

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 2

2015

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

Ю.М. Лобунець

В.В. Лисько

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: 25.05.2015 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

Матеріалознавство

- О.І. Рогачова, О.В. Будник, О. Г. Федоров, С.І. Кривоногов, П.В. Матейченко* Структура тонких плівок $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі із одного джерела 5
- Вихор Л.М., Горський П.В.* Електричний опір контакту термоелектричний матеріал - метал* 16
- Меньшикова С.І., Рогачова О.І., Сінатов А.Ю., Кривоногов С.І., Матейченко П.В.* Розмірні ефекти в тонких плівках $PbSe$, легованого хлором 25

Конструювання

- Анатичук Л.І., Поляк В.М.* Комп'ютерне моделювання термоелектричних ОТЕС* 36
- Михайловський В.Я., *Вихор Л.М., Максимук М.В., Мочернюк Р.М.* Проектування термоелектричних каскадних модулів з секційними вітками на основі $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-PbTe-TAGS}$ * 48
- Євдулов О.В., Євдулов Д.В.* Теоретичні дослідження термоелектричного елемента шаруватих конструкцій* 60

Метрологія і стандартизація

- Стадник Б., Яцишин С.* Термометричні шуми та метрологічні характеристики термоелектричних термометрів* 71

Термоелектричні вироби

- Рагімова Т.А., Євдулов О.В.* Дослідження термоелектричної системи для локального заморожування тканин гортані* 83

Новини

- Гуцул І.В. 93

* публікації доповідей на XVI Міжнародному форумі з термоелектрики

УДК 537.322; 539.23

О.І. Рогачова¹, О.В. Будник¹, О. Г. Федоров², С.І. Кривоногов³,
П.В. Матейченко³

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе, 21, Харків, 61002, Україна;

²Інститут сцинтиляційних матеріалів НАН України, Проспект Леніна 60,
Харків, 61001, Україна;

³Інститут монокристалів НАН України, просп. Леніна, 60, Харків,
61001, Україна

СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛІВОК $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$, ОТРИМАНИХ ТЕРМІЧНИМ ВИПАРОВУВАННЯМ У ВАКУУМІ ІЗ ОДНОГО ДЖЕРЕЛА

Досліджено механізм вироцування, мікроструктура й кристалічна структура тонких плівок Bi_2Te_3 із товщинами $d = 28 - 620$ нм, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі кристалів Bi_2Te_3 стехіометричної сполуки на скляні підкладки використовуючи методи рентгенівської дифрактометрії, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної спектроскопії й атомної силової мікроскопії. Отримані тонкі плівки були полікристалічними, володіли p -типом провідності й не містили інших фаз, крім Bi_2Te_3 . Показано, що зі збільшенням товщини плівок розмір кристалітів збільшується до $\sim 700\text{-}800$ нм. Установлено, що переважним напрямком росту кристалітів є напрямок $[0\ 0\ 1]$, відповідно до напрямку тригональної осі C_3 у гексагональній ґратці. Зі збільшенням товщини плівок понад $\sim 200\text{-}250$ нм поряд з відбиванням від площин $(0\ 0\ 1)$ з'являються відбивання від інших площин, що свідчить про деяку розорієнтацію кристалітів. Отримані результати показують, що, використовуючи простий і недорогий метод термічного випаровування з одного джерела й оптимальні технологічні параметри, можна одержати тонкі плівки $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ досить високої якості.

Ключові слова: телурид вісмуту, термічне випаровування, тонка плівка, товщина, структура, напрямок росту.

The growth mechanism, microstructure, and crystal structure of thin Bi_2Te_3 films with thicknesses $d = 28 - 620$ nm prepared by thermal evaporation of stoichiometric Bi_2Te_3 crystals in vacuum onto glass substrates were studied using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and atomic force microscopy. The obtained thin films were polycrystalline, exhibited p -type conductivity and did not contain any other phases except for Bi_2Te_3 . It was shown that with increasing film thickness, the crystallite size increased up to $\sim 700\text{-}800$ nm. It was established that the preferential orientation of crystallite growth was $[0\ 0\ 1]$ direction corresponding to a trigonal axis C_3 in hexagonal lattice. When the film thickness exceeded $\sim 200\text{-}250$ nm, along with reflections from $(0\ 0\ 1)$ planes, reflections from other planes appeared, which indicated a certain disorientation of crystallites. The results obtained show that using a simple and inexpensive method of thermal evaporation from a single source and choosing optimal technological parameters, one can grow thin $p\text{-Bi}_2\text{Te}_3$ films of sufficiently high quality.

Key words: bismuth telluride, thermal evaporation, thin film, thickness, structure, growth orientation.

Вступ

Напівпровідникова сполука Bi_2Te_3 і тверді розчини на його основі належать до кращих і найбільш широко використовуваних при виробництві різного роду охолоджуючого обладнання низькотемпературних термоелектричних (ТЕ) матеріалів [1-4]. Зростаючий інтерес до низькорозмірних наноструктур на основі телуриду вісмуту [5-7] стимулює проведення детальних досліджень властивостей зазначених матеріалів у тонкоплівковому стані й встановлення кореляції між технологічними параметрами, структурою й ТЕ характеристиками. В останні роки інтерес до дослідження кристалів і тонких плівок Bi_2Te_3 ще більш підсилюється після відкриття нових унікальних фізичних об'єктів – топологічних ізоляторів. Було встановлено, що Bi_2Te_3 має властивості 3D топологічних ізоляторів, що підсилило інтерес до дослідження тонких плівок Bi_2Te_3 , в яких внесок поверхневого шару в провідність збільшується в порівнянні з об'ємними кристалами, даючи можливість виявити специфіку топологічних об'єктів [8-10]. З'явилися роботи, у яких вказувалося на зв'язок топологічних і ТЕ властивостей і на можливість використання цього для пошуку принципово нових шляхів підвищення ТЕ ефективності [11-19].

Bi_2Te_3 кристалізується в ромбоєдричній структурі (пр. гр. $R3m-D_{3d}^5$) [2,4]. Часто для опису структури Bi_2Te_3 використовують не ромбоєдричну, а гексагональну елементарну комірку, параметри якої відповідають $a = 0.4386$ нм і $c = 3.0497$ нм [2,4]. Структуру формують п'ятишарові пакети (квінтети) – $Te^1 - Bi - Te^2 - Bi - Te^1$ (індекси 1 і 2 позначають різні положення атомів Te у кристалічній ґратці), перпендикулярні осі симетрії третього порядку (тригональна вісь C_3 у гексагональній ґратці). У межах кожного шару однакові атоми розміщено в гексагональну плоску ґратку, утворюючи щільне гексагональне упакування з атомами, що лежать нижче наявних шарів. Хімічний зв'язок у межах квінтетів — переважно ковалентно-іонний, а між квінтетами діють слабкі сили Ван-Дер-Ваальса. Це визначає низьку механічну міцність, легке сколювання зразків по площині спайності (перпендикулярної осі C_3 кристала) і значну анізотропію всіх фізичних властивостей монокристалів Bi_2Te_3 .

Bi_2Te_3 має в системі $Bi - Te$ вузьку область гомогенності (59.75 – 60.2 at.% Te за 770 К [20]). Стехіометричний Bi_2Te_3 (60.0 at.% Te) виявляє p -тип провідності у зв'язку з наявністю антиструктурних дефектів $BiTe$.

Плівки Bi_2Te_3 одержують різними методами: термічним випаровуванням у вакуумі з одного джерела [21-30], термічним співвипаровуванням із двох джерел [31-33], гарячої стінки [34-36], квазізамкнутого об'єму [37], іонно-променевою осадженням [38], магнетронним розпиленням [26,39], молекулярно-променевою епітаксією [27-29,40], рідкофазною епітаксією [30], хімічним осадженням з парової фази металоорганічних сполук [41], лазерним напилюванням [42-44], вибуховим випаром [45] і т.д. Як підкладки використовують і аморфні, так і кристалічні матеріали. Було встановлено, що на аморфних підкладках (скло [21-26,39], SiO_2 [34-36], каптон [35,31]), плівки ростуть за острівковим механізмом, у той час, як на кристалічних підкладках (BaF_2 [27], кремній [34, 28, 36, 40], сапфір [29]) може мати місце як острівковий [27], так і пошаровий ріст [27-29]. Механізм росту й морфологія плівок, розмір зерна, їх кристалографічна орієнтація залежать від методу одержання плівок і технологічних параметрів.

Для анізотропних матеріалів, до яких належить Bi_2Te_3 , транспортні властивості значно залежать від напрямку в кристалі. Наприклад, в [39] повідомлялося, що в плівках Bi_2Te_3 переважний ріст (001) площин призводить до більш високих значень електропровідності,

рухливості носіїв заряду й коефіцієнта Зеебека порівняно з переважаючим ростом (015) площин. Тому під час вирощування плівок важливо знати й контролювати напрямок переваж росту.

Механізм росту й структура тонких плівок Bi_2Te_3 , вирощених методом термічного випаровування у вакуумі з одного джерела на скляні підкладки були досліджені в незначній кількості робіт [23-25]. У роботі [23], автори якої не вказують температуру підкладки, методом рентгенографічного аналізу було встановлено, що в плівках з товщинами $d = 36 - 330$ нм, осаджених на скляні підкладки, наявна переважна орієнтація кристалітів уздовж напрямку [015], хоча при збільшенні товщини плівки на рентгенограмах з'являються додаткові піки, що вказують на часткову розорієнтацію зерен. У роботі [24], методом рентгенографічного аналізу досліджувалася структура плівок Bi_2Te_3 , що мають постійну товщину ($d = 100$ нм), але осаджених на скляні підкладки, нагріті до різних температур ($T_s = 303 - 573$ К). Автори встановили, що для всіх значень T_s переважний напрямок росту відповідає напрямку [015], хоча й наявна деяка розорієнтація зерен відносно цього напрямку. Зауважимо, що в роботах [23, 24] не використовувався відпал плівок, що поліпшує якість їх структури, і, можливо, у результаті цього розмір кристалітів D у плівках був малий ($D = 15 - 45$ нм). Автори роботи [25] досліджували досить товсті плівки Bi_2Te_3 ($d = 170 - 342$ нм) і застосовували відпал за $T = 443$ К упродовж 1 години. Вони повідомили про те, що плівка товщиною $d = 342$ нм має переважну орієнтацію росту в напрямку [015], що проявляється досить добре тільки після відпалу. Розмір зерна з ростом товщини плівки від 170 до 342 нм збільшувався від 60 до 160 нм. Таким чином, у наявних роботах з вивчення плівок Bi_2Te_3 , отриманих термічним випаровуванням у вакуумі кристалів Bi_2Te_3 на скляні підкладки, автори, ґрунтуючись на результатах рентгенівської дифрактометрії, повідомляють тільки про переважну орієнтацію в напрямку [015]. Виникає запитання про можливість одержання іншої переважної орієнтації – [001] – яка є, як відзначалося вище, бажанішою з погляду можливості одержання більш високих значень ТЕ добротності.

Мета роботи – провести більш детальне комплексне дослідження мікроструктури й кристалічної структури тонких плівок Bi_2Te_3 , отриманих шляхом термічного випаровування у вакуумі кристалів стехіометричного теллуриду вісмуту з наступною конденсацією на скляні підкладки.

Методика експерименту

Як шихту для одержання тонких плівок використовували полікристал Bi_2Te_3 стехіометричної сполуки з p -типом провідності. Синтез кристала здійснювали методом прямої сплавки Bi і Te високого ступеня чистоти (99.999 at.% основного компонента) в евакуйованих кварцових ампулах за температури (1020 ± 10) К упродовж 5 – 6 годин і наступного відпалу за 670 К упродовж 300 годин.

Плівки товщиною $d = 28 - 620$ нм були вирощені методом термічного випаровування у вакуумі ($\sim 10^{-5}$ Па) полікристала Bi_2Te_3 стехіометричної сполуки й наступної конденсації на плоскі скляні підкладки, нагріті до температури $T_s = 500$ К. Швидкість конденсації становила 0.1 – 0.3 нм/с. Перед напилюванням підкладку послідовно очищали соляною кислотою, дистильованою водою й 95% спиртом. Вирощені плівки відразу після напилювання у тій же вакуумній камері зазнавали відпалу за температури $T = 500$ К упродовж 1 години. Для одночасного одержання декількох плівок різної товщини d в одному технологічному процесі на

різних відстанях від джерела встановлювалися три тримачі підкладок. Раніше нами було показано [21, 22], що властивості тонких плівок Bi₂Te₃ суттєво залежать від стехіометрії вихідного кристала, температури підкладки T_S, наявності або відсутності відпалу, температури відпалу, на основі чого було визначено зазначені вище технологічні параметри, відповідні до максимальних значень ТЕ потужності $P = S^2\sigma$ (S – коефіцієнт Зеєбека, σ – електропровідність).

Товщина й шорсткість плівок, а також швидкість конденсації контролювалися кварцовим резонатором. Калібрування резонатора для товщин плівок, менших за $d \sim 100$ нм, здійснювалися з використанням рентгенівських дифрактограм малого кута розсіювання шляхом порівняння експериментальних і розрахункових дифракційних картин. За товщин шарів $d < 100$ нм поблизу первинного пучка спостерігається інтерференційна рентгенівська дифракція – осциляції Кісінга, за періодом яких можна визначити товщину плівки з точністю до 0.5 нм. Чисельне моделювання здійснювалося з використанням формул Френкеля. Для підгонки розрахункової кривої до експериментальної незалежно варіювалися два параметри: товщина й шорсткість плівки. Для більших товщин ($d > 100$ нм) кварцовий резонатор калібрувався з використанням інтерферометра МІІ-4.

Хімічний склад, ступінь гомогенності й морфологія плівок вивчалися методом електронного зондового аналізу з використанням скануючого електронного мікроскопа (СЕМ) JSM-6390LV (Jeol Ltd., Japan), що обладнаний енергодисперсійним рентгенівським спектрометром X-max N 50. Морфологія поверхні плівок досліджувалася також за допомогою атомного силового мікроскопа (АСМ) Solver Pro NT-MDT. Кристалічна структура, фазовий склад і напрямок переважного росту плівок визначалися методами рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням $Cu K_{\alpha}$ – випромінювання.

Результати експерименту

На рис. 1, а наведено дифрактограму полікристала Bi₂Te₃, який використовувався як шихта для одержання тонких плівок. Усі лінії на дифрактограмі відповідали значенням, наведеним у стандартах ASTM для Bi₂Te₃ (№ 15-863) [46], ніяких додаткових фаз виявлено не було.

На рис. 1, б-з наведено дифрактограмми тонких плівок різної товщини, отриманих за оптимальних технологічних параметрів. Плівки мають чітко виражену кристалічну структуру й усі дифракційні піки відповідають сполуці Bi₂Te₃, піків від інших фаз не виявлено. Для демонстрації впливу технології виготовлення плівок на їх фазовий склад й структуру на рис. 2 наведено рентгенограми плівок ($d = 250$ нм), отриманих за температури підкладки T_S = 320 К без застосування відпалу (рис. 2, а) і за температури підкладки T_S = 500 К із застосуванням відпалу протягом однієї години за 500 К (рис. 2, б), тобто виготовлених за методикою, що використовується у нашій роботі. Можна побачити, що в першому випадку плівка має структуру, близьку до аморфної, зі слабо вираженими дифракційними піками й у плівці містяться додаткові фази - Te й Bi₃Te₄. У зв'язку із цим можна припустити, що через більший порівнянно з вісмутом парціальний тиск пари Te на початкових стадіях напилювання плівки, на підкладці може виникнути надлишок телуру. Оскільки температура підкладки є досить низькою (T_S = 320 К), інтенсивного повторного випаровування атомів Te не відбувається й частина атомів Te виділяється в другу фазу. У дальшому формуванні плівки дефіцит атомів Te може призвести до утворення фази Bi₃Te₄. Значна інтенсивність піка, що відповідає площині (0 1 5), свідчить про переважне формування в плівці гексагональних пластин з відповідною текстурою.

Як видно з рис. 1, б-д, у плівках з товщинами d , меншими ніж $d \sim 140$ нм, інтенсивність піків (003), (006), (0015), (0018) і (0021) збільшується більше ніж у два рази порівнянно з об'ємним кристалом, за практично повного зникнення піків, що відповідають іншим кристалографічним площинам. Істотне збільшення інтенсивності піків, що відповідають цим площинам, у порівнянні з аналогічними піками дифрактограми порошку вихідної речовини вказують на наявність текстури в напрямку [001]. Для підтвердження наявності переважної орієнтації кристалітів уздовж напрямку [001] плівка товщиною $d = 85$ нм (рис. 1, с) була знята в стандартному режимі (у початковому положенні рентгенівський промінь спрямований перпендикулярно плівці), а потім цей же зразок було повернуто на кут 21.80° . Оскільки площини (0021) і (0120) перебувають під кутом 21.80° один до одного, у першому випадку спостерігається інтенсивний пік тільки від площини (0021), а в другому – тільки від площини (0120), що підтверджує наявність переважної орієнтації всіх зерен в одному напрямку [001].

Утворення текстури в напрямку [001] автори [35, 36] пояснюють особливістю росту Bi_2Te_3 на аморфних підкладках, які забезпечують більш високу поверхневу рухливість атомів напиленої речовини, у порівнянні з кристалічною підкладкою. Це дає можливість досить швидко досягти стану, близького до рівноважного, коли атоми напилюваної речовини займають найбільш термодинамічно вигідні позиції на підкладці, що сприяє утворенню текстури. Крім цього, особливості епітаксialного росту шаруватих структур з Ван-Дер-Ваальсовими зв'язками [36, 37] і відсутність обірваних зв'язків на поверхні підкладки [34] обумовлюють розташування шарів з Ван-Дер-Ваальсовими зв'язками уздовж площини плівки, що в свою чергу забезпечує орієнтацію кристалітів у перпендикулярному напрямку – напрямку [001] [37]. Сильна анізотропія швидкості росту забезпечує більш інтенсивне зростання кристалітів уздовж напрямків, перпендикулярних напрямку текстури, що сприяє швидкому зрощенню кристалітів між собою в площині плівки й швидкість росту плівок Bi_2Te_3 паралельно до поверхні підкладки виявляється в 5-8 разів вищою, ніж швидкість росту перпендикулярно до неї.

На дифрактограмах плівок з товщинами більше ніж $d \sim 140$ нм (рис. 1 е, є) поряд з рефlekсами (001) з'являються піки від кристалографічних площин, відмінних від (001), причому їх кількість зростає зі збільшенням товщини плівки. Це свідчить про наявність розорієнтації кристалітів і, очевидно, є наслідком росту густини дислокацій і нагромадження напруг. Проте інтенсивність піків (001) для всіх плівок майже не змінюється, що свідчить про відсутність істотної розорієнтації в напрямку текстури.

Дослідження тонких плівок методом скануючої електронної мікроскопії (рис. 3) підтвердили, що плівки є полікристалічними та що включень другої фази в них не спостерігається. Зерна мали шестигранну форму (для наочності деякі зерна обведені пунктиром), та їх середній розмір збільшувався зі збільшенням товщини плівки (рис. 4), що добре узгоджувалося з результатами АСМ. Результати енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії як при скануванні уздовж поверхні зразка, так і в режимі зондування від точки до точки показали, що всі плівки характеризувалися високим ступенем однорідності та в межах похибки методу можна було говорити про відповідність сполуки вихідного полікристала і вирощених плівок.

На рис. 5 показано дані атомної силової мікроскопії. На отриманих профілограмах чітко видні окремі кристаліти, які мають в основному шестигранну форму, що вказує на їх орієнтацію в напрямку [001], перпендикулярному поверхні плівки, що добре узгоджується як з результатами рентгеноструктурного аналізу (рис. 1), так і з даними скануючої електронної мікроскопії (рис. 3).

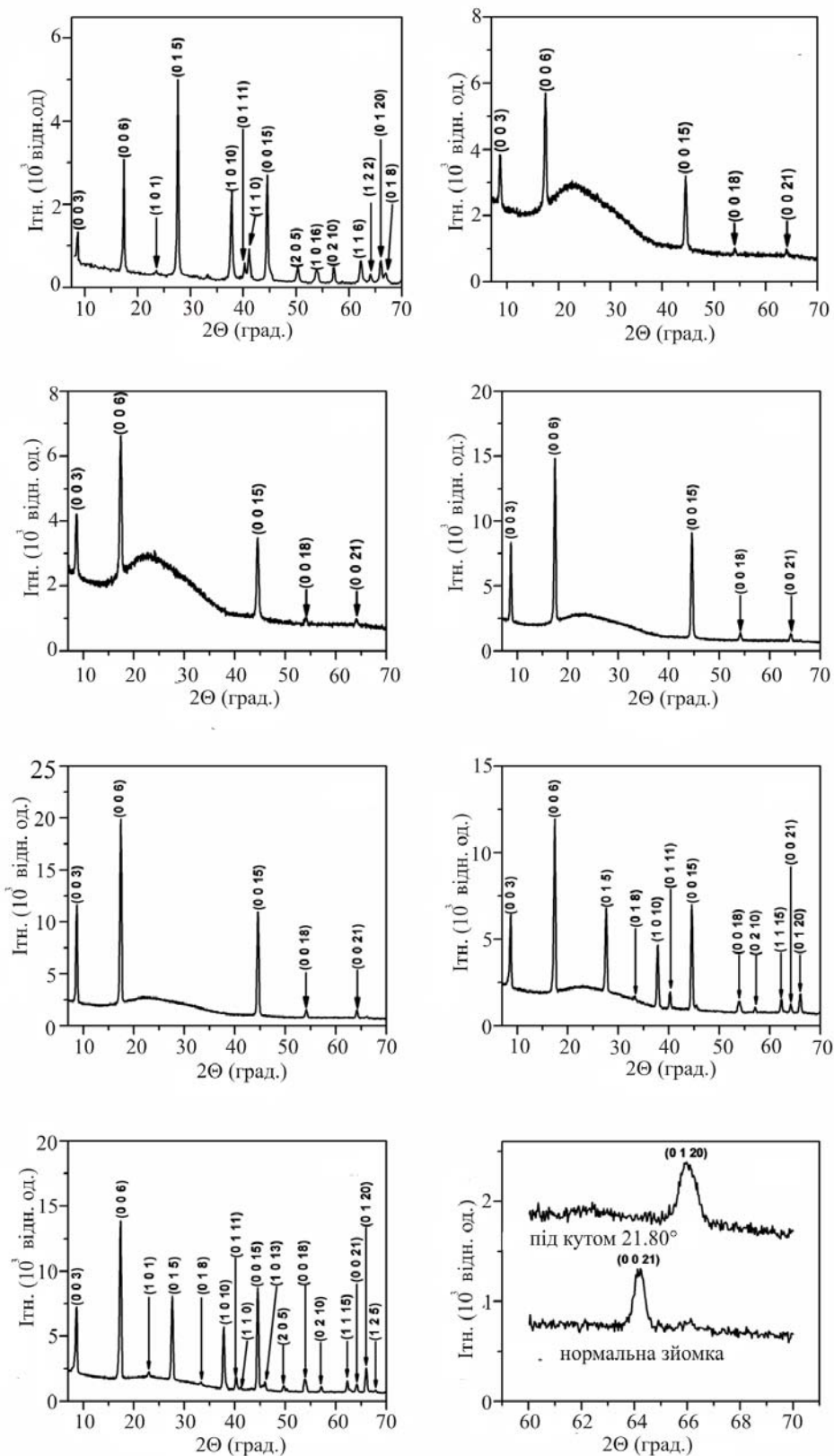


Рис.1. Дифрактограми порошку Bi₂Te₃ (а) і плівок (б-з) різної товщини d: 38 нм (б), 45 нм (в), 85 нм (г), 140 нм (д), 370 нм (е), 620 нм (ж). з: плівка з d = 85 нм знята в стандартному режимі (рентгенівський промінь перпендикулярний плівці) із поворотом плівки на кут 21.80° (див. текст).

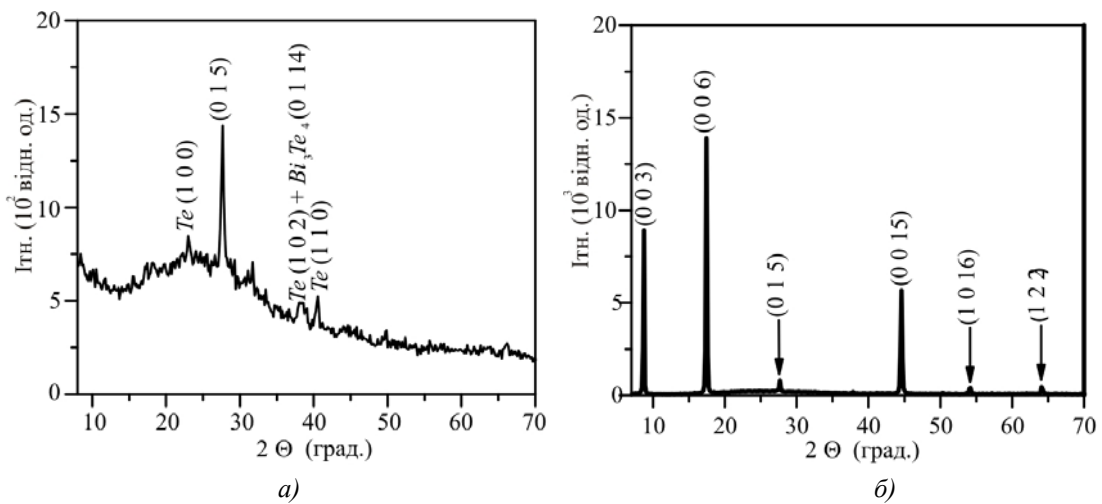


Рис. 2. Дифрактограми плівок Bi_2Te_3 з товщинами $d = 250$ нм, отримані за температура підкладки $T_S = 320$ К без застосування відпалу (а) і за $T_S = 500$ К із застосуванням відпалу за 500 К упродовж однієї години (б).

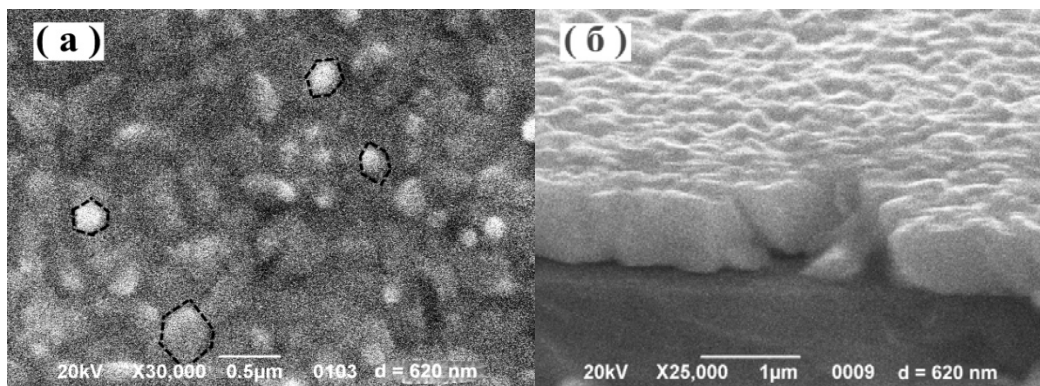


Рис. 3. Знімки поверхні плівки Bi_2Te_3 товщиною $d = 620$ нм, отримані методом скануючої електронної мікроскопії за нормальної зйомки (а) і зйомки під кутом $\sim 70^\circ$ (б).

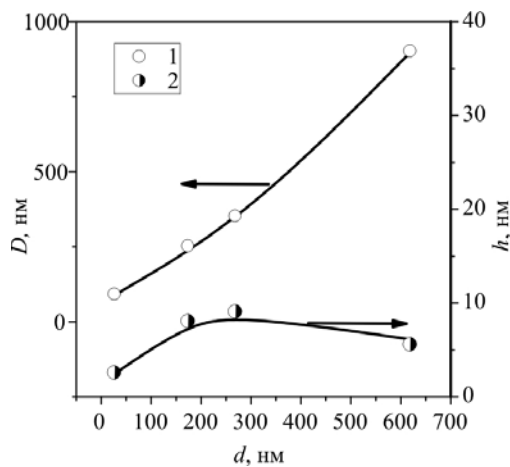


Рис. 4. Залежності розміру зерна D і шорсткості h від товщини d тонких плівок р- Bi_2Te_3 ; 1 - розмір зерна D , 2 - шорсткість h .

Розмір кристалітів D , оцінений двома методами – СЕМ і АСМ, – практично збігається й помітно збільшується з ростом товщини плівок, досягаючи в найбільш «товстій» з досліджуваних плівок ($d = 620$ нм) величини $D \sim 850$ нм (рис. 4). Шорсткість плівок h зі збільшенням їх товщини d спочатку зростає (до $d \sim 200 - 250$ нм), після чого спостерігається тенденція до зниження h (рис. 4).

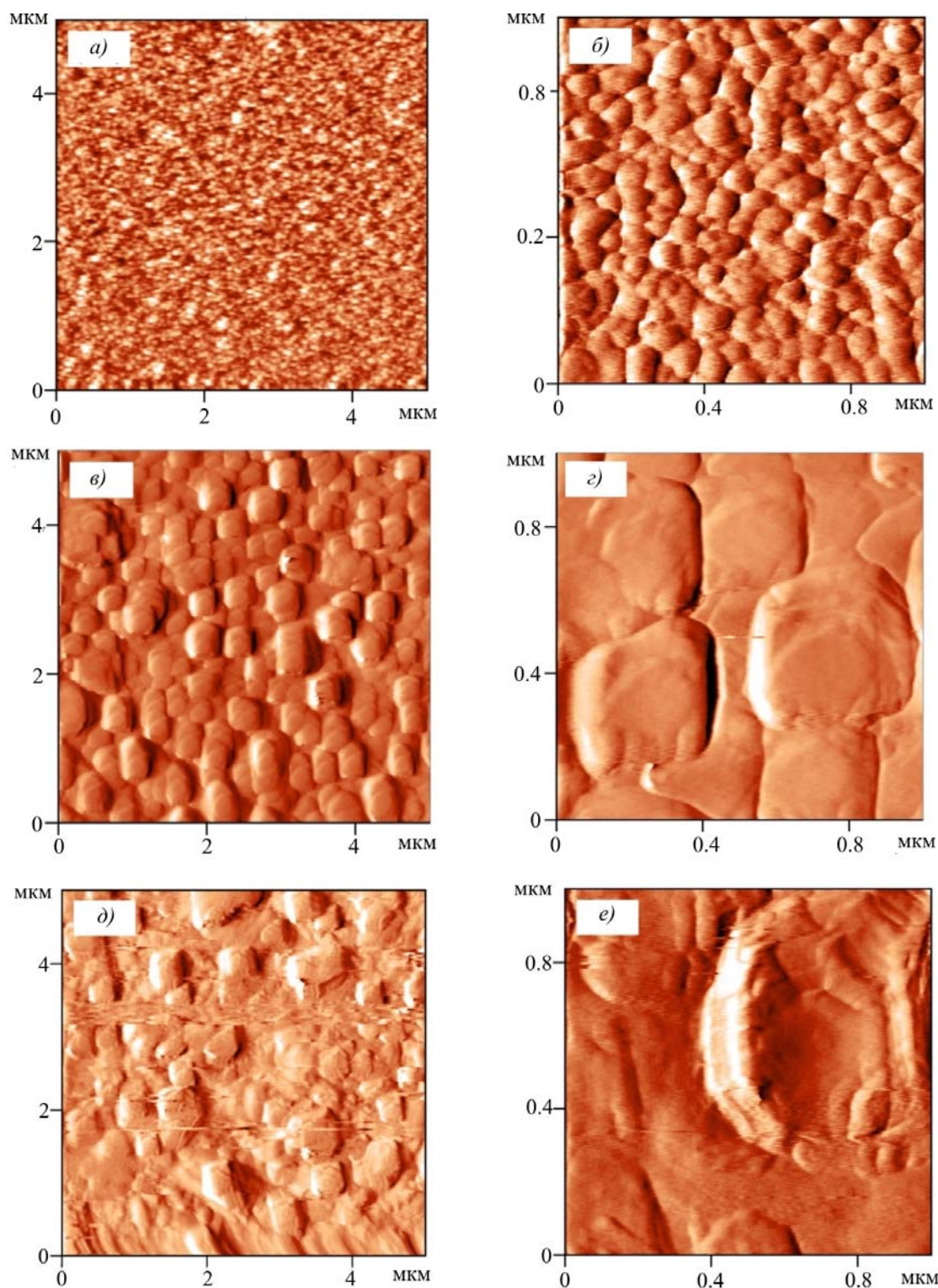


Рис. 5. АСМ профілограми поверхні плівок Bi_2Te_3 з товщинами $d = 28$ нм: 5×5 мкм (а) і 1×1 мкм (б); $d = 175$ нм: 5×5 мкм (в) і 1×1 мкм (г); $d = 270$ нм: 5×5 мкм (д) і 1×1 мкм (е).

Висновки

Здійснено комплексне дослідження з використанням методів рентгенівської дифрактометрії, скануючої електронної мікроскопії, енергодисперсійної спектроскопії й атомної силової мікроскопії механізму росту, мікроструктури й кристалічної структури тонких плівок Bi_2Te_3 з товщинами $d = 28 - 620$ нм, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі кристалів Bi_2Te_3 стехіометричної сполуки на скляні підкладки, нагріті до температури $T_S = 500$ К, і підданих наступному відпалу за 500 К.

Встановлено, що як вихідний кристал, так і всі отримані тонкі плівки володіють p -типом провідності та не містять інших фаз, крім Bi_2Te_3 .

Показано, що отримані плівки є полікристалічними; зі збільшенням товщини плівок розмір зерна D збільшується до $D \sim 850$ нм, а шорсткість h зростає зі збільшенням товщини плівки до $\sim d \sim 200-250$ нм, після чого помітна тенденція до зниження.

Встановлено, що переважним напрямком росту кристалітів є напрямок $[001]$, відповідно до напрямку осі C_3 кристала (у гексагональному представленні). Зі збільшенням товщини плівок понад $d \sim 200-250$ нм поряд з відбиванням від площин (001) з'являються відбивання від інших площин, що свідчить про деяку розорієнтацію кристалітів.

Отримані результати показують, що, використовуючи простий і недорогий метод термічного випаровування з одного джерела й оптимальні технологічні параметри, можна одержати тонкі плівки p - Bi_2Te_3 досить високої якості.

Робота виконана за підтримки Українського фонду фундаментальних досліджень (грант № UU 42/006-2011) і гранту CRDF № UKP2-7074-KK-12.

Література

1. L.I. Anatyshuk, Thermoelements and Thermoelectric Devices: Reference Book, (Kyiv: Naukova Dumka, 1979).
2. H. Scherrer, S. Scherrer, Bismuth Telluride, Antimony Telluride and their Solid Solution (CRC Handbook of thermoelectric Edited by D.M. Rowe, 1995), P. 213-223.
3. L.E. Bell. Cooling, Heating, Generating Power, and Recovering Waste Heat with Thermoelectric Systems, Science 321, 1457 (2008).
4. Goltsman B.M., Kudinov V.A., Smirnov I.A. Semiconducting thermoelectric materials based on Bi_2Te_3 . M.: Nauka, 1972 (in Russian).
5. L. D. Hicks, M. S. Dresselhaus, Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit, Phys. Rev. B 47, 12727 (1993).
6. M.S. Dresselhaus, Yu-Ming Lin, T. Koga, S.B. Cronin, O. Rabin, M.R. Black, G. Dresselhaus, In Semiconductors and Semimetals: Recent Trends in Thermoelectric Materials Research III, edited by T.M. Tritt, (Academic Press, San Diego, CA, 2001), pp. 1-121.
7. R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O'Quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, Nature 413, 597 (2001).
8. L. Fu, C. L. Kane Topological insulators with inversion symmetry, Phys Rve. B 76, 045302 (2007).
9. L. Muchler, F. Casper, B. Yan, S. Chadov, C. Felser, Topological insulators and thermoelectric materials, Phys. Status Solidi RRL 7, 91 (2013).
10. D. Culcer, Transport in thtttdimensionaltopologicalinsulators:Theoryandexperiment,Physicae.44, №8, 860(2012).
11. D. Teweldebrhttpv.Goyal,M.Rahman,anda.Balandin,Appl.Phys.Lett.96,053107(2010).

12. Y.S.Hor,A.Richardella,P.Roushan,Y.Xia,J.G.Checkelsky,A.Yazdani,M.Z.Hasan,N.P.Ong, and J.Cava, *Phys.Rev.B*79,195208(2009).
13. Y.L.Chen,Z.K.Liu,J.G.Analytis,J.-H.Chu,H.J.Zhang,B.H.Yan,S.-K.Mo,R.G.Moore,D.H.Lu,*Phys.Rev.Lett.*105,266401(2010).
14. P.Ghaemi,R.S.K.Mong, and J. Moore, *Phys.Rev.Lett.*105,166603(2010).
15. O.A.Tretiakov,Ar.Abanov, and J. Iosinova, *Appl.Phys.Lett.*99,113110(2011).
16. Y.Sun,H.Cheng,S.Gao,Q.Liu,Z.Sun,C.Xiao,C.Wu,S.Wei, and Y. Xie, *J.Am.Chem.Soc.*134,20294(2012)
17. Z.Fan,J.Zheng,H.-Q.Wang, and J.-C.Zheng, *Nanoscale research letters*7,570(2012).
18. R.Takahashi and S. Murakami, *Semicond.Sci.Technol.*27,124005(2012).
19. L.Müchler,F.Casper,B.Yan,S.Chadov, and C. Felser, *Phys.Stat.Solidi*17,91(2013).
20. R.F.Brebrick, *homogeneity ranges and the 2-pressure along the three-phase curves for Bi₂Te₃(c) and a 55–58 at.% Te, peritectic phase*, *J.Phys.Chem.Sol.*30,№3,719,(1969).
21. A. V. Budnik, E. I. Rogacheva, V. I. Pinegin, A. Yu. Sipatov, A. G. Fedorov, Effect of Initial Bulk Material Composition on Thermoelectric Properties of Bi₂Te₃ Thin Films, *J Electron. Mater* 42, № 7, 1324 (2013).
22. A. V. Budnik, E. I. Rogacheva, A. Yu. Sipatov, Effect of fabrication technique on the structure and thermoelectric properties of Bi₂Te₃ films, *J. Thermoelectricity* 4, 19 (2013).
23. R. Sathyamoorthy, J. Dheepa, Structural characterization of thermally evaporated Bi₂Te₃ thin films, *J. Phys.Chem. Solids* 68, № 1, 111 (2007). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2006.09.014>
24. B. Jariwala, D.V. Shah, V. Kheraj, Substrate temperature effect on structural properties of Bi₂Te₃ thin films, *J. Nano- Electron. Phys.* 3, 101 (2010).
25. F.S. Bahabri Investigation of the Structural and Optical Properties of Bismuth Telluride (Bi₂Te₃) Thin Films. *Life Science Journal* 9, N1,290 (2012).
26. Y. Deng, H. Liang, Y. Wang, Z. Zhang, M. Tan, J. Cui Growth and transport properties of oriented bismuth telluride films, *Journal of Alloys and Compounds*509, №. 18, 5683 (2011).
27. J.Numus, H. Bottner, H. Beyer, A. Lambrecht Epitaxial Bismuth telluride Layers grown on (111) barium fluoride substrates suitable for Mqw-growth, 18th International conference on Thermoelectrics, 696 (2000).
28. J. Krumrain, G. Mussler, S. Borisova, T. Stoica, L. Plucinski, C. M. Schneider, D. Grützmacher, MBE growth optimization of topological insulator Bi₂Te₃ films, *Journal of Crystal Growth* 324, № 1, 115 (2011).
29. J. J. Lee, F. T. Schmitt, R. G. Moore, I. M. Vishik, Y. Ma, Z. X. Shen, Intrinsic Ultrathin Topological Insulators Grown via MBE Characterized by in-situ Angle Resolved Photoemission Spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.* 101, 013118 (2012).
30. Boulanger C. Thermoelectric material electroplating: a historical review // *J. Electron. Mater.* - 2010. - V. 39. - P. 1818-1827.
31. L. M. Goncalve, C. Couto, P. Alpuim, A. G. Rolo, F. Völklein, J. H. Correia, Optimization of thermoelectric properties on Bi₂Te₃ thin films deposited by thermal co-evaporation, *Thin Solid Films* 518, № 10, 2816 (2010).
32. Luciana W. da Silva, Massoud Kaviani, Ctirad Uher, Thermoelectric performance of films in the bismuth–tellurium and antimony–tellurium systems, *J. Appl. Phys.* 97, № 11, 1 (2005).
33. H. Zou, D.M. Rowe, S.G.K.Williams, Peltier effect in a co-evaporated Sb₂Te₃(P)-Bi₂Te₃(N) thin film thermocouple, *J. Appl. Phys.* 408, № 1-2, 270 (2002).

34. J. C. Tedenac, S. Dal Corso, A. Haidoux, S. Charar, B. Liautard, Growth of Bismuth Telluride Thin Films by Hot Wall Epitaxy, Thermoelectric Properties, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 545, 93 (1998). DOI: <http://dx.doi.org/10.1557/PROC-545-93>
35. M. Ferhat, J. C. Tedenac, J. Nagao, Mechanisms of spiral growth in Bi_2Te_3 thin films grown by the hot-wall-epitaxy technique, Journal of Crystal Growth 218, № 2-4, 250 (2000). DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00582-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00582-0)
36. M. Ferhat, B. Liautard, G. Brun, J.C. Tedenac, M. Nouaoura, L. Lassabatere, Comparative studies between the growth characteristics of Bi_2Te_3 thin films deposited on SiO_2 , Si(100) and Si(111), J. Cryst. Growth 167, 122, № 1-2, (1996).
37. O. Vigil-Galan, F. Cruz-Gandarilla, J. Fandino, F. Roy, J. Sastre-Hernandez, G. Contreras-Puente, Physical properties of Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 films deposited by close space vapor transport, Semicond. Sci. Technol. 24, №2, 1 (2009). DOI: <http://dx.doi.org/10.1088/0268-1242/24/2/025025>
38. Z.-H. Zheng, P. Fan, G.-X. Lang, D.-P. Zhang, X.-M. Cai, T.-B. Chen, Annealing temperature influence on electrical properties of ion beam sputtered Bi_2Te_3 thin films, J. Phys. Chem. Solids. 71, № 12, 1713 (2010).
39. Y. Deng, Zh. Zhang, Y. Wang, Y. Xu, Preferential growth of Bi_2Te_3 films with a nanolayers structure: enhancement of thermoelectric properties induced by nanocrystal boundaries, J Nanopart. Res. 14, 775 (2012). DOI: <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-012-0775-y>
40. J. Krumrain, G. Mussler, S. Borisova, T. Stoica, L. Plucinski, C.M. Schneider, D. Grutzmacher, MBE growth optimization of topological insulator Bi_2Te_3 films, J. Crystal Growth 324, № 1, 115 (2011). DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.03.008>
41. A. Giani, F. Pascal-Delannoy, A. Boyer, A. Foucaran, M. Gschwind, P. Ancey, Elaboration of Bi_2Te_3 by metal organic chemical vapor deposition, Thin Solid Films 303, № 1-2, (1997).
42. A. Dauscher, A. Thomy, H. Scherrer, Pulsed laser deposition of Bi_2Te_3 thin films, Thin Solid Films 280, № 1-2, 61 (1996).
43. Li Bassi, A. Bailini, C. S. Casari, F. Donati, A. Mantegazza, M. Passoni, V. Russo, and C. E. Bottani, Thermoelectric properties of Bi-Te films with controlled structure and morphology, J. Appl. Phys. 105, № 12, 124307 (2009).
44. R. S. Makala, K. Jagannadham, B.C. Sales, Pulsed laser deposition of Bi_2Te_3 -based thermoelectric thin films, J Appl Phys 94, №6, 3907 (2003).
45. F. Volklein, V. Baier, U. Dillner, E. Kessler, Transport properties of flash-evaporated $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2\text{Te}_3$ films I: Optimization of film properties, Thin Solid Films 187, №2, 253 (1990).
46. Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Phthtdelphia, PA: ASTM, 1967).

Надійшла до редакції 16.04.2015

Вихор Л.М., Горський П.В.



Вихор Л.М.

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



Горський П.В.

**ЕЛЕКТРИЧНИЙ ОПІР КОНТАКТУ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ МАТЕРІАЛ -
МЕТАЛ**

У рамках теорії протікання в моделі андерсонівської сітки випадкових зв'язків розраховується об'ємний опір і термоЕРС перехідного контактного шару "термоелектричний матеріал (ТЕМ)-метал" як напівпровідникового матеріалу, у який дифундували частки металу. Оптимальний дифузійний профіль металевих часток у перехідному шарі визначається з міркувань максимуму фактора потужності. Після цього електричний контактний опір розраховується як за ідеального збирання, так і з урахуванням відмінного від одиниці коефіцієнта збирання металевого комутаційного електрода. За ідеального збирання отримуємо: величина контактної опору створюваних пайкою контактів для найпоширеніших у термоелектриці припоїв не перевищує $9 \cdot 10^{-7}$ Ом·см². Враховуючи коефіцієнт збирання металевого електрода встановлено, що для розглянутих припоїв і ТЕМ електричний контактний опір не перевищує $2.0 \cdot 10^{-4}$ Ом·см². Основною причиною різкого зниження значення цього опору в рамках існуючих теоретичних підходів є ігнорування факту малості коефіцієнта збирання комутаційного електрода.

Ключові слова: пайка, контактний опір, перехідний шар, теорія протікання, дифузійний профіль, довжина екранування, густина провідних дислокацій, коефіцієнт збирання.

In the framework of percolation theory in the model of the Anderson chart of random links calculated is the bulk resistance and thermoEMF of transient contact layer "thermoelectric material (TEM)-metal" as a semiconductor material with diffused metal particles. Optimal diffusion profile of metal particles in transient layer is determined from considerations of maximum power factor. Following this, the electrical contact resistance is calculated both for a perfect collection and with regard to different from unity collection coefficient of metal connecting electrode. With a perfect collection it turns out that the value of contact resistance of soldered contacts for the most common solders in thermoelectricity does not exceed $9 \cdot 10^{-7}$ Ohm·cm². With regard to collection coefficient of metal electrode it turns out that for the considered solders and TEM the electrical contact resistance does not exceed $2.0 \cdot 10^{-4}$ Ohm·cm². The main reason for a drastic reduction of this resistance value in the framework of existing theoretical approaches is neglecting the fact of smallness of connecting electrode collection coefficient.

Key words: contact, soldering, contact resistance, transient layer, percolation theory, diffusion profile, screening length, density of conducting dislocations, collection coefficient

Вступ

Теплові й електричні контактні опори є значущими параметрами термоелектричних обладнань, що кардинально впливають на їх кінцеві характеристики, такі як потужність, що

генерується, ККД і т.п. У той же час у теорії термоелектрики на сьогодні немає підходів, які б давали можливість вірогідно оцінити ці опори, а експериментальні методи їх вимірювання досить часто страждають від надмірних похибок. Ця обставина змушує конструкторів термоелектричних приладів і обладнань «призначати» певні «приблизні» значення цих опорів з тих міркувань, щоб прогнозовані вихідні параметри обладнання відносно задовільно узгоджувалися із спостережуваними у досліді.

У рамках наявних теоретичних підходів [1,2] електричні контактні опори переважно розглянуті як «емісійні», часто отримуються різко заниженими в порівнянні із цими «приблизними» або «експериментальними» значеннями. Звичайно, в підсумку ці опори розраховуються за досить простою формулою

$$\rho_c = \rho_b d, \quad (1)$$

де ρ_b – об'ємний опір перехідного шару, d – його товщина. Однак ця формула вірна тільки в тому випадку, якщо комутаційний електрод ідеально збирає носії заряду, тобто вся його площа є активною. Насправді це далеко не завжди так, тому формула (1) має бути модифікована, тобто записана у вигляді

$$\rho_c = \frac{\rho_b d}{K_c} \quad (2)$$

У цій формулі K_c – коефіцієнт збирання носіїв заряду, який, як стане видно з подальшого розгляду, суттєво менший за одиницю.

Таким чином, метою статті є оцінка контактного опору ТЕМ-метал як без урахування, так і з урахуванням коефіцієнта збирання.

Аналіз фізичної моделі перехідного шару

Фізична модель перехідного шару зображена на рис.1.

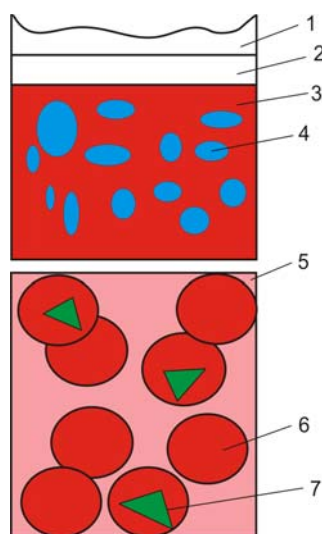


Рис.1. Фізична модель перехідного шару: 1 – комутаційний електрод; 2 – бар'єрний шар, 3 – ТЕМ; 4 – частки металу, що протидифундували; 5 – площина границі розділу; 6 – сфера Дебая; 7 – провідна дислокація, перпендикулярна до границі розділу.

Ця модель враховує дифузію часток металу в ТЕМ, причому нижня частина малюнка служить для пояснення фізичного змісту коефіцієнта збирання (див. нижче). Питомий електричний опір частинок будемо вважати рівним питомому електричному опору металу. Таким чином, перехідний шар можна розглядати як ТЕМ з розподіленими по глибині частками металу. Коефіцієнт збирання K_c визначається можливістю досягнення комутаційного електрода носіями заряду внаслідок їх руху по провідних дислокаціях, перпендикулярних до границі розділу. Але внаслідок екранування електростатичного притягання між дислокацією й носіями заряду на неї можуть потрапити тільки носії, що перебувають на відстані, яка не перевищує радіуса екранування Дебая від дислокаційної лінії. Таким чином, якщо в кожній сфері Дебая в межах площі комутаційного електрода перебуває одна або більше дислокацій, збирання є ідеальним. Рисунок же відповідає неідеальному збиранню, тобто випадку $K_c < 1$. Внаслідок цього ми спочатку визначимо контактний опір за $K_c = 1$, а потім скорегуємо його на підставі результатів розрахунків K_c .

Розрахунки контактної опору при ідеальному збиранні

Для розрахунків контактної опору необхідно спочатку визначити питомий опір перехідного шару. Для цього нам знадобиться співвідношення, що визначає розподіл часток металу по глибині шару. Строго знайти його можна тільки з рівняння дифузії, однак записати, і тим більше, розв'язати це рівняння для реального процесу створення контакту, наприклад, методом пайки, досить складно. Тому ми скористаємося спрощеним модельним підходом і запишемо розподіл $p(x)$ відносної об'ємної частки часток металу в перехідному шарі у такому вигляді:

$$p(x) = 1 - (x/d)^\delta \quad (3)$$

«Параметр форми» δ характеризує «розмитість» перехідного шару. Значення $\delta = 0$ відповідає відсутності перехідного шару, тобто ідеальному плоскому контакту ТЕМ-метал з різкою границею, а значення $\delta \rightarrow \infty$ відповідає повному заміщенню перехідного шару металом. Значення $\delta = 1$ відповідає випадку стаціонарної дифузії металу в ТЕМ за постійного коефіцієнта дифузії.

Із цим розподілом об'ємні кінетичні коефіцієнти перехідного шару, а саме електропровідність σ , теплопровідність κ і термо-ЕРС α у рамках теорії протікання [3,4] можуть бути визначені так:

$$\left(\frac{\sigma}{\kappa} \right) / \left(\frac{\sigma_M}{\kappa_M} \right) = \int_0^1 0.25 (R - 3p^\delta - n_{\sigma,\kappa} + 3n_{\sigma,\kappa} p^\delta + 2) dp, \quad (4)$$

$$\alpha = \int_0^1 \frac{(1-p^\delta) \sigma_M \alpha_M (2\sigma + \sigma_{TE}) (2\kappa + \kappa_{TE}) + p^\delta \sigma_{TE} \alpha_{TE} (2\sigma + \sigma_M) (2\kappa + \kappa_M)}{(1-p^\delta) \sigma_M (2\sigma + \sigma_{TE}) (2\kappa + \kappa_{TE}) + p^\delta \sigma_{TE} (2\sigma + \sigma_M) (2\kappa + \kappa_M)} dp \quad (5)$$

де:

$$R = \sqrt{9n_{\sigma,\kappa}^2 p^{2\delta} - 6n_{\sigma,\kappa}^2 p^\delta + n_{\sigma,\kappa}^2 - 18n_{\sigma,\kappa} p^{2\delta} + 18n_{\sigma,\kappa} p^\delta + 4n_{\sigma,\kappa} + 9p^{2\delta} - 12p^\delta + 4}. \quad (6)$$

У формулах (4) – (6) $\sigma_M, \sigma_{TE}, \kappa_M, \kappa_{TE}, \alpha_M, \alpha_{TE}$ – електропровідності, теплопровідності й термоЕРС металу й термоелектричного матеріалу відповідно, $n_\sigma = \sigma_{TE} / \sigma_M$, $n_\kappa = \kappa_{TE} / \kappa_M$.

Аналіз показує, що для заданих параметрів ТЕМ і металу є таке значення δ_0 «параметра форми» дифузійного профілю, за якого досягається максимум фактора потужності $P = \alpha^2 \sigma$. Максимум термоелектричної добротності при цьому може й не досягатися тому, що відношення електропровідності до теплопровідності слабо залежить від δ , а величина термоЕРС зі зростанням δ спадає, оскільки заміщення напівпровідника металом має її знижувати. Тому питомий опір «оптимізованого за фактором потужності» контактного шару дорівнює

$$\rho_{b0} = \left[\sigma_M \int_0^1 0.25 (R_0 - 3p^{\delta_0} - n_\sigma + 3n_\sigma p^{\delta_0} + 2) dp \right]^{-1}, \quad (7)$$

де:

$$R_0 = \sqrt{9n_\sigma^2 p^{2\delta_0} - 6n_\sigma^2 p^{\delta_0} + n_\sigma^2 - 18n_\sigma p^{2\delta_0} + 18n_\sigma p^{\delta_0} + 4n_\sigma + 9p^{2\delta_0} - 12p^{\delta_0} + 4}. \quad (8)$$

Отже, за ідеального збирання контактний опір дорівнює $\rho_{b0}d$.

Корегування контактної опору з урахуванням коефіцієнта збирання

Відповідно до нинішніх теоретичних уявлень [5,6] коефіцієнт збирання визначається формулою

$$K_c = \pi L_D^2 N_D. \quad (9)$$

У цій формулі L_D – Дебаївська довжина екранування електричного потенціалу, N_D – густина провідних дислокацій, перпендикулярних до границі розділу. Ця формула для коефіцієнта збирання має простий фізичний зміст, а саме: коефіцієнт збирання є ні чим іншим, як усереднена по площі електрода кількість провідних дислокацій, перпендикулярних до границі розділу, які при цьому потрапляють у Дебаївську сферу екранування електричного потенціалу, що цілком відповідає проаналізованій вище фізичній моделі. З розв'язку рівняння Пуассона для системи основних носіїв заряду в ТЕМ у лінійному наближенні за шуканим потенціалом із урахуванням ступеня виродження впливає такий вираз для L_D :

$$L_D^2 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 h^3}{8\pi \sqrt{2kT} e^2 m^{*3/2}} \left[\int_0^\infty \frac{\sqrt{x} \exp(x - \eta)}{\exp(x - \eta) + 1} dx \right]^{-1}. \quad (10)$$

Параметр η , що характеризує хімічний потенціал системи вільних носіїв заряду, визначається з рівняння

$$n_0 = \frac{8\pi \sqrt{2} (m^* kT)^{3/2}}{h^3} \int_0^\infty \frac{\sqrt{x}}{\exp(x - \eta) + 1} dx. \quad (11)$$

У формулах (10) – (11) ε – діелектрична проникність ТЕМ, T – абсолютна температура, n_0 – об'ємна концентрація носіїв заряду в ТЕМ, m^* – ефективна маса густини станів, інші позначення загальноприйняті.

Розрахунки значення контактного опору

Застосуємо отримані загальні результати до оціночних розрахунків електричного опору контакту ТЕМ-метал, створеного методом пайки. Візьмемо до уваги ту обставину, що в наш час пайка для створення контактів при виробництві термоелектричних модулів здійснюється такими припоями, як евтектичні сплави вісмуту з оловом (температура плавлення 135°C) або свинцю з оловом (181°C), а також чистим оловом (230°C) або оловом з невеликим додаванням срібла (217°C) або сурми (240°C). Визначимо очікувані електричні опори контактів, отриманих під час пайки цими припоями. При цьому не будемо враховувати впливи антидифузійного підшару. Необхідні для розрахунків параметри припоїв, а саме електропровідність, теплопровідність і термоЕРС також будемо визначати в рамках теорії протікання, виходячи з їх складу й відомих параметрів елементів, що входять у них. Це ми змушені робити, оскільки достовірні значення всіх кінетичних коефіцієнтів припоїв невідомі.

Графіки залежностей фактора потужності від параметра форми дифузійного профілю й оптимальні дифузійні профілі перехідних шарів для різних пар ТЕМ-припой з урахуванням параметрів ТЕМ [7] і розрахованих параметрів припоїв зображені на рис.2-6.

Очікувані значення контактних опорів для зазначених контактних пар за товщин «оптимізованих шарів», що дорівнюють 25 мкм, наведено в табл.1.

Таблиця 1

Очікувані значення контактних опорів

Контактна пара	Контактний опір в Ом·см ²	
	При ідеальному збиранні	При коефіцієнті збирання меншому за 1
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3.Sn$	$(2.70-4.63) \cdot 10^{-7}$	$8.45 \cdot 10^{-5} - 1.45 \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}.Sn$	$3.64 \cdot 10^{-7}$	$4.74 \cdot 10^{-5}$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3.Sn-Pb$	$(3.26-4.48) \cdot 10^{-7}$	$(1.02-1.40) \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}.Sn-Pb$	$(4.58-6.67) \cdot 10^{-7}$	$(5.96-8.69) \cdot 10^{-5}$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3.Bi-Sn$	$6.53 \cdot 10^{-7}$	$2.04 \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}.Bi-Sn$	$9.04 \cdot 10^{-7}$	$1.18 \cdot 10^{-4}$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-(Sn+Ag)$	$(2.35-4.81) \cdot 10^{-7}$	$7.33 \cdot 10^{-5} - 1.50 \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-(Sn+Ag)$	$(3.53-6.90) \cdot 10^{-7}$	$(4.60-8.99) \cdot 10^{-5}$
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-(Sn+Sb)$	$(2.89-4.70) \cdot 10^{-7}$	$9.02 \cdot 10^{-5} - 1.47 \cdot 10^{-4}$
$(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-(Sn+Sb)$	$(4.43-5.75) \cdot 10^{-7}$	$(5.78-7.49) \cdot 10^{-5}$

Примітки: 1) Для контактних пар, для яких оптимум досягається в деякому інтервалі значень δ , зазначені значення контактних опорів відповідають кінцю цього інтервалу. 2) При розрахунках коефіцієнтів збирання щільність провідних дислокацій, перпендикулярних до границі розділу, вважалася рівною 10^{11}см^{-2} .

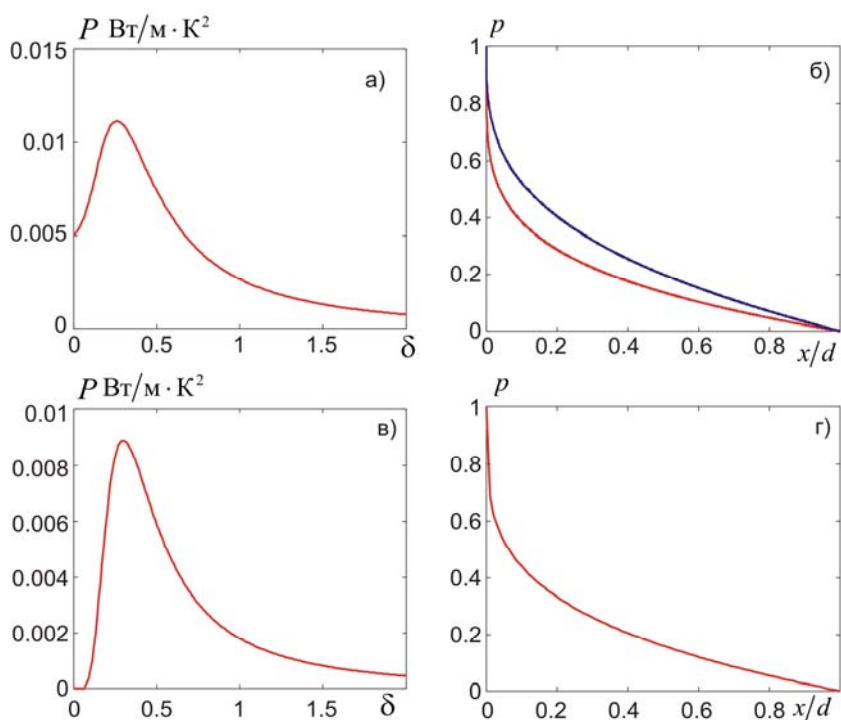


Рис.2. Залежність фактора потужності від параметра форми (а) і оптимальний дифузійний профіль (б) для контактної пари $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3Sn$; в, г – ті ж залежності для контактної пари $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96-sn}$. Дві криві на рис.2б і наступних подібних малюнках означають, що оптимум досягається не при одному значенні δ , а в деякому інтервалі, у якому фактор потужності змінюється повільно.

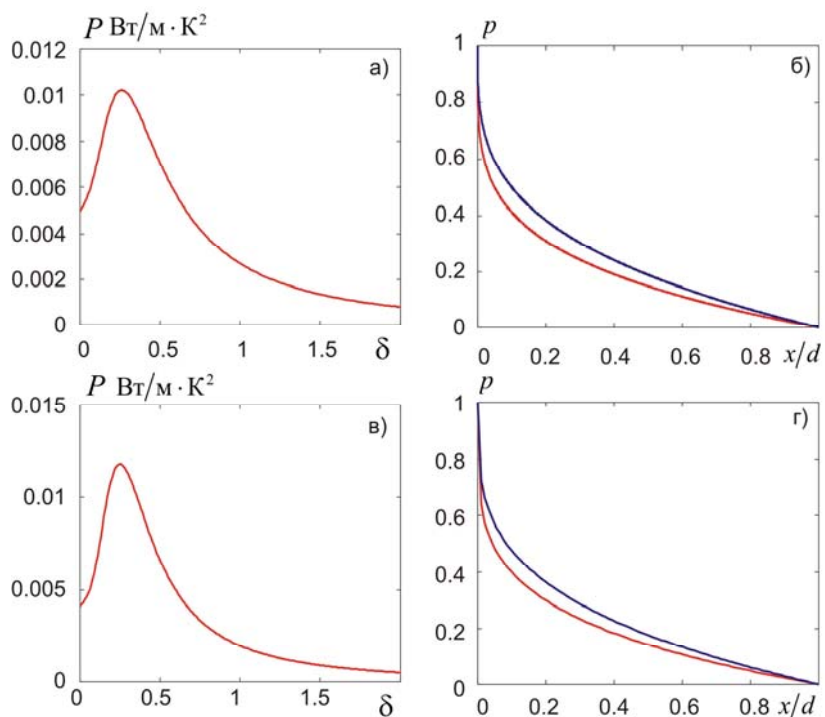


Рис. 3. Ті ж залежності, що на рис.2, але для контактних пар $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-sn-pb$ (а, б) і $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96-sn-pb}$ (в, г).

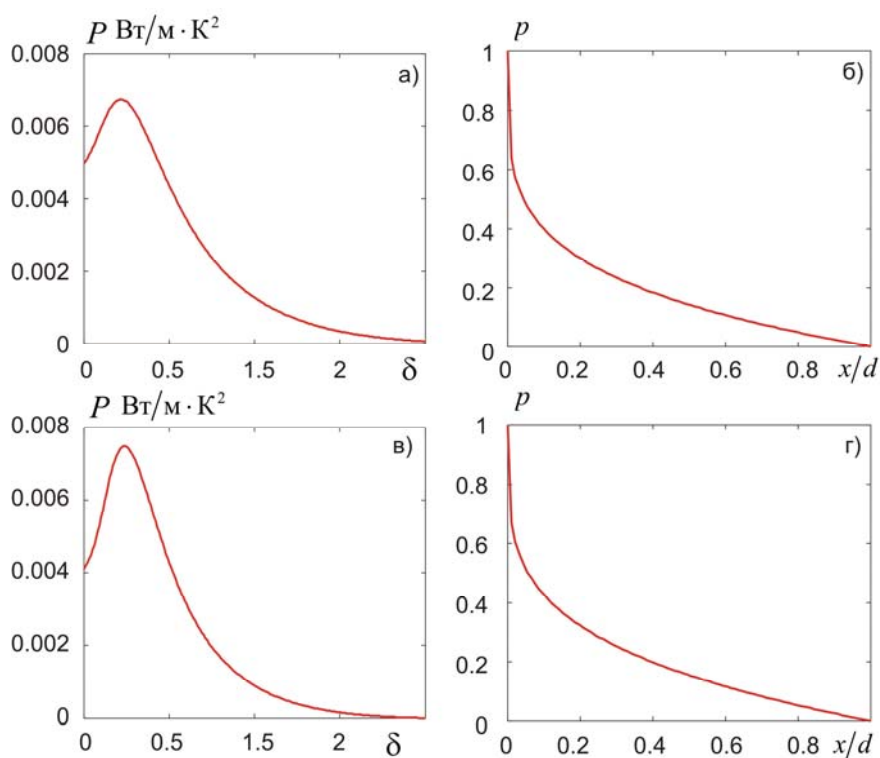


Рис. 4. Ті ж залежності, що на рис. 2, але для контактних пар $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3\text{-Bi-Sn}$ (а, б) і $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04}(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{0.96}\text{-Bi-Sn}$ (в, г).

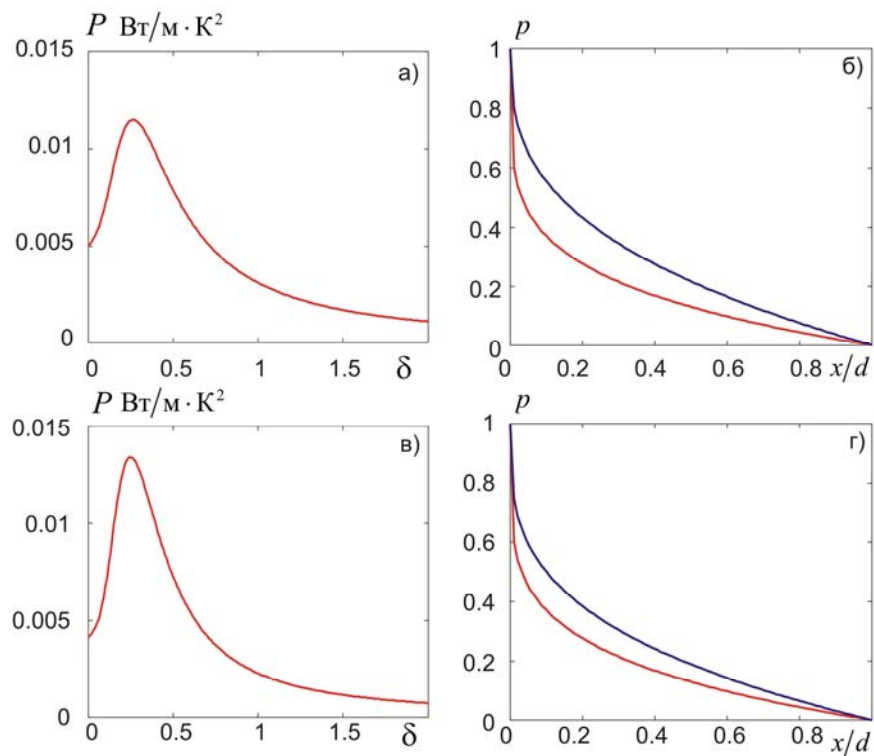


Рис. 5. Ті ж залежності, що на рис. 2, але для контактних пар $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3\text{-(Sn+Ag)}$ (а, б) і $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.04}(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3)_{0.96}\text{-(Sn+Ag)}$ (в, г).

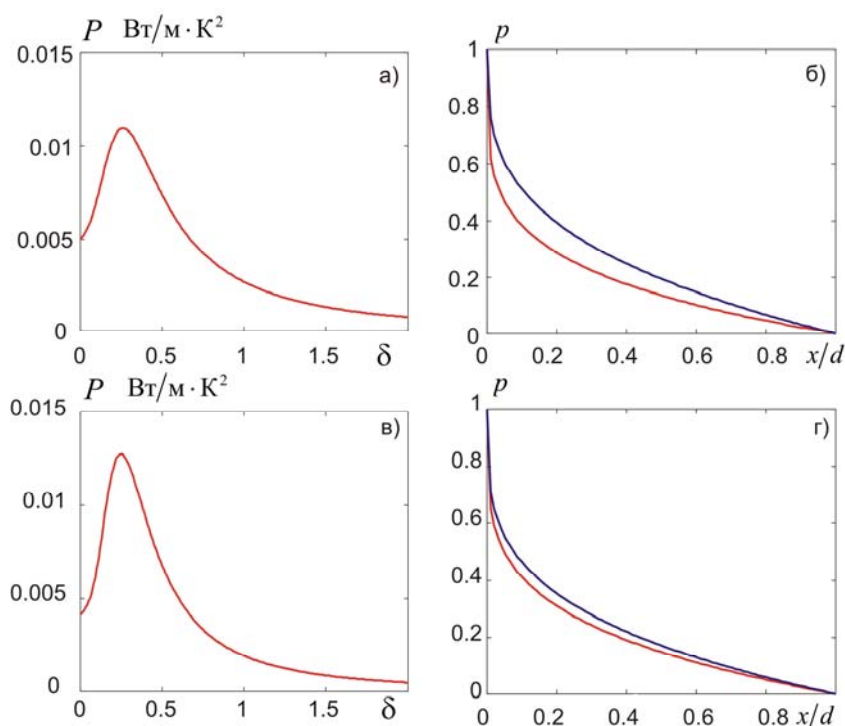


Рис. 6. Ті ж залежності, що на рис. 2, але для контактних пар $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3-(Sn+Sb)$ (а, б) і $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-(Sn+Sb)$ (в, г)

Ми бачимо, що отримані оцінки контактного опору за ідеального збирання більш ніж на порядок вищі запропонованих, наприклад, у роботах [1,2]. Тому здається доцільним їх порівняння з деякими експериментальними даними. Наприклад, у роботі [8] показано, що шляхом легування приконтактного шару в матеріалах системи $(Bi,Sb)_2(Se,Te)_3$ донорними домішками йоду або акцепторними домішками срібла можна одержати для матеріалів p і n -типу, електричні контактні опори порядку $2.7 \cdot 10^7$ і $4.5 \cdot 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ відповідно. Таким чином, у цьому випадку перехідний шар близький до оптимального, а коефіцієнт збирання – до одиниці. З іншого боку, значення контактного опору, отримані з урахуванням відмінності коефіцієнта збирання від одиниці, перебувають приблизно в межах, наведених, наприклад, у роботі [1], де відзначається, що контакти, створювані пайкою, мають опір порядку або менший $10^4 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$.

Опором власне «металевої» частини контактів, тобто пар припой-мідь, у цьому випадку можна знехтувати. Стосовно порівняння отриманих результатів з деякими іншими експериментальними даними відзначимо, що в довіднику [9] для паяних контактів подібних термоелектричних матеріалів з міддю зазначено електричний контактний опір порядку або менший $10^5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. З іншого боку, вимірювання контактного опору «методом пачки» у режимі термоелектричного охолодження [10] показують, що за допомогою вдосконалених процесів створення паяних контактів можна знизити цей опір за 300 К до рівня $1.3 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для Bi_2Te_3 p -типу й $1.12 \cdot 10^6 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ для Bi_2Te_3 n -типу, що є близьким до розрахованого нами «ідеального» контактного опору пари $(Bi_2Se_3)_{0.04}(Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3)_{0.96}-Bi-Sn$, що відповідає $K_c = 1$.

Висновки

1. Основною причиною різкої розбіжності теоретичних і спостережуваних значень електричного опору контактів ТЕМ – метал, створюваних за допомогою пайки, є ігнорування факту малості коефіцієнта збирання носіїв заряду металевим електродом.

2. Якби коефіцієнт збирання носіїв заряду дорівнює 1, то електричний опір контакту ТЕМ – метал, створеного методом пайки, при застосуванні найпоширеніших припоїв становив би $(2.35-9.04) \cdot 10^{-7}$ Ом·см².
3. З урахуванням малості коефіцієнта збирання верхнє оціночне значення зазначеного контактного опору паяного контакту становить $2.04 \cdot 10^{-4}$ Ом·см².

Подяка Автори вдячні акад. Анатичуку Л.І. за постановку завдання й корисне конструктивне обговорення результатів роботи, що сприяло поліпшенню її якості.

Література

1. Da Silva L.W., Kaviani M. Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport. // Int. Journ of Heat and Mass Transfer. – 2004, vol.478 – P.2417-2435.
2. Anatyчук L.I., Dugaev V.K., Litvinov V.I., Volkov V.L. Contact resistance between metal and thermoelectric material. // Journal of Thermoelectricity. – 1994, No1. – P.70-77.
3. Займан Дж. Модели беспорядка. – М. – Мир. – 1982. – 592с.
4. Снарский А.А. О законе Видемана-Франца в термоэлектрических композитах. / А.А. Снарський, М.И. Женировский, И.В. Безсуднов // Термоэлектричество. – 2006, №3. – С.59-65.
5. Влияние микроволнового облучения на сопротивление омических контактов *Au-TiB_x-Ge-Au-n-n⁺-n⁺⁺-GaAs(InP)*. / А.В. Саченко, А.Е. Беляев, Н.С. Болтовец // ФТП – 2012, т.46, вып.4, С.558-561.
6. Бланк Т.В. Протекание тока по металлическим шунтам в омических контактах к широкозонным полупроводникам *A^{III}B^V*. / Т.В. Бланк, Ю.А. Гольдберг, Е.А. Попов // ФТП – 2009, т43, вып.9. – С.1204-1209.
7. Ivanova L.D., Granatkina Yu.V., Dauscher A., Lenoir B., Sherrer H. Influence of the purity and perfection of Czochralski-grown single crystals of bismuth and antimony chalcogenides solid solution on their thermoelectric properties. – Proc. of 5th European Workshop on Thermoelectrics. Pardubice, Czech Republic, 1999. – P.175-178.
8. Taylor P.J., Maddux J.R., Meissner G., Venkatasubramanian R., Bulman G., Piers J., Gupta R., Biershenk J., Caylor C., D'Angelo J. and Ren Zh. Controlled improvement in specific contact resistivity for thermoelectric materials by ion implantation.// Appl. Phys. Let. – 2013, vol. 103. – 043902. – Pp.1-4.
9. Анатичук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. – К. –Наукова думка. – 1979. – 764 с.
10. Gupta R.P., McCarty R., Sharp J. Practical contact resistance measurement method for bulk *Bi₂Te₃* based thermoelectric devices. J. El. Mat., Oct.2013, doi 10.1007/s11664-013-2806-6.

Надійшла до редакції 27.04.2015

Меньшикова С.І.¹, Рогачова О.І.¹, Сіпатов А.Ю.¹,
Кривоногов С.І.², Матейченко П.В.²

¹Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
вул. Фрунзе 21, Харків, 61002, Україна;

²«Інститут монокристалів» НАН України, ім. Леніна, 60, Харків, 61001, Україна.

РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ $PbSe$, ЛЕГОВАНОГО ХЛОРОМ

Встановлено можливість одержання сильно вироджених ($\approx 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) тонких плівок $PbSe$ ($d = 5 - 220 \text{ нм}$) з n -типом провідності методом термічного випаровування у вакуумі кристалів $PbSe$, легованих $PbCl_2$, із наступним конденсацією на підкладки $(001)KCl$. Показано, що плівки володіють високим ступенем однорідності, зернова структура не спостерігається. Отримано залежності термоелектричних властивостей від товщини (коефіцієнта Зеебека S , коефіцієнта Холла R_H та електропровідності σ) тонких плівок. В інтервалі товщин $d \approx 5 \div 30 \text{ нм}$ спостерігаються осциляції властивостей зі зростанням d , наявність яких пов'язується із квантуванням електронного газу. Показано, що розрахунок залежності $S(d)$ в наближенні розмірного квантування, з урахуванням внеску декількох підзон та залежності від товщини енергії Фермі, узгоджується з експериментальними даними. В області $d > 30 \text{ нм}$ спостерігається зростання S та σ із товщиною, що пов'язано із проявом класичного розмірного ефекту та інтерпретується у рамках теорії Фукса-Зондхеймера і Майєра.

Ключові слова: селенід свинцю, тонка плівка, товщина, розмірний ефект.

The possibility of obtaining strongly degenerate ($\approx 3 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) $PbSe$ thin films ($d = 5 - 220 \text{ nm}$) with n -type conductivity by thermal evaporation in vacuum of $PbSe$ crystals doped with $PbCl_2$, with subsequent condensation onto $(001)KCl$ substrates was established. It was shown that the films had high homogeneity degree, no grain structure was observed. The thickness dependences of thermoelectric properties (the Seebeck coefficient S , the Hall coefficient R_H and the electric conductivity σ) of thin films were obtained. In the thickness range $d \approx 5 \div 30 \text{ nm}$, oscillation properties were observed with growth of d that are attributable to electron gas quantization. The calculation of $S(d)$ dependence on the assumption of size quantization with regard to contribution of several subbands and the thickness dependence of the Fermi energy was shown to be in agreement with the experimental data. In the region of $d > 30 \text{ nm}$ there was growth of S and σ with thickness, which is attributable to manifestation of classical size effect and interpreted in the framework of Fuchs-Sondheimer and Mayer theories.

Key words: lead selenide, thin film, thickness, size effect.

Вступ

Як відомо, спектр застосування напівпровідників класу IV-VI дуже широкий: ПЧ-техніка [1], лазери [2], сонячні елементи [3], термоелектрика (ТЕ) [4] та інші галузі науки й техніки [5]. Селенід свинцю ($PbSe$) показав себе як матеріал, що використовується у термоелектричних

перетворювачах енергії (термогенераторах) [6]. Ефективне застосування $PbSe$ можливе за високих концентрацій носіїв заряду ($n \sim 2-3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$), одержати які за рахунок відхилення від стехіометрії не уявляється можливим. У зв'язку з цим $PbSe$ легують різними домішками. Уведення хлору, йоду, натрію, вісмуту в ґратку $PbSe$ робить можливим досягати значень концентрацій до $\sim 10^{20} - 10^{21} \text{ см}^{-3}$ [6].

Збільшення ТЕ добротності матеріалу, що перебуває в низькорозмірному стані, було експериментально показано у надґратках на основі сполук IV-VI [7,8]. Для практичного використання тонких плівок важливо враховувати вплив розмірних ефектів (класичного й квантового), які можуть кардинально змінювати кінетичні властивості матеріалу [9].

Квантово-розмірні ефекти (КРЕ), що проявляються в осциляціях гальваноманітних і ТЕ властивостей зі збільшенням товщини плівки, спостерігалися в плівках PbX ($X = S, Se, Te$) з n -типом провідності й концентрацією $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [10-13] і у плівках $PbTe$ з високим ступенем діркового ($p \sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) [14] та електронного ($n \sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) виродження газів носіїв заряду [15]. Для плівок $PbSe$, отриманих термічним випаровуванням у вакуумі кристалів стехіометричного $PbSe$ з концентрацією дірок $p \sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$, спостерігалось збільшення електропровідності та рухливості зі збільшенням товщини плівки, що пояснювали проявом класичного розмірного ефекту (КлРЕ) [16, 17]. На прикладі плівок $PbSe$ було показано можливість вивчення одночасно КлРЕ та КРЕ на тому самому об'єкті і змінюючи товщину плівки [17].

Дослідженню залежності від товщини ТЕ властивостей плівок $PbSe$ з високим ступенем виродження електронного газу присвячена обмежена кількість праць. У роботі [18] нами було показано, що в плівках $PbSe$, легованих хлором, спостерігається складний характер залежності ТЕ властивостей від товщини плівок і було зроблено припущення про накладення КРЕ та КлРЕ.

Мета пропонованої роботи – проведення детальнішого дослідження впливу товщини d плівок $PbSe$ з високим ступенем виродження електронного газу ($n = 3 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$) на їх ТЕ властивості за кімнатної температури.

Методика

Плівки $PbSe$ з товщинами $d = 5 - 220$ нм отримано методом термічного випаровування у вакуумі ($10^{-5} - 10^{-6}$ Па) кристалів $PbSe$, легованих домішкою 2 мол.% $PbCl_2$, з подальшою конденсацією на відколи (001) KCl , підтримувані за температури 520 ± 10 К. Зверху електронно-променевою методом плівки покривали шаром Al_2O_3 товщиною 20-25 нм. Товщина плівок d контролювалася за допомогою попередньо відкаліброваного кварцового резонатора.

Морфологію поверхні й хімічний склад плівок вивчали за допомогою електронно-зондового мікроаналізу (ЕЗМА) з використанням скануючого електронного мікроскопа JSM-6390 LV (Jeol, Японія) із системою енергодисперсійного спектрометра X-Maxn 50 (Oxford Inst., Великобританія) за прискорювальної напруги 10 кВ. Морфологія поверхні й величина середньої шорсткості досліджувалися за допомогою атомно-силового мікроскопа (АСМ) Solver Pro NT-MDT із програмним забезпеченням Nova, зображення були отримані на повітрі в контактному режимі.

Електропровідність σ і коефіцієнт Холла R_H вимірювали стандартним dc методом із похибкою, що не перевищує 5%. Як матеріал для припаювання контактів використовувався індій. Холлівську концентрацію носіїв заряду n розраховували, припускаючи наявність одного сорту носіїв за формулою $n = r/R_H e$, де холл-фактор $r = 1$, e – заряд електрона. Холлівську рухливість μ_H розраховували як $\mu_H = R_H \sigma$. Коефіцієнт Зеебека S вимірювали компенсаційним методом відносно міді з точністю ± 3 %. Тип носіїв заряду визначали за знаком R_H та S .

Теоретичний розрахунок для опису осцилюючого характеру залежності $S(d)$ здійснювався з використанням засобів математичного пакета Maple 15; залежності S і σ від товщини плівок було розраховано в рамках теорій Фукса-Зондхеймера і Майєра з використанням засобів математичного пакета Matlab 6.5.

Результати

Вимірювання R_H і S показали, що плівки мають n -тип провідності у всьому інтервалі досліджуваних товщин, як і кристал $PbSe$ $\langle PbCl_2 \rangle$, що був використаний як шихта для одержання плівок. Для кристала отримані такі величини кінетичних коефіцієнтів: $S = 20$ мкВ/К, $\sigma = 4600$ (Ом·см)⁻¹, $n = 3 \cdot 10^{20}$ см⁻³, $\mu_n = 100$ см²/(В·с). У плівках вдалось досягнути у 2-4 рази більших значень n та значень рухливостей, порівнюваних з μ_n кристала. Електронний тип провідності та високі значення концентрації носіїв є результатом введення хлору в ґратку $PbSe$ та узгоджуються з відомими літературними даними [6].

ЕЗМА поверхні плівок у режимі сканування по площі та у режимі зондування по точках показав, що плівки мали високий ступінь однорідності на мікрорівні (співвідношення елементів (Pb, Se, Cl) від одної ділянки, що аналізується, до іншої зберігалось в межах похибки методу). Дослідження в режимі вторинних електронів (роздільна здатність 10 нм) показало, що зернова структура в плівках не спостерігається й поверхня однорідна (рис. 1).

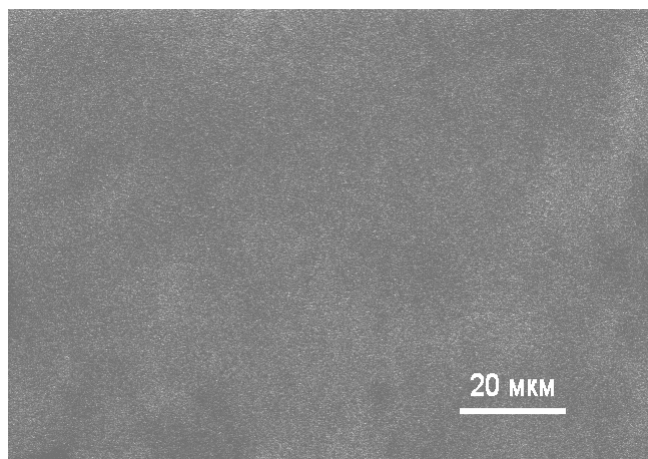


Рис. 1. Мікрофотографія поверхні плівки товщиною $d = 220$ нм.

Результати АСМ - дослідження поверхні плівок наведено на рис. 2. Як видно, поверхня плівок переважно гладка, хоча можна спостерігати виступи продовгуватої форми, витягнуті уздовж напрямку $\langle 100 \rangle$, з пологою вершиною (рис. 2). Висота виступів становить $\approx 12-18$ нм, ширина основи не перевищувала $40 \div 60$ нм, а довжина – $170 \div 240$ нм. Середня відстань між виступами ≈ 350 нм. Відзначимо, що величина середньої шорсткості в області між виступами становила величину $R_a \approx 1,03$ нм. Однією з можливих причин появи виступів може бути наслідування шаром $PbSe$ $\langle PbCl_2 \rangle$ поверхні підложки, у результаті чого уздовж поверхневих сходинок виникають дислокації, що пронизують плівку й виходять на поверхню у вигляді виступів.

Відомо, що у плівках халькогенідів свинцю, вирощених на лужно-галоїдних кристалах переважаючими дефектами є дислокації, які ковзають у площині (100) [19, 20]. Згідно з даними

просвічуючої електронної мікроскопії густина дислокацій у плівках PbTe, вирощених на відколах KCl, зазвичай становить $\approx 10^8 \text{ см}^{-2}$ [19]. Припускаючи, що витягнуті уздовж напрямку $\langle 100 \rangle$ структури на рис. 2а являють собою дислокації, що вийшли на поверхню, можна визначити їх густина. Оцінка густини дислокацій, що виходять на поверхню плівки, дає величину $\approx 2.5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-2}$, що добре згоджується із літературними даними [20]. Таким чином, можна припустити, що наявні виступи на поверхні плівок пов'язані з дислокаціями, згс виникають вздовж поверхневих сходинок внаслідок наслідування поверхні підкладки, розміщені на значній відстані один від одного ($\approx 350 \text{ нм}$). Натомість плівкам PbSe<PbCl₂> притаманна висока ступінь однорідності (рис. 1), гладка поверхня та відсутність макродефектів (тріщини, пори та ін.).

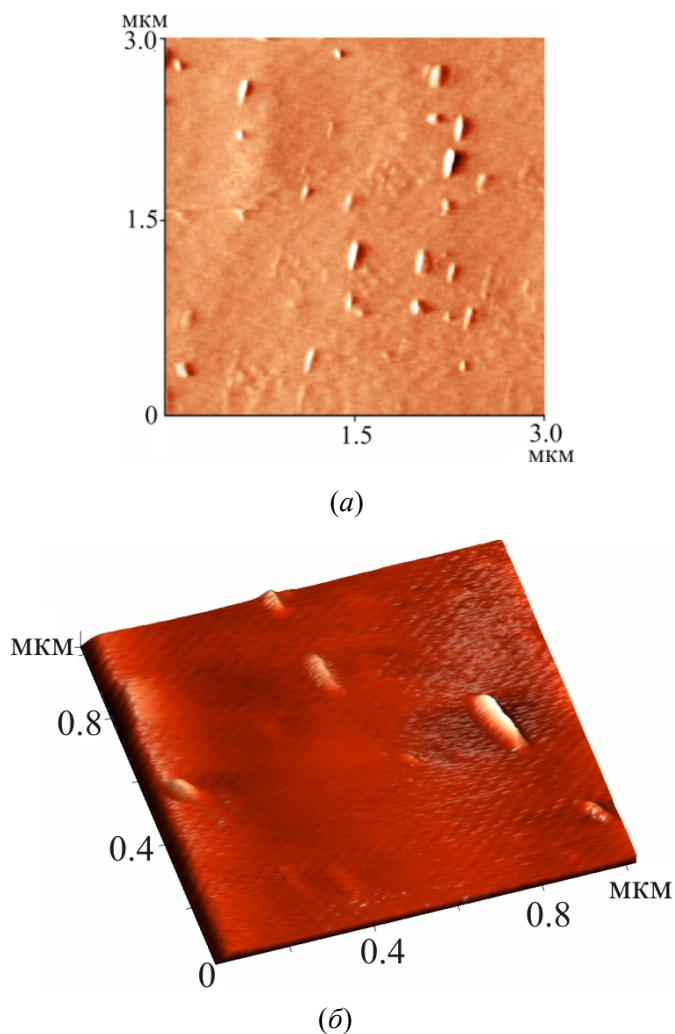
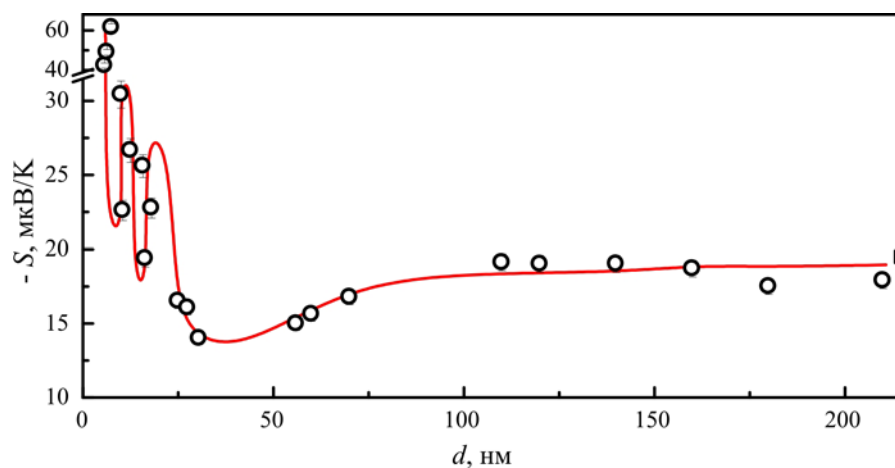
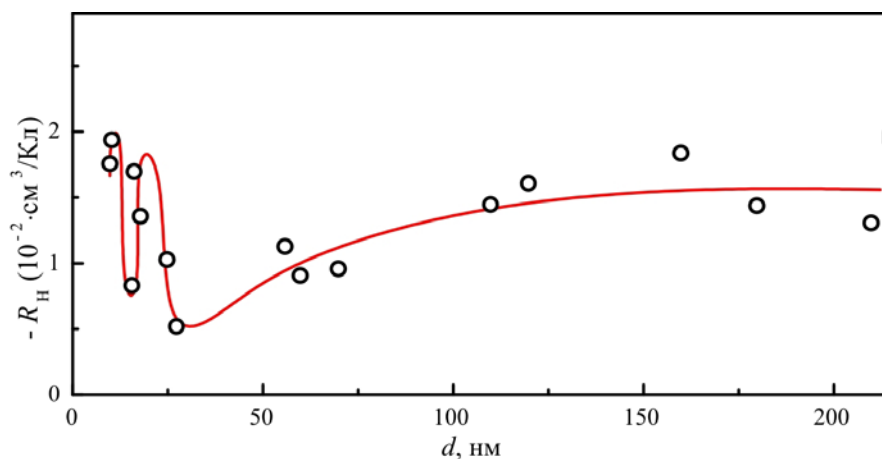


Рис. 2. АСМ-топографія (а) і тривимірне АСМ-зображення (б) поверхні плівки товщиною $d = 56 \text{ нм}$.

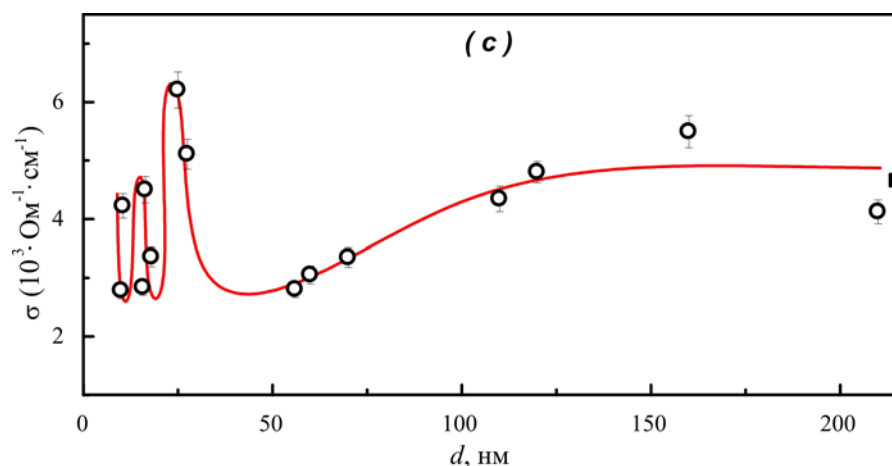
На рис. 3 наведено залежності S , σ і R_H від товщини плівок за кімнатної температури, чорними квадратами позначені значення кінетичних коефіцієнтів кристала, який виступав як шихта для одержання плівок. У залежностях $S(d)$, $R_H(d)$ і $\sigma(d)$ спостерігаються екстремуми за товщин 8, 11, 15, 18 і 23 нм, причому мінімумам на залежностях $S(d)$ і $R_H(d)$ відповідають максимуми на кривій $\sigma(d)$ і навпаки. Середня відстань між двома найближчими мінімумами або двома максимумами становить $\Delta d = (7 \pm 1) \text{ нм}$. На ділянці $d > \sim 30 \text{ нм}$ кінетичні коефіцієнти монотонно збільшуються з товщиною плівки й наближуються до значень S , R_H і σ кристала.



a)



б)



в)

Рис. 3. Залежності коефіцієнта Зеебека S (a), коефіцієнта Холла R_H (b) і електропровідності σ (c) від товщини d плівок PbSe <PbCl₂>.

Досить висока структурна досконалість плівок, їх однорідність, а також гладка поверхня дають можливість припустити, що КРЕ може бути причиною осцилюючого характеру зміни гальваномагнітних і ТЕ властивостей плівок зі зростанням d .

Плівку PbSe <PbCl₂> можна уявити як квантову яму, розташовану між двома ізоляторами – підкладкою KCl і захисним покриттям Al₂O₃. Рух електрона в напрямку, перпендикулярному поверхні плівки, обмежений, що призводить до квантування поперечної складової квазіімпульсу та утворення двомірних енергетичних підзон. У двох інших напрямках квазіімпульс електрона не квантується. Припускаючи, що всі носії заряду займають тільки нижчу підзону [21], у наближенні ефективної маси, використовуючи квадратичний закон дисперсії, енергія носіїв у квантово-розмірній плівці може бути записаною в такий спосіб:

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

де m_{\perp}^* – ефективна маса носіїв заряду уздовж напрямку, перпендикулярного квантовій ямі, k_x , k_y і m_x^* , m_y^* – компоненти хвильового вектора й ефективної маси, відповідно, для руху носіїв заряду паралельно квантовій ямі, n – квантове число ($n = 1, 2, \dots$). Зі збільшенням d двомірні підзони будуть послідовно перетинати рівень Фермі ε_F , що спричинить осцилюючий характер зміни густини станів. Осциляції густини станів викличуть осциляції кінетичних властивостей з періодом [9]

$$\Delta d = \frac{h}{\sqrt{8m_{\perp}^* \varepsilon_F}}. \quad (2)$$

Товщина d_1 , при якій перша підзона ($N = 1$) перетинає ε_F , збігається з величиною Δd [22], тому для визначення періоду осциляцій досить зафіксувати положення першого екстремума транспортних властивостей на залежностях від товщини.

Як відомо, прояв КРЕ можливий за виконання низки умов [9].

1. Відстань між енергетичними підзонами ΔE , визначається як $\Delta E = \frac{\hbar^2}{8m_{\perp}^* d^2} (2n + 1)$, повинна перевищувати теплове розширення рівнів $\Delta E \geq k_B T$ (k_B – постійна Больцмана).
2. Розсіювання носіїв заряду частково уширює квазідискретний спектр, тому для збереження квазідискретного характеру спектра необхідно, щоб розширення \hbar/τ (τ – час релаксації) було меншим за відстань між сусідніми підзонами $\Delta E > \frac{\hbar}{\tau} = \frac{\hbar \cdot e}{2\pi \cdot m \cdot \mu}$.
3. Необхідна висока якість поверхонь, що обмежують рух носіїв у квантових ямах, і дзеркальність відбиття, тобто розміри шорсткостей повинні бути менші від довжини хвилі, де Бройля λ_F .
4. Розмір кристалітів повинен перевищувати товщину d , в іншому випадку носії заряду будуть розсіюватися на границях зерен і спостереження КРЕ виявляться неможливим.

Неважко показати, що дані умови реалізуються в досліджуваних плівках. Наприклад, для плівки *n*-PbSe ($m_{\perp}^* = 0.04 m_0$ [6]) товщиною $d = 10$ нм величина ΔE за $n = 1$ становить $\Delta E \approx 283$ меВ, а теплове розширення підзон за кімнатної температури $k_B T = 25.8$ меВ, що вказує на виконання першої умови. Досить високі значення рухливостей носіїв заряду в тонких плівках, порівнянні зі значеннями μ у кристалі, вказують на можливість виконання другої умови. Довжина хвилі де Бройля ($\lambda_F = 2\Delta d$) перевищує величину шорсткості плівок ($R_a \approx 1,03$ нм), визначено за допомогою АСМ, вказуючи на досить високу якість поверхні. Відсутність зернової структури, підтверджено результатами ЕМЗА, що робить можливим реалізацію й останньої умови. Усе сказане вказує на можливість розгляду та інтерпретації спостережуваних осциляцій у рамках уявлень про КРЕ.

Проведені розрахунки періоду квантових осциляцій за формулою (2) з урахуванням величини поперечного компонента ефективної маси електрона в PbSe [6] і ε_F , визначеної за значеннями R_H кристала, дали значення $\Delta d = 3 \pm 0.5$ нм. Отримана величина Δd виявилася майже вдвічі меншою, ніж експериментально спостережувана середня відстань між найближчими мінімумами (або максимумами) на d -залежностях кінетичних коефіцієнтів ($\Delta d = 7 \pm 1$ нм). Така різниця може бути пов'язаною зі спрощеннями, які використовуються в моделі прямокутної потенціальної ями з нескінченно високими стінками. Крім того, під час розрахунків передбачалося, що внесок у кінетичні коефіцієнти роблять тільки носії заряду, що займають нижчу підзону та що енергія Фермі не залежить від товщини плівки.

Для уточнення значення Δd було проведено розрахунки з урахуванням внеску декількох енергетичних підзон у величину коефіцієнта Зеєбека. Використовуючи припущення про незалежність часу релаксації носіїв заряду від енергії, вираз для коефіцієнта Зеєбека S у двовірній системі можна записати таким чином [23]:

$$S = \frac{1}{eT} \left(\varepsilon_F - \frac{\sum_{n=1}^{E_n < \varepsilon_F} \int_0^{\varepsilon_F} E \varepsilon \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon}{\sum_{n=1}^{E_n < \varepsilon_F} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon \left(\frac{\partial f}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon} \right), \quad (3)$$

де f – функція розподілу Фермі, $\varepsilon = E - E_n$, $E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{\perp}^* d^2} N^2$. Після перетворень вираз для S набуває вигляду

$$S = \frac{k_B}{e} \left[\xi - \frac{\beta + \gamma}{\alpha} \right], \quad (4)$$

де $\alpha = \sum_{n=1}^{E_n \leq \varepsilon_F} (\ln z - y)$; $\beta = b \cdot \sum_{n=1}^{E_n \leq \varepsilon_F} n^2 \cdot (\ln z - y)$; $\gamma = \sum_{n=1}^{E_n \leq \varepsilon_F} \left(2 \cdot d i \log z + y^2 + \frac{\pi^2}{3} \right)$, а $z = 1 + e^{bn^2 - \xi}$,

$y = bn^2 - \xi$, $b = \frac{1}{k_B T} \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_{\perp}^* d^2}$, $\xi = \frac{\varepsilon_F}{k_B T}$. Відзначимо, що у виразі (4) підсумовування здійснюється

за декількома енергетичними підзонами, а також передбачається, що величина ε_F не залежить від товщини плівки.

Припущення про сталість ε_F з ростом d неточне: згідно з [24] енергія Фермі в 2D-виродженому газі носіїв заряду осцилює з товщиною. Залежно від d і числа заповнених рівнів N у потенціальній квантовій ямі за виконання умови $E_N \leq \varepsilon_F \leq E_{N+1}$ величина ε_F має вигляд [25]:

$$\varepsilon_F = \varepsilon_F^0 \cdot \frac{4}{3} \left[\frac{d}{\lambda_F N} + \frac{\lambda_F^2 (N+1)(2N+1)}{32 d^2} \right], \quad (5)$$

де ε_F^0 – значення енергії Фермі в об'ємі кристала, де розмірне квантування є несуттєвим. Відзначимо, що N – максимальний номер підзони, розташованої нижче ε_F , і залежить від d і ε_F як

$$N = \frac{d \sqrt{8m_{\perp}^* \varepsilon_F(d)}}{h}.$$

Результати розрахунків залежності $S(d)$ з використанням виразів (3)-(5) наведено на рис. 4а (суцільна синя крива). Як вхідні параметри використовувалися значення ефективних мас носіїв

заряду і концентрація електронів кристала у n -PbSe. Як видно з рис. 4а, величина S осцилює з періодом $\Delta d = 5 \pm 0.5$ нм, що є близьким до експериментального Δd . На вкладці рис. 4а для порівняння наведено експериментальні точки й теоретична крива. Варто підкреслити, що врахування усіх підзон, розташованих нижче ε_F , і залежності $\varepsilon_F(d)$ за розрахунків коефіцієнта Зеебека дає можливість одержати більшу величину Δd , близьку до експериментальної, на відміну від розрахунків, де враховуються носії, що займають тільки нижчу підзону. Проте говорити про повне збігання розрахунків з експериментом не дає можливість мала кількість експериментальних точок в області з $d < \sim 25$ нм, хоча експериментальні результати не суперечать теоретичним розрахункам навіть за величиною S .

З рис. 4а видно, що амплітуда квантових осциляцій S дуже швидко згасає з товщиною, і за $d > \sim 25$ -30 нм описати залежність $S(d)$ у наближенні розмірного квантування не вдається. Плавний ріст S і σ з товщиною на ділянці $d > 30$ нм може бути пов'язаний із проявом КЛРЕ. Враховуючи високий ступінь виродження електронного газу в плівках, було зроблено спробу описати результати в рамках теорії Фукса-Зондхеймера (ТФЗ) [26] і теорії Майєра [27].

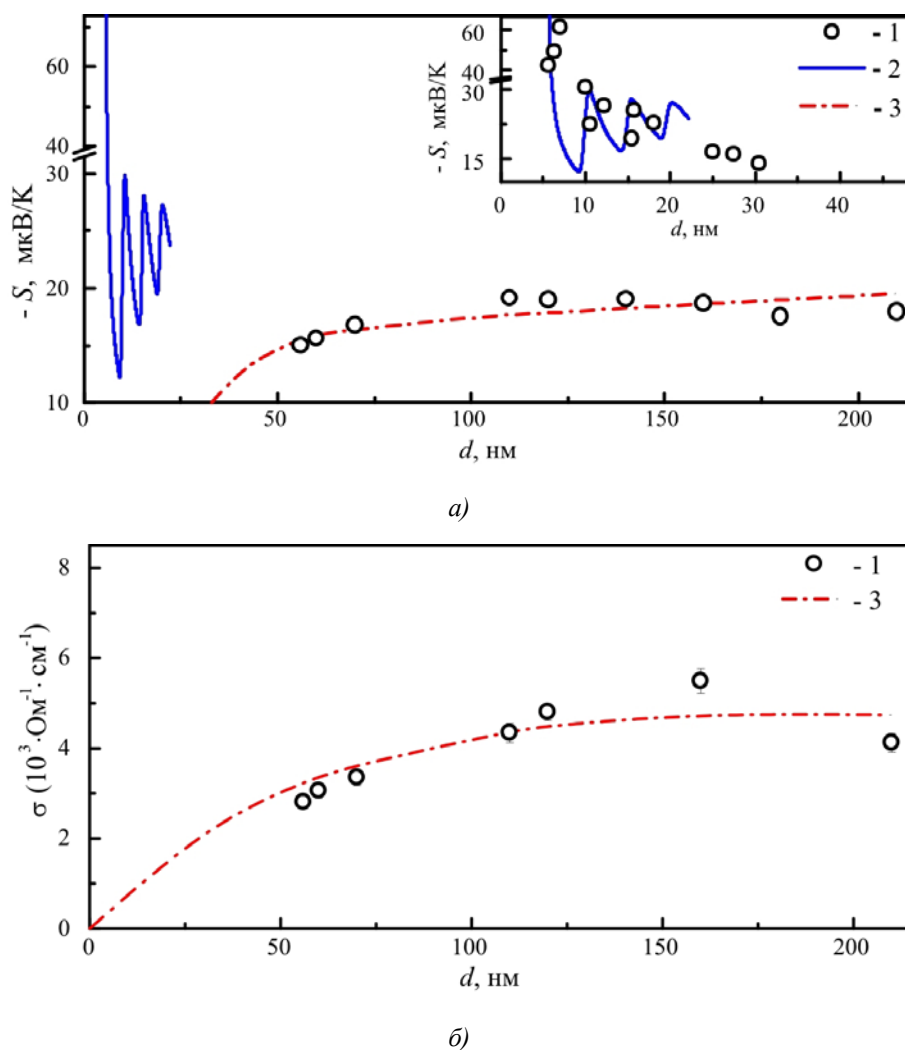


Рис. 4. Теоретично розраховані залежності коефіцієнта Зеебека S (а) і електропровідності σ (б) від товщини плівок: 1 – експериментальні дані; 2 – розрахунки за формулами (3)-(5); 3 – розрахунки за формулами (6) і (7).

ТФЗ як якість моделі розглядає метал зі сферичною поверхнею Фермі та ізотропною довжиною вільного пробігу носіїв заряду l , що не залежить від товщини плівки d . Вводиться параметр дзеркальності p , що визначає частку електронів пружно відбитих від поверхні, однаковий для обох поверхонь, що не залежить від d , траєкторії і кута падіння електронів на поверхню. При повному дифузному розсіюванні $p = 0$, а при повністю дзеркальному $p = 1$.

У наближенні тонких плівок ($d \ll l$) вирази для σ і S (при $p \sim 0$) мають такий вигляд [26, 27]:

$$\sigma_d = \sigma_\infty \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{1+p}{1-p} \cdot \frac{d}{l} \ln\left(\frac{l}{d}\right), \quad (6)$$

$$S = S_\infty \left(1 + \frac{U}{1+U} \cdot \frac{\ln\left(\frac{d}{l}\right) - 1.42}{\ln\left(\frac{d}{l}\right) - 0.42} \right), \quad p \sim 0, \quad (7)$$

де σ_∞ , S_∞ – значення σ і S у зразку з нескінченно великою товщиною, а параметр $U = \left(\frac{\partial \ln l}{\partial \ln E} \right)_{E=\varepsilon_F}$ характеризує енергетичну залежність l .

За квадратичним законом дисперсії $U = 2$. Як σ_∞ і S_∞ було взято значення кінетичних коефіцієнтів кристала, з якого отримані плівки. З використанням формул (6) і (7) було побудовано теоретичні залежності $S(d)$ і $\sigma(d)$ (рис. 4, рис 3) і визначено величини p і l , за яких спостерігається найкраща відповідність експериментальних даних і теоретичної кривої, визначена за найменшою величиною середньоквадратичного відхилення. Виявилось, що залежність $\sigma(d)$ найкраще описується за $p = 0.58 \pm 0.02$ і $l = 490 \pm 40$ нм, а залежність $S(d)$ – за $l = 380 \pm 40$ нм. Зазначимо, що для плівок нелегованого PbSe розрахунки залежності $\sigma(d)$ за формулою (6) дали такі значення p і l : $p = 0.57 \pm 0.02$ і $l = 800 \pm 40$ нм [17]. Можна побачити, що розраховані значення l у плівках PbSe<PbCl₂> виявилися значно нижчими, ніж для нелегованих плівок PbSe, що природно пов'язати із наявністю значної кількості домішки хлору в досліджуваних плівках.

Висновки

Методом термічного випару у вакуумі кристалів PbSe, легованих PbCl₂, на підкладках (001)KCl вирощено тонкі плівки з товщинами $d = 5 - 220$ нм, що мають n -тип провідності.

Методами електронно-зондового мікроаналізу й атомно-силової мікроскопії встановлено, що в плівках спостерігається високий ступінь однорідності, переважно гладка поверхня, зернова структура не проявляється.

Виявлено осцилюючий характер залежностей коефіцієнта Зеєбека S , електропровідності σ та коефіцієнта Холла R_H від товщини d плівки в інтервалі $d \approx 5 \div 30$ нм, що пов'язується з проявом квантового-розмірного ефекту. Експериментальні дані узгоджуються з теоретичними розрахунками залежності $S(d)$ у наближенні розмірного квантування з урахуванням внеску декількох енергетичних підзон і залежності енергії Фермі від d як за величиною періоду осциляцій, так і за значеннями S . Показано можливість спостереження квантування електронного спектра в n -PbSe з високим ступенем виродження носіїв заряду за кімнатної температури.

Виявлено збільшення S і σ з товщиною плівки в області $d > 30$ нм, що приписується прояву класичного розмірного ефекту. Дано інтерпретацію залежностей $S(d)$ і $\sigma(d)$ у рамках теорій Фукса-Зондхеймера й Майєра.

Робота виконана за підтримки Українського фонду фундаментальних досліджень (грант № UU 42/006-2011) і CRDF грант № UKP2-7074-KK-12.

Література

1. Martin J.M., Hernandez J.L., Adell L., Rodriguez A., Lopez F., Arrays of thermally evaporated Pbse infrared photodetectors deposited on Si substrates operating at room temperature, *Semicond. Sci. Technol.*, 11, 1996, p. 1740-1744.
2. Preier H., Recent advances in lead-chalcogenide diode lasers, *Appl. Phys.*, 20, 1979, p. 189-206.
3. Choi J.J., Lim Y.F., Santiago-Berrios M.B., Oh M., Hyun B.R., Sun L.F., Bartnik A.C., Goedhart A., Malliaras G.G., Abruna H.D., Wise F.W., Hanrath T., Pbse Nanocrystal Excitonic Solar Cells, *Nano Lett.*, 9, 2009, p. 3749-3755.
4. Anatyshuk L.I., *Thermoelements and Thermoelectric Arrangements*. Reference book, Kiev, Naukova dumka, (in Russian), 1979, 768 p.
5. Rowe D.M. *CRC Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington, 1995, 701 p.
6. Ravich Yu.I., Efimova B.A., Smirnov I.A., *Methods of Research on Semiconductors as Applied to Lead Chalcogenides Pbte, Pbse and Pbs*, Moscow, Nauka, 1968, 384 p.
7. Harman T.C., Spears D.L., Manfra M.J.J., High thermoelectric figures of merit in Pbte quantum wells, *J. Electron. Mater.*, 25, 1996, p. 1121-1127.
8. Harman T.C., Spears D.L., Walsh M.P., Pbte/Te superlattice structures with enhanced thermoelectric figures of merit, *J. El. Mater.*, 28, 1999, p. L1-L5.
9. Komnik Yu.F., *Physics of Metal Films*, Moscow: Atomizdat, 1979. 264 p.
10. Rogacheva E.I., Tavrina T.V., Nashchekina O.N., Grigorov S.N., Nasedkin K.A., Dresselhaus M.S., Cronin S.B., Quantum size effects in Pbse quantum wells, *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2002, p. 2690-2693.
11. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Vekhov Y.O., Dresselhaus M.S., Cronin S.B., Effect of thickness on the thermoelectric properties of Pbs thin films, *Thin Solid Films*, 423, 2002, p. 115-118.
12. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Tavrina T.V., Us M., Dresselhaus M.S., Cronin S.B., Rabin O., Quantum size effects in IV-VI quantum wells, *Physica E*, 17, 2003, p. 313-315.
13. Olkhovskaya S.I., Rogacheva E.I., Size effects in lead telluride thin films and thermoelectric properties, *Thermoelectricity*, 5, 2013, p. 22-27.
14. Rogacheva E.I., Vodoretz O.S., Nashchekina O.N., Sipatov A.Yu., Fedorov A.G., Olkhovskaya S.I., Dresselhaus M.S., Oscillatory Behavior of Thermoelectric Properties in p-Pbte Quantum Wells, *J. Electronic Materials*, 39(9), 2010, p. 2085-2091.
15. Rogacheva E.I., Lyubchenko S.G., Volobuev V.V., Sipatov A.Yu., Quantum size effects in *PbTe/mica* films, *Proc. IV European Conference on Thermoelectrics, Wales (UK)*, 2006, p. 1-4.
16. Rogacheva E.I., Ol'khovskaya S.I., Sipatov A.Yu., Fedorov A.G., Size effect in lead selenide thin films, *Bulletin of Kharkov National University, Ser. Physics*, 914 (13), 2010, P. 115-118.
17. Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Olkhovskaya S.I., and Dresselhaus M.S., Size Effects in Pbse Thin Films, *J. Thermoelectricity*, 4, 2012, p. 25-32.

18. Ol'khovskaya S.I., Rogacheva E.I., Sipatov A.Yu., Thickness Dependences of Pbse<Cl> Films Thermoelectric Properties, *Metallofizika I Noveishie Tekhnologii*, 33, 2011, p. 213-220.
19. Pongratz P., Sitter H., TEM analysis of lead telluride films grown by hot-wall epitaxy on Kcl and BaF₂, *J. Cryst. Growth*, 80, 1987, p. 73-78.
20. Springholz G., Molecular beam epitaxy of IV-VI semiconductors: multilayers, quantum dots and device applications, Chapter 13, 2013, p. 263-310.
21. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sun X., Zhang Z., Cronin B., Coga T., Low-dimensional thermoelectric materials, *Physics of the solid state*, 41 (5), 1999, p. 679-682.
22. Rogacheva E.I., Dresselhaus M.S., Quantum Size Effects and Thermoelectric Transport in IVVI-Based 2D-Structures, *Proc. ECT*, Odessa, Ukraine, 2007, p. 29-34.
23. Singh M.P., Bhandari C.M., Non-monotonic thermoelectric behavior of lead telluride in quantum-well-like structures, *Solid State Communications*, 133 (1), 2005, p. 29-34.
24. Schulte F.K., A theory of thin metal films: electron density, potentials and work function, *Surface Science*, 55, 1976, p. 427-444.
25. Dymnikov V.D., Fermi energy of electrons in a thin metallic plate, *Physics of the Solid State*, 53 (5), 2011, p. 901-907.
26. Sondheimer E.H., The mean free path of electrons in metals, *Adv.Phys.*, 1(1), 1952, p.1-42.
27. Mayer H., *Physik dunner Schichten*, V. 2, Wissenschaftliche Verlag, Stuttgart, 1955.

Надійшла до редакції 07.04.2015

УДК 620. 92; 537.32

Анатичук Л.І., Поляк В.М.



Анатичук Л.І.

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



Поляк В.М.

КОМП'ЮТЕРНЕ ПРОЕКТУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ОТЕС

В роботі розроблено метод комп'ютерного проектування термоелектричних ОТЕС (Ocean thermal energy conversion), який дозволяє провести оптимізацію електростанції по багатьох параметрах і врахувати втрати, які мають місце при роботі ОТЕС. Ефективність методу продемонстровано на прикладі конкретної фізичної моделі ОТЕС. Визначено оптимальні параметри ТЕГ, при яких досягається його максимальна генерована потужність з врахуванням втрат на власні потреби. Розраховано економічні показники термоелектричної ОТЕС потужністю 100 кВт: питомі капіталовкладення – 25 \$/Вт, ціна на електроенергію – 0.15-0.3 \$/кВт·год., що підтверджує економічну доцільність подібних проектів.

Ключові слова: термоелектричний генератор, тепла енергія океану, океанічна електростанція

Method for computer design of thermoelectric OTEC (Ocean thermal energy conversion) plants is developed which allows optimization of electric power plant in many parameters and take into account the losses in OTEC operation. The efficiency of the method is demonstrated by an example of a concrete physical model of OTEC. Optimal parameters of TEG are defined, whereby its maximum generated power is achieved with regard to losses for in-house needs. Economic parameters of a 100 kW thermoelectric OTEC are calculated: relative capital investments are 25\$/W, the cost of electric energy is 0.15-0.3 \$/kW·h, which confirms the economic viability of such projects.

Key words: thermoelectric generator, Ocean thermal energy, Ocean power station

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Є загальновідомою актуальність створення ефективних відновлювальних джерел електрики. Серед них все більший інтерес викликають джерела, у яких використовується низькопотенціальне тепло завдяки його величезній кількості, наприклад, промислові теплові відходи, відходи від теплових електростанцій та інше. Однак найбільш масштабним серед низькопотенціальне джерел тепла є світовий океан, у якому перепади температури між його поверхнею та на глибинах 1–2 км досягають 20-25°. Створення перетворювачів енергії океану в електричну – ОТЕС (Ocean thermal energy conversion) – може істотно сприяти розв'язанню проблеми забезпечення людства електрикою. Фактично це перетворювачі енергії сонця, однак ОТЕС може працювати цілодобово, що створює низку принципових переваг. Така приваблива можливість спонукає до розробки електростанцій, що працюють на цьому теплі.

Для реалізації такої можливості ведуться розробки ОТЕС з використанням теплових машин [1]. Їх ККД може досягти 3%. Такий відносно низький ККД не може стати принциповою перешкодою на шляху до використання ОТЕС, оскільки доцільність їх створення залежить в першу чергу не від ККД, а від його економічних показників. У [2, 3] було встановлено, що ОТЕС на основі теплових машин можуть бути конкурентоспроможними сонячним електростанціям з потужностями більших 10 МВт. За менших потужностей питомі капіталовкладення зростають. Тому малопотужні ОТЕС економічно недоцільні. Створення ОТЕС великої потужності також є проблематичним через значні інвестиції з недостатньо визначеними ризиками.

Цього недоліку позбавлені термоелектричні ОТЕС, оскільки вони майже нечутливі до масштабного фактора, що зумовлює підвищений до них інтерес.

У 1980–1982 рр. в Японії компанією Kawasaki Heavy Industries було вперше виготовлено термоелектричний генератор (ТЕГ) для ОТЕС [4]. Ним експериментально підтверджено можливість отримання електричної енергії за малих перепадів температури. У генераторі було використано звичайні модулі охолодження. Результатів оптимізації модулів та ТЕГ не наведено.

У роботі [5] описано результати теоретичних і експериментальних досліджень конструкції ТЕГ для малих перепадів температур, в тому числі і для океанічного перепаду. Оптимізація здійснювалася з метою досягнення максимального ККД. Розрахунки робилися без врахування втрат на перекачку холодної води з глибини океану та гарячої води з поверхні океану до ТЕГ.

У роботах [1, 6, 7] наведено результати оптимізації термоелектричної ОТЕС для досягнення максимальної потужності. Зроблено розрахунок питомих капіталовкладень для ОТЕС потужністю 400 МВт, встановлено, що вони близькі до капіталовкладень ОТЕС, що містять теплову машину. Останнє є переконливим підтвердженням доцільності використання термоелектричних генераторів в ОТЕС з малими потужностями. При цьому враховано витрати електричної енергії на перекачку холодної води з глибини океану, та не враховано такі втрати від перекачки теплої води з поверхні океану.

У роботі [8] зроблено розрахунок термоелектричного ОТЕС потужністю 100 кВт. Отримано вартість електричної енергії майже 0.15 \$/кВт·год, що підтверджує доцільність використання термоелектричного ОТЕС понижених потужностей.

Однак проектування таких ОТЕС досить громіздке через необхідність оптимізації низки елементів їх конструкції. Наведені вище результати отримано шляхом прямих математичних розрахунків, які стають все менш продуктивними зі збільшенням кількості змінних за якими здійснюється оптимізація ОТЕС. Тому для дальшого прогресу з цього напрямку є важливим перехід до комп'ютерного моделювання термоелектричних ОТЕС. Нижче наводяться основні підходи з таким моделюванням та результати комп'ютерного проектування для конкретної фізичної моделі ОТЕС.

Фізична модель термоелектричної ОТЕС

Загальну модель термоелектричної ОТЕС потужністю $W_{отес}$ наведено на рис.1.А. Вона складається з термоелектричного генератора (ТЕГ) 1 та трубопроводів для гарячої 2, змішаної 3 та холодної 4 води, довжини яких L_1 , L_2 та L_3 , з глибинами опускання H_1 , H_2 і H_3 відповідно. Зовнішня поверхня трубопроводу для холодної води теплоізолювана. Вода трубами

прокачується двома насосами: 5 – потужністю W_{hp} для гарячої води, 6 – потужністю W_{cp} для холодної води. Модель ТЕГ наведено на рис.1.В. Вона складається з рядів термоелектричних модулів 7, які розміщені між гарячими 8 і холодними 9 теплообмінниками у вигляді труб зовні прямокутної форми. Причому, в сусідніх теплообмінниках протікає вода з однаковою температурою. Гаряча та холодна вода потрапляє до теплообмінників через вхідні колектори 10 і 11, витікає з теплообмінників через колектори 12 і 13.

Модель ТЕГ зручно описати тотожними блок-секціями 14. Вони складаються з одного модуля, який розміщений між гарячим і холодним теплообмінниками. Кожен ряд ТЕГ містить N блок-секцій. ТЕГ складається з n рядів.

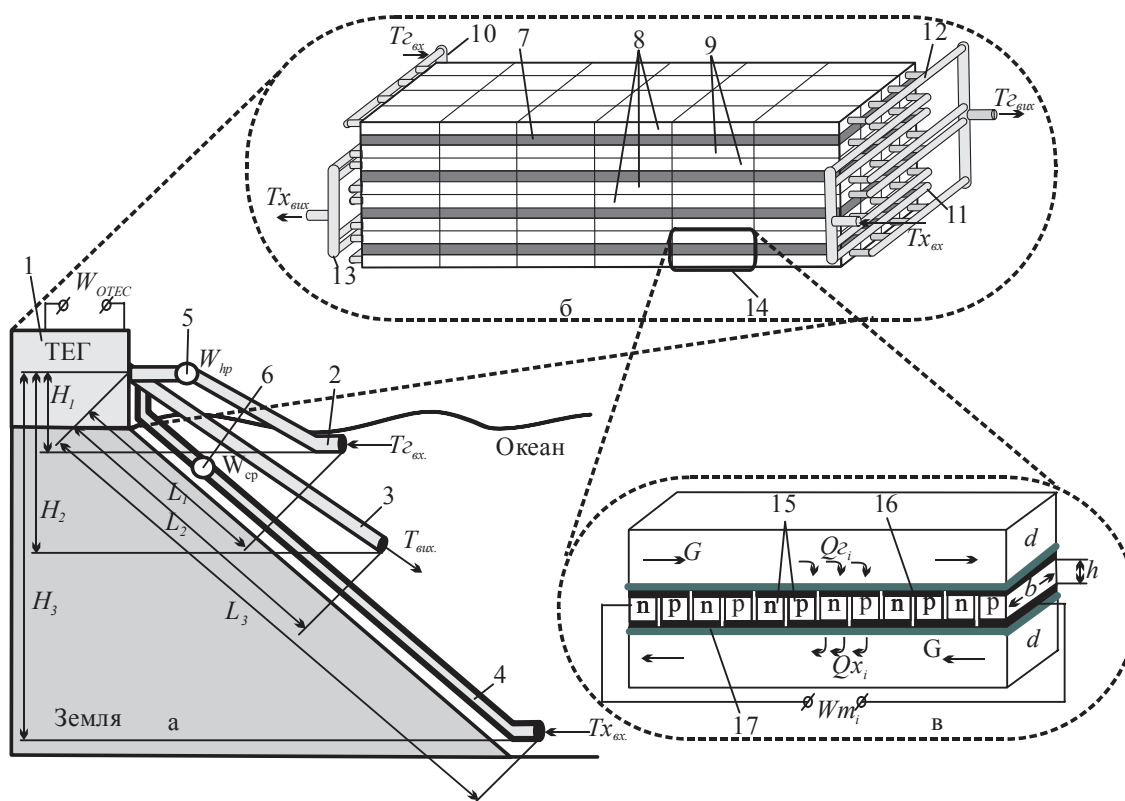


Рис. 1. Фізична модель термоелектричної ОТЕС: а) – термоелектрична ОТЕС; б) – ТЕГ; в) – блок-секція ТЕГ.

На рис.1.С наведено модель блок-секції ТЕГ. У ній термоелектричний модуль складається з віток n - та p -типу 15 висотою h , довжиною a і шириною b , комутаційних пластин 16 та електроізолюючих керамічних пластини 17. Внутрішня форма теплообмінників визначається ефективним діаметром d . Модулем генерується потужність Wm_i , яка дорівнює різниці між тепловою потужністю, що надійшла до модуля від гарячого теплоносія Q_{e_i} , і тепловою потужністю, яка віддана холодному теплоносію Q_{x_i} .

На потужність ТЕГ впливають такі параметри:

- довжини трубопроводів L_1 , L_2 та L_3 ;
- глибини опускання трубопроводів H_1 , H_2 і H_3 ;
- діаметр трубопроводів D ;
- температура вхідної гарячої води $T_{г.вх.}$;
- температури вхідної холодної води $T_{х.вх.}$;

- кількість рядів ТЕГ n ;
- кількість блок-секцій в одному ряді N ;
- довжина блок-секції l ;
- коефіцієнти місцевого опору ξ на входах і виходах з труб та на колекторах;
- ККД насосів η ;
- витрата теплоносіїв в одному ряді G ;
- ефективний діаметр каналів теплообмінника d ;
- товщина стінки теплообмінника x ;
- висота віток термоелектричного модуля h ;
- ширина віток термоелектричного модуля b ;
- довжина віток термоелектричного модуля a ;
- відстань між вітками l_i ;
- товщина комутаційних пластин h_1 ;
- товщина керамічних пластин h_2 .

Параметрами, які треба оптимізувати в такій моделі, є G, d, h, b, N . Всі інші параметри під час оптимізації задаються як вихідні дані. Маючи оптимальні значення параметрів, можна визначити кількість рядів ТЕГ n , необхідних для побудови електростанції заданої потужності.

Математичний опис моделі

Для опису потоків тепла та електрики скористаємось законами збереження енергії

$$\operatorname{div} \vec{E} = 0 \quad (1)$$

та електричного заряду

$$\operatorname{div} \vec{j} = 0, \quad (2)$$

де

$$\vec{E} = \vec{q} + U\vec{j} \quad (3)$$

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

$$\vec{j} = -\sigma \nabla U - \sigma \alpha \nabla T. \quad (5)$$

Тут \vec{E} – густина потоку енергії, \vec{q} – густина теплового потоку, \vec{j} – густина електричного струму, U – електричний потенціал, T – температура, α, σ, κ – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності та теплопровідності.

Враховуючи (3) - (5), можна отримати

$$\vec{E} = -(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma) \nabla T - (\alpha \sigma T + U \sigma) \nabla U. \quad (6)$$

Тоді закони збереження (1), (2) набувають вигляду:

$$-\nabla [(\kappa + \alpha^2 \sigma T + \alpha U \sigma) \nabla T] - \nabla [(\alpha \sigma T + U \sigma) \nabla U] = 0, \quad (7)$$

$$-\nabla(\sigma \alpha \nabla T) - \nabla(\sigma \nabla U) = 0. \quad (8)$$

Цими нелінійними диференціальними рівняннями другого порядку у частинних похідних (7) і (8) визначаються розподіли температури T та потенціалу U в термоелементах.

Рівняння, що описує процес переносу тепла в стінках теплообмінників у стаціонарному випадку, записується таким чином:

$$\nabla(-k_1 \cdot \nabla T_1) = Q_1, \quad (9)$$

де k_1 – коефіцієнт теплопровідності стінок теплообмінника, ∇T_1 – градієнт температури, Q_1 – тепловий потік.

Процеси тепло-масообміну теплоносіїв у каналах теплообмінників у стаціонарному випадку описується рівняннями [9]

$$-\Delta p - f_D \frac{\rho}{2d_h} v |\vec{v}| + \vec{F} = 0 \quad (10)$$

$$\nabla(A\rho\vec{v}) = 0 \quad (11)$$

$$\rho A C_p \vec{v} \cdot \nabla T_2 = \nabla \cdot A k_2 \nabla T_2 + f_D \frac{\rho A}{d_h} |\vec{v}|^3 + Q_2 + Q_{wall}, \quad (12)$$

де p – тиск, ρ – густина теплоносія, A – поперечний переріз труби, \vec{F} – сума всіх сил, C_p – теплоємність теплоносія, T_2 – температура, \vec{v} – вектор швидкості, k_2 – теплопровідність теплоносія, f_D – коефіцієнт Дарсі, $d = \frac{4A}{Z}$ – ефективний діаметр, Z – периметр стінки труби, Q_2 – тепло, що виділяється за рахунок в'язкого тертя [Вт/м] (з одиниці довжини теплообмінника), Q_{wall} – тепловий потік, що надходить від теплоносія до стінок труби [Вт/м].

$$Q_{wall} = h \cdot Z \cdot (T_1 - T_2), \quad (13)$$

де h – коефіцієнт тепловіддачі, який визначається з рівняння

$$h = \frac{Nu \cdot k_2}{d}. \quad (14)$$

Для визначення числа Нуссельта використовується рівняння Gnielinski ($3000 < Re < 6 \cdot 10^6$, $0.5 < Pr < 2000$)

$$Nu = \frac{\left(\frac{f_d}{8}\right)(Re - 1000)Pr}{1 + 12.7 \left(\frac{f_d}{8}\right)^{\frac{1}{2}} \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)}, \quad (15)$$

де число Прандтля $Pr = \frac{C_p \mu}{k_2}$, μ – динамічна в'язкість, $Re = \frac{\rho v d}{\mu}$ – число Рейнольдса.

Для визначення коефіцієнта Дарсі f_D використаємо рівняння Churchill для усього спектра числа Рейнольдса та усіх значень e/d (e – шорсткість поверхні стінки)

$$f_D = 8 \left[\frac{8}{Re}^{12} + (A + B)^{-1.5} \right]^{1/12}, \quad (16)$$

де

$$A = \left[-2.457 \cdot \ln \left(\left(\frac{7}{Re} \right)^{0.9} + 0.27(e/d) \right) \right]^{16}, \quad B = \left(\frac{37530}{Re} \right)^{16}.$$

Розв'язуючи рівняння (7) – (12) ми отримуємо розподіл температур, електричного потенціалу (для термоелементів), швидкостей та тиску (для теплоносія).

Цільовою функцією під час оптимізації блок-секції є вихідна потужність (потужність модуля з урахуванням втрат на прокачування теплоносіїв у теплообмінниках), яка обчислюється за формулою:

$$W_i = Wm_i - Wn_{hot} - Wn_{cold}, \quad (17)$$

де

$$Wm_i = \left(\frac{\Delta U}{R + r} \right)^2 R \quad (18)$$

$$Wn_{hot} = \frac{G \cdot \Delta p_h}{\eta} \quad (19)$$

$$Wn_{cold} = \frac{G \cdot \Delta p_c}{\eta}. \quad (20)$$

Тут Wn_{hot} , Wn_{cold} – потужності, що затрачуються на прокачування гарячого та холодного теплоносіїв відповідно, ΔU – різниця потенціалів між крайніми комутаціями блок-секцій, R – опір електричного навантаження, r – опір термоелементів, Δp_h , Δp_c – гідравлічний опір гарячого і холодного теплообмінників (перепад тисків в трубі), η – ККД насоса.

Коефіцієнт корисної дії модуля можна розрахувати за формулою

$$\eta_m = \frac{Wm_i}{Q_{\Sigma_i}}. \quad (21)$$

Потужність усіх модулів у ряді та вихідна потужність одного ряду ТЕГ визначається за формулами

$$Wm = \sum_{i=1}^N Wm_i \quad (22)$$

$$W = \sum_{i=1}^N W_i. \quad (23)$$

Після оптимізації геометричних розмірів блок-секції, визначення потужності та ККД оптимальної блок-секції можна визначити кількість рядів ТЕГ n , яка необхідна для побудови електростанції потужністю W_{otec} . Для цього скористаємось рівнянням

$$W_{otec} = n \cdot N \cdot Wm_i - W_{hp}(n) - W_{cp}(n). \quad (24)$$

ККД електростанції визначається за формулою

$$\eta_{OTEC} = \frac{W_{otec}}{n \cdot N \cdot Q_{\Sigma_i}}. \quad (25)$$

Потужність, яку споживають насоси, можна визначити згідно формул

$$W_{hp}(n) = W_h(n) + \frac{1}{2} W_{exit}(n) + n \cdot N \cdot Wn_{hot} \quad (26)$$

$$W_{cp}(n) = W_c(n) + \frac{1}{2} W_{exit}(n) + n \cdot N \cdot Wn_{cold}. \quad (27)$$

Потужність, яку необхідно затратити для прокачування води трубопроводами, в загальному випадку обчислюється за формулою [10]

$$W_{c,h,exit}(n) = \frac{1}{\eta} \left[(\rho_1 - \rho_2) G_v(n) g H + \left(\lambda \frac{L}{D} + \xi \right) \cdot \frac{\rho G_v^3(n)}{2S^2} \right], \quad (28)$$

де G_v – витрата води у всіх рядах ТЕГ (у випадку труби для змішаної води вона в 2 рази більша), ρ – середня густина води, ρ_1, ρ_2 – густини холодної і гарячої води відповідно, g – прискорення вільного падіння, H – висота, на яку треба підняти рідину, $\lambda = \frac{0.316}{\sqrt[4]{Re}}$ – коефіцієнт гідравлічного тертя, D – діаметр труби, L – довжина труби, ξ – коефіцієнт місцевого опору (враховує місцеві опори на входах і виходах з труб та на колекторах 10 – 13), S – площа поперечного перерізу труби, $Re = \frac{4\rho G_v}{\mu \pi D}$ – число Рейнольдса.

Комп'ютерна модель блок-секції ТЕГ

Проектування термоелектричної електростанції складається з двох частин:

- 1) оптимізації одного ряду блок-секцій ТЕГ;
- 2) розрахунку термоелектричної електростанції.

Для розв'язку першої частини задачі доцільно використовувати метод кінцевих елементів, який може бути реалізований у програмному середовищі Comsol Multiphysics. Цей метод дає можливість розв'язати диференціальні рівняння (6) – (12) для різних значень параметрів (G, d, h, b, N) ТЕГ. Серед цих параметрів можна вибрати такі, за яких функція вихідної потужності ТЕГ (17) досягатиме максимального значення.

Розглянемо побудову комп'ютерної моделі блок-секції ТЕГ на прикладі ТЕГ з теплообмінниками круглої форми всередині. Вибір такої форми теплообмінників обумовлений тим, що вони мають на 15% менший гідравлічний опір, ніж теплообмінники прямокутної форми. Це визначено за допомогою комп'ютерного моделювання в Comsol двох труб однакової довжини і поперечного перерізу. Результати наведено на рис. 2.

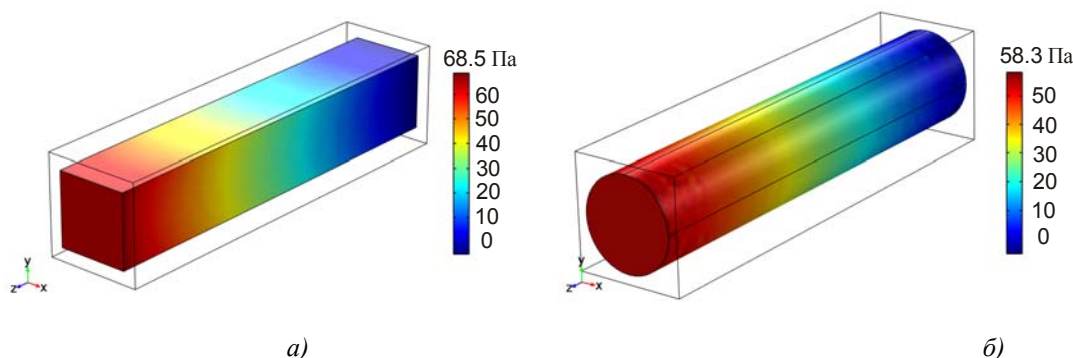


Рис. 2. Перепад тиску в трубі прямокутної А та круглої В форми всередині.

На рис. 3 зображено геометрію та сітку кінцевих елементів, побудовані в Comsol, для моделювання термоелектричної блок-секції. Вихідні дані:

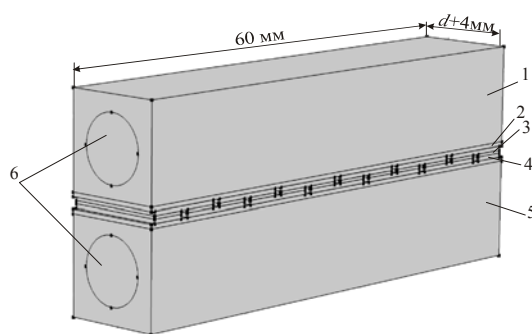
- довжина блок-секції $l = 60$ мм;
- ККД насосів $\eta = 80$ %;
- товщина стінки теплообмінника $x = 2$ мм;
- довжина віток термоелектричного модуля $a = 4$ мм;
- відстань між вітками $l_1 = 1$ мм;
- товщина комутаційних пластин $h_1 = 0.5$ мм;

- товщина керамічних пластин $h_2 = 0.5$ мм;

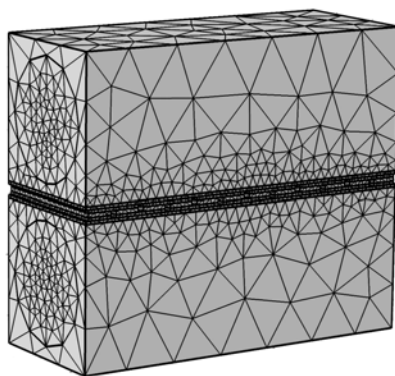
Матеріал теплообмінників – алюміній. Матеріал комутацій – мідь. Модель враховує контактний та комутаційний опір термоелементів. Контактний опір дорівнює 10^{-5} Ом·см². Щоб врахувати температурну залежність α , σ , κ термоелектричного матеріалу *Bi-Te* *n*-типу та *p*-типу, їх задано у вигляді поліномів, які отримані з експериментальних даних. Вихідна потужність розраховувалася у режимі узгодженого навантаження ($R = r$).

Діапазон зміни параметрів для моделювання :

- діаметр каналу $d = 2..140$ мм;
- висота вітки $h = 0,04..10$ мм;
- ширина вітки $b = 12..200$ мм;
- витрата теплоносіїв $G = 1..2000$ мл/с;
- кількість блок-секцій $N=1..400$ шт.



а)



б)

Рис.3. Геометрія А та сітка В, побудовані в Comsol для блок-секції ТЕГ:

1 – гарячий теплообмінник; 2 – керамічна пластина; 3 – термоелектричний матеріал;
4 – комутаційна пластина; 5 – холодний теплообмінник; 6 – канали діаметром d з теплоносієм.

Початкові умови для моделювання:

- температура гарячої води на вході $T_h = 29$ °С;
- температура холодної води на вході $T_c = 4$ °С;
- витрата теплоносіїв на входах в канали G ;
- тиск на виходах з каналів $P = 0$ Па;
- електричний потенціал на першій комутації $U = 0$;
- на всіх інших границях накладені умови теплової та електричної ізоляції.

Результати комп'ютерного моделювання.

На рис. 4 зображено типові розподіли температури та електричного потенціалу в блок-секції.

На рис. 5, 6 зображено серію залежностей вихідної потужності (17) від висоти віток h за оптимального d , витрати теплоносія G за оптимальної h та діаметру каналу d за оптимальної h ($b = 12$ мм).

На рис. 7 зображено результати оптимізації за кількістю блок-секцій в одному ряді.

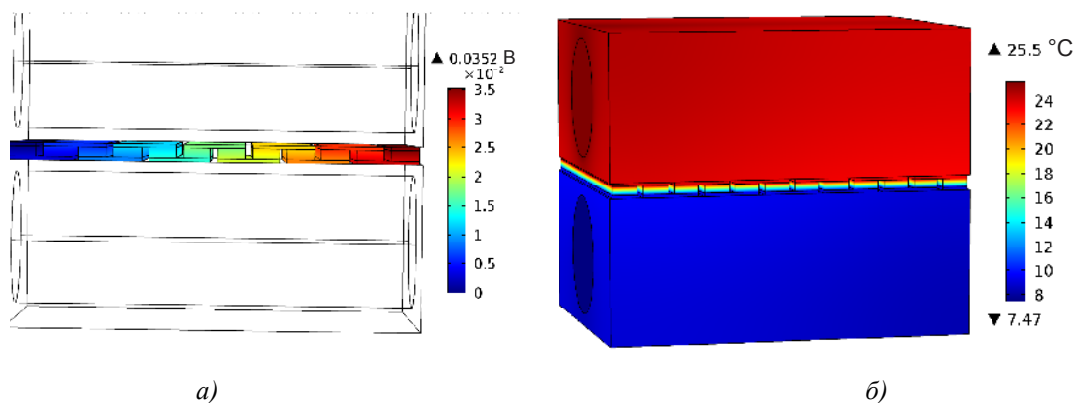


Рис. 4. Типовий розподіл температур а) та електричного потенціалу б) в блок-секції.

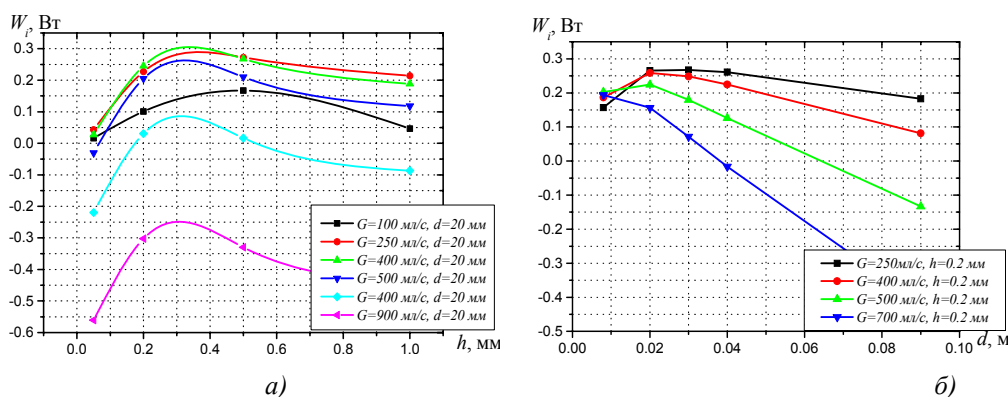


Рис. 5. а) залежність вихідної потужності (17) від висоти віток h за оптимального d , б) залежність вихідної потужності від витрати теплоносія G за оптимальної h .

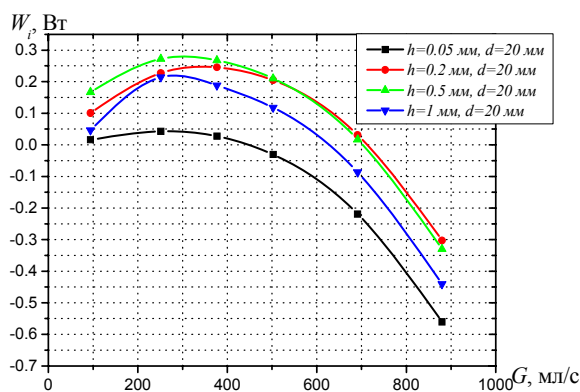


Рис. 6. Залежність вихідної потужності від діаметру каналу d за оптимальної h .

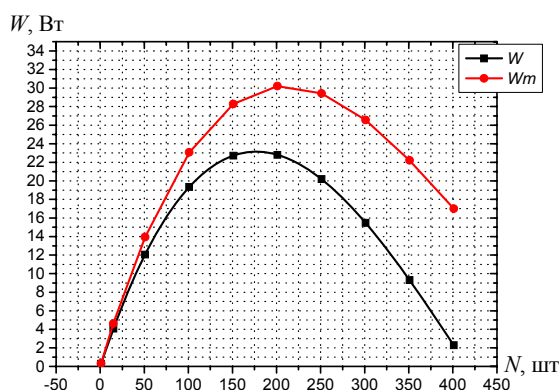


Рис. 7. Залежність потужності всіх модулів (22) та вихідної потужності (23) від кількості блок-секцій в одному ряді.

З графіків бачимо такі оптимуми:

- висота вітки $h_{opt}^* = 0.35$ мм;
- витрата теплоносіїв $G_{opt} = 300$ мл/с;
- діаметр каналу $d_{opt} = 20$ мм;
- кількість блок-секцій в одному ряді $N = 175$ шт.

Ці результати отримані для термоелемента з шириною вітки $b = 12$ мм. Для того, щоб підвищити потужність за рахунок збільшення площі контакту теплообмінника з модулем та зменшення впливу контактного опору, треба збільшити ширину і висоту вітки пропорційно так, щоб термоелектричний матеріал повністю заповнював простір між теплообмінниками. З дальшим збільшенням ширини вітки необхідно відповідно збільшувати ширину теплообмінника. Моделювання показало, що оптимум досягається за ширини вітки $b_{opt} = 50$ мм та відповідної висоти $h_{opt} = 1.5$ мм (рис.8).

У результаті розрахунку моделі з остаточними оптимальними параметрами $h_{opt} = 1.5$ мм, $b_{opt} = 50$ мм, $G_{opt} = 300$ мл/с, $d_{opt} = 20$ мм, $N = 175$ шт отримано такі енергетичні характеристики одного ряду блок-секцій:

- вихідна потужність $W_{max} = 42$ Вт;
- потужність модулів $Wm_{max} = 49$ Вт;
- напруга $U_N = 2.8$ В;
- струм $I = 17.5$ А;
- ККД генератора $\eta_{тер} = 0.76$ %;
- ККД модулів $\eta_m = 0.88$ %.

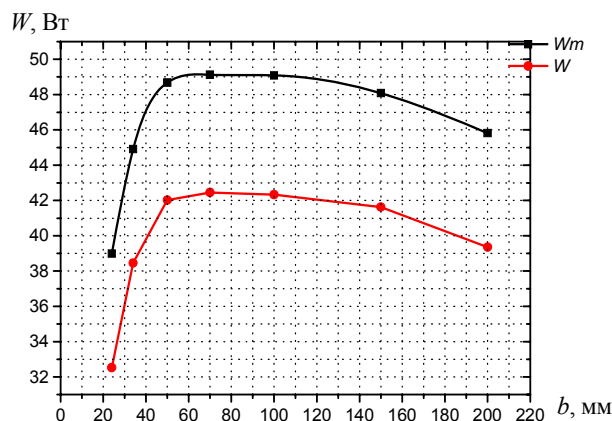


Рис.8. Залежність потужності всіх модулів (22) та вихідної потужності (23) від ширини вітки.

Розрахунок термоелектричної електростанції

Другий етап проектування електростанції полягає в розрахунку втрат потужності на прокачування води по трубопроводах та розрахунку кількості рядів ТЕГ, необхідної для досягнення потрібної потужності електростанції $W_{отес}$. Для цього треба розв'язати рівняння (27), що легко зробити в програмі Mathcad.

Розглянемо, для прикладу, електростанцію потужністю $W_{отес} = 100$ кВт електричної енергії. Один ряд модулів з урахуванням втрат потужності на прокачування теплоносія генерує 42 Вт електроенергії з витратою води 2×300 мл/с. Необхідно використати n рядів ТЕГ. Кожен насос повинен забезпечити витрату $G_v = n \cdot 300 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$.

Вихідні дані для обчислень:

- довжини трубопроводів $L_1 = 2000$ м, $L_2 = 200$ м, $L_3 = 20$ м;
- глибини опускання трубопроводів $H_1 = 1000$ м, $H_2 = 100$ м, $H_3 = 10$ м;
- коефіцієнти місцевого опору на входах в труби $\xi_{ex} = 0.5$, виходах з труб $\xi_{вих} = 1$, на згинах $\xi_z = 0.7$, на вхідних колекторах $\xi_{к.вх} = 1.2$, на вихідних колекторах $\xi_{к.вх} = 0.8$;
- діаметр трубопроводів $D = 2 \dots 10$ м.

На рис. 9 наведено результати розрахунку кількості рядів та втрат потужності на прокачування води по трубопроводах для електростанції потужністю $W_{отес} = 100$ кВт. З графіка видно, що за діаметрів, менших $D = 3$ м, втрати потужності на прокачування води та кількість рядів ТЕГ значно зростають. Встановлення трубопроводів з більшими діаметрами ускладнює через збільшення механічних навантажень на трубу та її вартості.

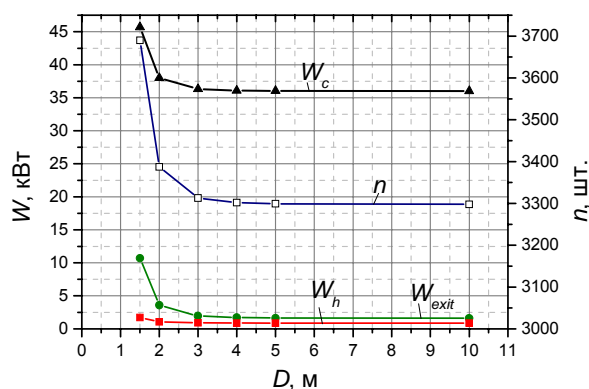


Рис. 9. Залежність кількості рядів ТЕГ та втрат потужності на прокачування води по трубопроводах від діаметра трубопроводів.

Зробивши обчислення для $D = 3$ м, отримаємо, що необхідна кількість рядів модулів становить $n=3313$; потужності, які треба затратити на прокачування $W_e = 36.31$ кВт, $W_h = 1$ кВт та $W_{exit} = 1.94$ кВт; потужність, яка генерується термоелектричними модулями – 162.3 кВт; потужність, яка споживається на прокачування теплоносіїв в каналах ТЕГ – 23.1 кВт; ККД електростанції – 0.54%.

Не складно порахувати, що з вартістю термоелектричного модуля 3\$ (за умов масового виробництва), вартістю матеріалу теплообмінника 2.5 \$/кг, вартістю трубопроводів 60 \$/м, насосів 0.45 \$/Вт, інвертора 0.1 \$/Вт та інших витрат 10% [2] питомі капіталовкладення в таку установку становитимуть до 25 \$/Вт. Для порівняння такі ж питомі капіталовкладення вкладають у теплові машини потужністю 6 МВт [2]. Ціна на електроенергію, з витратами на обслуговування 10% становить 0.15 – 0.3 \$/кВт·год. Таким чином, термоелектричні ОТЕС можуть мати перевагу над

тепловими машинами в області низьких потужностей, оскільки вони менш чутливі до масштабного фактора.

Крім того, питома вартість сонячних електростанцій з усіма елементами їх конструкції коливається від 3 \$/Вт до 6 \$/Вт [11]. Якщо врахувати, що коефіцієнт використання потужності упродовж доби в сонячних електростанціях 20% [12], а в ОТЕС – 100%, то можна вести мову про можливість конкуренції цих технологій.

Висновки

1. Розроблено метод проектування термоелектричних ОТЕС.
2. Визначено оптимальні параметри одного ряду блок-секцій ТЕГ, за яких досягається максимальна генерована потужність $W_{\max} = 42$ Вт з урахуванням втрат на власні потреби: висота вітки $h_{\text{opt}} = 1.5$ мм, ширина вітки $b_{\text{opt}} = 50$ мм, витрата теплоносія $G_{\text{opt}} = 300$ мл/с, діаметр каналу теплообмінника $d_{\text{opt}} = 20$ мм, кількість блок-секцій в одному ряду ТЕГ $N = 175$ шт.
3. Здійснено розрахунок електростанції потужністю 100 кВт, визначено, що питомі капіталовкладення в установку будуть становити 25 \$/Вт, а ціна на електроенергію 0.15 – 0.3 \$/кВт·год.

Література

1. Benson D.K., Jayadev T.S., Thermoelectric energy conversion // Proc.3-rd Int. Conf. Thermoel. Convers. Arlington, Tex.,1980, N.Y.,1980.– P.27-56.
2. Luis A. Vega, Ph.D., Economics of Ocean Thermal Energy Conversion (OTEC): An Update // Offshore Technology Conference, Houston, Texas, USA, 3–6 May 2010.
2. Лобунець Ю.М., Термоелектрика і океан / Ю.М. Лобунець // Термоелектрика.- 2014, №3.- с. 82 – 86.
3. Кин-ичи Уемура, История развития термоэлектричества в Японии // Термоэлектричество.-2002. 5. Matsuura K., Rowe D.M., Koumoto K., Min G. Tsuyoshi A., Design optimization for a large scale, low temperature thermoelectric generator // Proc. Of the 11 Int. Conf. onThermoel. 1992, USA, Texas, Arlington.– P.10-16.
4. Bohn, Benson, Jayadev. Thermoelectric OTEC. // Journal of Solar Energy Engineering.-1980.-vol. 102.- p. 119-127.
5. J. Henderson. Analysis of a heat exchanger - thermoelectric generator system. // 14th intersociety energy conversion engineering conference, Boston. - 1979.
6. Лобунець Ю.М., Оцінка характеристик ОТЕС з термоелектричним перетворювачем енергії / Ю.М. Лобунець // Термоелектрика. – 2013. – №1.– с. 62 – 67.
7. Michael V. Lurie. Modeling of Oil Product and Gas Pipeline Transportation, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008, p. 214
8. Вильнер Я.М. Справочное пособие по гидравлике, гидромашинам и гидроприводам / Я.М. Вильнер // Высшая школа, 1976, 411 с.
9. International Renewable Energy Agency. Renewable energy technologies: cost analysis series. 2012 p., 46 с.
10. Economics of Renewable Energy Plants/
11. <http://www.greenrhinoenergy.com/renewable/context/economics.php>

Надійшла до редакції 17.04.2015

ПРОЕКТУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ КАСКАДНИХ МОДУЛІВ ІЗ СЕКЦІЙНИМИ ВІТКАМИ НА ОСНОВІ Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS

Наведено результати комп'ютерного проектування генераторних каскадних модулів на основі Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS з секційними вітками для підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії. З використанням трьохвимірної моделі знайдено оптимальні параметри матеріалів секцій віток для кожного з каскадів та міжкаскадну температуру, за якої ККД каскадного модуля досягає максимального значення. Подано порівняльні енергетичні характеристики таких модулів у діапазоні робочих температур 30 – 500 °С. Проектування здійснено з урахуванням температурних залежностей параметрів матеріалів, теплових і електричних втрат на контактах секцій і комутаціях каскадів.

Ключові слова: комп'ютерне проектування, трьохвимірний модель, каскадні генераторні модулі, секційні вітки, ефективність, термоелемент.

The results of computer design of generator staged modules based on Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS with segmented legs for improved efficiency of thermoelectric power conversion are presented. A three-dimensional model was used to find the optimal parameters of leg segment materials for each stage and the inter-stage temperature whereby the efficiency of staged module achieves maximum value. Comparative energy characteristics of such modules in the operating temperature range 30 – 500 °C are given. Design was performed with regard to the temperature dependences of material parameters, the thermal and electrical losses on segment contacts and stage connections.

Key words: computer design, three-dimensional model, staged generator modules, segmented legs, efficiency, thermoelement.

Вступ

На сьогодні традиційні методи підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії в основному зводяться до створення матеріалів з високими значеннями добротності ZT [1, 2]. Однак, незважаючи на численні дослідження, реального покращення добротності за останні 40 років отримати так і не вдалося [3, 4]. Для кристалічних термоелектричних матеріалів, що нині застосовуються в промисловості (матеріали на основі Bi - Te , Pb - Te , Ag - Sb - Ge - Si), значення ZT на рівні 1.0-1.6 були досягнуті ще в середині минулого століття [5]. А впровадження наноструктурних матеріалів, які хоч і володіють вищими значеннями ZT порівняно з кристалічними, є наразі економічно не вигідним через високу вартість технологій їх виготовлення [6]. У зв'язку з цим актуальними стають принципово нові підходи для підвищення ефективності термоелектричного перетворення, що не пов'язані зі зростанням параметра добротності матеріалів, а спрямовані на розробку схем для раціонального використання підведеного тепла [7-9].

Результатом практичного застосування таких схем стало створення каскадних термоелектричних модулів на основі Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS, де кожний з каскадів оптимізований на свій рівень робочих температур, що дало можливість підвищити ККД термоелектричного перетворення ~ 1.5 рази [10-12]. У свою чергу для дальшого збільшення ефективності каскадних структур жоден з варіантів теплових схем поки не використовується.

З іншого боку, ККД термоелектричних перетворювачів можна підвищити, виготовляючи вітки термоелементів не з однорідних матеріалів, а у вигляді секцій. При цьому для кожної секції можна підібрати свій матеріал у відповідному інтервалі температур таким чином, щоб забезпечити максимальну добротність вітки в цілому [13, 14].

Тому мета нашої роботи – оцінка можливості підвищення ефективності каскадних термоелектричних модулів з матеріалів на основі Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS шляхом використання в термоелементах кожного каскаду секційних віток.

Фізична модель каскадного модуля з секційними вітками та її опис

Фізичну модель каскадного модуля з секційними вітками наведено на рис. 1а. Кожний каскад складається з термоелементів, виконаних у вигляді секцій з різних термоелектричних матеріалів та з'єднаних між собою електрично – послідовно і термічно – паралельно. Для комп'ютерного проектування використовувалась модель елементарної структурної одиниці такого модуля – блок з двох термоелементів, які складаються з N -кількості секцій. Кожен термоелемент оптимізований на рівень робочих температур «гарячого» та «холодного» каскаду відповідно (рис. 1б).

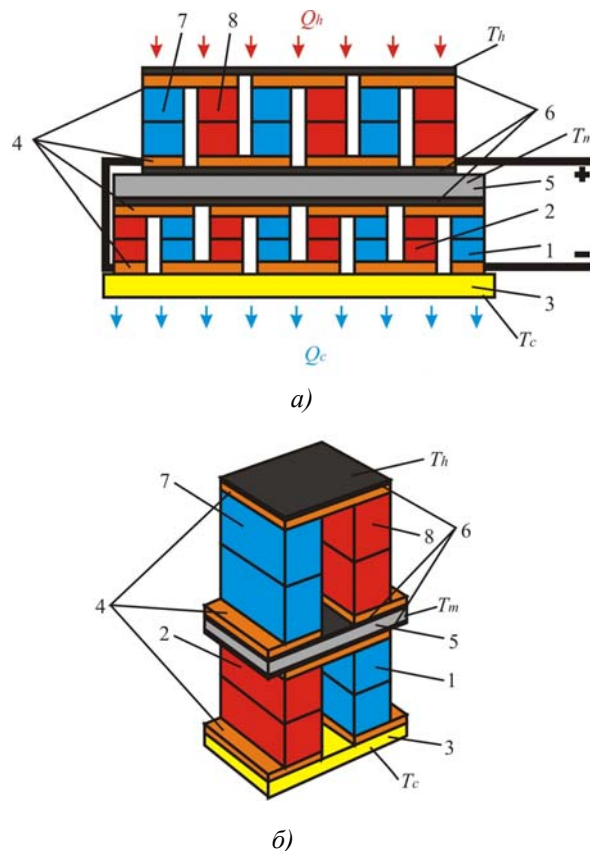


Рис. 1. Фізична модель двокаскадного модуля (а) та його елементарної структурної одиниці (б): 1, 2 – секційні n - і p -вітки холодного каскаду; 3 – керамічна пластина; 4 – комутаційні пластини; 5 – теплопровідна пластина;

6 – електроізоляція; 7, 8 – секційні n- і p-вітки гарячого каскаду.

У моделі враховано контактний опір між вітками, секціями віток та комутаційними пластинами. Температури на тепловиділяючих і теплопоглинальних поверхнях T_h і T_c термоелемента фіксовані, бічна поверхня адіабатично ізольована. Параметри термоелектричних матеріалів є функцією температури та концентрації легуючих домішок. Об'єм між вітками заповнений повітрям з теплопровідністю κ_{air} . Для знаходження максимального ККД необхідно знайти оптимальний розподіл густини струму в каскадах та оптимальну міжкаскадну температуру.

Розв'язок поставленої задачі реалізується чисельним методом послідовних наближень з використанням програмного середовища «Comsol Myltiphysics» [15]. Вибором геометричних розмірів термоелементів досягається електрична узгодженість каскадів та узгодженість між каскадами по тепловому потоку.

Математичний опис моделі

Для опису потоків тепла та електрики в такому термоелементі використовувалися закони збереження енергії

$$\operatorname{div}\vec{W} = 0 \quad (1)$$

та електричного заряду

$$\operatorname{div}\vec{j} = 0, \quad (2)$$

де

$$\vec{W} = \vec{q} + U\vec{j} \quad (3)$$

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

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

де \vec{W} – густина потоку енергії, \vec{j} – густина електричного струму, U – електричний потенціал, T – температура, α , σ , κ – коефіцієнти термоЕРС, електропровідності та теплопровідності матеріалів.

Враховуючи (3) - (5), отримаємо:

$$\vec{W} = -(\kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha U\sigma)\nabla T - (\alpha\sigma T + U\sigma)\nabla U. \quad (6)$$

Тоді закони збереження (1), (2) набувають вигляду

$$-\nabla[(\kappa + \alpha^2\sigma T + \alpha U\sigma)\nabla T] - \nabla[(\alpha\sigma T + U\sigma)\nabla U] = 0, \quad (7)$$

$$-\nabla(\sigma\alpha\nabla T) - \nabla(\sigma\nabla U) = 0. \quad (8)$$

Цими нелінійними диференціальними рівняннями другого порядку у частинних похідних (7) і (8) визначаються розподіли температури T та потенціалу U в матеріалах віток, контактних, комутаційних та ізоляційних шарах термоелемента.

Граничні умови для розв'язку рівнянь (7) і (8) вибиралися таким чином. Фіксувалися температури теплопоглинальної та тепловиділяючої поверхонь термоелемента $T_h=200$ °C та $T_c=30$

°C. Задавалося нульове значення потенціалу на комутаційній пластині вітки n -типу провідності. На іншій комутаційній пластині вітки p -типу провідності задавалося значення U , яке становить половину термоЕРС, що генерується термоелементом. У свою чергу значення генерованої термоЕРС визначалося системою рівнянь (7) і (8) за відсутності протікання струму через термоелемент.

На границях віток і контактного шару, контактного шару та комутаційних пластин, ізоляційних і комутаційних пластин враховувалися умови рівності температур та теплових потоків.

Загальне рівняння програми «Comsol Multiphysics» має такий вигляд:

$$\nabla(-C\nabla M + \alpha M + \gamma) + \delta M + \beta \nabla M = f, \quad (9)$$

де

$$C = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \\ C_{21} & C_{22} \end{bmatrix}, \quad \alpha = \begin{bmatrix} \alpha_{11} & \alpha_{12} \\ \alpha_{21} & \alpha_{22} \end{bmatrix}, \quad \gamma = \begin{bmatrix} \gamma_{11} & \gamma_{12} \\ \gamma_{21} & \gamma_{22} \end{bmatrix}, \quad \delta = \begin{bmatrix} \delta_{11} & \delta_{12} \\ \delta_{21} & \delta_{22} \end{bmatrix},$$

$$\beta = \begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} \\ \beta_{21} & \beta_{22} \end{bmatrix}, \quad f = \begin{bmatrix} f_1 \\ f_2 \end{bmatrix}, \quad M = \begin{bmatrix} T \\ U \end{bmatrix}. \quad (10)$$

Із аналізу виразів (7) – (10) випливає, що рівняння (9) можна спростити до такого вигляду:

$$\nabla(-C\nabla M) = 0. \quad (11)$$

Диференціальне рівняння для компонент матриці M має вигляд

$$\left. \begin{aligned} \nabla(-C_{11}\nabla T) + \nabla(-C_{12}\nabla U) &= 0 \\ \nabla(-C_{21}\nabla T) + \nabla(-C_{22}\nabla U) &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (12)$$

Порівнюючи закони збереження у вигляді (7), (8) з рівняннями (12), отримаємо коефіцієнти для комп'ютерної моделі:

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

Результати досліджень

Із застосуванням наведеного методу розраховано енергетичні характеристики двокаскадних модулів з дво- та трисекційними вітками. Як вхідні дані використовували експериментально виміряні в [16-18] температурні залежності термоелектричних параметрів α , σ , κ матеріалів на основі n - і p - Bi_2Te_3 для холодного та n - $PbTe$ і p -TAGS – для гарячого каскаду відповідно.

Температурні залежності, наведені на рис. 2, 3, апроксимувалися двовимірними поліномами (рис. 4, 5) у вигляді $\alpha^{n,p} = \alpha^{n,p}(x_0^{n,p}, T)$, $\sigma^{n,p} = \sigma^{n,p}(x_0^{n,p}, T)$, $\kappa^{n,p} = \kappa^{n,p}(x_0^{n,p}, T)$, коефіцієнти яких вводилися в комп'ютерну програму.

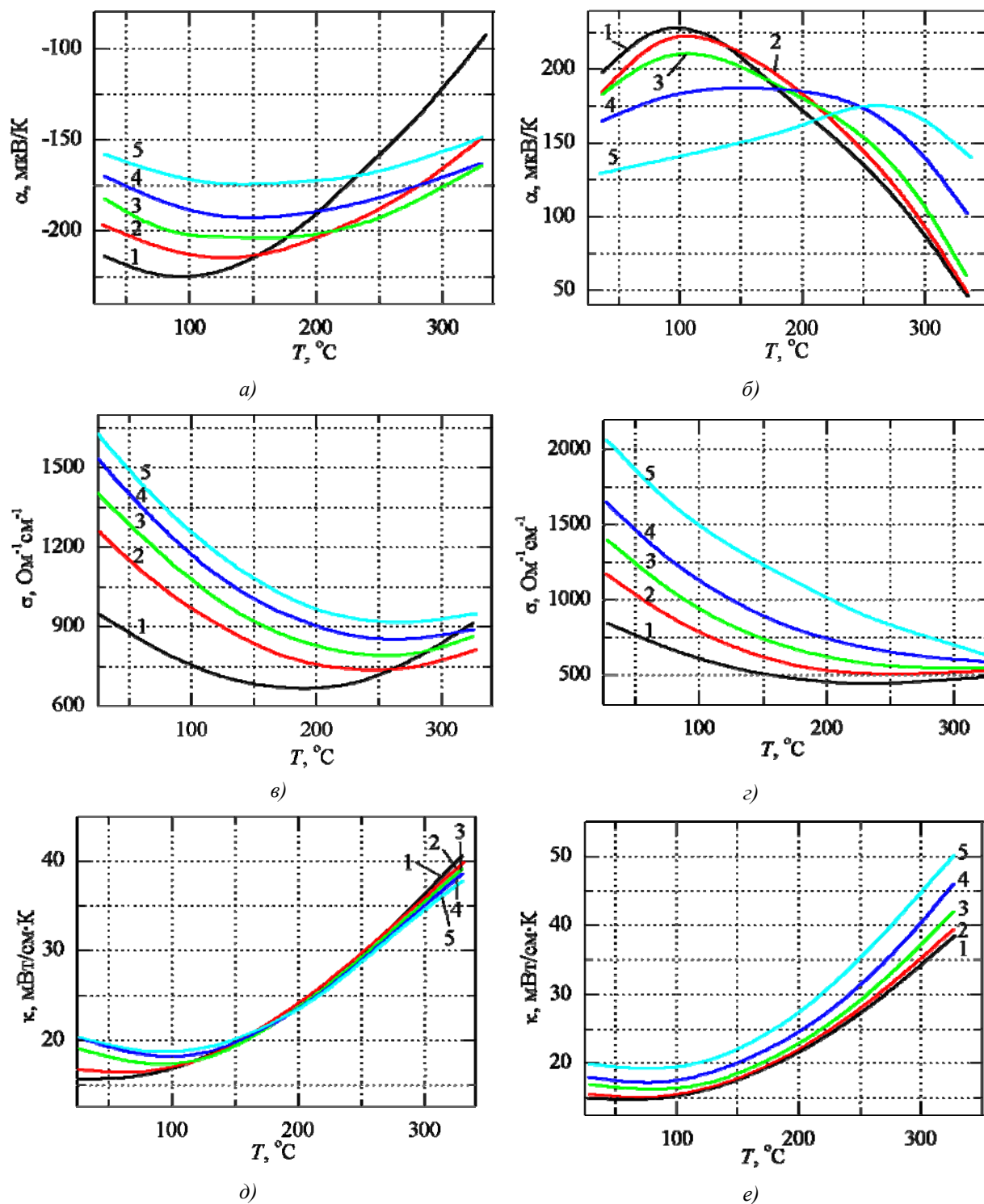


Рис. 2. Температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів

холодного каскаду з різними значеннями електропровідності σ_0^n , σ_0^p за $T=300\text{ K}$ [16]:

a) n- $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.90}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.05}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.05}$, легований йодом (1 – $\sigma_0^n = 970\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 2 – $\sigma_0^n = 1250\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$;

3 – $\sigma_0^n = 1400\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 4 – $\sigma_0^n = 1550\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 5 – $\sigma_0^n = 1650\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$);

б) p- $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.25}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.72}(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{0.03}$, легований свинцем (1 – $\sigma_0^p = 880\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$;

2 – $\sigma_0^p = 1100\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 3 – $\sigma_0^p = 1380\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 4 – $\sigma_0^p = 1660\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$; 5 – $\sigma_0^p = 2000\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$).

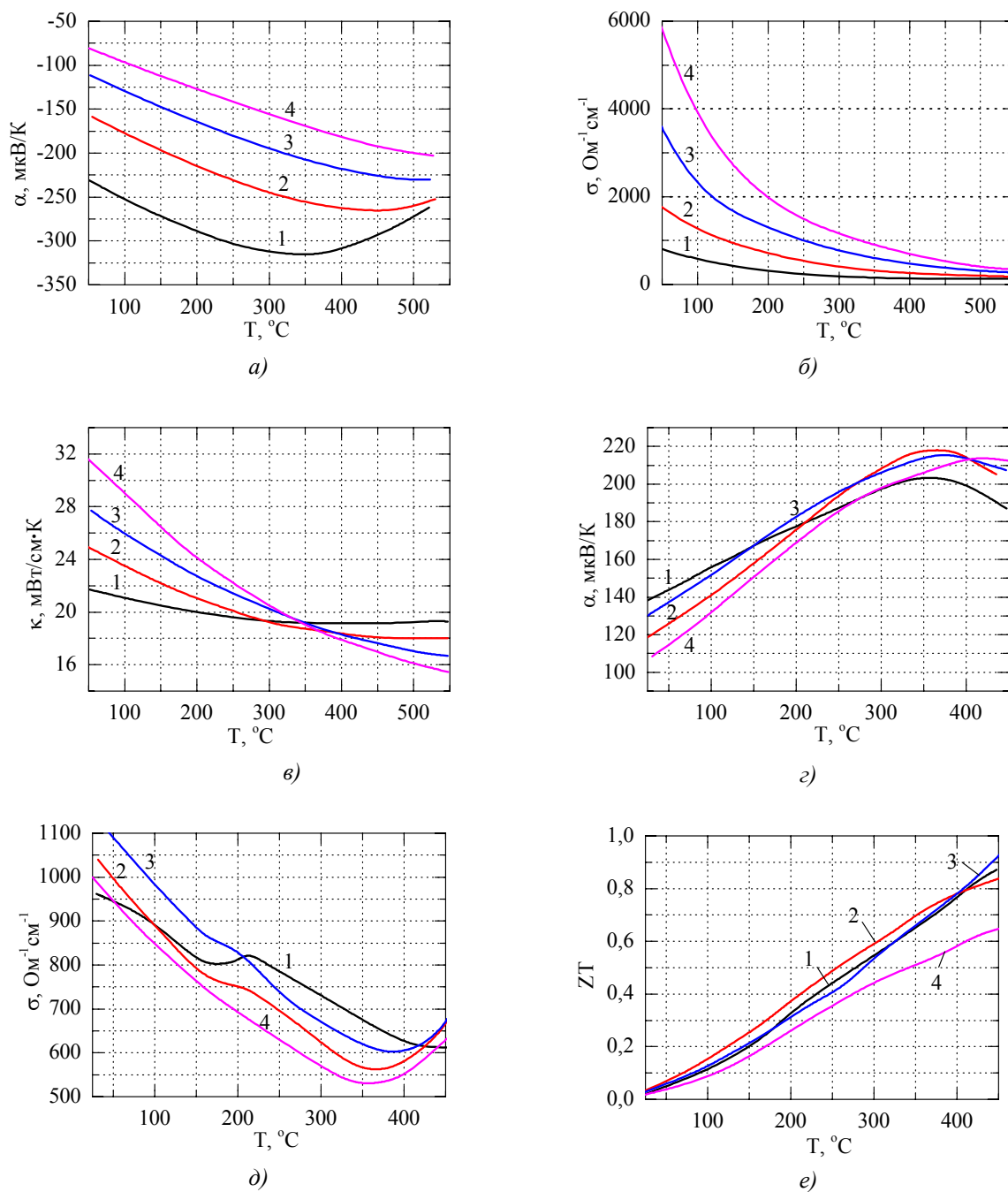


Рис. 3. Температурні залежності термоелектричних параметрів матеріалів гарячого каскаду $n\text{-PbTe}$ і $p\text{-TAGS}$:

а) $\text{PbTe} <x \text{ мол. \% PbI}_2>$ (1 – $x=0.01$; 2 – $x=0.03$; 3 – $x=0.055$; 4 – $x=0.1$) [17];

б) $(\text{GeTe})_{80}(\text{Ag}_y\text{Sb}_{2-y}\text{Te}_{3-y})_{20}$ (1 – $y=0.8$; 2 – $y=1.0$; 3 – $y=1.2$; 4 – $y=1.4$) [18].

У результаті моделювання отримано розподіли температури і електричного потенціалу в двокаскадному модулі з двосекційними та трьосекційними вітками (рис. 6, 7).

Оптимальні параметри матеріалів секцій для каскадного модуля наведено в табл. 1. Оптимізація здійснювалась шляхом визначення таких концентрацій домішок у матеріалах кожної секції, за яких ККД каскадного модуля в температурному інтервалі $30\text{--}250\text{ °C}$ і $250\text{--}500\text{ °C}$ досягає максимального значення. Величини контактних опорів у розрахунках прийняті рівними $5 \cdot 10^{-6}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ на спаях термоелементів і $1 \cdot 10^{-5}\text{ Ом}\cdot\text{см}$ – на границях між секціями віток.

Таблиця 1

Оптимальні матеріали секцій каскадного модуля

Модуль	Каскад	Вітка	Секція	Матеріал	Концентрація	
Каскадний з двосекц. вітками	холодний	n-тип	перша	$(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований йодом	$\sigma_0 = 1250 \text{ Ом}^1\text{см}^{-1}$	
			друга		$\sigma_0 = 1400 \text{ Ом}^1\text{см}^{-1}$	
		p-тип	перша	$(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований свинцем	$\sigma_0 = 1100 \text{ Ом}^1\text{см}^{-1}$	
			друга		$\sigma_0 = 2000 \text{ Ом}^1\text{см}^{-1}$	
	гарячий	n-тип	перша	$PbTe+x \text{ мол.}\% \text{ PbI}_2$	$x = 0.055$	
			друга		$x = 0.1$	
		p-тип	перша	$(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{1-x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x$	$x = 0.58$	
			друга		$x = 0.6$	
Каскадний з трисекц. вітками	холодний	n-тип	перша	$(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований йодом	$\sigma_0 = 1380 \text{ Ом}^1\text{см}^{-1}$	
			друга		$\sigma_0 = 1660 \text{ Ом}^1\text{см}^{-1}$	
			третя		$\sigma_0 = 2000 \text{ Ом}^1\text{см}^{-1}$	
		p-тип	перша		$(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований свинцем	$\sigma_0 = 1250 \text{ Ом}^1\text{см}^{-1}$
			друга			$\sigma_0 = 1400 \text{ Ом}^1\text{см}^{-1}$
			третя			$\sigma_0 = 1550 \text{ Ом}^1\text{см}^{-1}$
	гарячий	n-тип	перша	$PbTe+x \text{ мол.}\% \text{ PbI}_2$	$x = 0.6$	
			друга		$x = 0.6$	
			третя		$x = 0.6$	
		p-тип	перша	$(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{1-x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x$	$x = 0.055$	
			друга		$x = 0.055$	
			третя		$x = 0.1$	

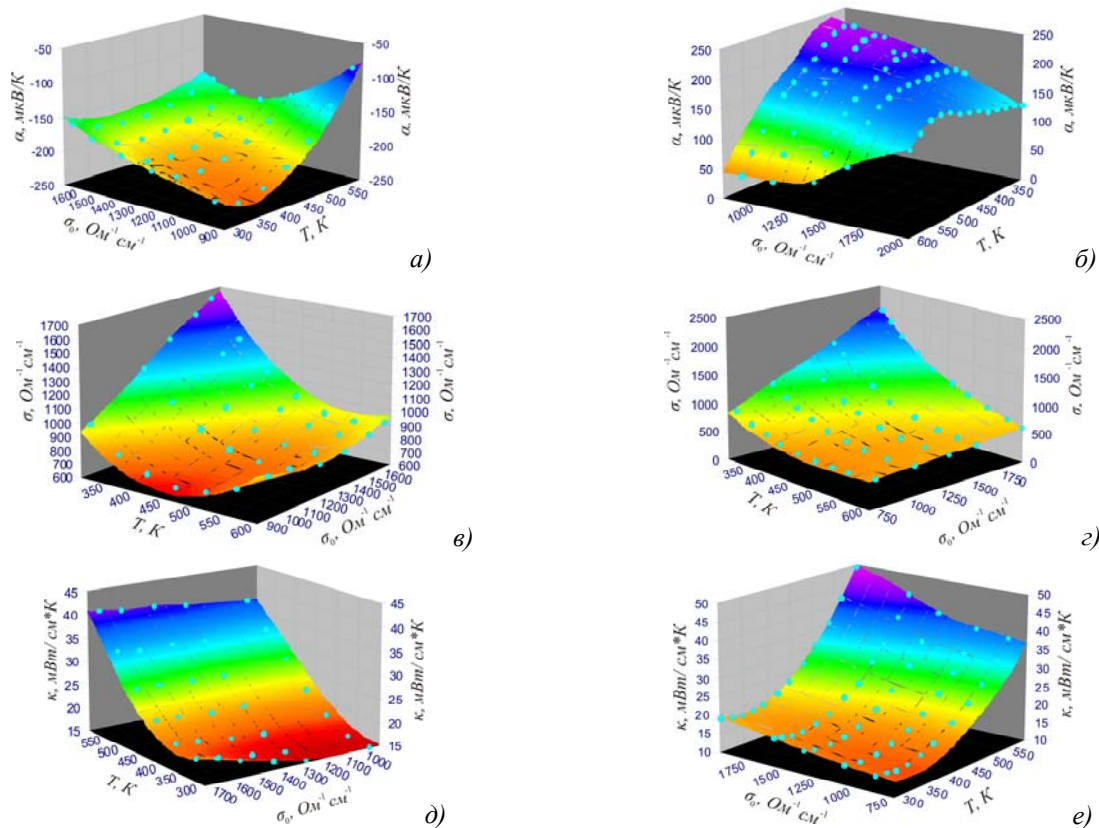


Рис. 4. Температурно-концентраційні залежності термоелектричних параметрів матеріалів для холодного каскаду а) n- $(Bi_2Te_3)_{0.90}(Sb_2Te_3)_{0.05}(Sb_2Se_3)_{0.05}$, легований йодом; б) p- $(Bi_2Te_3)_{0.25}(Sb_2Te_3)_{0.72}(Sb_2Se_3)_{0.03}$, легований свинцем.

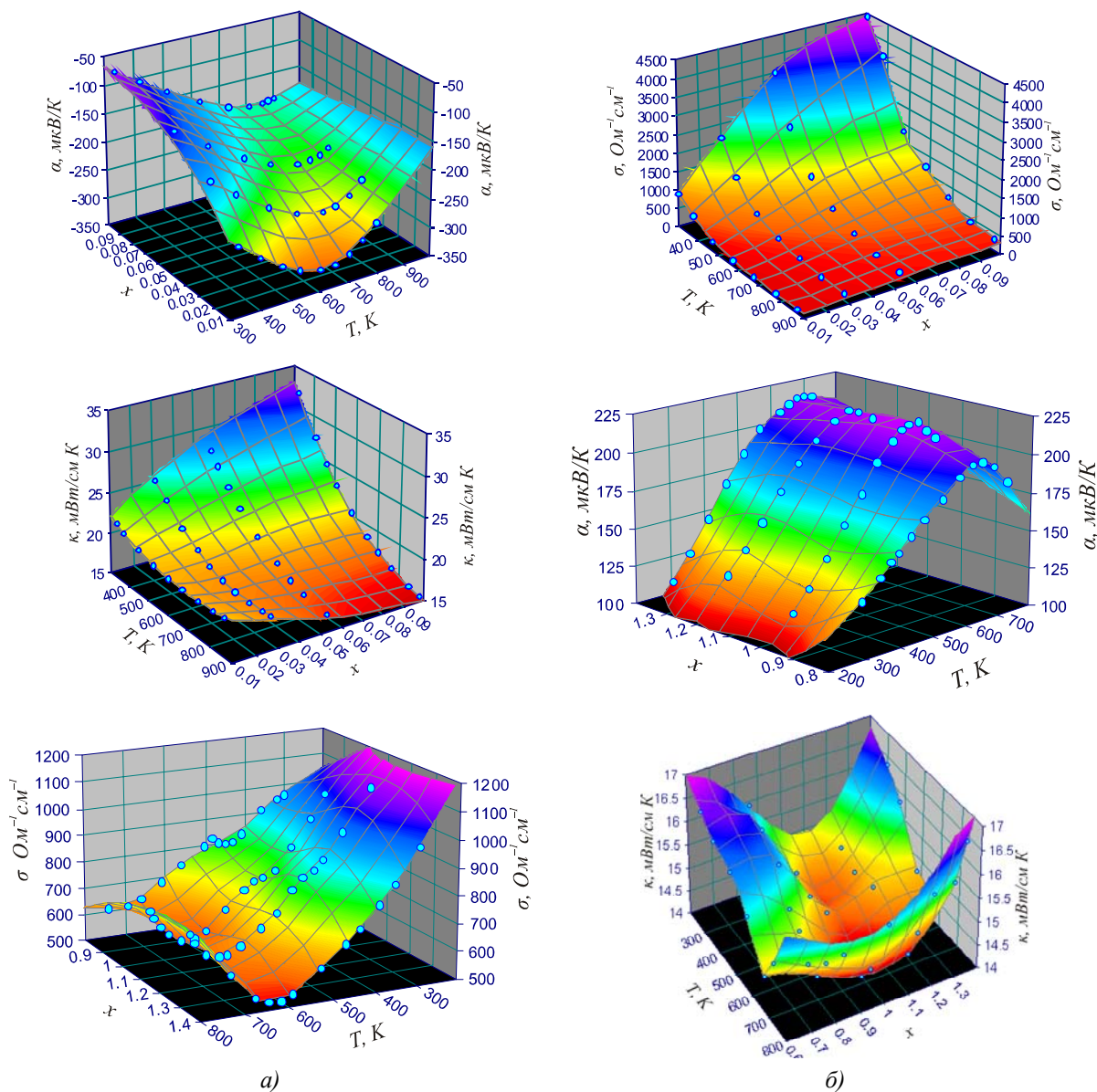


Рис. 5. Температурно-концентраційні залежності термоелектричних параметрів матеріалів гарячого каскаду:

а) n - $PbTe < x \text{ мол.}\% PbI_2 >$; б) p - $(Ag_{0.5}Sb_{0.5}TeI_{1-x}(Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te)_x$.

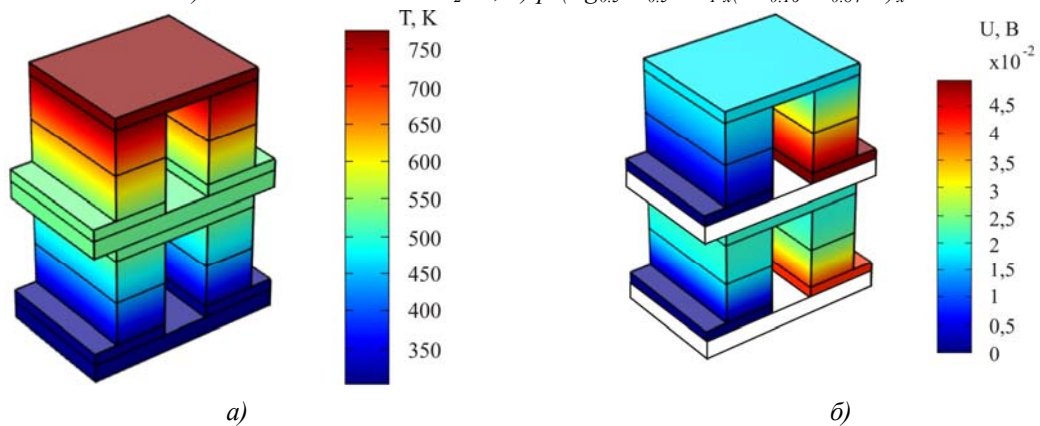


Рис. 6. Розподіл температур (а) та потенціалу (б) в каскадному модулі з двосекційними вітками.

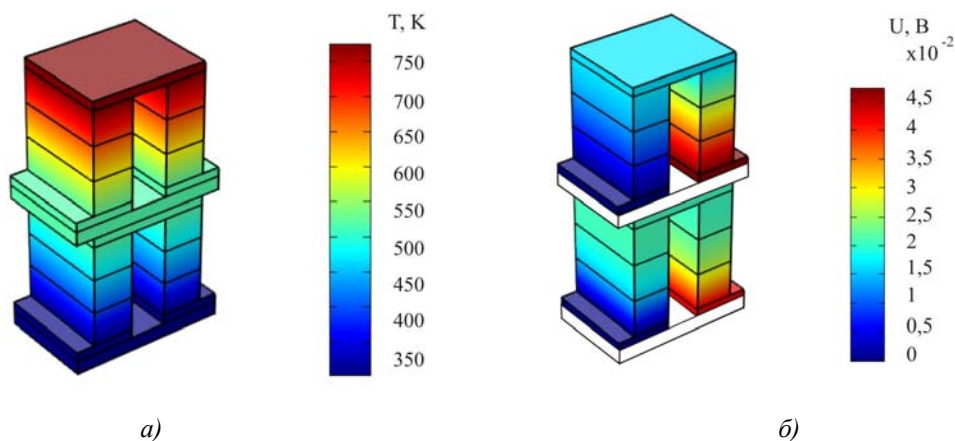
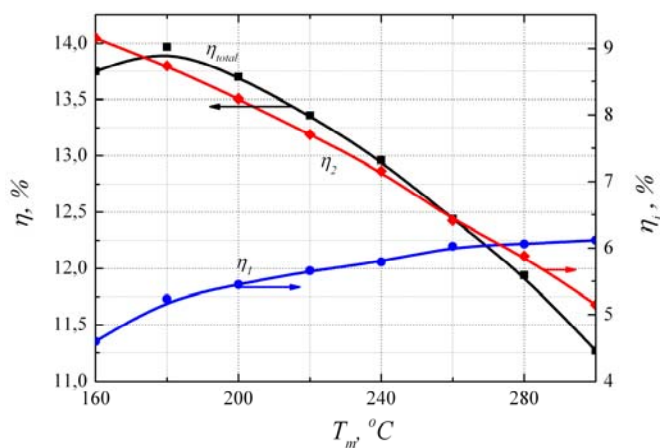
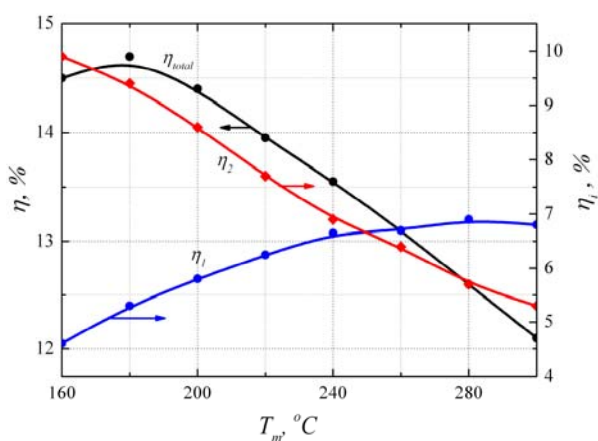


Рис. 7. Розподіл температур (а) та потенціалу (б) в каскадному модулі з трьосекційними вітками.

На рис. 8 а, б наведено залежність ефективності каскадного модуля з дво- та трьосекційними вітками від міжкаскадної температури.



а)



б)

Рис. 8. Залежність ККД холодного η_1 і гарячого η_2 каскадів, а також загальний ККД η_{total} двокаскадного модуля з: а) двосекційними вітками; б) трьосекційними вітками від міжкаскадної температури T_m ($T_h=500^\circ\text{C}$, $T_c=30^\circ\text{C}$).

Як видно з наведених даних, максимальний ККД каскадного модуля з двосекційних віток становить 14% за міжкаскадної температури на рівні 180 °С. За цієї міжкаскадної температури й температурах гарячої сторони 500°С, холодної – 30°С розподіл ефективності по каскадах такий: холодний каскад – 5.2%, гарячий каскад – 8.8% (рис. 8 а). У випадку трисекційних віток (рис. 8 б) максимальна ефективність каскадного модуля зростає до 14.7 %, що зв'язано в основному зі збільшенням η гарячого каскаду ($\eta_2=9.4\%$). Використання третьої секції в холодному каскаді на підвищення загального ККД η_{total} модуля суттєво не впливає ($\eta_1=5.3\%$).

На рис. 9 представлено порівняльні залежності ефективності двокаскадного модуля на основі матеріалів Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS з однорідними, дво-та трисекційними вітками від міжкаскадної температури.

З аналізу рис. 9 слідує, що максимальне підвищення ККД двокаскадного модуля з Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS в діапазоні робочих температур 30-500 °С спостерігається при переході від односекційних віток до двосекційних і становить ~ 20%. Введення третьої секції дає можливість збільшити ефективність термоелектричного перетворення ще на 5%.

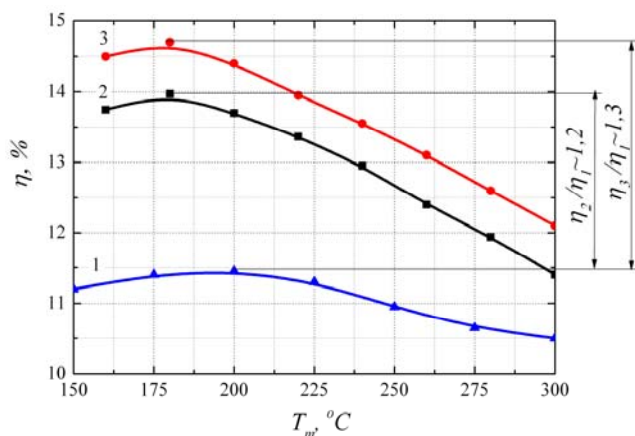


Рис. 9. Залежність ефективності двокаскадного модуля з
1 – однорідними вітками; 2 – двосекційними вітками;
3 – трисекційними вітками від міжкаскадної температури T_m .

З метою дослідження впливу кількості секцій на загальну ефективність модуля аналогічні розрахунки здійснювались для двокаскадного модуля з чотирьохсекційними вітками (рис. 10).

Розрахунки показують, що застосування чотирьох секцій у вітках кожного з каскадів є недоцільним, оскільки ККД такого модуля складатиме ~14.75%. Вклад четвертої секції в підвищенні максимального ККД не перевищує 0.5% в порівнянні з модулем, де використано трисекційні вітки. Така поведінка ККД обумовлена насамперед додатковим контактним опором у місцях з'єднання секцій, що в свою чергу призводить до збільшення кількості тепла Джоуля.

На основі результатів комп'ютерного проектування розраховано електричні параметри елементарної структурної одиниці двокаскадного модуля у випадку дво-та трисекційних віток (табл. 2).

Таблиця 2

Електричні параметри елементарної структурної одиниці
двокаскадного модуля з дво- та трисекційними вітками.
Поперечний переріз віток 1.8×4.3 мм.

Кількість секцій	U, V	I, A	P, W	Висота віток каскадів, h мм
2 секції	0.09	2.76	0.25	$h_1=3, h_2=7$
3 секції	0.09	3.1	0.28	$h_1=3, h_2=7.5$

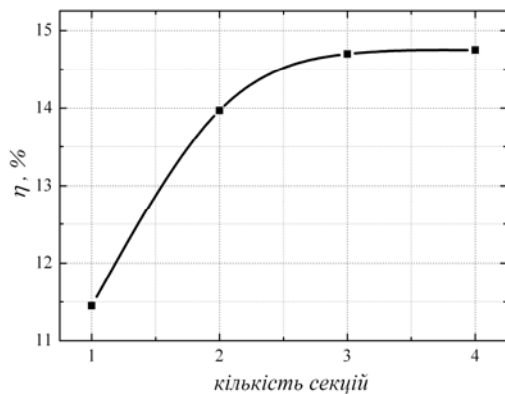


Рис. 10. Залежність максимальної ефективності двокаскадного модуля з матеріалів на основі Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS від кількості секцій у вітках термоелементів.

Використовуючи дані, наведені в табл. 2, можна спроектувати термоелектричний генераторний модуль з необхідними електричними характеристиками. Наприклад, для створення двокаскадного модуля з двосекційними вітками електричною потужністю 5 Вт, за умови послідовного з'єднання термоелементів, необхідно 20 «блоків». При цьому вихідна електрична напруга такого модуля становитиме 1.8 В.

Висновки

1. Показано метод підвищення ефективності термоелектричних генераторних двокаскадних модулів з матеріалів на основі Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS шляхом використання в термоелементах кожного каскаду секційних віток.
2. Комп'ютерними методами здійснено проектування та визначено ефективність таких модулів з двосекційними та трисекційними вітками у діапазоні робочих температур 30–500°C. Показано, що максимальна ефективність каскадних модулів з дво- та трисекційними вітками досягається за міжкаскадної температури на рівні 180 °C і становить 14% та 14.7% відповідно.
3. Використання в каскадах модуля термоелементів з двосекційними та трисекційними вітками дає можливість підвищити ефективність термоелектричного перетворення енергії на 20-25% в порівнянні з традиційним каскадним модулем на основі Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS. Дальше нарощування кількості секцій віток у каскадах є малоефективним внаслідок збільшення виділення тепла в місцях контактних опорів.

Література

1. Иоффе А. Ф. Термоелектричество в полупроводниках / А. Ф. Иоффе // Журнал технической физики. – 1953. – Т. 23 – №8. – С. 1452 – 1459.
2. Иоффе А. Ф. О повышении эффективности полупроводниковых термопар / А. Ф. Иоффе, С. В. Айрапетянц, А. В. Иоффе [та ін.] // ДАН СССР. – 1956. – Т. 106 – №6. – С. 981 – 983.
3. Гольцман Б.М. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 / Б. М. Гольцман, В. А. Кудинов, И. А. Смирнов. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
4. Yim W. M. Compound tellurid and their alloys for peltier colling / W. M. Yim, F. D. Rosi // Solid-State Electronics. – 1972. – V. 15, № 10. – P. 1121 – 1134.
5. Anatyshuk L. I. Thermoelectricity: Functionally Graded Thermoelectric Materials / L. I. Anatyshuk, L. N. Vikhor. – Chernivtsi, 2012. – Vol. IV – 172 p.

6. Наноструктурирование как способ повышения эффективности / Л.П. Булат, Л.В. Бочков, И.А. Нефедова [и др.] // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. – 2014. – №4(92). – С. 48-56.
7. Анагичук Л.І. Секційні термоелектричні генератори на органічному паливі / Л.І. Анагичук, О.Я. Лусте, В.Я. Михайловський // Термоелектрика. – 2005. – №4. – С. 20-25.
8. Михайловський В.Я. Физические модели термогенераторов на органическом топливе. Основные пути повышения их эффективности и расширения практического применения / В.Я. Михайловський // Термоелектричество. – 2005. – №2. – С. 7-42.
9. Анагичук Л.І. Двохсекційний термоелектричний генератор на газовому паливі / Л.І. Анагичук, В.Я. Михайловський // Термоелектрика. – 2008. – №1. – С. 76-86.
10. Анагичук Л.І. Компьютерное проектирование каскадных модулей для генераторов / Л.І. Анагичук, Л.Н. Вихор // Термоелектричество. – 2002. – №4. – С. 19 – 27.
11. Михайловський В.Я., Білінський-Слотило В.Р. Термоелектричні каскадні модулі з матеріалів на основі Bi_2Te_3 - $PbTe$ -TAGS // Термоелектрика. – 2012. – №4. – С. 67-74.
12. Вихор Л.М. Оптимізація матеріалів та оцінка характеристик генераторних модулів для рекуператорів тепла / Л.М. Вихор, В.Я. Михайловський, Р.М. Мочернюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2014. – №1. – Т15. – С.206-213.
13. Анагичук Л.І. Проектування й технологія генераторних модулів із секційних термоелементів на основі Bi - Te / Л.І. Анагичук, Л.М. Вихор, І.С. Термена // Термоелектрика. – 2010. – №1. – С. 58-69.
14. Струтинська Л.Т. Проектування секційних модулів на основі $PbTe$ /TAGS для термоелектричних генераторів. / Л.Т. Струтинська, В.Р. Білінський-Слотило, В.Я. Михайловський // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012 – №4. – Т13 –С.1032-1036.
15. <http://www.comsol.com>
16. L.N. Vikhor, L.I. Anatyshuk, Generator Modules of Segmented Thermoelements, Energy Conversion and Management 50, 2366 (2009).
17. Шперун В.М. Термоелектричество теллурида свинца и его аналогов / В.М. Шперун, Д.М. Фрейк, Р.И. Запхляк – Ивано-Франковск: Плай. 2000. – 250 с.
18. A. Yusufu, K. Kurosaki, T. Sugahara et al. Thermoelectric properties and microstructures of $AgSbTe_2$ -added p -type $Pb_{0.16}Ge_{0.84}Te$, Phys. Status Solidi A 209 (1), 167 (2012).

Надійшла до редакції 11.04.2015



Свдулов О.В.

Свдулов О.В., Свдулов Д.В.

ФДБОУ ВПО «Дагестанський державний
технічний університет», пр. імама Шаміля,
70, Махачкала, 367015, Росія.



Свдулов Д.В.

ТЕОРЕТИЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ЕЛЕМЕНТА ШАРУВАТИХ КОНСТРУКЦІЙ

У роботі розглянуто модель термоелектричного елемента шаруватої конструкції, а також показано результати його теоретичних досліджень. Модель термоелемента дає можливість досліджувати термомеханічні та теплофізичні процеси, що відбуваються в ньому, на основі розв'язку нестационарного рівняння теплопровідності, рівнянь рівноваги, суцільності та Дюгамеля-Неймана для багатошарової системи, чисельним методом кінцевих елементів. Результати подано у вигляді двовірних і одновірних графіків зміни температури, термомеханічних напружень і деформацій у різних точках термоелемента.

Ключові слова: термоелемент, холодильна установка, температурне поле, термомеханічні напруження й деформації, модель, чисельний метод кінцевих елементів.

This paper is concerned with a model of a layered thermoelectric element and presents the results of its theoretical studies. The thermoelement model makes it possible to study the thermophysical and thermomechanical processes occurring in it on the basis of solving the unsteady-state equation of thermal conductivity, the equilibrium, the continuity and the Duhamel-Neumann equations for a multi-layered system by a numerical finite element method. The results are represented as two-dimensional and one-dimensional plots of temperature, thermomechanical stresses and deformations at different thermoelement points.

Key words: thermoelement, cooling plant, temperature field, thermomechanical stresses and deformations, model, numerical finite element method.

Вступ

Тривалої, стійкої роботи низки приладів вдається досягти, лише створивши для них необхідні температурні умови. Як правило, температурні умови роботи теплонавантажених приладів забезпечуються спеціальними охолоджуючими системами, холодильними установками. Останні є досить різноманітними, складними, можуть мати значні габарити, масу, енергоспоживання. У більшості випадків маса, габарити, надійність терморегулюючих систем не завжди порівнювані з відповідними показниками об'єктів охолодження, особливо актуально це для мікромініатюрних обладнань із високими питомими тепловими потоками. Розв'язок завдання температурної стабілізації такої апаратури в цьому випадку може бути отриманий застосуванням у холодильних установках, термоелектричному обладнанні, що оптимально сполучаються з нею за найважливішими енергетичними і масогабаритними показниками.

Базовим елементом будь-якого термоелектричного приладу є напівпровідниковий термоелектричний елемент (ТЕ), різновиди якого досить докладно розглянуто в [1-3]. Серед них слід виділити термопарні, анізотропні, вихрові, короткозамкнені термоелементи, ТЕ, що працюють у магнітному полі та за високих градієнтів температури, а також п'єзотермоелементи. Найпоширеніше класичне П-подібне виконання цих елементів, коли напрямок електричного струму перпендикулярний напрямку теплового потоку на їх холодних і гарячих спаях. Однак при проектуванні відносно потужних малогабаритних холодильних установок (потужністю більше 1 кВт) на основі ТЕ даного типу актуальним є забезпечення їх надійної роботи упродовж усього циклу функціонування охолоджуваної апаратури.

Так, слабкоструміві термоелектричні батареї (ТЕБ), у випадку їх використання у великій кількості, мають недостатню надійність за рахунок росту числа ТЕ і відповідно паяних з'єднань, а також низькі термодинамічні характеристики. Потужноструміві П-подібні ТЕБ, стосовно цього є більш вигідними, але, через наявність більших теплових потоків на спаях мають низькі термомеханічні характеристики.

Для їх підвищення найчастіше застосовуються мідні комутаційні пластини зі свинцевими демпфуючими прокладками [4], які внаслідок своєї еластичності розвантажують вітки ТЕ від напружень, однак, одночасно збільшується електричний і тепловий опір контактів. За невеликих перепадів температур іноді застосовуються розрізні комутаційні пластини [5], тонка перемичка яких має пружність і невеликий електричний опір завдяки її малій довжині. У низці конструкцій застосовуються компенсовані комутаційні пластини й пластини з різною довжиною холодної та гарячої сторін ТЕ [4]. Обидві конструкції вимагають наявності збільшених зазорів між вітками ТЕ, що призводить до зростання величини теплового потоку від гарячих спаяв до холодних через ізоляцію та зменшує корисну холодопродуктивність.

У цих умовах доцільне застосування ТЕБ шаруватої конструкції (рис. 1), у яких напрямок електричного струму по довжині ТЕ не змінюється, конструкція не є жорсткою, внаслідок чого виникаючі в ній термомеханічні напруження можуть бути усунуті або значно знижені.

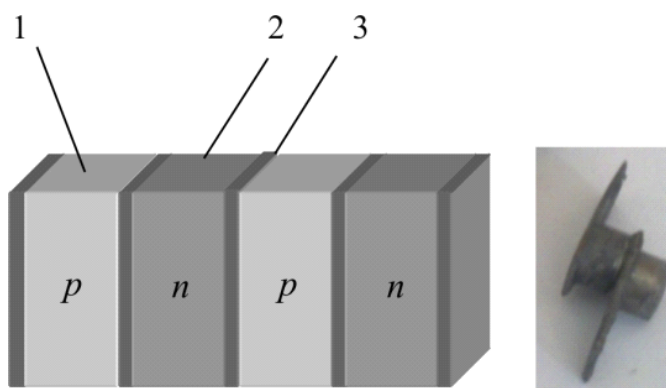


Рис. 1. Конструкція і зовнішній вигляд фрагмента шаруватої ТЕБ.

1 і 2 – вітки p- та n-типу, 3 – комутаційні пластини.

Дагестанським державним технічним університетом запатентовано низку рішень [6-14], що реалізують зазначений принцип, які відрізняються способом підведення й відведення теплоти до комутаційних елементів, а також деякими іншими конструктивними особливостями.

Мета пропонованої роботи – розробка моделі та теоретичні дослідження шаруватого ТЕ, що лежить в основі даних технічних розв'язків, наявність яких дають можливість оптимізувати й визначити найбільш доцільні режими роботи останніх.

Моделювання ТЕ шаруватої конструкції містить у собі розрахунки його температурного поля й на його основі визначення відповідних термомеханічних характеристик.

Моделювання теплофізичних процесів і розрахунки температурного поля шаруватого ТЕ

На практиці в більшості випадків під час експлуатації ТЕБ передбачається її теплоізоляція по бічній поверхні, за винятком поверхонь контакту з об'єктом охолодження та системою тепловідводу. Тому з достатнім ступенем точності з моделюванням ТЕ можна розглядати двомірне завдання теплопровідності. Для даних умов розрахункова схема має вигляд, що відповідає рис. 2. Области 1, 3 і 5 – комутаційні пластини, 2 і 4 – термоелектричний матеріал.

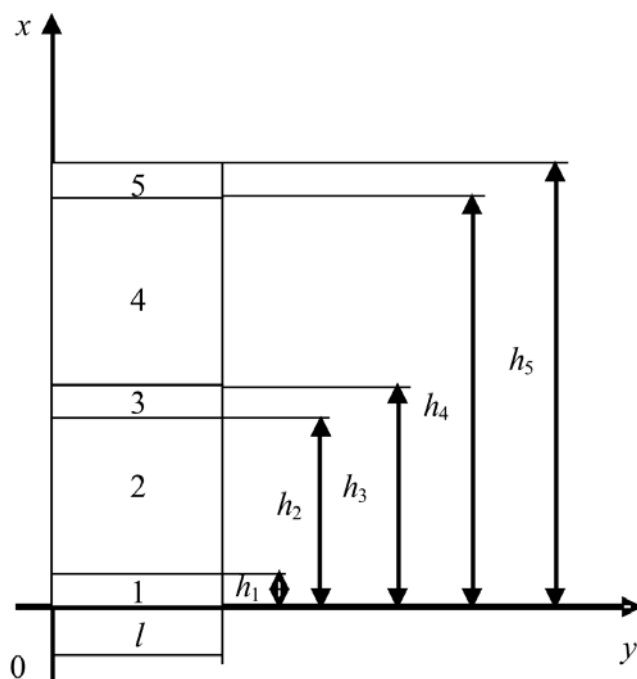


Рис. 2. Розрахункова схема шаруватого ТЕ.

Система диференціальних рівнянь теплопереносу для цієї схеми має вигляд

$$\begin{aligned}
 \lambda_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial x^2} + \lambda_1 \frac{\partial^2 T_1}{\partial y^2} + j^2 \Omega_1 &= C_1 \frac{\partial T_1}{\partial t}, \\
 \lambda_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial x^2} + \lambda_2 \frac{\partial^2 T_2}{\partial y^2} + j^2 \Omega_2 &= C_2 \frac{\partial T_2}{\partial t}, \\
 \lambda_3 \frac{\partial^2 T_3}{\partial x^2} + \lambda_3 \frac{\partial^2 T_3}{\partial y^2} + j^2 \Omega_3 &= C_3 \frac{\partial T_3}{\partial t}, \\
 \lambda_4 \frac{\partial^2 T_4}{\partial x^2} + \lambda_4 \frac{\partial^2 T_4}{\partial y^2} + j^2 \Omega_4 &= C_4 \frac{\partial T_4}{\partial t}, \\
 \lambda_5 \frac{\partial^2 T_5}{\partial x^2} + \lambda_5 \frac{\partial^2 T_5}{\partial y^2} + j^2 \Omega_5 &= C_5 \frac{\partial T_5}{\partial t},
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

де λ_i – коефіцієнт теплопровідності, Ω_i – питомий електричний опір, j – густина електричного струму, C_i – об'ємна теплоємність, T_i – температура, $i=1, \dots, 5$, t – час.

Початкові, граничні умови й умови спряження такі:

$$\begin{aligned}
 T_{1,2,3,4,5} &= T_{cp} \text{ при } t = 0, \\
 \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} &= \beta_{tc} (T_1 - T_{tc}) \text{ при } x = 0, 0 < y < \ell, \\
 \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial x} &= \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} + \alpha_{12} j T_2 \text{ при } x = h_1, 0 < y < \ell, \\
 \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial x} - \alpha_{23} j T_2 &= \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial x} \text{ при } x = h_2, 0 < y < \ell, \\
 \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial x} &= \lambda_4 \frac{\partial T_4}{\partial x} - \alpha_{34} j T_4 \text{ при } x = h_3, 0 < y < \ell, \\
 \lambda_4 \frac{\partial T_4}{\partial x} + \alpha_{45} j T_4 &= \lambda_5 \frac{\partial T_5}{\partial x} \text{ при } x = h_4, 0 < y < \ell, \\
 \lambda_5 \frac{\partial T_5}{\partial x} &= \beta_{tc} (T_5 - T_{tc}) \text{ при } x = h_5, 0 < y < \ell, \\
 \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y} &= \beta (T_1 - T_{cp}) \text{ при } y = 0 \text{ і } \ell, 0 \leq x \leq h_1, \\
 \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial y} &= \beta (T_2 - T_{cp}) \text{ при } y = 0 \text{ і } \ell, h_1 < x \leq h_2, \\
 \lambda_3 \frac{\partial T_3}{\partial y} &= \beta (T_3 - T_{cp}) \text{ при } y = 0 \text{ і } \ell, h_2 < x \leq h_3, \\
 \lambda_4 \frac{\partial T_4}{\partial y} &= \beta (T_4 - T_{cp}) \text{ при } y = 0 \text{ і } \ell, h_3 < x \leq h_4, \\
 \lambda_5 \frac{\partial T_5}{\partial y} &= \beta (T_5 - T_{cp}) \text{ при } y = 0 \text{ і } \ell, h_4 < x \leq h_5,
 \end{aligned} \tag{2}$$

де T_{cp} – температура навколишнього середовища, α – коефіцієнт термо-ЕРС, β – коефіцієнт теплообміну з навколишнім середовищем, β_{tc} – коефіцієнт теплообміну із системою тепловідводу, T_{tc} – температура системи тепловідводу.

Для розв'язку системи рівнянь (1) з відповідними початковими й граничними умовами (2) використано метод кінцевих елементів.

На рис. 3, 4 наводяться відповідно двомірне температурне поле шаруватого ТЕ, а також розподіл густини теплового потоку після виходу його на стаціонарний режим роботи. Як вихідні дані використовувалися: $\lambda_1=\lambda_3=\lambda_5=395$ Вт/(м·К), $\lambda_2=\lambda_4=1,5$ Вт/(м·К), $\rho_1=\rho_3=\rho_5=0.0172 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, $\rho_2=\rho_4=10.65 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, $C_1=C_3=C_5=383$ Дж/(кг·К), $C_2=C_4=123$ Дж/(кг·К), $T_{cp}=293$ К, $T_0=291$ К, $\alpha=0.2 \cdot 10^{-3}$ В/К, $\beta=10$ Вт/(м²·К), $T_{tc}=291$ К, $\beta_{tc}=70$ Вт/(м²·К).

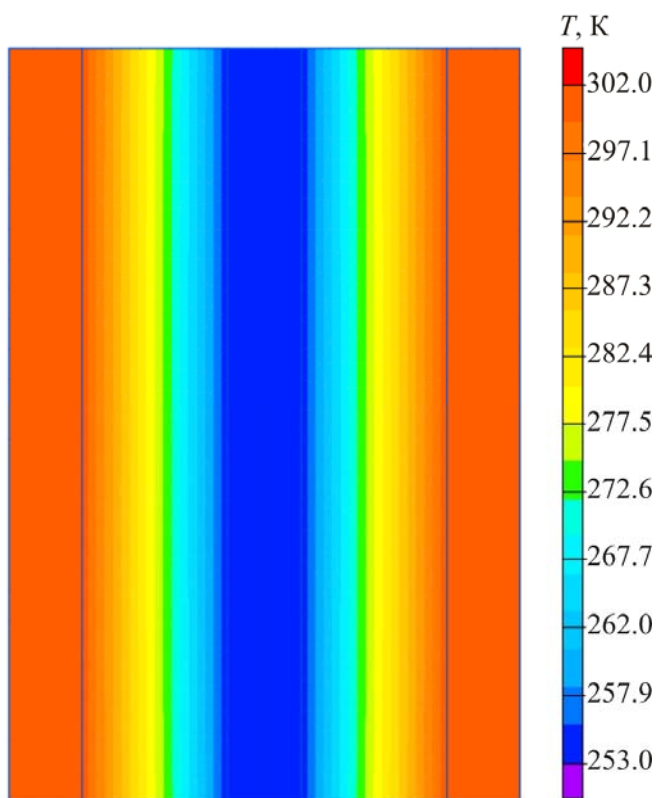


Рис. 3. Температурне поле шаруватого ТЕ.

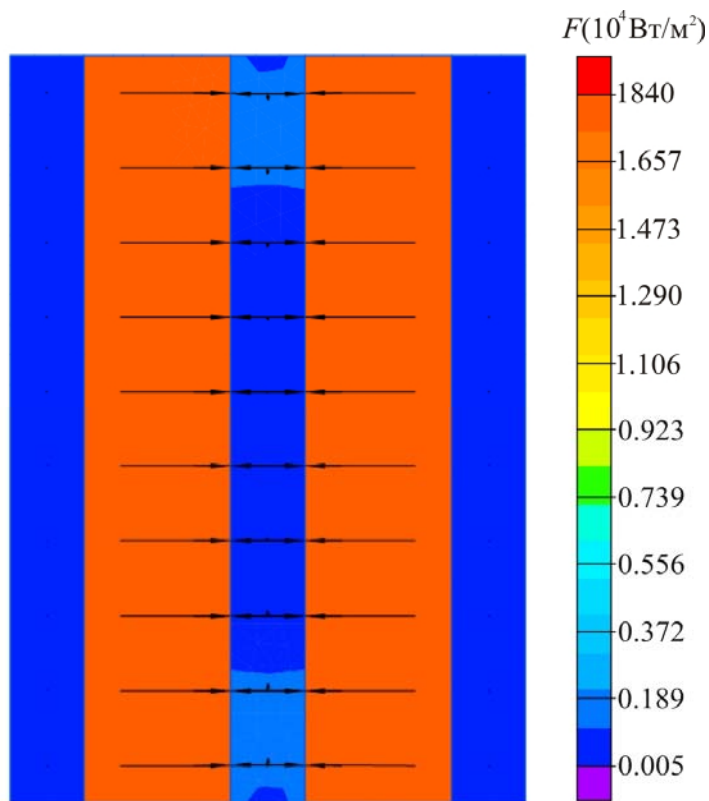


Рис. 4. Картина розподілу теплових потоків у шаруватому ТЕ.

Величина теплового потоку визначалася зі співвідношення

$$F_{xi} = \lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial x}, F_{yi} = \lambda_i \frac{\partial T_i}{\partial y},$$

де $i=1, \dots, 5$.

На рис. 5-6 показано відповідно розподіл температури ТЕ вздовж його поздовжньої осі за різної величини струму живлення, а також зміна у часі температури в різних точках шаруватого ТЕ.

Як видно із отриманих даних, з використанням ТЕ в шаруватому виконанні можна одержати значний перепад температур між холодною та гарячою комутаційною пластиною за значної величини теплового потоку. Так, з перепадом температур між комутаційними пластинами в 47 К тепловий потік на холодному спаї ТЕ пропорційний його холодопродуктивності, становить десь 18000 Вт/м², що відповідає, за даної геометрії ТЕ, струму живлення в 140 А. Зі зменшенням величини електричного струму живлення значення теплового потоку на холодному спаї ТЕ та перепад температур між його спаями також зменшуються. При цьому зниження струму живлення ТЕ з 140 А до 80 А зменшує перепад температур між спаями ТЕ з 47 К до 31 К, відповідно тепловий потік на холодному спаї зменшується з 18000 Вт/м² до 12000 Вт/м².

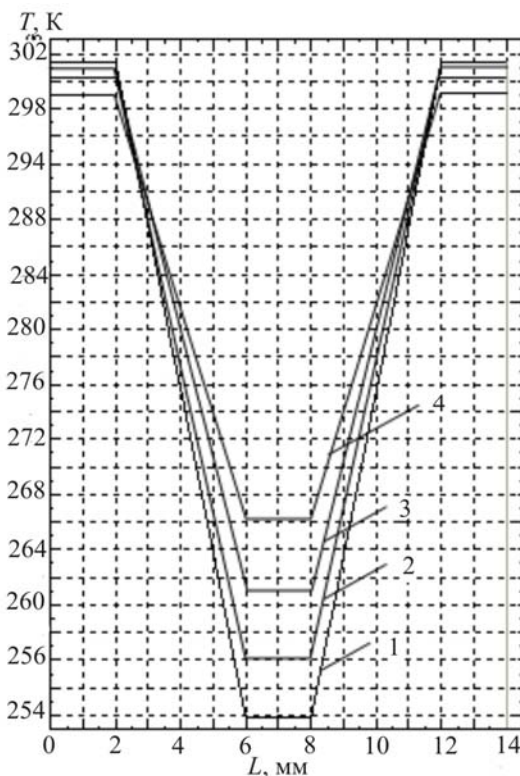


Рис.5. Розподіл температури ТЕ вздовж поздовжньої осі шаруватого ТЕ за різної величини струму живлення: 1 – 140, 2 – 120, 3 – 100, 4 – 80 А.

На рис. 6 наведено дані про зміну температури холодної й гарячої комутаційних пластин, а також різних точок вітки ТЕ у часі, за струму живлення 140 А. Згідно з наведеними даними, температура в зазначених точках виходить на усталений режим приблизно через 900 с. Ця обставина пов'язана з більш значними габаритними розмірами ТЕ. За товщини комутаційних пластин 2 мм і висоти віток ТЕ 4 мм площа поперечного перерізу дорівнює $400 \cdot 10^{-6}$ м². При цьому, як випливає із розрахункових даних, доцільним буде передбачити знімання теплоти не тільки з гарячих комутаційних пластин, але й також із прилеглої до них поверхні віток ТЕ.

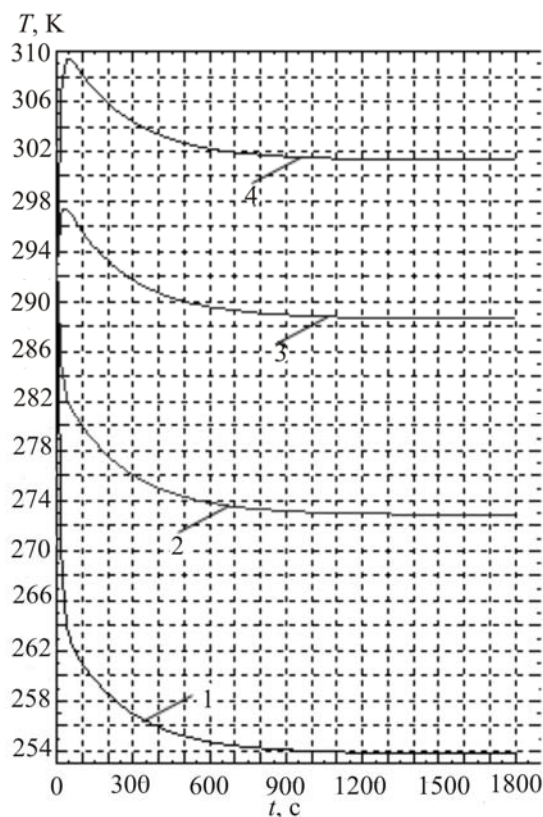


Рис. 6. Зміна температури в різних точках шаруватого ТЕ вздовж повздожньої осі у часі:
1 – холодна комутаційна пластина, 2 – вітка ТЕ на відстані 1.5 мм від холодної комутаційної
пластини, 3 – вітка ТЕ на відстані 1.5 мм від гарячої комутаційної пластини, 4 – гаряча
комутаційна пластина.

У даному конструктивному виконанні може бути запропонований додатковий тепловідвід, приблизно з 1/3 бічної поверхні ТЕ.

Модельовання термомеханічних процесів у ТЕ шаруватих конструкцій.

Для оцінки термомеханічних характеристик ТЕ шаруваті конструкції було виконано розрахунки виникаючих у ньому механічних напружень і деформацій, що є наслідком теплового розширення матеріалів.

Співвідношення між механічними напруженнями $\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}$ і деформаціями ϵ_x й ϵ_y мають вигляд (співвідношення Дюгамеля-Неймана)

$$\epsilon_x = \frac{1}{E}(\sigma_x - \nu\sigma_y) + \gamma T,$$

$$\epsilon_y = \frac{1}{E}(\sigma_y - \nu\sigma_x) + \gamma T,$$

$$\gamma_{xy} = \frac{2(1+\nu)}{E}\tau_{xy},$$

де E – модуль Юнга, ν – коефіцієнт Пуассона, γ – коефіцієнт лінійного розширення, індекси x, y, xy визначають напрямки дій величин, при цьому індекс xy означає дію величин по діагоналі.

Деформація ε_z визначається за допомогою ε_x й ε_y за формулою

$$\varepsilon_z = \frac{\nu}{\nu-1}(\varepsilon_x + \varepsilon_y) + \frac{1+\nu}{1-\nu}\gamma T.$$

Під час розв'язання плоского завдання термопружності в напруженнях як невідомі обираються величини σ_x, σ_y і τ_{xy} .

У випадку плоского напруженого стану можна записати

$$\nabla^2(\sigma_x + \sigma_y) + E\gamma\nabla^2 T = 0.$$

Частинний розв'язок завдання термопружності має вигляд:

$$\sigma_x^{(T)} = -2G \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2}, \sigma_y^{(T)} = -2G \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2}, \tau_{xy}^{(T)} = 2G \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x \partial y}, \quad (3)$$

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)}.$$

Для випадку плоского напруженого стану маємо

$$\nabla^2 \Phi = (1+\nu)\alpha T, \quad (4)$$

де Φ – термопружний потенціал переміщень.

Для стаціонарних температурних полів

$$\nabla^2 T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = 0,$$

тому, застосувавши оператор ∇^2 до рівняння (4), можна одержати

$$\nabla^2 \nabla^2 \Phi = \frac{\partial^4 \Phi}{\partial x^4} + 2 \frac{\partial^4 \Phi}{\partial x^2 \partial y^2} + \frac{\partial^4 \Phi}{\partial y^4} = 0. \quad (5)$$

Таким чином, якщо з рівняння (5) визначити термопружний потенціал переміщень Φ , то напруження знаходять простим диференціюванням відповідно до формули (3).

У зв'язку з тим, що пружний потенціал переміщень дає лише частинний розв'язок, отримані з його допомогою напруження (3), у загальному випадку, не будуть задовольняти однорідним граничним умовам.

Отже, щоб границя була вільною від зовнішніх впливів, треба накласти такий розв'язок рівнянь теорії пружності, який на поверхні тіла буде давати значення напружень, рівних за величиною та протилежних за знаком тим, які впливають із рівності (3).

Розв'язок такого завдання можна знайти через функцію напружень Ейрі за формулами:

$$\sigma_x^{(P)} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2}, \sigma_y^{(P)} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}, \tau_{xy}^{(P)} = -\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x \partial y}, \quad (6)$$

де φ – бігармонічна функція.

Остаточний розв'язок термопружного завдання може бути отриманий підсумовуванням виразів (3) і (6)

$$\sigma_x = \sigma_x^{(T)} + \sigma_x^{(P)} = \frac{\partial^2 (\varphi - 2G\Phi)}{\partial y^2},$$

$$\sigma_y = \sigma_y^{(T)} + \sigma_y^{(P)} = \frac{\partial^2 (\varphi - 2G\Phi)}{\partial x^2},$$

$$\tau_{xy} = \tau_{xy}^{(T)} + \tau_{xy}^{(P)} = \frac{\partial^2 (2G\Phi - \varphi)}{\partial x \partial y}.$$

Ввівши функцію напружень Ейрі, пов'язану з напруженнями $\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}$ формулами, аналогічними (6), і підставивши їх у (5), одержимо

$$\nabla^2 \nabla^2 \varphi + E\alpha \nabla^2 T = 0.$$

Загальний розв'язок даного рівняння можна подати у вигляді

$$\varphi = \varphi^{(P)} + \varphi^{(T)},$$

де $\varphi^{(P)}$ – загальний розв'язок бігармонічного рівняння

$$\nabla^2 \nabla^2 \varphi^{(P)} = 0,$$

а $\varphi^{(T)}$ – частинний розв'язок рівняння

$$\nabla^2 \varphi^{(T)} + E\alpha \nabla^2 T = 0.$$

Розв'язок рівнянь термопружності разом із граничними умовами, що визначають наявність по всіх гранях системи нульового нормального тиску, розподіл температури, який визначається при розв'язанні рівнянь (1)-(2), дає можливість одержати двомірну картину механічних напружень, деформацій і переміщень.

Результати обчислень наведено на рис. 7-8. Розрахунки виконано за наступних вихідних даних: $E=1.2 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$, $\nu=0.3$ $\gamma=22.2 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$ для термоелектричного матеріалу та $E=1.2 \cdot 10^{11} \text{ Н/м}^2$, $\nu=0.34$ $\gamma=16.8 \cdot 10^{-6} \text{ 1/К}$ для мідних комутаційних пластин [15]. Межа міцності термоелектричного матеріалу становить $1.0 \cdot 10^7 \text{ Н/м}^2$, комутаційних пластин – $3.2 \cdot 10^8 \text{ Н/м}^2$.

На рис.7 показано двомірне поле механічних напружень для шаруватого ТЕ за струму живлення 120 А, що відповідає величині теплового потоку 16000 Вт/м^2 .

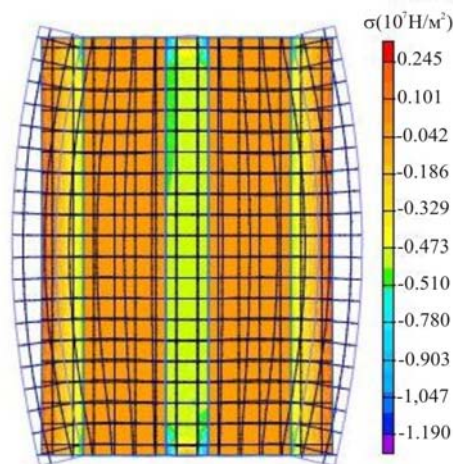


Рис. 7. Картина розподілу механічних напружень у шаруватому ТЕ.

Як впливає із наведених даних для зазначеного конструктивного виконання ТЕ, величина механічних напружень не виходить за допустимі значення. Найбільше навантаження припадає на місця контакту комутаційних пластин з вітками ТЕ. Тут величина механічного навантаження досягає значення $0.9 \cdot 10^7$ Н/м² для комутаційної пластини. Найбільші механічні напруження в термоелектричній речовині не перевищують $0.2 \cdot 10^7$ Н/м². На рис. 7 також відображено деформовану границю ТЕ. Із рисунка видно, що у випадку шаруватої конструкції ТЕ деформації відносно незначні й пов'язані, насамперед, з подовженням і розширенням ТЕ з боків, що пояснюється відсутністю його твердої фіксації по краях. При цьому максимальна величина переміщень згідно з розрахунковими даними не перевищує 0.18 мм.

Для порівняння на рис. 8 розглянуто картину механічних напружень за тих самих умов для класичного П-подібного ТЕ.

У цьому випадку деформації досить значні, і за величини струму живлення 120 А, без застосування спеціальних заходів щодо зниження термомеханічних навантажень, механічні зусилля перевищують відповідну межу міцності матеріалу. Наприклад, для комутаційних пластин у дотик з вітками ТЕ значення механічних напружень понад $7 \cdot 10^8$ Н/м², що більш ніж удвічі перевищує величину межі міцності міді, для термоелектричного матеріалу співвідношення механічних навантажень і межі міцності в цьому випадку ще вище.

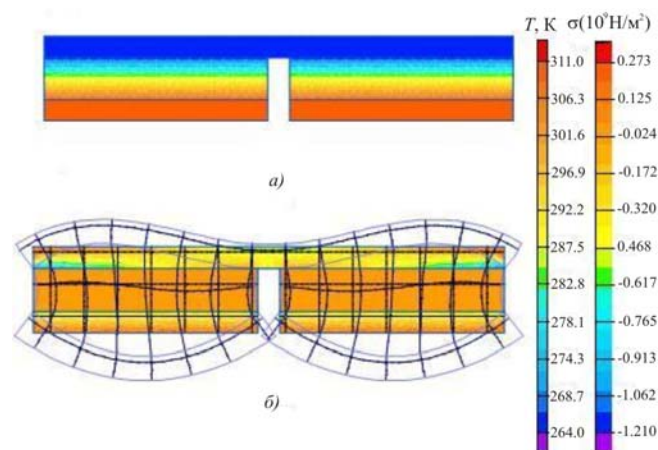


Рис. 8. Температурне поле (а) та поле механічних напружень (б) класичної П-подібної конструкції ТЕ.

При цьому відповідно до проведених розрахунків встановлено, що для даної конструкції ТЕ найбільшим струмом живлення, без перевищення допустимого значення механічних навантажень у системі, є електричний струм, що не перевищує величини 82 А, тобто майже в 1.7 раза менший, ніж у випадку використання шаруватого ТЕ, для якого максимальна величина струму живлення за розрахунками становить 140 А.

Висновки.

На основі проведених досліджень можуть бути зроблені такі висновки:

1. При проектуванні відносно потужних малогабаритних холодильних систем на основі ТЕБ виникають складності в забезпеченні їх надійності роботи. При цьому у випадку використання слабкострумівих ТЕБ на надійність впливає велика кількість ТЕ, а у випадку потужнострумівих ТЕБ – наявність істотних термомеханічних напружень.
2. Для зменшення величини термомеханічних напружень і деформацій у потужнострумівих ТЕБ

доцільним є їх конструктивне виконання у вигляді шаруватої структури, у якій напрямок електричного струму й теплового потоку збігаються.

3. Моделювання шаруватого ТЕ містить у собі розрахунки його температурного поля та, на їх основі визначення відповідних термомеханічних характеристик. При цьому розрахунки температурного поля шаруватого ТЕ зроблено на основі розв'язку нестационарного рівняння теплопровідності для багат шарової системи, а визначення механічних напружень і деформацій здійснене відповідно при розв'язку рівнянь рівноваги, площинності та Дюгамеля-Неймана чисельним методом кінцевих елементів.
4. Результати теоретичних досліджень для шаруватого термоелемента показали його безсумнівні переваги перед класичним П-подібним за його термомеханічними характеристиками за більших струмів живлення.

Література

1. Анатичук Л.И. Термоэлектричество. Термоэлектрические преобразователи энергии. / Л.И. Анатичук // – Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003.
2. Анатичук Л.И. Элементная база термоэлектричества / Л.И. Анатичук // Доклады IX Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение». – Санкт-Петербург, 2004.
3. Анатичук Л.И. До питання про фізичні моделі термоелементів / Л.И. Анатичук // Термоелектрика. – 2003, №1. – С.7-23.
4. Поздняков Б.С. Термоэлектрическая энергетика. / Б.С. Поздняков, Е.А. Коктейлев // – М.: Атомиздат, 1974.
5. Малкович Б.Е.-Ш. Термоэлектрические модули на основе сплавов теллурида висмута / Б.Е.-Ш. Малкович // Доклады XI Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение». - Санкт-Петербург, 2008.
6. Патент РФ № 2280919. Термоэлектрическая батарея / Исмаилов Т.А., Вердиев М.Г., Евдулов О.В., 2006.
7. Патент РФ № 2280920. Термоэлектрическая батарея / Исмаилов Т.А., Вердиев М.Г., Евдулов О.В., 2006.
8. Патент РФ № 2280921. Термоэлектрическая батарея / Исмаилов Т.А., Вердиев М.Г., Евдулов О.В., 2006.
9. Патент РФ № 2270495. Способ обеспечения функционирования термоэлектрической батареи / Исмаилов Т.А., Вердиев М.Г., Евдулов О.В., 2006.
10. Патент РФ №2335036. Термоэлектрическая батарея / Исмаилов Т.А., Вердиев М.Г., Евдулов О.В., Евдулов Д.В., 2008.
11. Патент РФ № 2357330. Термоэлектрическая батарея / Исмаилов Т.А., Вердиев М.Г., Евдулов О.В., 2009.
12. Патент РФ № 2380787. Термоэлектрическая батарея / Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Евдулов Д.В., 2010.
13. Патент РФ № 2379790. Термоэлектрическая батарея / Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Евдулов Д.В., 2010.
14. Патент РФ № 2417484. Термоэлектрическая батарея / Исмаилов Т.А., Евдулов О.В., Евдулов Д.В., 2011.
15. Воронин А.И. К вопросу о механической прочности ветвей термоэлементов на основе Bi_2Te_3 / А.И. Воронин, А.С. Осилков, Е.А. Горбатовская // Доклады XI Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение». - Санкт-Петербург, 2008.

Надійшла до редакції 14.04.2015

УДК 53.082.62

Стадник Б.І., Яцишин С.П.



Стадник Б.І.

Національний університет "Львівська політехніка", вул. Бандери 12, Львів, 79013 Україна



Яцишин С.П.

**ТЕРМОМЕТРИЧНІ ШУМИ ТА
МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ТЕРМОМЕТРІВ**

Розглядаються можливості використання термоелектричної термометрії для потреб нанотехнологій. Лінійні розміри термометрів і виміряних об'єктів мають бути співмірними. Специфічна група явищ набирає ваги в нанозразках у зв'язку зі зростаючою роллю поверхневої енергії і її градієнту. Це призводить до зміни інтенсивності термометричних шумів і визначає підстави формування метрологічних характеристик сенсорів та їх впливних факторів, що зрештою впливають на точність вимірювання.

Ключові слова: термоелектричний термометр, термометричні шуми, нанотехнології, метрологічні характеристики

Opportunities of thermoelectric thermometry are considered for the purpose of nanotechnology. Linear dimensions of thermometers have to be commensurable with those of the measured objects. The specific group of phenomena seems to become valid in nanopatterns due to the growing role of surface energy and its gradient. It changes the intensity of thermometric noise and forms the basis for sensor performance and their influence factors that affect measurement precision.

Key words: thermoelectric thermometry, thermometric noise, nanotechnology, metrological characteristics.

Вступ

Посилений розвиток мікроелектроніки та нанотехнологій передбачає значне покращення ефективності використання енергії чипів, що неможливо, по-перше, без подальшого поступу в області термоелектричного перетворення розсіяної електроенергії, по-друге, без вимірювання на місці температури цих самих чипів за допомогою вмонтованих сенсорів. Найпростіші з них є термоелектричні сенсорні. Зрозуміло, що розміри останнього мають відповідати розмірам об'єктів вимірювання, до прикладу польового транзистора (англ. термін – wrap-around gate CNTFET) з затвором у вигляді карбонової нанотрубки (довжини ~ 100 нм і діаметром ~ 20 нм)

Ці вимірювальні прилади термоелектричного генезису є абсолютно новими, і їх робота на розмірних межах наноелектроніки, очевидно, створює низку проблем, головними з яких є: а) необхідність вивчення наскільки концепція "температури" може бути описана загальноприйнятими фізичними, термодинамічними та електродинамічними підходами [2]; б) потребу подальшого розвитку на нанорівні основ термоелектрики та особливо підходу вихрових термоелектричних струмів [3]; в) створення нового класу термоелектричних субстанцій з нанорозподіленою просторовою неоднорідністю [4]; г) встановлення та

впровадження стандартів у фізичних одиницях, що базуються на фундаментальних константах речовини [5]; д) оновлення термодинаміки в напрямку розгляду сил поверхневого натягу та інших, що призвело до появи нанотермодинаміки [6].

Мета цієї роботи – вивчення основних принципів розвитку високоточних термоелектричних термометрів для цілей нанотехнологій на основі дослідження факторів впливу, викликаних флуктуаційно-дисипаційними явищами в термометричній речовині, що проявляються у вигляді термометричних шумів (або ж вихрових термоелектричних струмів).

Дослідження в термоелектричній термометрії: теорія і експеримент

Ми довели застосовність статистико-термодинамічного підходу до проблеми стабільності термоЕРС. Нова термодинамічна сила у вигляді градієнта механічних напружень була розглянута в [7]. Тоді залучення статистичної термодинаміки нерівноважних процесів показує доцільність розвитку об'єднаного підходу у вивченні функцій впливу, викликаних складними процесами передавання тепла, заряду тощо, на характеристики термометричних речовин термоелектричних термометрів, що діють як численні технологічні та експлуатаційні фактори (фактори збурення). За тривалого використання термометричної речовини вона переводиться у термодинамічний стан, близький до ледь нестабільного стаціонарного стану. Проте процеси перенесення в термометричній речовині призводять до виникнення флуктуацій електричного генезису (тобто до появи термометричних шумів) у зв'язку зі зміною термодинамічного стану і, таким чином, до зміни метрологічних характеристик, а відтак до підвищення інструментальної складової невизначеності метрологічної характеристики термоелектричного термометра.

Зазначені шуми покладено в основу формування функції перетворення та її впливних факторів (рис. 1). Щоб уникнути кореляційних ефектів різних факторів впливу, що є важливе, оскільки гарантує точність в галузі метрології, метрологічно передбачено систему вибору непов'язаних факторів, якими вважаються термодинамічні величини [8]. Флуктуаційно-дисипаційна теорема, що відноситься до термодинаміки, включаючи необоротну, може бути застосована і до наноматеріалів і термочутливих речовин. Рівняння Найквіста, поєднуючи спектральну густину енергії електричних шумів у межах певного діапазону частот і електричного опору, розглядається як окремий випадок цієї теореми.

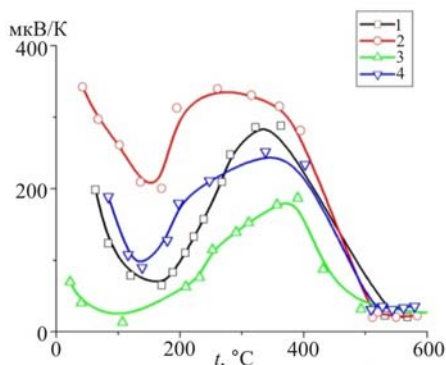


Рис.1. Коефіцієнт термоЕРС α телуру, легованого 1.1% (1) і 1.5% (2) цинку і 1.1% (3) і 1.5% (4) галію та їх зміни при плавленні (вище 400°C).

Тоді залучення статистичної термодинаміки нерівноважних процесів підкреслює доцільність об'єднаного підходу до вивчення функцій впливу, зумовлених складними процесами перенесення щодо вивчення дії на термометричні субстанції термоелектричних термометрів низки технологічних та експлуатаційних факторів як факторів збурення. Проте в цих речовинах процеси перенесення флуктуації електричного генезису (тобто термометричні шуми), що виникають у зв'язку зі зміною термодинамічного стану, призводять

до змін метрологічних характеристик і, отже, до підвищення невизначеності показів термоелектричних термометрів.

Враховуючи класичні електротеплові явища в провідному середовищі, які становлять основу термоелектричних явищ, отримуємо систему 3 рівнянь із 3 невідомими за наявності електричного й теплового перенесень, а також пов'язаних з ними масоперенесення в розглядуваній термодинамічній системі термометричної речовини. Конкретніше, розглядається термоЕРС (або пов'язана з нею величина), що виникає в досить довгому й тонкому провіднику, що знаходиться в термічно неоднорідному середовищі. Три складові нижче розглянутих трьох рівнянь, що описують потоки тепла I_h , заряду I_e і маси I_m , виводяться із таких рівнянь:

$$\begin{cases} I_e = -L_{11}\nabla\varphi - \frac{L_{12}}{T}\nabla T - L_{13}\nabla\left(\frac{\mu}{T}\right) \\ I_h = -L_{21}\nabla\varphi - \frac{L_{22}}{T}\nabla T - L_{23}\nabla\left(\frac{\mu}{T}\right), \\ I_m = -L_{31}\nabla\varphi - \frac{L_{32}}{T}\nabla T - L_{33}\nabla\left(\frac{\mu}{T}\right) \end{cases} \quad (1)$$

де теплова дифузія описується коефіцієнтами $L_{23} = L_{32}$. Коефіцієнти $L_{13} = L_{31}$ стосуються електродифузії, що відсутня під час вимірювання термоЕРС за допомогою компенсаційного методу, коли $I_e = 0$. Електроперенесення застосовується, коли необхідно звести до мінімуму похибки термоелектричних термометрів, наприклад, на атомних електростанціях, де, по суті, здійснити їх метрологічну перевірку неможливо. Загалом, розв'язок рівняння для потоку електроперенесення термометра отримується у вигляді функції перетворення:

$$I_e = k_1 \left[e^2 E_l - eT \nabla \left(\frac{\mu}{T} \right) \right] - \frac{e}{T} k_2 \nabla T = 0. \quad (2)$$

Тут $k_1; k_2; k_3$ – кінетичні коефіцієнти. З отриманням напруженості електричного поля вздовж термоелектродів, E_l :

$$E_l = \frac{k_2 - k_1 \mu}{ek_1 T} \nabla T + \frac{1}{e} \nabla \mu = \alpha \nabla T + \frac{1}{e} \nabla \mu, \quad (3)$$

вона інтегрується по зазначеній довжині електродів і відповідно термопари, що знаходиться в зоні градієнта температури. Отримується термоЕРС або в широкому діапазоні температур функція перетворення термоелектричного термометра:

$$U(T, \dots) = U(T) + \Delta U [T(x); \mu(x)] = \int_x \alpha [T(x)] \nabla_x T dx + \frac{1}{e} \int_x \nabla_x \mu [T(x)] dx. \quad (4)$$

Тут α – коефіцієнт термоЕРС; $1^{\text{й}}$ доданок рівняння визначає функцію перетворення, $2^{\text{й}}$ доданок стосується функції впливу. У цьому випадку термоелектроди вважаються гетерогенними, і може існувати градієнт хімічного потенціалу ($\nabla \mu = 0$) вздовж них. Радіально неоднорідне середовище успішно моделюється [10] за допомогою паралельно з'єднаних провідників із різних матеріалів. Дослідження пояснюють причини появи і механізми виникнення термоелектричних ефектів у термоелектричних матеріалів з плавно розподіленими властивостями. Таким чином, еквівалентна термоЕРС U_E багатожильного дроту, складеного із різних провідів з конкретно заданими термоЕРС U_i і електропровідністю γ_i обчислюється як

$$U_{\Sigma} = \frac{\sum_i U_i \gamma_i}{\sum_i \gamma_i}. \quad (5)$$

Подібний вираз отримано [11] на базі термодинаміки. Тоді можна розглядати різні температурні залежності електропровідності.

Функціонально-градієнтні термопари реалізуються на основі термоелектричних матеріалів з плавно розподіленими властивостями (або з градієнтом хімічного потенціалу вздовж електродів) [12]. Це пов'язано з накладенням перепаду температур на останній під час роботи термоелектричних термометрів. У результаті функція перетворення стає більш точною, як і покази термоелектричних термометрів.

Можна показати, що інші термодинамічні потоки за винятком згаданих теплового, зарядового і масового потоків, є особливо важливими в мікро- і нано- об'ємах речовини. Такими є саме «механічний» термодинамічний потік, пов'язаний з градієнтом об'єму (∇V) і потік, зумовлений наявним градієнтом площі поверхні нанозразків (∇M), які призводять до поправок у рівняннях (1):

$$E_l = \alpha \nabla T + \frac{1}{e} \nabla \mu + c \nabla V + d \nabla M. \quad (6)$$

Це при інтегруванні змінює інтегральну термоЕРС до

$$U(T, \dots) = U(T) + \Delta U [T(x); \mu(x); V(x); M(x)] = \\ = \int_x \alpha [T(x)] \nabla_x T dx + \frac{1}{e} \int_x \nabla_x \mu [T(x)] dx + c \int_x \nabla_x V [T(x)] dx + d \int_x \nabla_x M [T(x)] dx. \quad (7)$$

Слід приймати до уваги, що «механічний» термодинамічний потік – це потік, створений за рахунок градієнта механічних напружень уздовж осі X термоелектродів. Ця одновимірна задача ігнорує можливість дії термодинамічних сил і потоків у двох інших координатах на відміну від [9].

Особливості нанотермометрії

Нанотермопари

Нанотехнологіям необхідно вимірювати і контролювати температуру дуже малих об'ємів речовини з інерційністю в мікросекунди. Такими засобами вимірювань, видається, є тонкоплівкові термопари. На жаль, їм не притаманна належна відтворюваність характеристик.

Реально зазначені метрологічні характеристики не перевищують значень мілісекунди за найменших розмірів наявних термоелектричних термометрів. Останніми можна вважати тонкоплівкові термопари з коефіцієнтом термоЕРС, пропорційним товщині плівки; за товщини 100 нм стала інерції становить близько 1 мкс. Відомі [10] також електроосаджені термопари у вигляді сріблясто-нікелевих нанодротин в якості електродів з досить лінійною характеристикою в діапазоні 20-100°C. На жаль, ці сенсори не виробляються з належною відтворюваністю, взаємозамінністю тощо.

Причини можуть полягати в технологічних особливостях, що призводять до відмінностей між термопарами певних партій і між термопарами в самих партіях; вони змінюють власні характеристики упродовж тривалого часу. Ми вивчали вплив термоструктурних механічних напружень на термоЕРС і, таким чином, на покази термопар. У процесі вивчення дії

термоударів спостерігались відхилення від рівноважних значень (рис. 2). Останні посилювались з ростом температурного стрибка ΔT . Цей процес став інтенсивнішим, якщо стрибок відбувався у два етапи ($\Delta T = 600 \text{ K} + 600 \text{ K}$). Ці зміни можуть бути пов'язані з появою і релаксацією механічних напружень, які корелюють з термоЕРС дрейфу і відбуваються в околі дефектів.

Нині структури типу польового транзистора з карбоновою нанотрубкою становлять особливий інтерес для дослідження термоелектричних явищ через їхні нанорозміри, а також у зв'язку з наявністю 2-переходів (вхідний дріт – витік; вихідний дріт – стік), що знаходяться у безпосередній близькості між собою, тобто це місця, де тепло може бути випущене або поглинається.

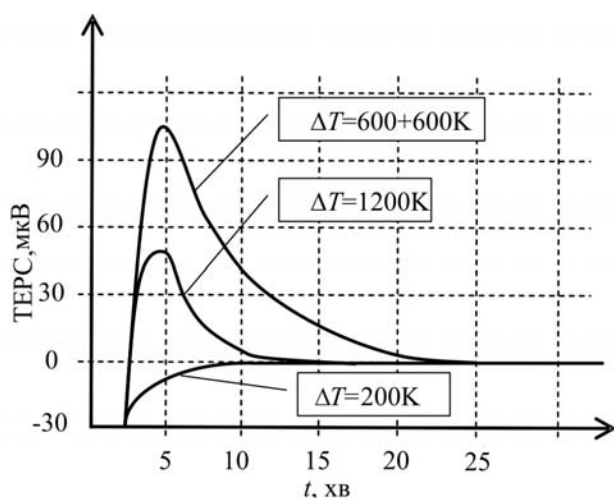


Рис. 2. Дія термоударів продемонстрована за показами 2-х зустрічно ввімкнутих термопар за різних значень перепаду температур ΔT .

Рідинні та твердотільні нанотермометри об'ємного розширення

Вивчення [11] показало, що поверхневі та об'ємні процеси перенесення спільно відповідають за формування градуювальних характеристик рідинних (макро)термометрів. Мало того, інтенсивність відношення цих процесів кардинально змінюється зі зменшенням розмірів термометрів до нанорозмірів. Зрештою, змінюється на конкуруючий потік, відповідальний за формування функції впливу термометра.

Так, у розгляненому випадку маємо справу із термодинамічними силами, що відповідають механічному, поверхневому та тепловому ступеням вільності, які й визначають вигляд системи рівнянь перенесення для термочутливої субстанції:

$$\begin{cases} I_m = -L_{11} \nabla V - L_{12} \nabla M - L_{13} \nabla T \\ I_n = -L_{21} \nabla V - L_{22} \nabla M - L_{23} \nabla T \\ I_T = -L_{31} \nabla V - L_{32} \nabla M - L_{33} \nabla T \end{cases} \quad (8)$$

Тут $I_e; I_h; I_m$ – потоки перенесення, зумовлені відповідно електричними зарядами, поверхневими напруженнями і передачею тепла; L_{ij} – коефіцієнти перенесення. Нижче приведені рівняння градуювальних характеристик термометрів для макро- і мікро(нано) світу виведені нижче на основі розгляду даної системи.

У макросвіті визнано за необхідне мінімізувати помилку, зумовлену градієнтами поверхневого натягу і температури. Складова похибки, зумовлена останнім, є нехтуюча мала ($I_T = 0$) в рідинних

термометрах, оскільки вони вимірюють температуру за незначного градієнту температури у просторі. Тоді система (8) зводиться до

$$\begin{cases} I_m = -L_{11}\nabla V - L_{12}\nabla M \\ I_n = -L_{21}\nabla V - L_{22}\nabla M \end{cases} \quad (9)$$

Перше рівняння стосується потоку переміщення колони термочутливої рідини під дією сил, зумовлених градієнтами об'єму та площі поверхні. Друге рівняння працює з потоком, зв'язаним з градієнтом сил поверхневого натягу, що призводить до зменшення / збільшення висоти колони під дією вищевказаних термодинамічних сил. При цьому, сила, зумовлена поверхневими ефектами, набуває ваги в міру наближення до нанорозмірів, де стає визначальною у наносвіті. Отже, у разі рідинного нанотермометра маємо справу з переміщенням колони внаслідок зміни поверхневих сил натягу, викликаних зміною температури. Вплив механічного ступеня вільності стає відповідальним за відхилення від номінальних градуовальних характеристик, що і визначає похибку вимірювання температури нанотермометром.

Інакше, розгляд характеристик скляного (рідинного) термометра у макросвіті в разі нехтування силами поверхневого натягу дає змогу злучити об'єм рідини ΔV і контрольовані зміни температури:

$$\Delta V = V_0 \alpha_V \Delta T. \quad (10)$$

Тут V_0 – початковий об'єм рідини; α_V – температурний коефіцієнт теплового розширення рідини. За сферичної форми резервуару для рідини діаметром D це дає можливість виразити зміни висоти колони (діаметром d) термометра залежно від зміни температури ΔT пропорційністю ($\alpha_V = 10^{-4} 1/K$ і $D = 10d$), що описує рівняння градуовальної характеристики термометра:

$$\Delta h = 0.067d\Delta T = \Delta T, \text{ мм.} \quad (11)$$

Справді, чутливість термометра знижується зі зменшенням діаметра трубки термометра. Температурна залежність сил поверхневого натягу може бути так зведена для всіх рідин, що їхні дані розташовуються уздовж однієї загальної кривої. Якщо V є молярний об'єм, а T_c – критична температура рідини, то коефіцієнт поверхневого натягу σ визначається як

$$\sigma V^{2/3} = k(T_c - 6 - T). \quad (12)$$

Тут k – стала для всіх рідин (Еötvös constant), дорівнює $2.1 \times 10^{-7} \text{ Дж/К} \cdot \text{моль}^{-2/3}$). Тоді рівняння градуовальної характеристики рідинного нанотермометра (з нанотрубкою) набуває вигляду

$$\Delta h = \frac{4k'}{\gamma d} \left(\frac{N_A}{V} \right)^{2/3} (T_c - 6 - T) = C(T_c - 6 - T), \quad (13)$$

де C – стала.

Термометри опору з наноструктурованою термочутливою субстанцією

Металеві скла (МС) з аморфною структурою підлягають дослідженням як клас нових матеріалів з високим питомим опором ρ з незначним його температурним коефіцієнтом α . Конкретні зусилля докладаються у прагненні поєднати електричні властивості МС з особливостями їх технології виготовлення, яка може виявитись прибутковою у виробництві спеціальних електротехнічних матеріалів, матеріалів для спінтроники тощо. Вивчення наноструктурованих матеріалів підтверджує наявності полів значних механічних мікронапружень, що співмірні з впливом легування домішками. У наближенні двофазної моделі МС, тобто припускаючи, що наявні перед виділенням других фаз у матриці, наприклад, псевдо- фаз у вигляді мікроб'ємів різної щільності, щоб отримати експериментальні результати, ми

розглянули рівняння 3-го порядку для питомого електричного опору двофазного матеріалу: $\rho_a (\Delta\rho)^2 = (1-q)\rho_1 (\Delta\rho)^2 + (\Delta\rho)^3 - q\rho_1^2$. Тут $q = \Delta S/S$ – ефективна площа перерізу передвиділень, $\rho_1 = a + bT$ – питомий електричний опір матриці, $\Delta\rho$ – змінна питомого електричного опору, зумовлена передвиділеннями. Пояснення базуються на залежності питомого об'єму матеріалу від швидкості охолодження, яка визначається у зв'язку зі згаданою температурою. Приріст обсягу МС сягає декількох відсотків та істотно впливає на процеси перенесення з підвищенням температури.

Ультразвукові термометри з чутливими елементами із наноструктурованої термочутливої субстанції

Такий термометр може бути застосований до вимірювання надвисоких температур з мінімальною методичною складовою похибки. Для забезпечення стабільності функції перетворення термометра слід розглянути особливості процесу, зокрема електрон-фононної взаємодії з дефектами розтягу, що виникають в термометричній субстанції. Пористі термометричні матеріали реальної, нижчої від ідеальної густини характеризуються меншими змінами функції перетворення термометра порівняно з ідеально щільними матеріалами за рахунок дії деформації впливу. Релаксація зазначених напружень в часі набуває форми пружно-пластичного мікроструктурного зсуву, мігрування дифузних мікропор (калієвий механізм) або ініціює виникнення других фаз, як у випадку кремнієвоалюмоокислих сполук, які також можуть стимулювати відновлення функції перетворення [12].

Шумові термометри

Термометричні шуми можуть бути вивчені найбільш ефективно за допомогою цього виду термометрів, оскільки їхні градувальні характеристики калібровані в одиниці потужності шуму; дані термометри призначені для вимірювання і відградувані для цього як засоби вимірювань. Таким чином, за швидкого нагрівання шумових термометрів ми зафіксували у шумових характеристиках перехідний процес, спричинений порушенням термодинамічної рівноваги в чутливому елементі. Він зумовлений внутрішніми змінами густини дефектів термочутливого матеріалу. У результаті накладення нерівномірного температурного градієнта на конструкцію термометра зміни градувальних характеристик зростають (рис.3).

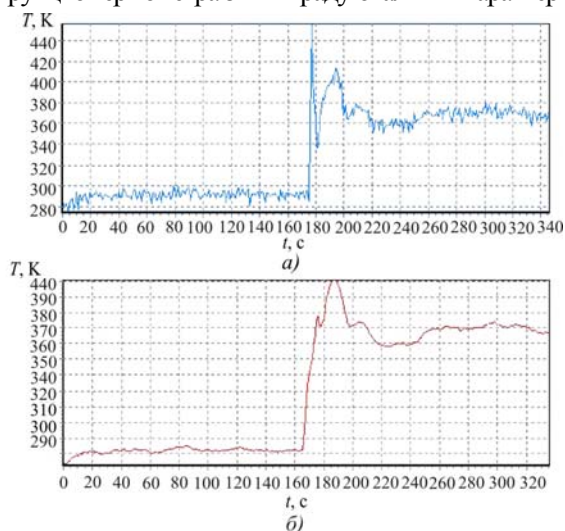


Рис. 3. Процес зміни показів шумового термометра внаслідок стрімкої зміни температури середовища (неелектричним чином) від 288K до 368K (частотний діапазон шумового сигналу: 10 - 110 кГц, час усереднення: а) 1 с.; б) 10 с.

Дослідження поведінки шумового сигналу здійснено в динамічному температурному режимі методом швидкого переміщення чутливого елемента з одного середовища в інше з більш високою температурою. У момент 170-ї секунди від початку вимірювання температура стрімко змінюється (від 288 К до 368 К). Зафіксована термометром температура, що визначається потужністю шуму, перевищує температуру вимірюваного середовища майже вдвічі.

Новий формалізм нанотермодинаміки й особливості експлуатації термометрів

Основні підходи, доцільні для залучення з метою розширення меж термодинаміки до нанорівня

На сьогодні відомо два основні підходи розвитку термодинаміки з метою її поширення на нанорівень; вони базуються на мікроскопічних і макроскопічних механізмах відповідно. Перший – звертається до основної теореми макроскопічної термодинаміки і обґрунтовує новий формалізм нанотермодинаміки шляхом введення нової функції(й), що представляє флуктуації або відображає поверхневі ефекти в нанозразках. Інший підхід спрямований на безпосередню зміну рівнянь макроскопічної термодинаміки і обґрунтування нової моделі термодинаміки на нанорівні шляхом впровадження в основне рівняння термодинаміки додаткового тиску,

базуючись на рівнянні Лапласа-Янга: $\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_x} + \frac{1}{R_y} \right)$, де $R_x; R_y$ – 2 локальні радіуси

кривизни, або ж базуючись на рівнянні Гіббса-Томсона, що враховує густину флуктуацій в наносистемах через відповідні термодинамічні вирази [7]. Ми застосовували обидва згадані підходи до розгляду поведінки й метрологічних характеристик термочутливих елементів, виготовлених із нанорозмірних та наноструктурованих субстанцій.

Додаткові ступені вільності основного рівняння термодинаміки

Для того, щоб пояснити електрокінетичні та деякі інші визначальні властивості МС нанотермодинаміка [7] передбачає введення двох додаткових ступенів вільності в основне рівняння термодинаміки (рис. 4).



Рис. 4. Формування шумів різних типів і функцій перетворення (нано)термометрів у зв'язку з відповідними ступенями вільності основного рівняння нанотермодинаміки.

Вони такі: σdM (M – площа поверхні), зумовлений поверхневим натягом σ , та γdV (V є об’єм передвиділень 2-ї фази), викликаний витратами питомої енергії γ для формування цих передвиділень в матриці вихідної речовини.

Ми намагаємося врахувати вплив останніх на прикладі досліджень полікристалічної структури барію-стронцію фериту, проведених [16]. Контактне переохолодження тонкого шару відбувається на заключному етапі спікання пресованої пудри завдяки взаємодії зерна через цей самий шар, що знаходиться у зрідженому стані. Контактна різниця температур (до десяти кельвінів) для ряду композицій матеріалу швидко зменшується зі збільшенням розміру кристалітів. Аналогічне стосується значного градієнта температури (десятки кельвінів на см) і тому градієнта концентрації. При розмірі зерна, більшому ніж 6 мкм, контактна різниця температур стає незначною.

Такий підхід дає змогу значне поле різних факторів впливу, що діють на термометричну речовину і, таким чином, на функцію перетворення термометрів, звести до невеликого числа незалежних факторів, чий вплив на зазначену функцію є некорельованим. Значно підвищується точність термоелектричних термометрів, що не так важливо для термоелектричних джерел енергії.

У лінійній термодинаміці, коли система не віддалена далеко від рівноважного стану, термодинамічні сили X і потоки J пов’язані співвідношенням взаємності Онзагера: $J_i = \sum_j \beta_{ij} X_j, \dots (i, j = 1 \dots l)$, де $\beta_{ij} = \beta_{ji}, \dots (i, j = 1 \dots l)$, отриманому шляхом розкладу складної функції $J = J(X_1; X_2; \dots X_6)$ у ряд Тейлора:

$$J_i(X_1, \dots, X_6) = J_i(0) + \sum_j \left. \frac{\partial J_i}{\partial X_j} \right|_{(0)} (X_j - 0) + \sum_j \sum_{j'} \left. \frac{\partial^2 J_i}{\partial X_j \partial X_{j'}} \right|_{(0)} (X_j - 0)(X_{j'} - 0) + \dots \quad (14)$$

Джерела, зумовлені впливом термодинамічних сил і потоків для термочутливої речовини термоелектричних термометрів, розглядаються і аналізуються нижче зі зменшенням лінійних розмірів термометрів у мікро- і нанообласть. Процеси електричного, теплового та частково масо- перенесення формують функцію перетворення термоелектричного термометра, а інші процеси перенесення є відповідальними за формування функцій впливу. Таким чином, для цих термометрів функція перетворення $F(T, p, \dots)$, що визначається дією 3-х термодинамічних сил (електричної, хімічної, теплової), а також зумовленою дією решти термодинамічних сил сумарною функцією впливу $F_i(T, p, \dots)$, показані в зв’язку з нормованим значенням функції перетворення $F(T, 0, 0, \dots)$:

$$F(T, p, \dots) = F(T, 0, 0, \dots) + F_i(T, p, \dots),$$

$$\text{де } F_i(T, p, \dots) = \sum_{i=3..6} F_i(X_i) \quad (15)$$

$$F(T, p, \dots) = F(T, 0, 0, \dots) \left[1 + \frac{F_i(T, p, \dots)}{F(T, 0, 0, \dots)} \right] = F(T, 0, 0, \dots) [1 + K_z(T, p, \dots)].$$

Тут $K_{\Sigma}(T, p, \dots) = K_x + K_M + \dots$ вважається відносною сумарною функцією впливу, зумовленою комплексною дією масоперенесення з коефіцієнтом K_x , деформацією з коефіцієнтом K_M та інші.

Ефект когерентності як додатковий механізм появи вихрових струмів у наноматеріалах

У класичній теорії теплопровідності вважається, що єдиною причиною теплового потоку в твердих тілах є відмінність від нуля градієнта температури. Проте теплова деформація тіла, у випадку значних теплових потоків, призводить до так званого ефекту когерентності. Він полягає у взаємодії деформаційних і температурних полів. Це вже формує підставу для переходу до термодинаміки нерівноважних процесів і навіть до термодинаміки нелінійних процесів. Числове оцінення ролі зазначеного ефекту здійснювали на скляних і сталевих зразках, яким притаманні приблизно однакові значення температуропровідності a . Скло та кераміка характеризуються великими значеннями безрозмірних параметрів когерентності $\varepsilon'/a_T T' \ll 400$, тоді як аналогічний параметр для сталі значно менший і становить 20. Це означає наступне. Для кераміки та близьких їм наноструктурованих матеріалів оцінки наслідків дії температурного поля передбачає необхідність вирішення пов'язаної лінійної динамічної задачі термопружності. Особливо це стосується кераміки, де невеликі зміни температури з часом призводять до значних деформаційних впливів.

Дальший розвиток фундаментальних засад формування вихрових струмів за відсутності температурного градієнта, накладеного на матеріал

Одним з реальних випадків застосування будь-якого термоелектричного матеріалу можна вважати відсутність вираженого градієнта температури, накладеного до нього. Тоді концепція вихрових струмів може працювати правильно, тому що у відповідності з флуктуаційно-дисипаційними засадами термодинаміки флуктуації термодинамічних параметрів, включаючи температуру, вони все ще наявні в цій речовині. Такі флуктуації неминуче проявляються вихровими термоелектричними струмами. Останні призводять до появи на поверхні зразка коливальних зарядів, які можуть бути ідентифіковані за допомогою методу пасивної шумової спектроскопії [13]. Як приклад, наведемо результати досліджень електричних флуктуацій / шумів у зіставленні з дослідженнями термоелектричної феноменології.

Процеси переносу значно ускладнюються за значної швидкості зміни температури. Наприклад, термоелектричну субстанцію відпалюють за однієї температури й швидко переносять у середовище вищої температури, де через утворення ансамблів дислокацій виникають механічні напруження, які здатні накопичувати внутрішню енергію. Їхня довжина може істотно перевищувати розмір сталої кристалічної ґратки. У динамічному температурному режимі наявність структурних дефектів може призвести до змін параметрів електричних шумів. Шумова феноменологія чітко пояснюється залученням механізму накопичення енергії та її дисипації на локальних квазідефектах розтягу вакансійного походження у їх взаємодії з фононами. Із пропусканням струму або без нього в термочутливій субстанції генеруються фонони; вони накопичуються в квазідефектах, а потім релаксують оборотнім або необоротнім чином, зумовлюючи відповідно $1/f$ або тепловий шум.

Метод комбінаційного розсіяння світла дає змогу вивчати особливості електрон-фононої взаємодії. Хвильове число оптичного фонона Стоксівської компоненти сильно залежить від температури. Наприклад, для монокристала кремнію ця залежність в інтервалі температур 300 ... 400

К є лінійною: $\nu_0 (cm^{-1}) = 0,025\Delta T$, де ΔT – зміна температури монокристала [14]. Це робить можливим отримати більш точний відлік температури за відомої температурної залежності зміщення частоти ν_0 . З підвищенням температури довжина хвилі розсіяного світла наближається до довжини хвилі лазера. Це зумовлено усуненням дії мікронапружень розтягу в досліджуваній субстанції через підвищену міграцію дефектів, зокрема вакансій.

Із захопленням фононів дефектом розтягу його локальна температура зростає. Відбувається істотне теплове розширення, яке, отже, в якийсь момент може призвести до розриву міжатомних зв'язків і, таким чином, до появи мікротріщин. Шляхом використання інтенсивності стоксівської та антистоксівської смуг в спектрі комбінаційного розсіювання було визначено число фононів n та встановлено захоплення їх дефектами розтягу. Локальна температура зазначених дефектів (з лінійним розміром до 10 атомів) визначається як $T_d = hv / k[\ln(n+1) - \ln n]$.

Очевидним є, наскільки важливо для термочутливих речовин збільшення температури такої «точки», тобто на цих дефектах. З іншого боку, звернення уваги на дефекти розтягу як фізично елементарні нанорозмірні структури підсистем дає змогу аргументувати введення термодинамічних величин, тобто застосування нанотермодинаміки до досліджуваних об'єктів.

Розгляд є важливим для такого звичайного фактора впливу щодо градуювальних характеристик як чинник деформації, що має тенденцію до збільшення за спільної дії температури і деформацій (структурних, пружних, пластичних або інших) в термочутливій речовині під час вимірювання. Цей фактор проявляється в локальних спотвореннях температури зазначених матеріалів у результаті прикладення зусиль розтягу мікроконцентраторів напружень, які розглядаються як квазілокальні нанорозмірні дефекти термофлуктуаційного походження. Дані спотворення суттєво знижують реальну міцність термометричної субстанції внаслідок термометричних шумів, які в той же час посилюють відхилення градуювальних характеристик термоелектричного термометра, погіршуючи його точність.

Висновки

1. Зменшення розмірів та посилення дисперсності термометричної речовини призводять до появи факторів впливу на градуювальні характеристики термоелектричних термометрів, які можуть бути враховані з використанням нанотермодинаміки. У наносвіті зі зменшенням розмірів термочутливої субстанції сили поверхневого натягу і сили формування передвиділень другої фаз стають дедалі більш чинними і можуть призвести не лише до дрейфу, а й до зміни характеру градуювальної характеристики.
2. Нанотермометрія (у тому числі термоелектрична нанотермометрія) розглядає дію:
 - а) термодинамічної сили поверхневого натягу;
 - б) термодинамічної сили, зумовленої формуванням передвиділень другої фази в матриці вихідної речовини.
3. За зміни потужності вищевикладених джерел стан термочутливої речовини постійно дрейфує, генеруючи термометричні шуми в термоелектричній термометрії або ж елементарні вихрові струми в термоелектричній енергетиці. Керуючи зарядовими відхиленнями, ми стаємо здатними: виробляти нові квазінерівноважні матеріали з високостабільними градуювальними характеристиками для термоелектричних термометрів; створювати функціонально-градієнтні термопари як яскравий приклад плавно розподілених структур [15]; розробляти нові види унікальних термоелектричних термометрів на основі таких пристроїв як польові транзистори з

карбованими нанотрубками, лінійні розміри яких менші, ніж розміри гарячих розмірів термопар (є можливість для вимірювання на місці температурних режимів транзисторів термоелектричним чином).

Література

1. R.Sahoo, R.Mishra. Simulations of Carbon Nanotube Field Effect Transistors, *Internat. Journ. of Electronic Engineering Research*, Vol. 1, Issue 2, 2009, pp.117-125.
2. L.Anatychuk. Thermoelectric converters of energy. Volume 2. *Institute of thermoelectricity*, Kyiv-Chernivtsi, 2003.
3. O.J.Luste, R.V.Kuz'. Computer control of Eddy thermoelectric currents, *Journal of Thermoelectricity*. № 2. 2004. pp. 11-19.
4. R.G.Cherkez. Theoretical studies on the efficiency of air conditioner based on permeable thermoelectric convertor, *Applied Thermal Engineering*, Vol.38, 2012, pp.7-13.
5. B.Stadnyk, S.Yatsyshyn, H.Fedorchuk. Metrological Array of Cyber-Physical Systems. Part 2: Checked Instrument Based on Quantum Resistance Standard, *Sensors and Transducers*, Vol. 186, Issue 3, 2015, pp. 12-17.
6. H.Hofmann, Advanced nanomaterials. Course support, *Powder Technology Laboratory, IMX, EPFL*, Version 1, September 2009.
7. S.Yatsyshyn. B.Stadnyk. Ya.Lutsyk, L.Buniak. Handbook of Thermometry and Nanothermometry, IFSA Publishing, 2015.
8. P. Glansdorf, I.Prigogine. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations, *Wiley*, New York, 1971.
9. A. Kao, K. Pericleous. The Effect of Secondary Arm Growth of Thermoelectric Magnetohydrodynamics, *Magnetohydrodynamics*, Vol.48, No.2, 2012, pp.361-370.
10. M.E. Bourg, W.E. van der Veer, A.G. Grüell, R.M. Penner. Electrodeposited Submicron Thermocouples with Microsecond Response Times, *Nano Lett.*, 2007, 7 (10), pp 3208–321, DOI: 10.1021/nl071990q, September 18, 2007.
11. S. Yatsyshyn, B. Stadnyk, Ya. Lutsyk. Research in Nanothermometry. Part 3: Characteristics of the thermometers with liquid- and solid-phase sensitive elements, *Sensors and Transducers*, Vol. 140, Issue 5, 2012, pp. 15-23.
12. S. Yatsyshyn, B. Stadnyk, Ya. Lutsyk. Research in Nanothermometry. Part 7: Ultrasonic thermometer with nanostructured thermometric materials, *Sensors and Transducers*, Vol. 143, Issue 8, 2012, pp. 1-9.
13. R. Hemant, B. Gijs. Simultaneous low-frequency noise characterization of gate and drain currents in AlGaIn/GaN high electron mobility transistors, *Journ. of Appl. Phys.*, Vol.106, 103712 (2009); <http://dx.doi.org/10.1063/1.3259437> (5 pages).
14. A.N.Magunov. Laser Thermometry of Solids. Moscow, *Phyasmathlit*, 2001 (in Russian).
15. B. Stadnyk, S. Yatsyshyn, P. Skoropad. Analiza efektywnosci stosowania w termometrii funkcjonalnie-gradientowych czujnikow, *Pomiary, automatyka, kontrola*, Issue12, 2006, pp. 42–45 (in Polish).

Надійшла до редакції 24.04.2015

УДК 681.382



Рагімова Т.А.

Рагімова Т.А., Євдулов О.В.

ФДБОУ ВПО «Дагестанський державний
технічний університет»,
пр. імама Шаміля, 70, Махачкала, 367015, Росія



Євдулов О.В.

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ СИСТЕМИ ДЛЯ ЛОКАЛЬНОГО ЗАМОРОЖУВАННЯ ТКАНИН ГОРТАНІ

У роботі розглянуто термоелектричну систему для локального заморожування тканин гортані. Показано результати її математичного моделювання та натурних випробувань дослідного зразка. Наведено двомірні й одномірні теоретичні й експериментальні графіки зміни температури в різних точках системи.

Ключові слова: гортань людини, термоелектрична система, термоелектрична батарея, тепловий вплив, температурне поле, математична модель, дослідний зразок, експеримент.

The paper is concerned with a thermoelectric system for local freezing of larynx tissues. The results of its mathematical simulation and full-scale test of a prototype are presented. Two-dimensional and one-dimensional theoretical and experimental plots of temperature variation at different system points are given.

Key words: larynx, thermoelectric system, thermopile, thermal exposure, temperature field, mathematical model, prototype, experiment.

Вступ

Один із пріоритетних напрямків у медицині – безпека і використання природних для організму методів лікування, здатних стимулювати відповідні біологічні реакції організму. У зв'язку з цим широко застосовуються немедикаментозні методи лікувальних впливів. Одним з найбільш застосовуваних і ефективних природних фізичних факторів у медицині є низькотемпературний вплив, на основі якого будуються методи локальної гіпотермії окремих органів і тканин людського організму. Серед них можна виділити методику локального охолодження й заморожування тканин гортані, яку активно застосовують не тільки під час лікування захворювань горла, таких як хронічний тонзиліт, фарингіт, але і як універсальний імуностимулюючий засіб, рекомендований для масового впровадження в медичні установи різного рівня.

Застосовувані, на сьогоднішній день, засоби для локального охолодження тканин гортані заключаються у використанні рідкого холодоагента і являють собою металеві стрижні, попередньо охолоджені в рідкому азоті або кисні, так звані пасивні кріозонди, а також системи з відкритою й закритою циркуляцією рідкого холодоагента [1-3]. До зазначених технічних засобів можна віднести прилади, описані в [4-6]. Апарати включають в себе резервуар з рідким азотом, теплоізольовані трубки підведення і відведення холодоагенту, забезпечені відповідними клапанами, робочий

наконечник, що має різну форму і систему відкачування газу. Для підвищення ефективності відтавання кріонаконечника, а також розширення можливостей метода кріодеструкції в [7] використовуються оптичні волокна, приєднані до джерела лазерного випромінювання та робочими кінцями підведені до хладопроводів кріонаконечника. В роботі [8] в якості робочого джерела холоду використовуються змінні наконечники, наповнені хладогенти і розташовувані в пеналі, закріпленому в тримачі, що дозволяє підвищити ергономічність інструменту і забезпечити можливість його оперативного використання в польових умовах. Для підвищення ефективності роботи пристрою для локального охолодження тканин гортані за рахунок прискорення циркуляції хладоагента і поліпшення теплопередачі в [9] передбачений вузол підйому тиску і додатковий теплообмінний блок.

Зазначені технічні засоби не завжди відповідають вимогам безпеки у зв'язку з можливістю розгерметизації компресійних систем, біологічною агресивністю використовуваних холодоагентів, інерційністю робочих процесів і низькою точністю дозування охолоджувального впливу. Використання рідких холодоагентів у реалізації обладнання в цьому напрямку достатньо ускладнює їх конструкції та обслуговування, скорочує час роботи обладнання, у зв'язку з обмеженим об'ємом холодоагенту, не дає можливість досягти необхідного рівня регулювання й контролю температури впливу, не вирішує проблему адгезивного ефекту, що вимагає наявності додаткового обладнання нагрівання. Зазначені недоліки перешкоджають широкому впровадженню ефективних методик кріотерапевтичного впливу на тканини гортані в медичній практиці.

У цих умовах доцільне застосування як робочого елемента, в обладнанні для охолодження тканин гортані, термоелектричних батарей (ТЕБ). Їх використання дає низку беззаперечних переваг: виключається використання рідких холодоагентів, що робить обладнання незалежним від центрів виробництва й доставки кріогенних рідин; забезпечується необмежений ресурс роботи, екологічність, безшумність приладу; підвищується точність дозування й контролю впливу, допускає організацію режиму реверсу шляхом перемикання напрямку струму живлення приладу.

При цьому конструкція охолоджуючої системи, заснованої на використанні ТЕБ, повинна відповідати низці специфічних ознак, що полягають у необхідності забезпечення температурних параметрів обладнання відповідно до медичних методик проведення процедур, що відповідають теперешнім гігієнічним нормам, високій надійності впливу, точній локалізації осередку холоду, безпеки та ін.

У зв'язку з цим метою роботи є дослідження термоелектричної системи для локального охолодження та заморожування тканин гортані, вивчення процесів, що відбуваються у ній з урахуванням впливу параметрів об'єкта впливу й характеристик ТЕБ.

Математичне моделювання термоелектричної системи для локального заморожування тканин гортані

Розроблено квазістаціонарну математичну модель системи для локального заморожування тканин гортані. Така математична модель розглядає обладнання як єдину сукупність елементів – теплообмінних пристроїв (теплообмінника, теплового містка, ТЕБ, теплоізоляції, діючого наконечника), що забезпечують зниження температури біологічного об'єкта за необхідний час до необхідної величини.

Розрахункова схема системи зображена на рис. 1. У ній додаткова ТЕБ 1 через діючий наконечник, з теплоємністю c_{p1} і тепловою провідністю σ_{p1} першими спаями дотична з біологічною тканиною, що має відповідно теплоємність c_t і теплову провідність σ_t .

Другі спаї ТЕБ 1 приведені в контакт із торцевою поверхнею теплового містка, що має

теплоємність c_{p2} і теплову провідність σ_{p2} , друга торцева поверхня якого сполучена з першими спаями основної ТЕБ 2.

Другі спаї ТЕБ 2 за допомогою рідинного теплообмінного апарата з теплоємністю c_{p3} і тепловою провідністю σ_{p3} підтримуються за температури T_{p3} . Температура рідини, що протікає по теплообмінному апарату, підтримується рівною T_p . Через ТЕБ 1 і ТЕБ 2 протікає струм постійної густини відповідно j_1 і j_2 . Крім того, розглянуто біологічний об'єкт, що характеризується питомою потужністю тепловиділення $Q_{вн}$.

У даних умовах математична реалізація моделі визначається системою диференціальних рівнянь:

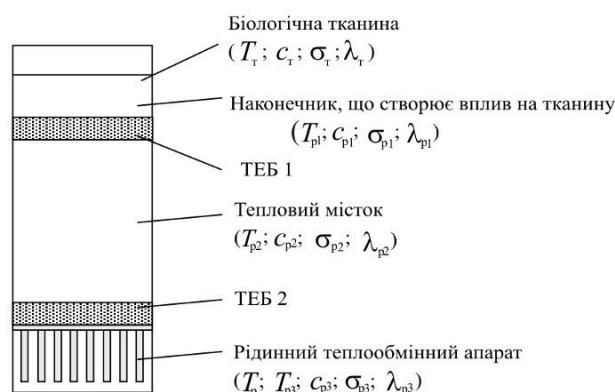


Рис. 1. Розрахункова схема системи для локального заморожування тканин гортані.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT_T}{d\tau} &= \frac{1}{m_T c_T} \left[\sigma_T (T_{p1} - T_T) + Q_{вн} + \sigma_{cp} (T_{cp} - T_T) \right] \\ \frac{dT_{p1}}{d\tau} &= \frac{1}{m_{p1} c_{p1}} \left[n_1 S_1 \left[-e_1 j_1 T_{p1} + \frac{1}{2} j_1^2 \rho_1 h_1 + \frac{\lambda_1}{h_1} (T_{p2} - T_{p1}) \right] - \sigma_{cp} (T_{cp} - T_{p1}) \right] \\ \frac{dT_{p2}}{d\tau} &= \frac{1}{m_{p2} c_{p2}} \left[n_2 S_2 \left[-e_2 j_2 T_{p2} + \frac{1}{2} j_2^2 \rho_2 h_2 + \frac{\lambda_2}{h_2} (T_{p3} - T_{p2}) \right] + n_1 S_1 \left[e_1 j_1 T_{p1} + \frac{1}{2} j_1^2 \rho_1 h_1 + \frac{\lambda_1}{h_1} (T_{p2} - T_{p1}) \right] - \sigma_{cp} (T_{cp} - T_{p1}) \right] \\ \frac{dT_{p3}}{d\tau} &= \frac{1}{m_{p3} c_{p3}} \left[n_2 S_2 \left[e_2 j_2 T_{p2} + \frac{1}{2} j_2^2 \rho_2 h_2 - \frac{\lambda_2}{h_2} (T_{p3} - T_{p2}) \right] - \sigma_{равн} (T_{p3} - T_{жс}) \right] \end{aligned} \right\} (1)$$

де T_T – температура біологічної тканини; T_{p1} – температура наконечника, що має тепловий контакт із біологічним об'єктом; T_{p2} – температура теплового містка; m_T – середня маса тканини; $m_{p1,p2,p3}$ – маса наконечника, теплового містка і теплообмінника; $e_{1,2}$ – коефіцієнт термоЕРС термоелементів у ТЕБ; $\rho_{1,2}$ – питомий електричний опір ТЕБ; $h_{1,2}$ – висота термоелементів у ТЕБ; $\lambda_{1,2}$ – коефіцієнт теплопровідності матеріалу ТЕБ; T_{cp} – температура навколишнього середовища, $\sigma_{порівн}$ – коефіцієнт тепловіддачі в навколишнє середовище.

Початкові умови для випадку оцінки тривалості виходу обладнання в робочий режим задаються під час холостого ходу (контакт обладнання з біологічним об'єктом відсутній), виходячи із припущення, що в початковий момент часу термоелектрична система перебуває в термодинамічній рівновазі з навколишнім середовищем і температура всіх точок системи дорівнює температурі середовища. При цьому система рівнянь (1) записується у вигляді

$$\left. \begin{aligned} \frac{dT_{p1}}{d\tau} &= \frac{1}{m_{p1}c_{p1}} \left[n_1 S_1 \left[-e_1 j_1 T_{p1} + \frac{1}{2} j_1^2 \rho_1 h_1 + \frac{\lambda_1}{h_1} (T_{p2} - T_{p1}) \right] - \sigma_{p1} (T_{cp} - T_{p1}) \right] \\ \frac{dT_{p2}}{d\tau} &= \frac{1}{m_{p2}c_{p2}} \left[n_2 S_2 \left[-e_2 j_2 T_{p2} + \frac{1}{2} j_2^2 \rho_2 h_2 + \frac{\lambda_2}{h_2} (T_{p3} - T_{p2}) \right] + n_1 S_1 \left[e_1 j_1 T_{p1} + \frac{1}{2} j_1^2 \rho_1 h_1 + \frac{\lambda_1}{h_1} (T_{p2} - T_{p1}) \right] - \sigma_{p1} (T_{cp} - T_{p1}) \right] \\ \frac{dT_{p3}}{d\tau} &= \frac{1}{m_{p3}c_{p3}} \left[n_3 S_3 \left[e_3 j_3 T_{p3} + \frac{1}{2} j_3^2 \rho_3 h_3 - \frac{\lambda_3}{h_3} (T_{p3} - T_{жк}) \right] - \sigma_{p3} (T_{p3} - T_{жк}) \right] \end{aligned} \right\} (2)$$

Для випадку оцінки тривалості експозиції за впливу на тканини гортані початковими є умови, взяті з отриманих раніше даних для оцінки виходу обладнання на робочий режим, а об'єкт впливу має температуру, рівну 309 К.

Вважалося також, що температури діючого наконечника, і теплообмінника дорівнюють відповідним температурам спаїв. Таке допущення збільшує величину часу виходу на робочий режим, і отримані згодом результати будуть завищеними.

Розв'язок систем (1) і (2) здійснено чисельним методом у пакеті прикладних програм MATHCAD. При цьому теплові провідності визначалися формулами

$$\sigma_{p1} = \frac{\lambda_{p1} \cdot S_{p1}}{\delta_{p1}}, \quad \sigma_{p2} = \frac{\lambda_{p2} \cdot S_{p2}}{\delta_{p2}}, \quad \sigma_{p3} = \frac{\lambda_{p3} \cdot S_{p3}}{\delta_{p3}}, \quad \sigma_{\tau} = \frac{\lambda_{\tau} \cdot S_{\tau}}{\delta_{\tau}},$$

де λ_{p1} , λ_{p2} , λ_{p3} , λ_{τ} – коефіцієнт теплопровідності відповідно наконечника, що впливає, теплового містка, теплообмінника, біологічної тканини, $S_{p1,2,3,\tau}$ – площа поверхонь дотикання відповідно ТЕБ для заморожування тканин гортані та біологічної тканини, наконечника, і ТЕБ1, теплового містка й ТЕБ2, теплообмінника, $\delta_{p1,p2,p3}$, δ_{τ} – товщина відповідно наконечника, теплового містка, теплообмінника, біологічної тканини. Чисельні значення вихідних величин у виразах (3) прийняли такими [4]: $\lambda_{p1}=389$ Вт/м·К; $\lambda_{p2}=389$ Вт/м·К; $\lambda_{p3}=389$ Вт/м·К; $\lambda_{\tau}=0.2$ Вт/(м·К); $S_{p1}=25 \cdot 10^{-6}$ м²; $S_{p2}=10^{-4}$ м²; $S_{p3}=36 \cdot 10^{-4}$ м²; $\delta_{p1}=0.01$ м; $\delta_{p2}=0.13$ м; $\delta_{p3}=0.02$ м; $\delta_{\tau}=0,01$ м.

З метою оцінки тривалості виходу обладнання на робочий режим, а також часу експозиції впливу, у завдання розрахунків входило одержання температурного поля системи прилад – об'єкт впливу залежно від часу за температури навколишнього середовища $T_{cp}=298$ К для випадку функціонування системи без навантаження (рис. 2 і рис. 3) та у випадку впливу на тканину гортані (рис. 4). Отримані часові залежності температури тканини гортані, наконечника, теплового містка й рідинного теплообмінного апарату за різних струмів живлення ТЕБ, а також для різних значень T_p .

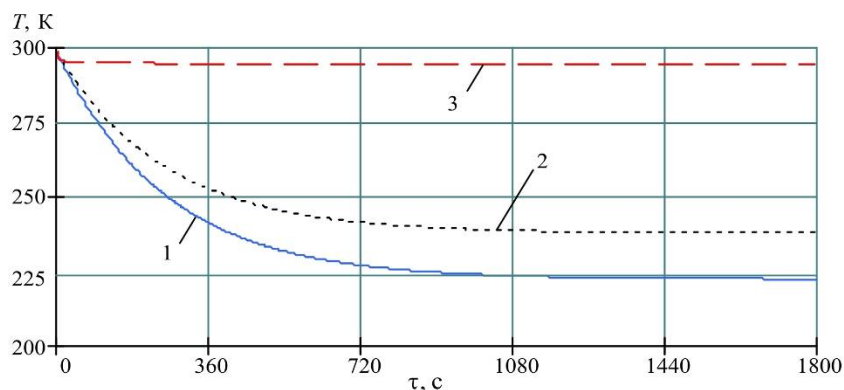


Рис. 2. Температурне поле ТЕП в залежності від часу без теплового навантаження:

1 – температура наконечника, 2 – температура теплового містка,
3 – температура рідинного теплообмінного апарату.

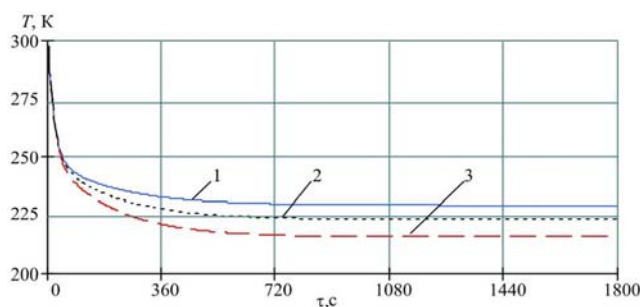


Рис. 3. Зміна температури наконечника, в часі без навантаження за струму живлення основної ТЕБ 5А та різних струмів живлення додаткової ТЕБ.
1 – 0.5 А, 2 – 0.75 А, 3 – 1 А

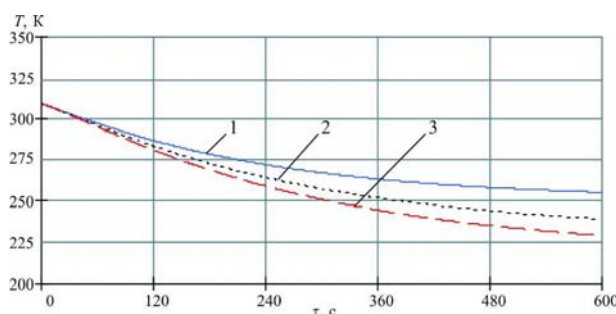


Рис. 4. Зміни температури тканин гортані у часі за різних струмів живлення основної ТЕБ. 1 – 2 А, 2 – 3.5 А, 3 – 5 А.

Як впливає із поданих даних, залежності носять монотонний спадний характер. Згідно з наведеними графіками без теплового навантаження температура наконечника, стабілізується приблизно через 18-20 хв. (рис 2.), що відповідає тривалості його виходу на робочий режим. Збільшення сили струму додаткової ТЕБ (рис. 3) з 0.5 до 1А за струму живлення основної ТЕБ 5А знижує температуру наконечника T_{p1} з 235 К до 220 К. Подальше збільшення сили струму призводить до росту теплоти Джоуля. Таким чином, за фіксованої температури T_p граничне зниження температури наконечника, обмежене величиною оптимального для даного типу ТЕБ струму живлення. Одержати більш глибоке зниження температури наконечника, можна, зменшивши значення температури рідини T_p , що протікає по теплообмінному рідинному апаратові. Так, для зниження температури тканини, наприклад, до 250 К за температури рідини $T_p=288$ К потрібно на 3 хв. менше часу, ніж у випадку, коли $T_p=298$ К.

Зниження тривалості досягнення необхідної температури тканини, приміром, до рівня 273 К, можна добитися збільшенням сили струму живлення додаткової ТЕБ. Для розглянутого випадку приміром, згідно із графіками залежностей, наведених на рис.4, збільшення сили струму з 2 до 5 А дали можливість скоротити цей час із 4 до 2.5 хв.

Експериментальні дослідження термоелектричної системи для локального заморожування тканин гортані

З метою підтвердження результатів математичного моделювання було проведено натурні випробування дослідного зразка термоелектричної системи для локального заморожування тканин гортані. Об'єктом експериментальних досліджень був дослідний зразок ТЕП для локального заморожування тканин гортані із двома і для порівняння з одним ТЕМ. Зовнішній вигляд дослідного зразка системи наведено на рис. 5.



Рис. 5. Зовнішній вигляд системи для локального заморожування тканин гортані.

Дослідний зразок у процесі експерименту був вміщений у теплоізольовану кліматичну камеру. Живлення ТЕБ здійснювалося джерелами електричної енергії Instek PSH – 3630 і GW Laboratory DC Power Supply GPR-1850HD. Навантаження на наконечник, моделювалося намотаним на кінець циліндра ніхромовим дротом. Вимірювання температури в процесі експерименту здійснювався за допомогою мідь-константанових термопар, опорні спаї яких розміщали в посудині Дюара, а сигнал знімався багатоканальним вимірювачем температури ИРТМ 2402/М3. Напряга й струм на ТЕБ фіксувалися за допомогою вмонтованих у джерела електричної енергії амперметрів і вольтметрів.

У процесі експерименту визначалися напруга і струм на ТЕБ, температура навколишнього середовища, температури в різних точках дослідного зразка.

У відповідності зі значенням максимального струму живлення для основної вимірювальної ТЕБ (5.8 А) і додаткової ТЕБ (1.7А) роботу обладнання тестували для чотирьох значень струму живлення (3; 4; 4.5 і 5.0А) основної батареї та трьох значень струму живлення додаткової батареї (0.5; 1; 1.5А).

Основним завданням проведення експериментальних досліджень дослідного зразка було визначення залежності температури від часу у контрольних точках за фіксованих значень струмів живлення ТЕБ (рис. 6 і 7).

Відповідно до отриманих даних на рис. 6 максимальний рівень зниження температури у випадку використання однієї основної ТЕБ становить 243 К (-30°C) за максимального струму в 5А та підвищується на 2°C, 4°C і 10°C для струмів живлення відповідно 4.5, 4 і 3 А. Виходячи з отриманих даних, можна підібрати оптимальний струм харчування для даної ТЕБ.

На рис. 7 показано часові залежності температури наконечника для різних струмів живлення в разі використання в обладнанні основної та додаткової ТЕБ. Зазначені залежності свідчать, що з використанням додаткової ТЕБ збільшення сили струму її живлення з 0.5 А до 1.5 А із живленням основної ТЕБ оптимальним струмом живлення, рівним 5А, температура наконечника знижується з -47 до -52°C.

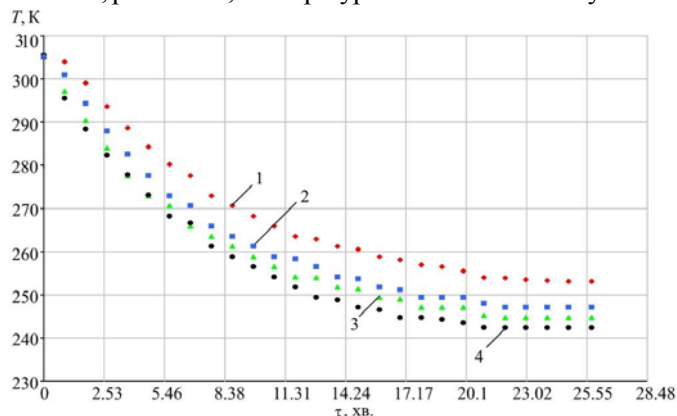


Рис. 6. Часова залежність температури наконечника при різних струмах живлення основної ТЕБ, без навантаження

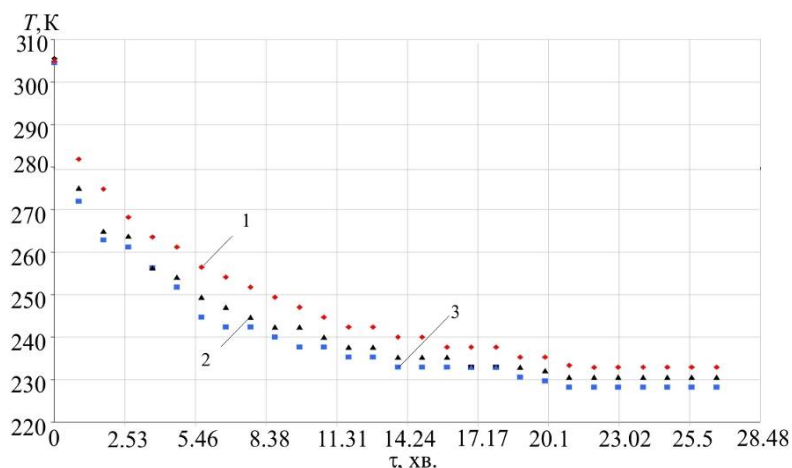


Рис.7. Часова залежність температури наконечника за різних струмів живлення додаткової ТЕБ без навантаження зі струмом живлення основної ТЕБ 5А.

Для оцінки зміни температури уздовж теплового містка, що має довжину 13 см., отримані залежності зміни температури по довжині містка для різних моментів часу без навантаження. Згідно з отриманими даними максимальний перепад температури по довжині містка при струмах живлення основної і додаткової ТЕБ відповідно 5 А і 1 А становить 287 К і припадає на початковий момент включення обладнання. По виході приладу в стаціонарний режим цей перепад не перевищує 3 К і вказує на відносну рівномірність розподілу температури по довжині теплового містка. Ця обставина дає можливість використовувати у побудові математичної моделі обладнання, усереднену температуру теплового містка. При цьому це спрощення не буде значно впливати на точність математичних розрахунків.

Для оцінки ефективності системи знімання тепла системи реєструвалася зміна температури гарячого спаю основної ТЕБ у часі. Для випадку відповідних струмів живлення основної і додаткової ТЕБ відповідно 5 А і 1 А величина температури гарячого спаю не перевищує 302 К за температури охолоджуючої рідини 293 К і швидкості плинину 0.07 л/сек.

Отримані експериментальні дані визначають прийнятну точність математичної моделі обладнання. Максимальна розбіжність розрахункових і експериментальних даних не перевищує 11%. Найбільше відхилення розрахункових даних від дослідів у випадку визначення температури наконечника спостерігається в основному в часовому проміжку, пов'язаному з виходом обладнання на режим.

Висновки

На основі досліджень можуть бути зроблені такі висновки

1. Одним з ефективних методів лікування лор-захворювань, таких як хронічний тонзиліт, фарингіт і ін., є локальне заморожування тканин гортані. Реалізація зазначеної методики може бути здійснена за рахунок використання ТЕБ як джерела холоду.
2. Розроблено конструкцію термоелектричної системи для локального заморожування тканин гортані, що складається із двох ТЕБ, з'єднаних між собою за допомогою суцільнометалевого теплового містка, забезпечена рідинним теплообмінником і наконечником.
3. Створена квазістаціонарна математична модель термоелектричної системи, яка розглядає обладнання як єдину сукупність елементів – теплообмінних обладнань (теплообмінника, теплового містка, ТЕБ, теплоізоляції наконечника, що впливає), що забезпечують зниження

- температури біологічного об'єкта за необхідний час до необхідного значення.
4. Встановлено, що без навантаження температура впливання наконечника стабілізується приблизно через 18-20 хв. при токах харчування від 1 до 3 А, що відповідає тривалості його виходу на робочий режим. При цьому збільшення сили струму з 1 до 3 А знижує температуру впливу наконечника з 275 до 237 А.
 5. У процесі проведення процедур необхідного рівня зниження температури тканини гортані (273 К) вдається досягти за 4 хв і 2.5 хв при токах енергоспоживання 2 А і 5 А.
 6. При зміні сили струму від 2 А до 5 А, відношення зміни температури до зміни сили струму зменшується. При збільшенні струму живлення з 2 А до 3 А температура тканини знижується з 267 до 250 К, збільшення сили струму з 3 А до 4 А знижує температуру з 250 К до 240 К, а збільшення струму живлення з 4 А до 5 А зменшує температуру до 233 К.
 7. При фіксованій температурі T_p граничне зниження температури впливу наконечника обмежено величиною оптимального струму ТЕБ. Отримати більш глибоке охолодження при даній величині струму живлення можна, зменшивши значення T_p .
 8. Розроблено експериментальний стенд і методику проведення вимірювань для натурних випробувань дослідного зразка. Результати експериментальних досліджень дослідного зразка обладнання показали задовільну збіжність розрахункових і дослідних даних. Найбільша розбіжність розрахункових і експериментальних даних не перевищило 11% на всьому діапазоні вимірювань.
 9. Результати теоретичних і експериментальних досліджень термоелектричної системи для заморожування тканин гортані показали її безсумнівні переваги у використанні на практиці.

Література

1. Баранов А.Ю. Криогенная физиотерапия / А.Ю. Баранов // Физиотерапия, бальнеология и реабилитация. - 2005. - № 3.
2. Баранов А.Ю. Искусственный холод на службе здоровья / А.Ю. Баранов // Вестник Международной академии холода. - 2006. - № 1.
3. Портнов В.В. Локальная воздушная криотерапия: механизм действия и применение в практике / В.В. Портнов // Курортные ведомости. - 2009. - №2.
4. Патент РФ № 2483691 Криохирургический аппарат // Павлов В.Н., Кунгурцев С.В., Кулаков Д.В., 2013.
5. Патент РФ № 2520253 Способ лечения опухолей носоглотки // Светицкий П.В., 2014.
6. Патент РФ № 2018273 Устройство для глубокого локального охлаждения ткани // Коченов В.И., 1994.
7. Патент РФ № 2496442 Крионаконечник с сапфировым хладопроводом-облучателем // Межов-Деглин Л.П., Курлов В.Н., Шикунова И.А., Макова М.К., Лохов А.В., 2013.
8. Патент РФ № 2372044 Криохирургический инструмент // Ерганов Х.Х., 2009.
9. Патент РФ № 2293538 Криогенный аппарат // Королев Ю.В., Иушин С.М., 2007.
10. Медицинская энциклопедия / под ред. Покровского В.И. - М.: Медицина, 2003.

Надійшла до редакції 14.04.2015

**НОВИНИ
МІЖНАРОДНОЇ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ
АКАДЕМІЇ**



ГУЦУЛ ІВАН ВАСИЛЬОВИЧ

8 липня на 69-му році пішов з життя професор кафедри теоретичної фізики, багаторічний декан фізичного факультету Гуцул Іван Васильович.

Іван Васильович Гуцул – випускник фізико-математичного факультету 1971р., доктор фізико-математичних наук, професор кафедри теоретичної фізики, член-кореспондент Міжнародної термоелектричної академії.

Народився 24 червня 1947 р. у селі Глушків на Івано-Франківщині. Закінчив Городенківську середню школу. Вищу освіту здобув на фізико-математичному факультеті Чернівецького університету, після закінчення якого склав вступні іспити до стаціонарної аспірантури кафедри теоретичної фізики цього ж вузу. Закінчивши аспірантуру, навчання в якій довелося перервати для проходження строкової служби, вирішив пов'язати своє життя з Чернівецьким університетом, де став працювати на посаді молодшого наукового співробітника науково-дослідної частини. Після захисту кандидатської дисертації у 1978 р. Івана Васильовича було призначено старшим науковим співробітником. У 1986 р. він розпочав викладацьку діяльність спочатку асистентом, а з 1990 р. – доцентом кафедри теоретичної фізики.

Одночасно з викладацькою роботою Іван Васильович інтенсивно займався науковими дослідженнями і в 2001 р. успішно захистив докторську дисертацію «Явища електро- та теплопереносу в анізотропних напівпровідниках».

Основний напрям наукових досліджень Гуцула І.В. - детальний аналіз можливостей анізотропних оптикотермоелементів, що пропонуються для використання при реєстрації і неперервному контролі променевих потоків різної потужності.

З червня 2003 по 2013 рік обирався деканом фізичного факультету.

У науковому доробку професора І.В. Гуцула понад 120 наукових і науково-методичних праць і 6 патентів на винаходи, під його керівництвом захищена одна кандидатська дисертація.

У ці надзвичайно тяжкі для рідних і близьких покійного дні Міжнародна термоелектрична академія, редакція журналу «Термоелектрика» поділяє почуття глибокого суму та невимовної втрати.

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

Для пришвидшення публікації статті просимо просимо дотримуватись наступних правил:

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

