 5

Відносна похибка чутливості

	60 °C	100 °C	150 °C
термобатерея	$E_r, \%$	$E_r, \%$	$E_r, \%$
25 з наповнювачем	-55.20	-51.27	-50.59
35 з наповнювачем	-54.02	-55.30	-54.32
25 з наповнювачем	-32.73	-27.34	-24.70
35 з наповнювачем	-27.20	-19.85	-16.22

Датчики теплового потоку на основі поперечного ефекту Зесбека

Для цього калібрування застосовувалася така ж температурна послідовність, як показано на рис. 8. Результати також показують зсув у зв'язку з калібруванням термопар усередині нормалізуючих блоків.

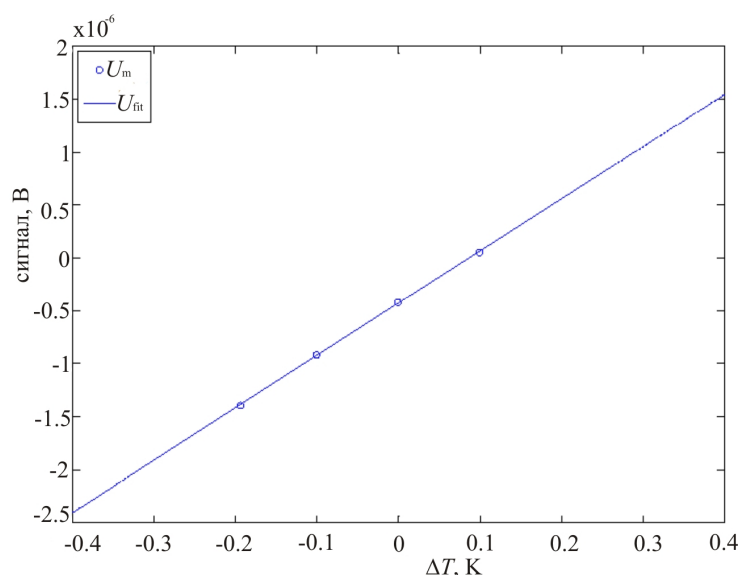


Рис. 10. Сигнали датчика за калібрування близько 60 °C. U_m – вимірюваний сигнал, U_{fit} – апроксимований многочлен першого ступеня, від якого вимірюється чутливість.

Вимірювані значення чутливості наведено в таблиці 6, де властивості матеріалу з табл. 2 використано для розрахунків $S(\dot{q})$. Значення перебувають в очікуваному діапазоні, і спостерігається зростання чутливості з підвищенням абсолютної температури.

Таблиця 6

Вимірювана чутливість датчика теплового потоку на основі поперечного ефекту Зесбека

60 °C		100 °C		150 °C	
$S(\Delta T),$ мкВК ⁻¹	$S(\dot{q}),$ нВВт ⁻¹ м ²	$S(\Delta T),$ мкВК ⁻¹	$S(\Delta T),$ нВВт ⁻¹ м ²	$S(\dot{q}),$ мкВК ⁻¹	$S(\Delta T),$ нВВт ⁻¹ м ²
4.93	0.68	5.50	0.75	6.09	0.83

Висновки й перспективи

Було розроблено, побудовано і випробовано новий стенд для калібрування датчиків теплового потоку. Виміряні теплові властивості стенда такі, як температурна стабільність, аксіальний і радіальний розподіли температури. Результати показують, що стенд може застосовуватися для калібрування датчиків теплового потоку за невеликих потоків тепла. Було відкалібровано два типи датчиків, і порівняння вимірних чутливостей з теоретичними значеннями показало, що кожний вимір датчиком теплового потоку необхідно ретельно перевіряти через теплові контактні опори. Першу серію калібрувань від 60 °С до 150 °С уже проведено, здійснюється випробування за температур аж до 400 °С.

Подяка. Автори висловлюють подяку Федеральному міністерству освіти й наукових досліджень Німеччини за фінансову підтримку VIP-проекту “Tempkal”, у рамках якого розроблений даний калібрувальний стенд.

Література

1. F.Arpinio, M.Dell’Isola, G.Ficco, L.Iacomini, V.Fernicola, Design of a Calibration System for Heat Flux Meters, *International Journal of Thermophysics* **32**(11-12), 2727-2734 (2011).
2. F.Bernhard (Ed.), *Technische Temperaturmessung* (Berlin: Springer-Verlag, 2004).
3. P.R.N.Childs, J.R.Greenwood, C.A.Long, Heat Flux Measurement Techniques. In: *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science* (1999), p. 655-677
4. Andrey V.Mityakov, Sergey Z.Sapozhnikov, Vladimir Y.Mityakov, Andrei A.Snarskii, Maxim I.Zhenirovsky, Juha J.Pyrhönen, Gradient Heat Flux Sensors for High Temperature Environments, *Sensors and Actuators A: Physical* **176**,1-9 (2012).
5. K.Fischer, C.Stoiber, A. Kyarad, H.Lengfellner, Anisotropic Thermopower in Tilted Metallic Multilayer Structures, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **78**, 323-326 (2004).
6. DIN EN 60584-1: Thermopaare. Teil 1: Grundwerte der Thermospannung (1996)
7. ASTM, Standard Specification and Temperature-Electromotive Force (EMF) Tables for Standardized Thermocouples, 2003.
8. O.Madelung and G.K.White (Ed.): *Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik: Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik. Bd. 15: Metalle: Elektronische Transportphänomene, Teilband c: Wärmeleitfähigkeit von reinen Metallen und Legierungen* (Berlin Heidelberg New York Paris Tokyo Hong Kong Barcelona Budapest: Springer, 1991).
9. J.R.Davis, *Heat-Resistant Materials*, ASM Specialty Handbook (Materials Park Ohio: ASM International, 1997).

Надійшла до редакції 19.02.2015



Лобунець Ю.М.

Лобунець Ю.М.

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

ТЕГ ТЕПЛООБМІННОГО ТИПУ ДЛЯ МІКРО-ТЕС

Розглянуто можливості використання ТЕГ теплообмінного типу в схемах мікро-ТЕС. Окреслено перспективи застосування подібних ТЕГ.

Ключові слова: термоелектричний генератор, мікро-теплоелектростанція, когенерація

The application potential of heat exchange-type TEG in micro-CHP (combined heat and power) schemes is discussed. The outlook for using such TEG is outlined.

Key words: thermoelectric generator, micro-CHP, cogeneration

Вступ

Спільне виробництво теплоти та електроенергії (когенерація) – один з найбільш ефективних напрямів енергозбереження, що має надзвичайно широке поле впровадження. Цей напрям базується на тому, що всі споживачі теплової енергії використовують низькопотенціальні носії теплоти (гаряча вода, насичена пара), в той час як у виробництві таких теплоносіїв використовуються високопотенціальні джерела енергії (продукти згорання органічних палив). Використання частини теплової енергії у високотемпературному діапазоні для генерації електроенергії дає можливість значно підвищити ефективність використання палива та знизити собівартість теплової та електричної енергії. Когенераційні схеми насамперед знайшли застосування в промисловості, де для цього були наявні усі передумови, а потім почали поширюватись й на комунальне господарство, яке є одним з найбільших споживачів органічного палива. В першу чергу це стосується систем централізованого теплопостачання, де наявні можливості надбудови водогрійних котлів парогазовими або газопоршневими установками. Одночасно удосконалюються методи економічного стимулювання ресурсозберігаючих технологій. Науково-технічний прогрес у галузі використання відновлюваних джерел енергії (вітрової, сонячної, геотермальної енергії, енергії біомаси) невідворотно призводить до поширення й практичної реалізації концепції децентралізованого енергопостачання, де нарівні з потужними електроцентралями значну роль відіграють малопотужні розподілені джерела електроенергії, які працюють на єдину мережу. В найбільш розвинутих країнах цей процес заохочується спеціальними законодавчими актами й системою ціноутворення, які забезпечують рентабельність таких джерел енергії й відповідний приплив інвестицій в цю галузь, що також стимулює розробку нових технологій та обладнання для мікросистем когенерації (за правилами, прийнятими в ЄС, до мікротеплоелектростанцій

відносять системи потужністю до 50 кВт). Як приклад, можна навести системи мікро-ТЕС на базі побутових газових котлів, які працюють з використанням циклів Дизеля [1], Стірлінга [2] та Ренкіна [3]. Надзвичайно широкий ринок для таких систем у країнах ЄС, в США та Японії підтримують законодавчі акти, які дають можливість поставляти генеровану потужність в електричну мережу за тарифами, що забезпечують окупність обладнання. Попередній аналіз техніко-економічних показників таких систем робить можливим передбачати, що й термоелектричні генератори можуть знайти свою нішу на цьому ринку.

На рис.1 наведено когенераційну схему газового котла, що працює з використанням органічного циклу Ренкіна (OCR), [3]. Високотемпературні продукти згоряння газового палива 1 надходять у парогенератор 2, де генерується перегріта пара органічного теплоносія 3, який приводить в дію турбогенератор з робочим колесом спірального типу 4. Далі пара надходить у конденсатор 5, де віддає теплоту теплоносію системи опалення, й конденсується. Конденсат повертається в парогенератор, цикл замкнуто. Обовязкова умова для розглянутої схеми – наявність бака-акумулятора в системі опалення, дає можливість забезпечити більш рівномірний режим роботи генератора.

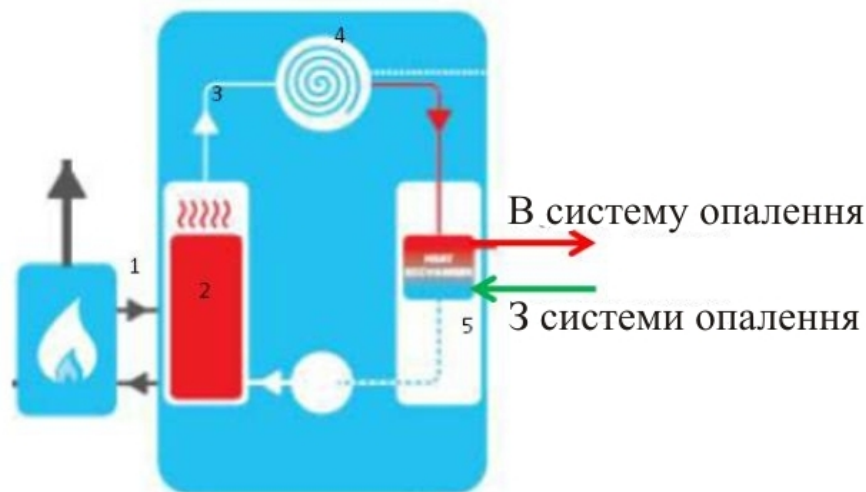


Рис.1. Схема мікро-ТЕС з OCR, [3].

Така мікро-ТЕС виробництва компанії Flow Energy, [3], має такі характеристики:

- теплова потужність – 16.9 кВт;
- електрична потужність – 1000 Вт;
- середня продуктивність – 2000 кВт-годин/рік;
- постачання гарячої води в систему опалення – 0.217 кг/сек;
- максимальна температура води - 82°C;
- витрати газу – 1.8 м³/годину;
- ККД тепловий – 92%;
- роздрібна вартість - 3675£ (5700\$US);
- тариф на електроенергію 0.1345 £/кВт-годину (0.2\$US/кВт-годину), [4].

Як впливає з наведених вище даних, коефіцієнт перетворення теплової енергії в електричну для цієї мікро-ТЕС становить близько 6%, тобто характеристики генеруючої частини цілком корелюються з рівнем характеристик сучасних ТЕГ. Нижче розглянуто одну з можливих схем ТЕГ для мікро - ТЕС та наведено результати аналізу її техніко-економічних характеристик.

Схема ТЕГ для мікро-ТЕС

Схему мікро - ТЕС/ТЕГ, що аналізується, наведено на рис. 2. На відміну від розглянутої вище вона потребує мінімальної модифікації бойлера й може бути адаптована до будь-якого газового котла шляхом зміни його температурного режиму. Газовий котел 1 нагріває проміжний теплоносіє до температури t_{ho} , після чого той надходить в гарячі канали ТЕГ теплообмінного типу 2, [5]. Теплоносіє з бака-акумулятора системи опалення 3 з температурою t_{xo} надходить в холодні канали ТЕГ, де догрівається до необхідної температури t_{xe} , після чого повертається в систему опалення. Частина теплового потоку, що протікає між теплоносіями, перетворюється на електроенергію. В схемі також необхідно застосувати інвертор 4 для перетворення постійного струму ТЕГ у змінний струм необхідних параметрів.



Рис. 2. Схема мікро-ТЕС/ТЕГ.

Розглянемо умови, за яких така мікро-ТЕС/ТЕГ може конкурувати зі схемою, заснованою на використанні ОЦР. Очевидно, що головною вимогою для цього є забезпечення техніко-економічних характеристик, що відповідають наведеним вище й забезпечують прийнятні строки окупності обладнання. Основні вихідні дані для аналізу мікро-ТЕС/ТЕГ можна визначити таким чином:

- електрична потужність $N_o = 1000$ Вт;
- теплова потужність $Q_o = 16,9$ кВт;
- температура гарячого теплоносія $t_{ho} = 250^\circ\text{C}$;
- температура води на вході в ТЕГ $t_{xo} = 65^\circ\text{C}$;
- максимальна питома вартість ТЕГ $Price_{max} = 1200$ \$/кВт.

Температуру гарячого теплоносія обрали виходячи з використання в ТЕГ низькотемпературного термоелектричного матеріалу (Bi_2Te_3). Максимальну питому вартість ТЕГ визначили, виходячи зі строку окупності в 3 роки, з врахуванням тарифу на електроенергію 0.2\$/кВт-годину.

Аналіз характеристик мікро-ТЕС/ТЕГ

Завдання аналізу полягає у визначенні в просторі основних техніко-економічних параметрів ТЕГ таких їх співвідношень, які забезпечують вирішення задачі. З цією метою скористаємось математичною моделлю, наведеною в [6]. В умовах, що розглядаються, вирішальний вплив на техніко-економічні характеристики ТЕГ вносить співвідношення

термічних опорів, які характеризують процес теплопереносу в системі нагриваючий теплоносій – термоелемент – охолоджуючий теплоносій. В узагальненому вигляді вони визначаються значеннями критеріїв Біо на холодній (Bi_x) та гарячій (Bi_h) сторонах термобатарей

$$Bi = \frac{\alpha h}{\lambda}, \quad (1)$$

де $\alpha = \frac{1}{R_i}$ – ефективний коефіцієнт теплообміну між поверхнею спаїв та теплоносієм, що

враховує всі термічні опори на шляху теплового потоку, сума яких дорівнює $Rt = \frac{1}{\alpha_0}$. Тут α_0 –

коефіцієнт тепловіддачі; 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 складова $\sum i = \frac{h_i}{\lambda_i}$ визначається переважно технологією виробництва

термобатарей, до незалежних параметрів слід віднести тільки висоту термоелементів h та коефіцієнти тепловіддачі на холодній α_x та гарячій стороні α_h . Розглянемо більш детально вплив цих параметрів та обмеження, які з ними пов'язані.

У [7] було показано, що для фіксованих умов теплообміну ($\alpha_x = \text{const}$; $\alpha_h = \text{const}$) максимум потужності реалізується за умови $Bi = 1$, тобто наявна цілком визначена оптимальна висота термоелемента h , яка забезпечує максимум потужності. В цьому разі наявний перепад температур $dt_o = [t_{ho} - t_{xo}]$ розподіляється порівну між корисним перепадом ($dT = T_h - T_x$) і втратами перепаду ($dt = [(t_{ho} - T_h) + (T_x - t_{xo})]$) на термічних опорах R_i . Вплив висоти термоелемента на ці параметри в безрозмірному вигляді ілюструє рис. 3.

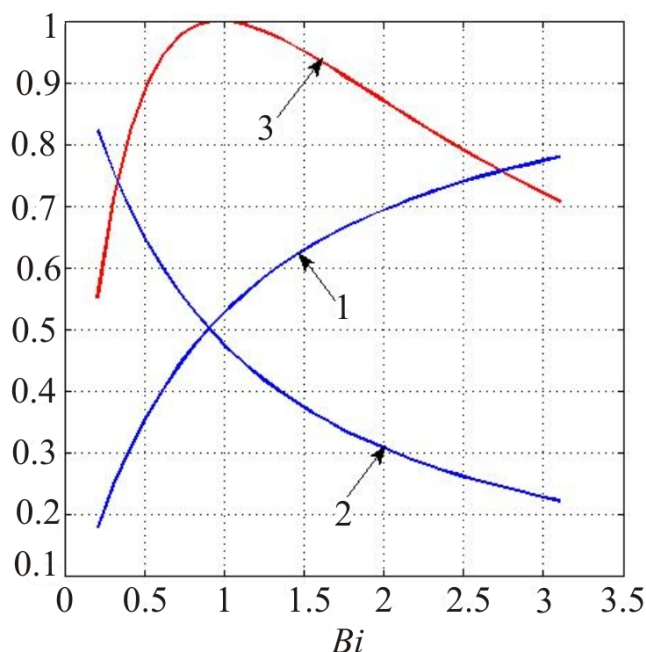


Рис. 3. Залежності корисного перепаду температур (1), втрат температурного напору (2) та потужності термоелемента (3) від критерія Біо.

У той же час абсолютне значення потужності суттєво залежить від значення коефіцієнта тепловіддачі й монотонно зростає зі зростом останнього (рис. 4).

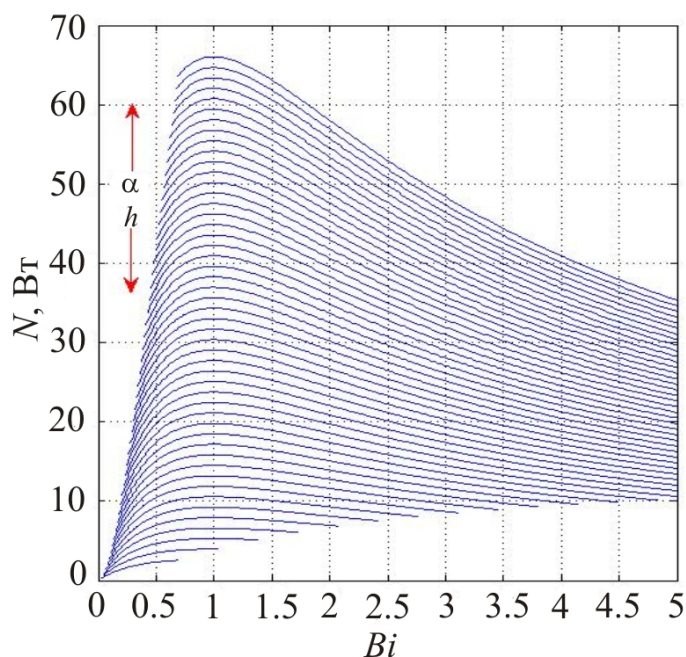


Рис. 4. Залежність потужності термоелектричного модуля від Bi для різних сполучень висоти термоелементів h та інтенсивності теплообміну α (стрілками зазначено напрямком зростання параметрів).

Таким чином, оптимальне значення висоти термоелементів для відомої інтенсивності теплообміну легко визначається з умови $Bi = 1$, рис. 5.

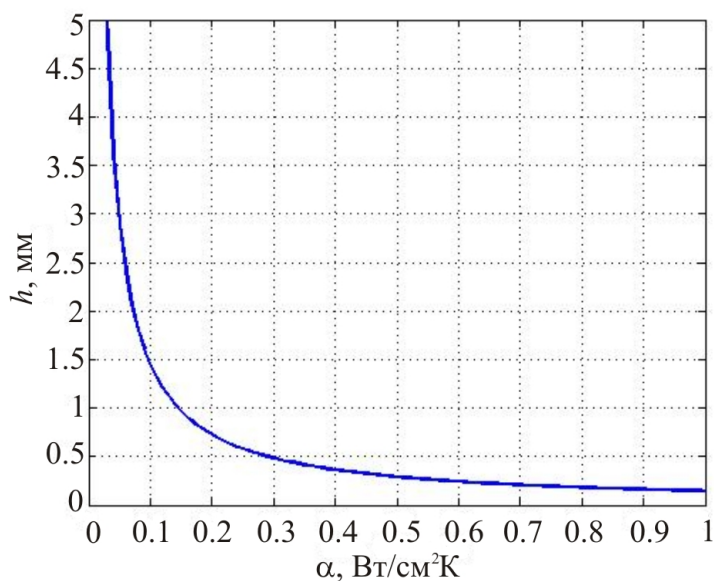


Рис. 5. Залежність оптимальної висоти термоелемента h від інтенсивності теплообміну α .

Залежності потужності та ККД стандартного модуля 50×50 мм від параметрів, що розглядаються, наведено на рис. 6 та рис. 7. На рис. 8 наведено контурний графік, який дає

наочне уявлення про співвідношення потужності та ККД модуля, які задовольняють одній з основних вимог задачі – $\text{ККД} > 6\%$ (відповідне співвідношення h та α позначено стрілками).

Для найбільш поширених технологій виготовлення термоелектричних модулів нижньою межею висоти термоелементів можна вважати $h=0.5$ мм. Як випливає з рис. 8, для ефективного використання термоелементів такої висоти необхідно забезпечити умову $\alpha > 0.25$ ($Rt=l/\alpha < 4$). Зважаючи на те, що типовим значенням коефіцієнта тепловіддчі для умов, що розглядаються, є $\alpha_0 \approx 1$ Вт/см²К (тобто $R_{\alpha} \approx 1$), можна сформулювати конкретні вимоги до якості теплопереходів термобатарей – їх сумарний термічний опір має вкладатися у значення $\sum i = \frac{h_i}{\lambda_i} < 3$.

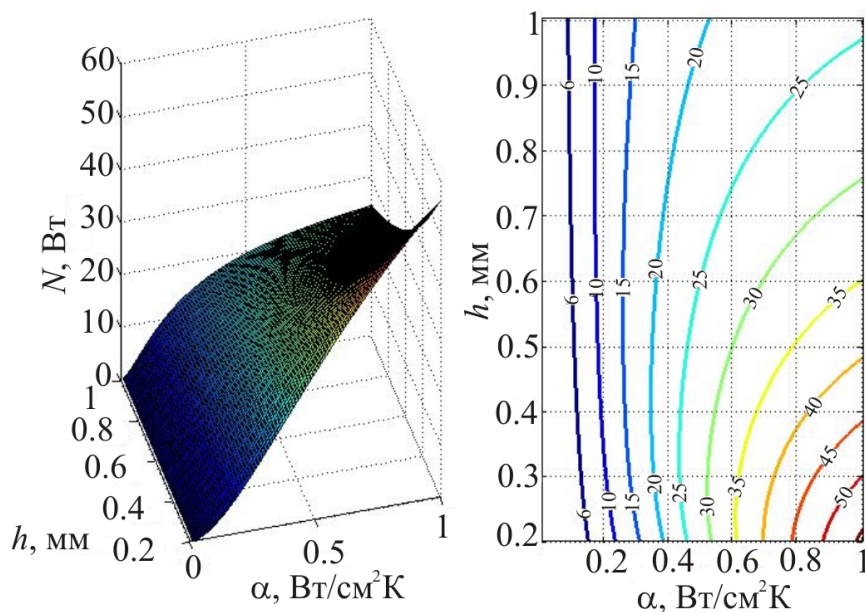


Рис. 6. Залежність потужності модуля ТЕГ N від h та α .

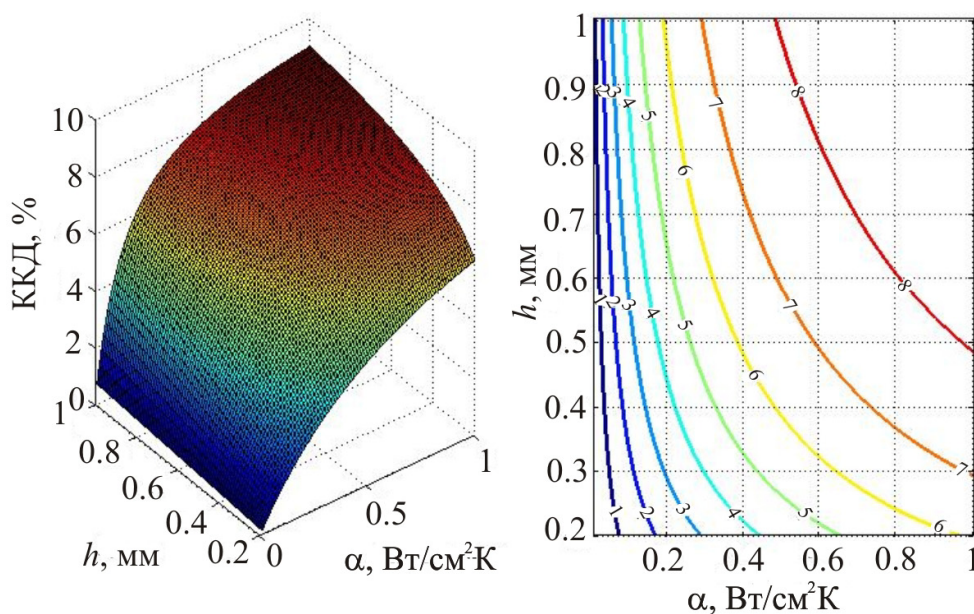


Рис. 7. Залежність ККД модуля ТЕГ від h та α .

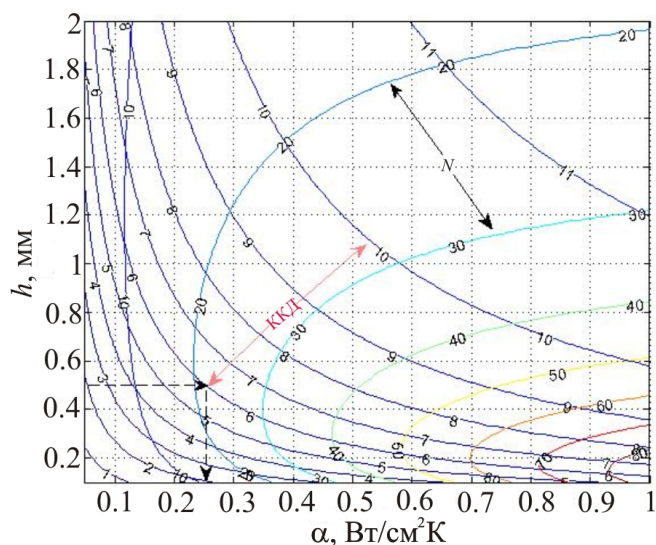


Рис. 8. Область доступних рішень для модуля ТЕГ у просторі h, α .

На основі цих розрахунків можна зробити оцінку питомої вартості ТЕС/ТЕГ. З цією метою було використано співвідношення для оцінки питомої вартості термоелектричного модуля у вигляді

$$\text{Price} = (k_1 g_m / k_2) / N_m, \text{ \$US / Вт} \quad (2)$$

де N_m – потужність модуля, Вт;

g_m – маса термоелектричного матеріалу в модулі, г;

$k_1 = 0.4$ – вартість термоелектричного матеріалу, \$US/г;

$k_2 = 0.35$ – доля вартості матеріалу у загальній вартості модуля.

Коефіцієнти k_1, k_2 визначено на основі аналізу ринкової вартості термоелектричних модулів. Одержані результати наведено на рис.9.

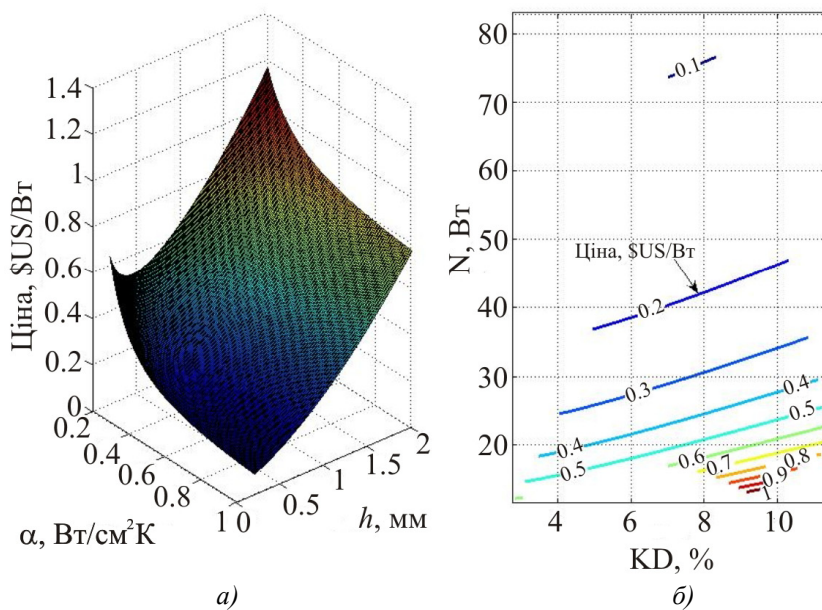


Рис. 9. Питома вартість модуля ТЕГ (\$US/Вт) в області допустимих рішень.

Як впливає з рис. 9 б, реальна вартість ТЕГ (0.3\$US/Вт) відповідає інтервалу потужності модуля стандарту 50×50×0.5 мм $N_m = 25...30$ Вт, й ККД 6...8%. Тобто електрична потужність мікро – ТЕС/ТЕГ заданої теплової потужності $Q_o = 16.9$ кВт може досягати 1.3 кВт при загальній кількості термоелектричних модулів близько 50 шт та сумарній їх вартості майже 400 \$US, що цілком задовольняє умовам поставленої задачі (з урахуванням додаткових витрат, а також вартості інвертора та конструкції ТЕГ в цілому ціна генеруючої частини мікро-ТЕС/ТЕГ гарантовано вкладається в суму 1200\$US).

Висновки

1. Розглянуто схему мікро-ТЕС/ТЕГ на базі газового котла та ТЕГ теплообмінного типу.
2. Показано, що розглянута схема має цілком прийнятні техніко-економічні показники, які можуть забезпечити її конкурентоздатність на ринку мікро-ТЕС.
3. Сформульовано основні вимоги до параметрів ТЕГ, що забезпечують оптимальні техніко-економічні показники мікро-ТЕС.

Умовні позначення:

h – висота термоелемента, мм; T – температура термоелемента; t – температура теплоносія; T_p – визначальна температура; λ – коефіцієнт теплопровідності, Вт/смК; R_t – термічний опір, см²К/Вт; α – коефіцієнт тепловіддачі, Вт/см²К; $Bi = \frac{\alpha h}{\lambda}$ – критерій Біо.

Індекси: h – гарячий; x – холодний.

Література

1. <http://world.honda.com/power/cogenerator/>
2. http://viessmann.com.ua/sistemy-otoplenia-463/Kogeneracionnaia_ustanovka_VITOTWIN_300-W_Mikro-KWK_s_dvigatelem_Stirlinga.html
3. <http://www.flowenergy.uk.com/meet-flow/>
4. <https://www.ofgem.gov.uk/environmental-programmes/feed-tariff-fit-scheme/tariff-tables>
5. Лобунець Ю.М. Термоелектричний генератор // Патент України №8357 від 27.08.2013р.
6. Лобунець Ю.М. Аналіз характеристик термоелектричного генератора теплообмінного типу / Ю.М. Лобунець // Термоелектрика.- 2014. – №1. – С.54 – 61.
7. Лобунець Ю.М. ТЕГ теплообмінного типу для суднових силових установок / Ю.М. Лобунець // Термоелектрика. – 2014. – №. 5. – С.31-38.

Надійшла до редакції 10.03.2015

УДК 629.7.064.54



Ворнер Д.Ф.

Лабораторія реактивного руху, Каліфорнійський
технологічний інститут, Оук Гроув Драйв,
м. Пасадена, 4800, Каліфорнія, 91109, США

Ворнер Д.Ф.

ЩЕ ОДИН МОДИФІКОВАНИЙ ВАРІАНТ БАГАТОЦІЛЬОВОГО РАДІОІЗОТОПНОГО ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ГЕНЕРАТОРА, ЩО ЗАБЕЗПЕЧУЄ ЖИВЛЕННЯМ МАРСОХІД CURIOSITY

Багатоцільовий радіоізотопний термоелектричний генератор (РІТЕГ) для Марсіанської наукової лабораторії розроблений Міністерством енергетики для НАСА й заправлений паливом 28 жовтня 2008 для підготовки до запуску наприкінці 2009 року. Після запуску корабель із Марсіанською науковою лабораторією забезпечив високоякісний телеметричний потік з вимірюванням електричних і теплових характеристик генератора. Ці дані було використано для відновлення прогнозних моделей і новий прогноз характеристик багатофункціонального РІТЕГ на поверхні Марса був зроблений перед входом в атмосферу, спуском і посадкою на Марсі. Після приземлення багатоцільовий РІТЕГ, що живить Curiosity, показав відмінну роботу, забезпечуючи живлення понад прогнозоване й працюючи в допустимих температурних межах. Генератор виробляв приблизно 114 Вт на початку виконання місії на поверхні упродовж майже двох земних років або одного марсіанського року. У доповіді ми докладно зупинимося на характеристиках багатоцільового РІТЕГ у ході виконання основної місії й початкових місяців першого тривалого польоту, а також розглянемо питання, які вплинули на характеристики багатоцільового РІТЕГ.

Ключові слова: радіоізотопний термоелектричний генератор, вихідна потужність, енергетичний ресурс.

The Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator (MMRTG) for the Mars Science Laboratory (MSL) mission was developed by the United States Department of Energy (DOE) for the National Aeronautics and Space Administration (NASA) and fueled on October 28, 2008 in preparation for a late 2009 launch. Once launched, the MSL spacecraft provided a hi-fidelity telemetry stream measuring the generator's electrical and thermal performance. These data were used to update predictive models and a new prediction of the performance of the MMRTG on the surface of Mars was run just before Entry, Descent, and Landing (EDL) at Mars. Once landed the MMRTG powering Curiosity was found to be working extremely well, providing power above predictions and operating within its flight allowable temperature limits. The generator was producing approximately 114 W at the beginning of the surface mission, a mission of nearly two Earth years or one Mars year. This paper will elaborate on the MMRTG's performance throughout the primary mission and the initial months of the first extended mission as well as discuss related events and phenomena that affected the MMRTG's performance.

Key words: radioisotope thermoelectric generator, power output, energy lifetime.

Вступ

Міністерством енергетики Сполучених Штатів розроблено багатоцільовий радіоізотопний термоелектричний генератор (багатоцільовий РІТЕГ) для Національного управління з авіації і дослідження космічного простору (НАСА) [1]. Генератор було задумано як багатоцільове джерело живлення для підтримки польотів до таких різнопланових місць призначення в сонячній системі, як Європа, Титан, Місяць та інші. Це високонадійна, довговічна, стійка радіоізотопна система живлення. Багатоцільовий РІТЕГ може приземлятися на інші корпуси, працювати у вакуумі або атмосфері, забезпечувати безшумне живлення й літати на сертифікованих ракетах НАСА.

Марсіанську наукову лабораторію було обрано, як першу місію для застосування багатоцільового РІТЕГ. Генератор зараз перебуває біля Кратера Гейла на Марсі, забезпечуючи живлення й нагрівання марсохода Curiosity. Марсохід показано на рис.1. Багатоцільовий РІТЕГ забезпечує живлення для зарядки батарей марсохода, і коли вчені вибирають експерименти, марсохід використовує батареї для проведення наукових експериментів, надавання руху корабля й виконання інших дій, що споживають великий струм. Одночасно інфрачервоне тепло від багатоцільового РІТЕГ уловлюється двома теплообмінниками, що оточують багатоцільовий РІТЕГ. Потім тепло циркулює до боксу з електронною апаратурою для підтримки електронних приладів в експлуатаційних межах.

Ключові дати включають: посадку 6 серпня 2012 [2]; перший рух 22 серпня 2012 [3]; закінчення основної місії 24 червня 2014 [4].

Вигляд великим планом багатоцільового радіоізотопного термоелектричного генератора подано на рис. 2.

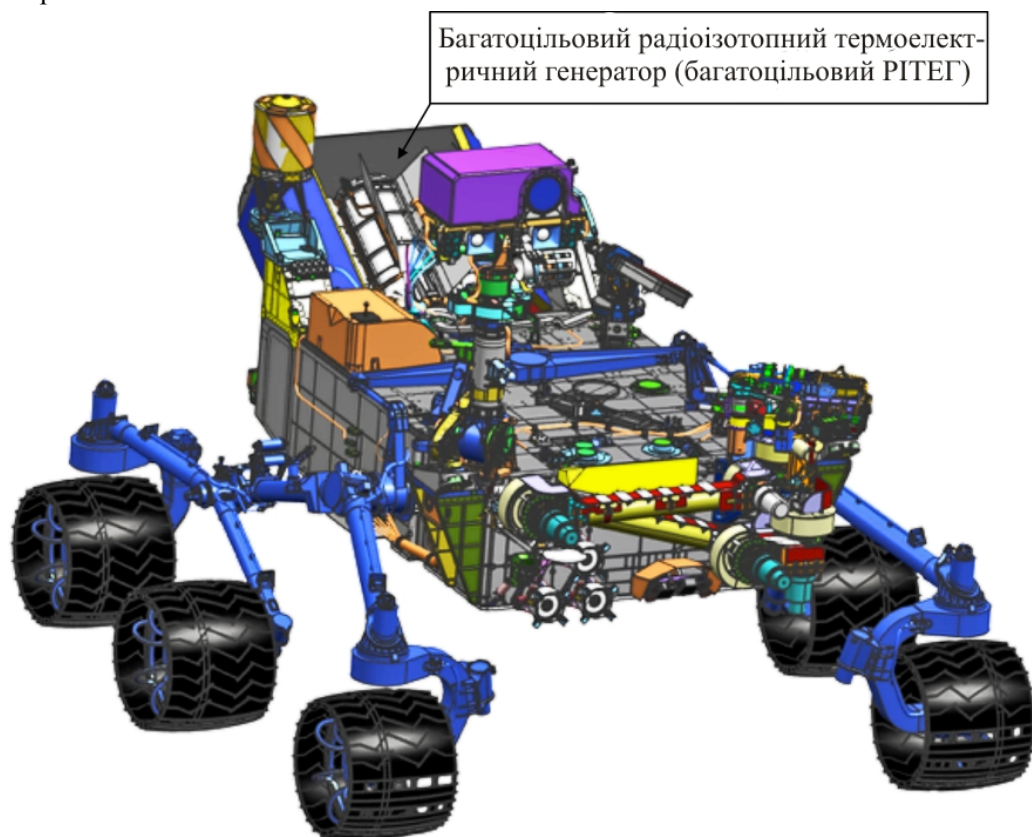


Рис. 1. Конфігурація марсохода після приземлення. Марсохід Curiosity з встановленим у хвостовій частині багатоцільовим РІТЕГ.



Рис. 2. Багатоцільовий РІТЕГ на Марсі. Цей знімок зроблений на 24 марсіанську добу.

У цій статті описано робочі характеристики багатоцільового РІТЕГ і прогнози його роботи, починаючи з підготовки до пуску до початку першого тривалого польоту, поряд з обговоренням декількох подій і явищ, що вплинули на його роботу.

Передпускові прогнози

Комплекс прогнозів потужності із застосуванням консервативних припущень старіння й руйнування був підготовлений за кілька місяців до запуску у червні 2011 року. Було три прогнози від трьох унікальних моделей, побудованих спільно, і задано невизначеність (див. рис. 3) [5]. Проект Марсіанська наукова лабораторія був інформований про ці прогнози та пов'язані з ними невизначеності. Керівники проекту Марсіанська наукова лабораторія вирішили перепланувати політ з посадкою на поверхню, використовуючи переглянуті прогнози плюс невизначеність. Прогнози потужності плюс невизначеність означали, що батарея буде заряджатися трохи повільніше і тому деякі наукові дії потребуватимуть більше часу, а деякі будуть виключені. Перепланований політ як і раніше відповідатиме вимогам НАСА.

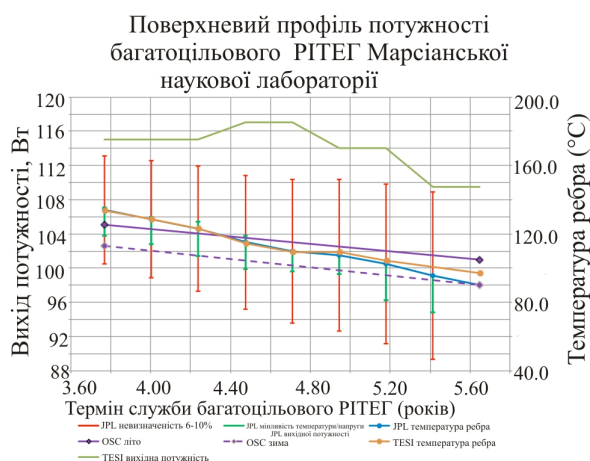


Рис. 3. Передпускові прогнози потужності. Прогноз потужності багатоцільового РІТЕГ, зроблений Лабораторією реактивного руху (JPL) у ході програми Марсіанської наукової лабораторії польоту з посадкою на поверхню, включаючи невизначеність 6% на початку виконання польоту й 10% наприкінці польоту. Наведено також дані Orbital Sciences Corporation (OSC)/Analytix і Teledyne Energy Systems Inc. (TESI).

Посадка

Згідно із прогнозами температура багатоцільового РІТЕГ почала швидко рости незадовго до входу в атмосферу й до посадки. Це було викликано відводом рідини для охолодження багатоцільового РІТЕГ. Рідина циркулювала до маршового щабля, де тепло від рідини виводилось за борт. Для польоту апарата, розрахованого на вхід у марсіанську атмосферу, проводилося скидання маршового щабля, і рідина відводилась у космос. Майже одночасно з відводом рідини сегмент силової шини, що з'єднує апарат з маршовим щаблем, відкривався або задраювався, щоб у випадку коли ніж вибухового болта відтинає дроти силової шини, короткі замикання не впливали на технічні характеристики апарата. На рис.4 зображено основні секції космічного літального апарата Марсіанської наукової лабораторії до входу в атмосферу Марса.

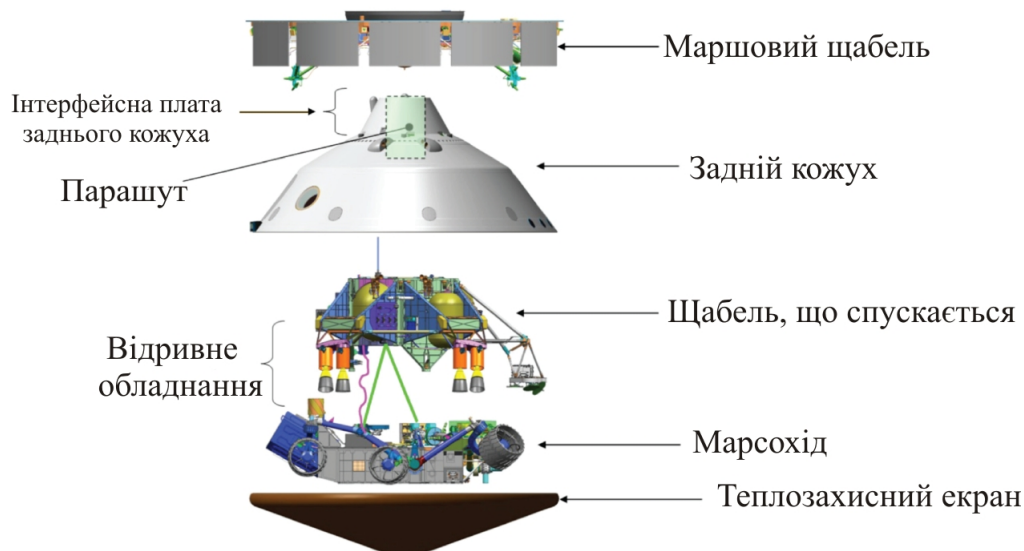


Рис 4. Космічний літальний апарат Марсіанської наукової лабораторії в розібраному вигляді, де показано сполучення основних елементів космічного літального апарата.

Після задраювання силової шини напруга силової шини падала до ~ 31 В [5]. Ця зміна напруги також зміщувала на новий рівень робочу криву потужності багатоцільового РІТЕГ, але тенденція до зниження вихідної потужності зберігалася постійно, за винятком декількох незначних перехідних процесів. Тобто, примусове охолодження багатоцільового РІТЕГ припинялося і він був, як і раніше, захищений від прямої взаємодії з атмосферою усередині космічного літального апарата, тому температури його ребер швидко зростали. Підвищення температури ребер викликало падіння ΔT від гарячого спаю до холодного, що призвело до зниження потужності багатоцільового РІТЕГ. Зниження вихідної потужності відбувалося до відділення теплового захисту, а згодом вплив проявляв атмосферний вітер. Під час відділення теплового захисту вихідна потужність багатоцільового РІТЕГ почала відновлюватися. Було помічено сповільнення швидкості росту температур багатоцільового РІТЕГ. Вихідна потужність повільно відновлювалася, поки не досягла нового стаціонарного стану приблизно за 114 Вт через 5 годин після відводу охолодженої рідини. Це реальне значення 114 Вт, що встановилося, порівнянно з прогнозованим 106.3 Вт.

Вихідна потужність під час виконання основної місії

Середньомісячна вихідна потужність і температура відображена на графіку рис. 5. Середньомісячна вихідна потужність стабільно знижувалася, відображаючи середню швидкість зниження $\sim 4.8\%$ у рік із часу приземлення. Це і розпадання палива, і зниження коефіцієнта

Карно. На рисунку показано також, що середні температури залишалися у діапазоні 7°C, демонструючи спад температури генератора із часом - ще одна вказівка на розпад палива з часом. На рис.6 наведено графік середньомісячних вимірів вихідної потужності між максимумом і мінімумом. Потужність змінюється між мінімумом і максимумом щодня й щомісяця з кількох причин. Найбільші щоденні зміни вихідної потужності викликані змінами напруги навантаження силової шини марсохода, коливаннями температури атмосфери, і щоденним сходом та заходом сонця, що нагріває багатоцільовий РІТЕГ.

Однак з рис.5 видно, що зміна середніх температур не може служити домінуючою причиною змін вихідної потужності. Головним джерелом змін вихідної потужності є зміни напруги силової шини; ці зміни навантаження відбуваються щодня, коли марсохід прокидається зранку і використовує батарею протягом дня, а потім приводиться в режим сну, коли багатоцільовий РІТЕГ перезаряджає батарею для виконання операцій наступного дня.

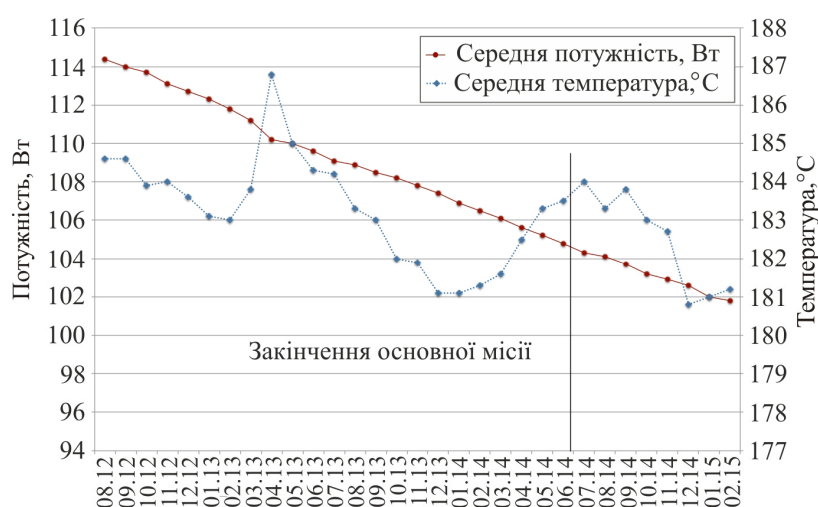


Рис. 5. Потужність і температура багатоцільового РІТЕГ. Подано графіки середньомісячного виходу потужності (ліва вісь) і середньомісячних температур (права вісь) для датчика температури, що використовувався для оцінки температури ребер багатоцільового РІТЕГ на марсоході Curiosity. Дати слід читати як місяць-20-хх.

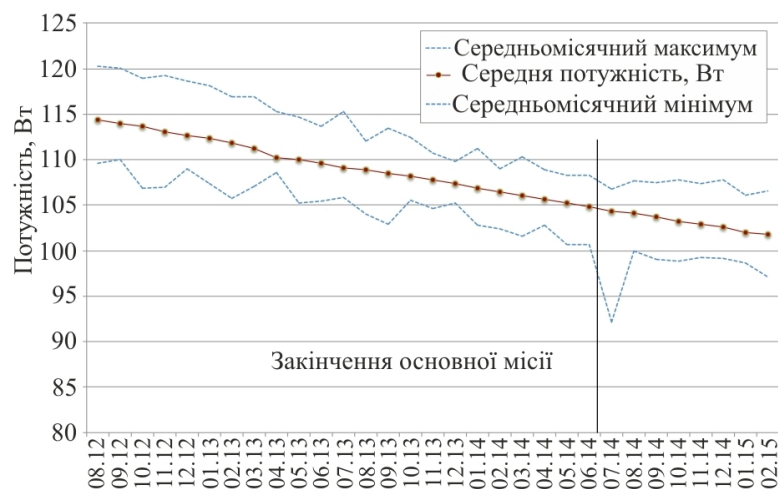


Рис. 6. Вихід потужності багатоцільового РІТЕГ. Середньомісячний мінімальний, максимальний і середній вихід потужності багатоцільового РІТЕГ, що живе на марсоході Curiosity. Дати слід читати як місяць-20-хх.

Марсіанські вітри та їх вплив на температури багатоцільового радіоізотопного термоелектричного генератора

Зміни температури повітря не є головною причиною змін виходу потужності багатоцільового РІТЕГ на марсоході Curiosity, але вони можуть бути значними. Температури повітря можуть зробити вихід потужності особливо непостійним, коли за щоденним охолодженням ближче до заходу слідує «вільні від пилу» пильові дияволи, як на 37 марсіанську добу [6, 7], або катабатичні вітри [8, 9]. Крім того, теплові припливи й відливи – гравітаційні хвилі планетарного масштабу з періодами, які являють собою гармоніки сонячного дня, викликані взаємодією атмосфери на освітленій стороні планети із сонячним випромінюванням [9] і підсилюються топографією кратера Гейла [7].

Бортова станція спостереження за навколишнім середовищем (REMS) на Марсіанській науковій лабораторії має датчики, що реєструють температуру повітря й землі, локальний атмосферний тиск, відносну вологість, швидкість вітру, а також ультрафіолетове випромінювання в різних діапазонах (від 280 до 400 нм). Починаючи з 9 марсіанської доби після приземлення, REMS збирала дані від усіх датчиків одночасно майже щодня [9]. На рис.7 подано графік даних від одного з датчиків температури багатоцільового РІТЕГ, на якому чітко прослідковується типовий вплив катабатичних вітрів на прилад REMS незабаром після заходу.

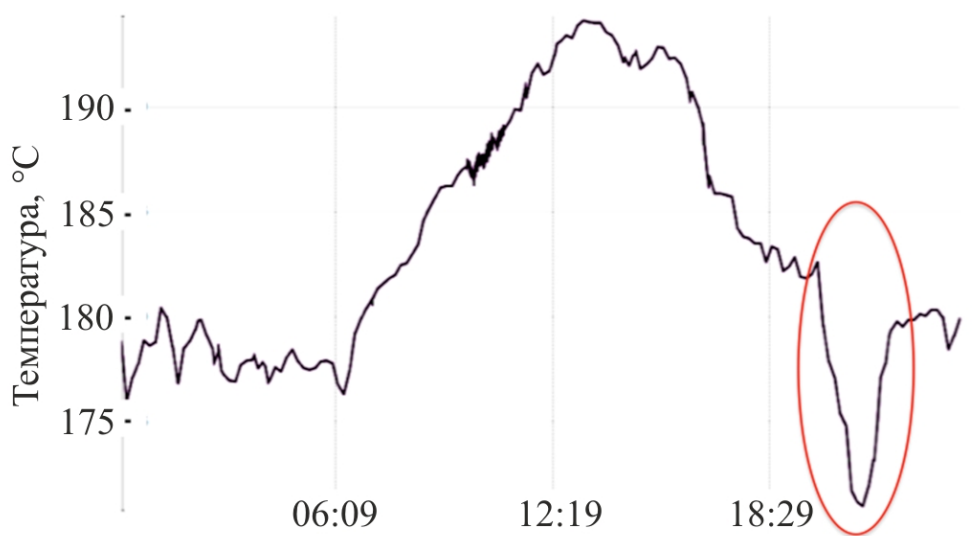


Рис 7. Добові коливання температури. Поданий графік температур ребер багатоцільового РІТЕГ упродовж однієї марсіанської доби, сол 87; найжаркіша частина марсіанської доби – ближче до полудня. Обведений кружком сегмент кривої показує, коли катабатичні вітри обдувають багатоцільовий РІТЕГ і швидко знижують середню температуру ребер. Потім вітри стихають і температура ребер швидко піднімається до номінального значення. На осі x зазначено місцевий марсіанський час.

Тепловий купол над багатоцільовим радіоізотопним термоелектричним генератором

Багатоцільовий РІТЕГ монтується між двома майже вертикальними теплообмінниками (рис.1), які служать точками кріплення вітрозахисного екрана. Протилежний кінець

багатоцільового РІТЕГ перебуває на приєднувальній поверхні марсохода. Бічні сторони багатоцільового РІТЕГ, повернуті до Сонця й Землі, не захищені.

Багатоцільовий РІТЕГ постійно відводить приблизно 1900 Вт тепла. Частина цього тепла вловлюється марсоходом для підтримки електроніки в межах температур, допустимих для польоту. Решта тепла так чи інакше потрапляє в атмосферу або на поверхню Марса. До запуску було зроблено припущення про тепловий гейзер або купол [10], марсіанська атмосфера буде нагріватися відходами тепла багатоцільового РІТЕГ і підніматися над марсоходом, створюючи плавучий купол. На рис.7 показано, що для сол 87 вітру майже не було; ця картина спостерігалася для більшості сол.

Купол може служити «пилозахисним екраном» для багатоцільового РІТЕГ і хвостових частин марсохода, запобігаючи потраплянню пилу з атмосфери Марса на багатоцільовий РІТЕГ. Серія знімків «селфі», зроблених за допомогою камери, установленої на руці марсохода, показують, як із часом на передньому кінці марсохода накопичуються ґрунт і пил. Частина цього матеріалу осаджувалася на марсоході в результаті виконання маніпуляцій зі зразками, і збільшилася за перший рік на Марсі. Маніпуляція зі зразками відбувається на передньому кінці марсоходу за допомогою встановленої там руки, і неминуче частина матеріалу із численних зразків просипалася на марсохід при спробі помістити зразки в невеликі отвори, що ведуть до деяких приладів. Однак це не пояснює наявності усього матеріалу, тому що частина його явно випадає з атмосфери. На рис. 8 показано пил, що нагромадився згодом у хвостовій частині марсохода на значному віддаленні від устаткування для обслуговування зразків. Крім того, багатоцільовий РІТЕГ виявився майже вільний від пилу приблизно через 2,5 року роботи на Марсі. Щось захищає багатоцільовий РІТЕГ та найближче устаткування від пилу, цілком ймовірно, що це купол відпрацьованого тепла від генератора.

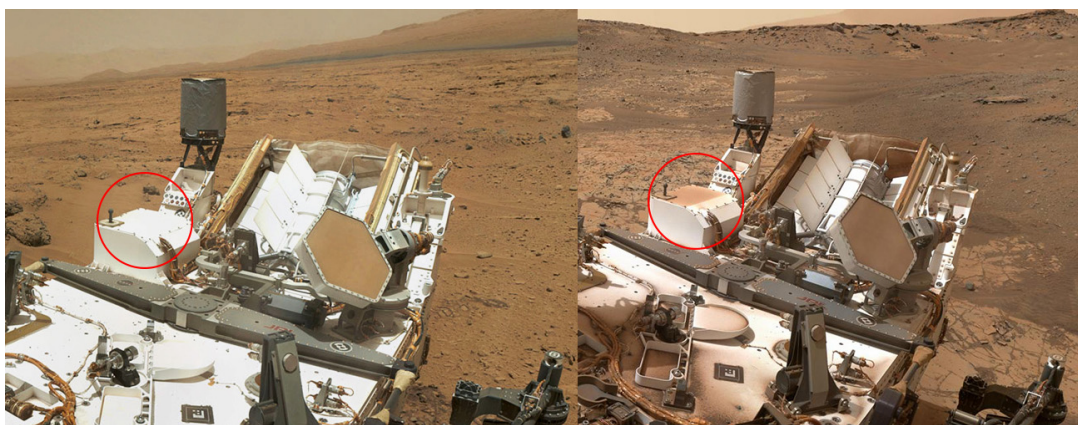


Рис. 8. Порівняння нагромадженню пилу. Пил, що нагромадився у хвостовій частині марсохода, що не була осаджена в результаті маніпуляції зі зразками. Зображення ліворуч отримано в жовтні 2012, а зображення праворуч – у лютому 2015.

Позначена колом горизонтальна область праворуч чітко демонструє нагромадження пилу за минулі роки в порівнянні з позначеною колом областю ліворуч.

ТРИВАЛИЙ ПОЛІТ (ОГЛЯД)

У рамках проекту Марсіанської наукової лабораторії планування тривалого польоту почалося 2013 року з таким розрахунками, що у випадку, коли марсохід буде справним наприкінці 2014 року, НАСА, цілком ймовірно, виділить кошти на тривалий політ. Частина

планування включала моделювання наявної енергії для науки. На рис.9 подано графік оцінок, використаних з метою планування.

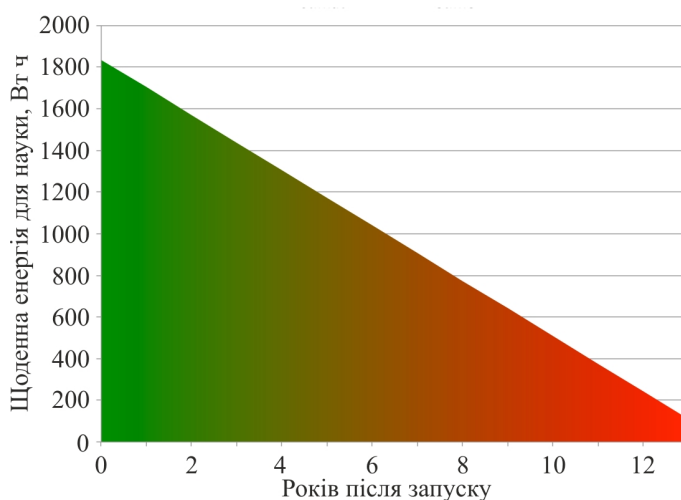


Рис. 9. Довгострокова енергетична оцінка. Місія Марсіанської наукової лабораторії використовує багатоцільовий РІТЕГ для зарядки батарей, які потім застосовуються для проведення операцій, що споживають значний струм. На даному графіку показано, яку енергію від батарей можна мати у розпорядженні згодом для науки після врахування мінімальних потреб енергії на технічні підсистеми марсохода. Із зеленого сектора графіка видно, що енергії повинно бути досить для проведення всіх передбачених наукових експериментів. Перехід до червоного сектора показує, що наукові експерименти найімовірніше будуть обмежені в цих часових рамках.

Ризики: порушення ізоляції силового кола багатоцільового радіоізотопного термоелектричного генератора

У марсоході Curiosity застосовується «плаваюча» силова шина. Тобто, силова шина ізолювана від шасі марсохода двома резисторами 5 кОм. Таке планування наведено на рис.10. Силкові дроти багатоцільового РІТЕГ з'єднані із двома вторинними батареями й відділені від шасі марсохода двома резисторами 5 кОм. Вихід від багатоцільового РІТЕГ і батарей використовується для живлення навантажень марсохода або шунтується на резистори. У нижньому правому куті на рис. 10 показано відомі короткі замикання піротехнічної системи, які обмежили повернення силової шини марсохода до шасі; число коротких замикань є невідомим, але їх загальний опір за розрахунками становить 6 кОм; ці замикання виникли до посадки на Марсі.

При використанні плаваючої силової шини марсохода космічний літальний апарат одержує допуск на одиничну відмову силової шини. Якщо навантаження марсохода має коротке замикання в джерелі живлення і це замикання з'єднує силову шину із шасі, робота марсоходу в остаточному підсумку не постраждає; наукові операції можуть бути тимчасово зупинені, поки інженери аналізують телеметрію марсохода, але за наявності такого замикання устаткування буде продовжувати функціонувати нормально.

17 листопада 2013 року система захисту від несправностей марсохода зупинила наукові операції [11] і направила сигнал тривоги операційній групі в Пасадені, Каліфорнія. Сигнал

тривоги прийшов з телеметричною інформацією, яка показала, що стало причиною для зупинки наукових операцій. Ізоляція силової шини від шасі суттєво змінилася; вона періодично з'являлася

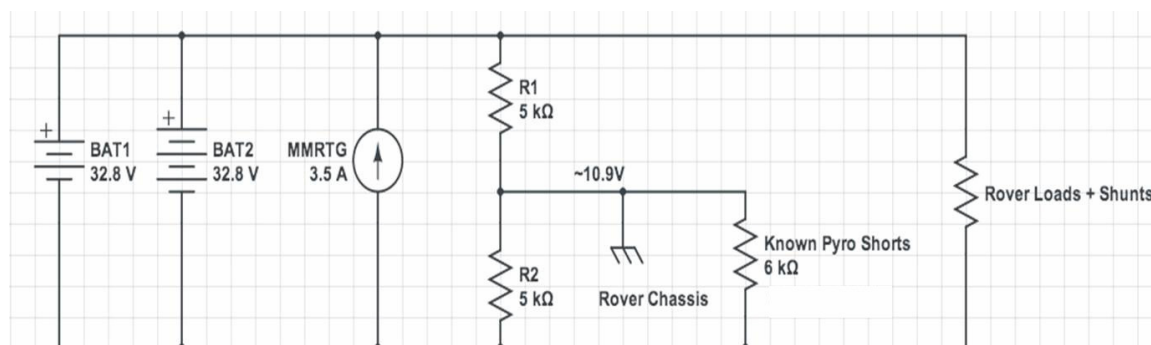


Рис 10. Силова шина Curiosity. На схемі зображено плаваючу силову шину, що використовуються на марсоході Curiosity. (Використані скорочення: батарея 1 (BAT1), батарея 2 (BAT2), багатоцільовий РІТЕГ, опір 1 (R1) і опір 2 (R2)).

й зникла упродовж декількох марсіанських діб. 20 листопада 2013 року НАСА випустила прес-реліз із описом ситуації [11]. Крім того, група експертів проаналізувала всі дані космічного літального апарата й розробила дерево відмов. Експерти ретельно проаналізували кожну відмову на дереві, поки не визначили найбільш імовірну відмову. Також ймовірною відмовою було внутрішнє коротке замикання між силовим колом багатоцільового РІТЕГ і його корпусом. Така поведінка спостерігалася під час наземних випробувань макета багатоцільового РІТЕГ. Крім цього, така поведінка була помічена в інших РІТЕГ, включаючи РІТЕГ для живлення космічних апаратів «Кассіні» та «Вояджер».

Ніякого негативного впливу у результаті цих коротких замикань не було виявлено, можна тільки відзначити, що, якби вони стали постійними, то могли б зменшити або усунути допуск на одиничну відмову, передбачений у конструкції літального апарата, як відзначено вище. У ході попередніх випробувань макетів і критичних ситуацій у польоті під час виконання інших місій короткі замикання являли собою незначні й тимчасові прикрі перешкоди. Справді, через тиждень після виявлення відмови на марсоході Curiosity відмову було усунуто, і ізоляція силової шини повернулася до свого номінального значення. Аналогічне коротке замикання повторилося тільки приблизно через рік.

Цього разу наукові операції не були зупинені. Дані було проаналізовано та задіяний план, щоб спробувати навмисно усунути відмову, якщо буде потреба. Відмову не було усунуто за короткий строк, і команда марсохода взялася бурити прилеглу скелю. Силовий ланцюг бура включав “battle short” (бойове замикання) яке могло включатися й вимикатися наземною командою і яке замикало повернення силової шини до шасі марсохода, шунтуючи тим самим ізолюючі резистори. Бойове замикання вбудовувалося в марсохід для нейтралізації конкретного збою живлення бура, але тепер, коли багатоцільовий РІТЕГ зазнавав дефектів ізоляції, розробники місії вирішили, що активація бойового замикання під час короткого замикання ізоляції багатоцільового РІТЕГ може направити струму достатньо через замикання ізоляції для його розплавлення або усунення.

Діагностика відмов у ході наземних випробувань порушення ізоляції багатоцільового РІТЕГ і аналіз порушень ізоляції під час інших космічних польотів показали, що короткі замикання в розмірному відношенні досить малі та/або складаються з неметалічних матеріалів,

які розплавляються під дією достатнього струму. При збереженні цього другого дефекту багатоцільового РІТЕГ операційна команда марсохода вирішила почати спробу «підірвати» замикання. Вони активували бойове замикання, і через 1.5 секунди коротке замикання ізоляції багатоцільового РІТЕГ було усунуто.

Бурові роботи марсохода відновилися практично негайно, і коротке замикання з того часу не повторювалося. Аналогічні схеми передбачаються зараз в обладнанні наземного забезпечення, що використовується для роботи багатоцільових РІТЕГ під час ресурсних випробувань. Це дасть можливість одержати докладну інформацію про короткі замикання в них, якщо такі виникнуть [12].

Висновки

Багатоцільовий РІТЕГ на марсоході Curiosity, як і раніше, функціонує добре й перевищує прогнози по виходу потужності й тепла. Внутрішні замикання, які трапляються рідко, скоріше виглядають прикрими перешкодами, а не подіями з високим рівнем ризику. Тривалий політ марсохода Curiosity було затверджено у вересні 2014 року, і апарат виконує цей політ уже упродовж декількох місяців.

Подяка

Дослідження, описане у цій публікації, виконано в Лабораторії реактивного руху, (Каліфорнійський технологічний інститут), за контрактом з Національним управлінням з аеронавтики та дослідження космічного простору.

Конкретний комерційний виріб, технологія або послуга у вигляді фірмового найменування, торговельної марки, виробника, або іншим способом згадане в цій роботі, не являє собою й не має на увазі його підтримку з боку уряду Сполучених Штатів або Лабораторії реактивного руху, Каліфорнійський технологічний інститут.

Література

- 1.D.Woerner, Use of an MMRTG for the 2009 Mars Science Laboratory Mission, *American Geophysical Union, Fall Meeting 2005*, abstract #P54A-02.
- 2.M.Wall, Touchdown! Huge NASA Rover Lands on Mars, *Space.com*, August 6, 2012. <http://www.space.com/16932-mars-rover-curiosity-landing-success.html> (accessed April 13, 2015)
- 3.*Mars Science Laboratory Curiosity Rover*, web page, Jet Propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, California, periodic updates. <http://mars.jpl.nasa.gov/msl/mission/timeline/firstdrive/> (accessed April 13, 2015)
- 4.*Mars Science Laboratory Curiosity Rover*, web page, “NASA's Mars Curiosity Rover Marks First Martian Year with Mission Successes,” Jet propulsion Laboratory, California Institute of Technology, Pasadena, CA, June 23, 2014 <http://mars.nasa.gov/msl/news/whatsnew/index.cfm?FuseAction=ShowNews&NewsID=1653> (accessed April 20, 2015)
- 5.D.Woerner, V.Moreno, L. Jones, R. Zimmerman, and E.Wood, “The Mars Science Laboratory (MSL) MMRTG In-Flight: A Power Update, *Nuclear and Emerging Technologies for Space (NETS 2013)*, American Nuclear Society, 2013.
- 6.H.Kahanpää, M. de la Torre Juarez, J.Moore, N.Rennó, S.Navarro, R.Haberle, M-P.Zorzano, J.Martín Torres, J.Verdasca., A.Lepinette, J.A.Rodríguez-Manfredi, and J.Gomez-Elvira, The REMS Team and the MSL Science Team, Convective Vortices at the MSL Landing Site, *Fifth*

- International Workshop on the Mars Atmosphere: Modeling and Observations*, Oxford, United Kingdom, January 13–16, 2014.
7. M.A. Mischna, J. Gómez-Elvira, C. Armiens, I. Carrasco, M. Genzer, F. Gómez, R. Haberle, V.E. Hamilton, A.-M. Harri, H. Kahanpää, O. Kempainen, A. Lepinette, J. Martín Soler, J. Martín-Torres, J. Martínez-Frías, L. Mora, S. Navarro, C. Newman, M.A. de Pablo, V. Peinado, J. Polkko, S.C.R. Rafkin, M. Ramos, N.O. Rennó, M. Richardson, J.A. Rodríguez-Manfredi, J.J. Romeral Planelló, E. Sebastián, M. de la Torre Juárez, J. Torres, R. Urquí1, A.R. Vasavada, J. Verdasca, M.-P. Zorzano, and the MSL Science Team, Results from the Rover Environmental Monitoring Station (REMS) on Board the Mars Science Laboratory, *Fifth International Workshop on the Mars Atmosphere: Modeling and Observations*, Oxford, United Kingdom, January 13–16, 2014. http://www-mars.lmd.jussieu.fr/oxford2014/abstracts/mischna_rems_oxford2014.pdf (accessed April 14, 2015)
 8. F.J. Martín-Torres, M.-P. Zorzano, C. Armiens, I. Carrasco, A. Delgado-Bonal, M. Genzer, F. Gómez, J. Gómez-Elvira, R. Haberle, V.E. Hamilton, A.-M. Harri, H. Kahanpää, O. Kempainen, M.T. Lemmon, A. Lepinette, J. Martín Soler, J. Martínez-Frías, M. Mischna, L. Mora, S. Navarro, C. Newman, M.A. de Pablo, J. Pla-García, V. Peinado, J. Polkko, S.C.R. Rafkin, M. Ramos, N.O. Rennó, M. Richardson, J.A. Rodríguez-Manfredi, J.J. Romeral Planelló, E. Sebastián, M. de la Torre Juárez, J. Torres, A. Ullán, R. Urquí1, P. Valentín-Serrano, A.R. Vasavada, and the MSL Science Team, Highlights from the Rover Environmental Monitoring Station (REMS) on Board the Mars Science Laboratory: New Windows for Atmospheric Research on Mars, *Fifth International Workshop on the Mars Atmosphere: Modeling and Observations*, Oxford, United Kingdom, January 13–16, 2014.
 9. J. Gómez-Elvira, C. Armiens, L. Castañer, M. Domínguez, M. Genzer, F. Gómez, R. Haberle, A.-M. Harri, V. Jiménez, H. Kahanpää, L. Kowalski, A. Lepinette, J. Martín, J. Martínez-Frías, I. McEwan, L. Mora, J. Moreno, S. Navarro, M.A. de Pablo, V. Peinado, A. Peña, J. Polkko, M. Ramos, N.O. Renno, J. Ricart, M. Richardson, J. Rodríguez-Manfredi, J. Romeral, E. Sebastián, J. Serrano, M. de la Torre Juárez, J. Torres, F. Torrero, R. Urquí, L. Vázquez, T. Velasco, J. Verdasca, M.-P. Zorzano, and J. Martín-Torres, REMS: The Environmental Sensor Suite for the Mars Science Laboratory Rover, *Space Science Reviews*, volume 170, Issue 1-4, pages 583–640, September 2012. <http://link.springer.com/journal/11214> (accessed April 13, 2015)
 10. P. Bhandari and K. Anderson, CFD Analysis for Assessing The Effect Of Wind on the Thermal Control of the Mars Science Laboratory Curiosity Rover, 43rd *International Conference on Environmental Systems*, The American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2013. <http://arc.aiaa.org/doi/abs/10.2514/6.2013-3325> (accessed April 13, 2015)
 11. “Curiosity’s Recent Bad Month on Mars – Science Operations Halted Again by Electrical Issue,” *Spaceflight Insider*, November 23, 2013. <http://www.spaceflightinsider.com/missions/curiositys-recent-bad-month-on-mars-science-operations-halted-again-by-electrical-issue/> (accessed April 13, 2015)
 12. G. Bolotin and N. Keyawa, Active Short Circuit - Chassis Short Characterization and Potential Mitigation Technique for the MMRTG, *Proceedings of the 2015 Nuclear and Emerging Technologies for Space Conference*, February 23–26, 2015, Albuquerque, New Mexico, United States of America.

Надійшла до редакції 05.03.2015

**НОВИНИ
МІЖНАРОДНОЇ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ
АКАДЕМІЇ**

XVI МІЖНАРОДНИЙ ФОРУМ З ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ

Відбувся в м. Париж 19 – 22 травня 2015 року в конференц-центрі “Forum de Grenelle”, недалеко від Ейфелевої вежі та інших визначних пам'яток Парижа.

Форум присвячений першовідкривачеві термоелектричного охолодження французькому дослідникові Жану Шарлю Пельтьє.

Організаторами Форуму виступили Міжнародна термоелектрична академія (МТА), французька компанія Marvel Thermoelectrics, Інститут термоелектрики НАН і МОН України і мерія міста Ам.



До складу Міжнародного оргкомітету Форуму ввійшли: голова – Л. Анатичук (Україна), члени – А. Касіян (Молдова), Н.Г. Goldsmid (Австралія), J. Sharp (США), J. Snyder (США), J. Stockholm (Франція), L. Chen (Китай), М. Федоров (Росія), R. Funahashi (Японія), S. Asmontas (Литва), Т. Кайікава (Японія), У. Грін (Німеччина). Голова місцевого оргкомітету – J. Stockholm (Франція).

Метою форуму був аналіз стану справ у термоелектриці на основі інформації про досягнення за останні два роки, широка дискусія по визначенню найбільш перспективних шляхів розвитку термоелектрики, вироблення рекомендацій, спрямованих на прискорення прогресу в термоелектриці.

Спонсорами Форуму були 17 термоелектричних організацій і компаній: ALTEC-M (Україна), Crystal TE (Росія), Ferrotec (Японія), Genterm (США), ISP NASU (Україна), KELC (Японія), Marlow Industries (США), Modul (Україна), RIF Corporation (Росія), RMT Ltd (Росія), SELEN (Азербайджан), Smart Thermoelectrics (Росія), SODERN (Франція), Thermion Company (Україна), Thermorylad (Україна), Z-Max (Японія).

У роботі Форуму брали участь провідні спеціалісти з 25 країн світу.

На Форумі було представлено 124 доповіді, з них –12 запрошених доповідей провідних науковців світу про досягнення в термоелектриці, 42 усних і 70 стендових доповідей.



Президент МТА, доктор
Л.І. Анатичук (Україна)



L. Chen (Китай)



Y. Shinohara (Японія)

цький університет інформаційних технологій, механіки й оптики, Росія), академік МТА, доктор М.І. Федоров і доктор А.Т. Бурков (Фізико-технічний інститут ім. А.Ф.Іоффе, Росія). У його роботі розглядалися результати фундаментальних і прикладних науково-дослідних робіт, які виконувалися в університетах, інститутах і на підприємствах Російської Федерації.

З оглядом основних досягнень в області термоелектрики в Західній Європі в 2013-2014 рр. виступив академік МТА, доктор J. Stockholm (Marvel Thermoelectrics, Франція).

Форум відкрив президент Міжнародної термоелектричної академії, академік Національної академії наук України Л.І. Анатичук.

Хвилиною мовчання учасники форуму ушанували пам'ять пішовших з життя в 2013-2015 рр. членів МТА: К.І. Uemura, R. Buist, В. Михайловського, В. Щенникова.

Президент МТА, доктор Л.І. Анатичук (Україна) представив фільм « Про життя й наукову діяльність Жана Шарля Пельтьє».

Запрошена доповідь про останні дослідження і розробки в області термоелектричних технологій генерування потужності в Японії представили: академік МТА, доктор Т. Kajikawa (Shonan Institute of Technology, Японія) і доктор R. Funahashi (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Ikeda, Осака, Японія).

Про останні досягнення в області термоелектричних матеріалів і застосувань у Китаї за останні два роки доповів академік МТА, доктор L. Chen (Шанхайський інститут кераміки, Китай).

Член-кореспондент МТА Y. Shinohara (Національний інститут матеріалознавства, Японія) виступив з доповіддю про сучасний стан у розробці термоелектричних модулів у Японії.

Доповідь про розвиток термоелектрики в Росії в 2013-2014 рр. представили: академік МТА, доктор Л.П. Булат (Національний дослідницький університет інформаційних технологій, механіки й оптики, Росія), академік МТА, доктор М.І. Федоров і доктор А.Т. Бурков (Фізико-технічний інститут ім. А.Ф.Іоффе, Росія).



R. Funahashi (Японія)



Л.П. Булат (Росія)



J. Stockholm (Франція)

Академік МТА, доктор J. Snyder (California Institute of Technology, Пасадена, Каліфорнія, США) доповів про діяльність в галузі термоелектрики в США.



S. Asmontas (Литва)



S. Gourpil (Франція)



A. Kasian (Молдова)



Y. Grin (Германія)

Роботу форуму супроводжували цікаві дискусії та обговорення, які тривали й під час неформального спілкування учасників.

Наукові доповіді про фізику термоелектрики зробили: академік МТА, доктор S. Asmontas (Литва) «Ефект Пельтьє на гарячих носіях струму»; член-кореспондент МТА, доктор Вихор Л.Н. (Україна) «Об'ємний ефект Пельтьє: історія, теорія й практичні застосування»; доктор С. Gourpil (Франція) «Храповий механізм Фейнмана і термоелектричні системи: частотна характеристика та відповідна реакція».

З доповідями про термоелектричне матеріалознавство виступили: академік МТА, доктор А. Касян (Молдова) «Перспективи використання низькорозрядних термоелектричних матеріалів для термоелектричних застосувань»; доктор Р. Jund (Франція) «Проектування термоелектричних матеріалів методом розрахунків з перших принципів»; член-кореспондент МТА, доктор J. Grin (Німеччина) «Хімічні зв'язки й термоелектричні властивості матеріалів»; доктор В. Ховайло (Росія) «Одержання й фактор потужності нанокompозитів на основі поліакрилнітрила»; доктор А. Као (Великобританія) «Термоелектрична магнітна гідродинаміка при отвердінні сплавів»;



J. Snyder (США)



Л.М. Вихор (Україна)



P. Jund (Франція)



В. Ховайло (Росія)



A. Као (Англія)



J. de Boor (Германія)



О.Н. Урюпин (Росія)



А. Воронин (Росія)



X. Zianni (Греція)

доктор Q. Yao (Китай) «Однорідні високовпорядковані РЗНт- Плівки з поліпшеними термоелектричними характеристиками»; доктор J. de Boor (Німеччина) «Легковлагий $Mg_2Si_{0,8}Sn_{0,2}$ для термоелектричного перетворення енергії»; член-кореспондент МТА, доктор О.Н. Урюпін (Росія) «Термоелектричні властивості вуглецевих нанотрубок / полівініліденфторидного композита»; член-кореспондент МТА, доктор J.C. Tédénac (Франція) «Вищі силіциди магнію для термоелектрики. Термодинамічна база силіцидів магнію»; доктор А. Воронін (Росія) «Особливості процесу спікання полугейслерових сплавів $Ni(M)Sn$ ($M=M=Ti, Zr, Hf$)»; доктор А. Maignan (Франція) «Кераміка термоелектричних окислів і сульфідів: новітні результати, отримані в CRISMAT (лабораторія кристалографії та матеріалознавства)»; доктор Н. Funashima (Японія) «Тероретичне дослідження халькопірита і його похідних сполук як термоелектричних матеріалів»; доктор X. Zianni (Греція) «Моделювання термоелектричних властивостей модульованих наноконкомпозитів»; доктор М. Ohtaki (Японія) «Поліпшене розсіювання фононів у наноструктурних оксидних матеріалах»;



Q. Yao (Китай)



J.C. Tedenac (Франція)



А. Maignan (Франція)



Н. Funashima (Японія)



O.I. Lebedev (Франція)



T. Caillat (США)



Г. М. Громов (Росія)



K.T. Wojciechowski (Польща)

доктор O.I. Lebedev (Франція) «Підтверджувальні дані ефективності вдосконаленої просвічуючої електронної мікроскопії для термоелектричних матеріалів».

Про застосування термоелектрики виступили: доктор D. Woerner (США) «Ще один модифікований варіант багатопільового радіоізотопного термоелектричного генератора, що забезпечує живленням самохідний апарат Curiosity»; академік МТА, доктор T. Caillat (США) «Прогресивна термоелектрична технологія для вироблення енергії в космосі»; МТА, доктор Л.Н. Вихор (Україна) «Пристрої з термоелектричними насосами для забезпечення космонавтів питною водою в тривалих польотах»; доктор Г. М. Громов «Застосування термоелектричних мікромодулів: охолоджувачі, генератори, сенсори»; доктор С.А. Gould (Англія) «Розрахунки й комп'ютерне моделювання термоелектричних генераторів на основі Bi_2Te_3 у САПР Synopsys»; доктор Р.І. Дехтярук (Росія) «Високотужні світлодіоди з термоелектричним охолодженням для автомобільної промисловості»; член -

кореспондент МТА, доктор К.Т.Войсієховський (Польща) «Аналіз можливостей адаптування термоелектричних технологій для поліпшення енергетичної ефективності відібраних пристроїв у теплових електростанціях».

У своїй доповіді президент МТА, доктор Л. Анатичук (Україна) навів результати порівняльного аналізу термоелектричного й інших перетворень тепла в електрику. Були визначені раціональні



M. Ohtaki (Японія)



D. Woerner (США)



S.A. Gould (Англія)



Р.І. Дехтярук (Росія)

К.Т.Войсієховський (Польща) «Аналіз можливостей адаптування термоелектричних технологій для поліпшення

області електричних потужностей, холодопродуктивності та параметрів інформативності, за яких термоелектричне перетворення енергії має абсолютні переваги. Наведені вимоги до матеріалів, з урахуванням економічної доцільності використання термоелектрики, а також приклади можливостей масових застосувань термоелектричних перетворювачів енергії з урахуванням викладених вище підходів.



Академік МТА, доктор Л. Анатичук доповідає «Про перспективні глобальні застосування термоелектрики, технологіях і матеріалах для них»

Були заслухані доповіді про наукову діяльність кандидатів, висунутих для обрання академіками й член-кореспондентами МТА, а також учених і представників організацій, що брали участь у конкурсі на здобуття Почесного Золотого призу Міжнародної термоелектричної академії. Для обрання академіками Міжнародної термоелектричної академії доповіді: доктора R. Funahashi (Японія) «Розробка термоелектричної рекуперації відпрацьованого тепла за середньої та високої температури»; »; доктора А. Maignan (Франція) « Від твердотільної хімії до термоелектричних матеріалів»;



О.І. Рогачева (Україна)
ли»;

член-кореспондента МТА, доктора А.Я. Терекова (Росія) « Про досягнення в області термоелектрики в НПО «Квант»; член-кореспондента МТА, доктора Е.І. Рогачової (Україна) «Розмірні ефекти в тонкоплівкових структурах і композитах, заснованих на перспективних термоелектричних матеріалах»; доктора А.Т. Буркова (Росія) «Сучасна термоелектрична метрологія й матеріа-



А.Я. Тереков (Росія)



А.Т. Бурков (Росія)



T. Fröhlich (Германія)



P. Кузь (Україна)



V. Лисько (Україна)



P. Кобилянський (Україна)

доктора Х. Shi (Китай) «Від каркасних термоелектричних скуттерудитів до відкриття аномального переносу в матеріалах на основі Cu»; доктора Н. Böttner (Німеччина) «Тонкі шари, що призводять до значних змін». Для обрання членкореспондентами Міжнародної термоелектричної академії доповіді: доктора Т. Fröhlich (Німеччина) «Труднощі при вимірюванні температури вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння»; доктора Е. Velme (Естонія) «Невідомі сторінки з життя й наукової діяльності Томаса Йоганна Зесбека»; доктора Р. Кузя (Україна) «Про комп'ютерне моделювання в термоелектриці»; доктора В. Лисько (Україна) «Метрологія матеріалів і її роль у розвитку термоелектрики»; доктора А. Прибили (Україна) «Термоелементи, що використовують анізотропію термоЕРС»; доктора Р. Кобилянського (Україна) «Короткозамкнені термоелементи та їх застосування». Для здобуття Почесного Золотого Призу Міжнародної термоелектричної академії доповіді: академіка МТА, доктора S. As-montas (Литва) «Термоелектрика гарячих носіїв струму»; від компанії SODERN (Франція) пані R. Gruneisen «Застосування термоелектрики у виробі компанії SODERN».



H. Böttner (Германія)



E. Velme (Естонія)



A. Прибила (Україна)



R. Gruneisen (Франція)

21 травня 2015 р. під час роботи Форуму відбулися загальні збори Міжнародної термоелектричної академії, на яких у результаті конкурсного відбору таємним голосуванням обрані академіками МТА: R. Funahashi, Японія; доктор A. Maignan, Франція; доктор А.Я. Тереків, Росія; доктор Е.І. Рогачова, Україна, доктор А.Т. Бурков, Росія; доктор Х. Shi, Китай; доктор Л.Н. Вихор, Україна; доктор Н. Böttner, Німеччина. Член-кореспондентами МТА обрані: доктор Т. Fröhlich, Німеччина; доктор E. Velme, Естонія; доктор Р.У Кузь, Україна; доктор В.В. Лисько, Україна; доктор А.В. Прибила, Україна; доктор Р.Р. Кобилянський (Україна).

Нагороджені Почесним Золотим призом МТА в номінації " За фундаментальний внесок у розвиток термоелектрики" – академік МТА, доктор S. Asmontas (Литва); у номінації " За технологію і якість термоелектричної продукції" – компанія SODERN (Франція); у номінації " За активне сприяння в термоелектриці" – доктор M. Min (Естонія).



Нагородження Почесним Золотим призом МТА академіка МТА, доктора S. Asmontas (Литва)



Нагородження Почесним Золотим призом МТА доктора M. Min (Естонія)



Нагородження Почесним Золотим призом МТАпредставника компанії SODERN (Франція) пана Kocher



Перед відкриттям пам'ятника Жану Шарлю Пельтьє вмісті Ам

LE MONUMENT DE L'ACADÉMIE INTERNATIONALE
DE THERMOÉLECTRICITÉ REPRÉSENTÉE PAR:

ANATYCHUK – UKRAINE	NIKOLAEVA – MOLDOVIE
AHISKA – TURKIE	PASTORINO – ITALIE
ASMONTAS – LITHUANIE	PUSTOVALOV – RUSSIE
BULAT – RUSSIE	RAZINKOV – UKRAINE
CASIAN – MOLDOVIE	ROGACHEVA – UKRAINE
L. CHEN – CHINE	SEMENYUK – UKRAINE
SHERKEZ – UKRAINE	SHINOHARA – JAPON
CHERNYSH – MOZAMBIQUE	SMOLYAR – UKRAINE
GRABOV – RUSSIE	SNYDER – USA
GRIN – ALLEMAGNE	STADNYK – UKRAINE
GROMOV – RUSSIE	STOCKHOLM – FRANCE
GUTSUL – UKRAINE	TEREKOV – RUSSIE
HODOVANIUK – UKRAINE	TEUT – KAZAKHSTAN
JACYSZYN – UKRAINE	URYUPIN – RUSSIE
KAHRAMANOV – AZERBAIJAN	VAINER – UKRAINE
LOBUNETS – UKRAINE	VYKHOR – UKRAINE
MELNYCHUK – UKRAINE	WOJCIECHOWSKI – POLOGNE
MYKHAILOVSKY – UKRAINE	

Члени МТА – спонсори пам'ятника
Жану Шарлю Пельтьє

Головною подією на Форумі було відкриття пам'ятника Жан Шарлю Пельтьє на його батьківщині в місті Ам, 130 км від Парижа. Засновник пам'ятника – Міжнародна Термоелектрична Академія.

Пам'ятник створено на кошти 35 членів Міжнародної термоелектричної академії з 15 країн світу. Їх імена висічені на пам'ятнику. Спонсорами пам'ятника стали також 19 термоелектричних компаній з різних країн.



Термоелектричні компанії – спонсори пам'ятника Жану Шарлю Пельтьє

Урочистості із приводу відкриття пам'ятника відбулися 22 травня 2015 р. Пам'ятник уособлює термопарний елемент охолодження, заснований на ефекті Пельтьє.



Відкриття пам'ятника Жану Шарлю Пельтьє



*Після відкриття пам'ятника Жану Шарлю Пельтьє:
мер м. Ам G. Labille, президент МТА, доктор Л.И. Анатичук,
професор Талінського Технологічного університета, доктор М. Міл*

На пам'ятнику встановлена також діюча модель досліду Пельтьє. Пам'ятник відкрито в урочистій обстановці 22 травня 2015 р.



Демонстрація ефекту Пельтьє



Фотографування у пам'ятника Пельтьє



Пам'ятник Жану Шарлю Пельтьє

Так вдячні сподвижники термоелектрики ушанували пам'ять видатного вченого Жана Шарля Пельтьє.



ДАШЕВСЬКИЙ ЗІНОВІЙ МОЙСЕЙОВИЧ

(до 70-річчя від дня народження)

9 лютого 2015 року виповнилося 70 років академіку Міжнародної термоелектричної академії Дашевському Зіновію Моїсейовичу.

Зіновій Моїсейович Дашевський народився на Україні, у м. Луганськ.

Вищу освіту здобув в Росії, у Московському інституті сталі та сплавів, де в 1968 році закінчив факультет напівпровідників і діелектриків за фахом “Електротехніка”.

В 1973 р. у тому ж інституті захистив кандидатську дисертацію “Високоєфективні термоелектричні плівки на основі твердих розчинів *Bi-Te-Sb*”.

Протягом 1973-1979 рр. З.М. Дашевський працював старшим науковим співробітником, а з 1979 по 1990 рр. – начальником лабораторії плівкових термоелементів Інституту джерел струму, Науково-виробниче Об'єднання “Квант” (м. Москва).

У 1987 році захистив дисертацію на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук на тему “Плівкові термоелементи: фізика й застосування” (Санкт-Петербурзький технічний університет). З 1990 по 1993 рік працював начальником відділу термоелектрики Державного науково-дослідного інституту джерел струму (м. Москва), а у 1993 році – генеральним конструктором цього ж інституту. Приймав активну участь в розробці багатьох термоелектричних проектів.

Протягом 1992-1994 рр. обіймав посаду професора факультету електроніки Московського відкритого університету.

З 1994 року по 2013 рік З.М. Дашевський – професор університету ім. Бен-Гуріона (м. Бер Шева, Ізраїль).

Зіновій Моїсейович успішно займався викладацькою діяльністю: у Московському відкритому університеті на факультеті електроніки читав спецкурс “Електронні матеріали”, а в університеті ім. Бен Гуріона (г. Бер Шева, Ізраїль) – курси “Технологія напівпровідників”, “Літографія й плавлення”, “Технологія кремнієвих СБІС” (для аспірантів).

Основні напрямки наукової роботи З.М. Дашевського:

-
- термоелектрика;
 - напівпровідники A^{IV} - B^{VI} ;
 - функціонально-градієнтні термоелектричні матеріали;
 - ГЧ- Детектори;
 - структури із квантовими ямами для термоелектричних застосувань;
 - нанокристалічні напівпровідники.

Ім'я вченого є добре відомим широкій науковій громадськості. Зіновій Мойсейович – автор відомих книг і монографій:

1. Б. Гольцман, З. Дашевський, В. Кайданов і Н. Коломоєць. Плівкові термоелементи: фізика й застосування (російською мовою). - Г.: Наука, 1985. - 232 с.

2. І. Балмуш, З. Дашевський і А. Касіян. Термоелектричні ефекти в багатошарових напівпровідникових структурах (російською мовою). - Кишинів: Штиинца, 1992. - 144 с.

3. З. Дашевський. Термоелектрика в халькогенідах свинцю (глава у книзі „Фізика й застосування напівпровідників IV-VI груп”). Під ред. Д. Хохлова. Гордон & Бріч, 2002.

4. З. Дашевський. Високосвітлочутливі плівки халькогенвдв свинцю (глава в довіднику „Напівпровідникові наноструктури й пристрої”). Під ред. А.А. Баландіна й К.Л. Ванга. - США, 2005.

Професор Дашевський протягом багатьох років керував науковою роботою студентів і аспірантів. Під його керівництвом захищено більше 7 докторських дисертацій в університеті ім. Бен-Гуріона.

Дашевський З.М. академік Міжнародної термоелектричної академії з дня її заснування.

У 2009 році Зіновій Мойсейович нагороджений Почесним Золотим Призом Міжнародної термоелектричної академії в номінації « За видатні досягнення в термоелектриці».

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН і МОН України вітають Зіновія Мойсейовича з ювілеєм, бажають міцного здоров'я та довголіття.



МИХАЙЛОВСЬКИЙ ВІЛУС ЯРОСЛАВОВИЧ

У березні нинішнього року на 67-му році життя відійшов у вічність Михайловський Вілус Ярославович – доктор фізико-математичних наук, член – кореспондент Міжнародної термоелектричної академії, провідний науковий співробітник Інституту термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України.

Вілус Ярославович Михайловський народився 2 квітня 1948 року в селі Веренчанка Заставнівського району Чернівецької області.

Трудову діяльність почав 1969 року лаборантом у Чернівецькому державному університеті; згодом працював там же старшим лаборантом та інженером.

Без відриву від виробництва навчався на хімічному факультеті, одержав диплом хіміка (1972 р.). Після звільнення з військової служби працював старшим науковим співробітником хімічного факультету ЧДУ.

1980 року захистив кандидатську дисертацію, а 2007 – докторську дисертацію «Термоелектричні генератори на органічному паливі».

З 1980 року обіймав посаду старшого інженера, відтак провідного інженера СКТБ «Фонон»; з 1991 працював на посаді завідувача лабораторії хімічних джерел тепла Інституту термоелектрики НАН і МОН України, а 2001 року його було призначено на посаду старшого наукового співробітника цього ж інституту. Як виконавець і відповідальний керівник наукових тем В.Я. Михайловський брав участь у 18-ти науково-дослідних та дослідно-конструкторських роботах, у яких розроблено 16 джерел електричної енергії різного призначення: для живлення радіо-і телеапаратури, систем телеметрії, освітлення та зарядки акумуляторів, а також розроблено комбіновані джерела тепла та електрики для виробничих і побутових приміщень.

Основні напрямки наукової діяльності В. Я. Михайловського такі:

- термоелектричні генератори з джерелами тепла на органічному паливі;
- джерела тепла для термогенераторів: техніка і технологія отримання теплової енергії шляхом каталітичного та полум'яного спалювання органічних палив; технологія каталізаторів;
- комбіновані джерела теплової та електричної енергії;
- термоелектричні модулі для генерування електричної енергії.

Окрім науково – дослідної діяльності вчений займався й викладацькою роботою.

Він – автор понад 120-х наукових праць, 24-х винаходів і патентів; його було обрано головою Всеукраїнської громадської організації термоелектриків.

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики Національної академії наук та міністерства освіти і науки України, засновники журналу «Термоелектрика» та його редакція глибоко сумують з приводу предчасної смерті Вілуса Ярославовича Михайловського, висловлюють щирі співчуття його родині. Ім'я Вілуса Ярославовича назавжди залишаться в пам'яті тих, хто його знав і любив.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

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

В редакцію направляють електронну версію статі.

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

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

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

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

Для пришвидшення публікації статті просимо просимо дотримуватись наступних правил:

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
- ініціали та прізвище авторів – з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру;
- назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна) - з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по центру; назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заголовними буквами полужирним 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