Інститут термоелектрики Національної академії наук та Міністерства освіти і науки України

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 3 *2016*

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський
Л.М. Вихор
В.В. Лисько
С.В. Мельничук
Б.І. Стадник
О.Я. Лусте
О.І. Рогачова
А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*
С.П. Ашмонтас, *Литва*
Ж.К. Теденак, *Франція*
Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*
Л. Чен, *Китай*
Т. Кайя, *США*
Ю. Грін, *Німеччина*
А.І. Касіян, *Молдова*
Т. Кадзікава, *Японія*
Т. Трітт, *США*
С.О. Філін, *Польща*
Д. Шарп, *США*
Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

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 Н.В. Харбака

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, Головпоштамт, 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: 25.07.2016 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 наукиУкраїни, 2016

ЗМІСТ

Загальні проблеми

Шабловський Я.О. Електроіндукована і магнітоіндукована кріогенерація в кристалічних діелектриках 5

Теорія

Горський П.В. Гігантська термоЕРС шаруватих термоелектричних матеріалів у квантуючому магнітному полі 15

Матеріалознавство

Ромака В.А., Рогль П.-Ф., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В., Качаровський Д., Горинь А.М. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ 24

Галущак М.О., Мудрий С.І., Лоп'янко М.А., Оптасюк С.В., Семко Т.О., Никируй Л.І., Горічок І.В. П Фазовий склад і термоелектричні властивості матеріалів у системі *Pb-Ag-Te* 34

Конструювання

Анатичук Л.І., Кузь Р.В. Термоелектричний генератор для вантажівок 41

Константинович І.А. Про ефективність гіротропних термоелементів у режимі охолодження 48

Максимук М.В. Комп'ютерне проектування термоелектричного передпускового нагрівника на газовому паливі 54

Луценко В.Ю., Жагров А.С. Експериментальне дослідження періодичного перехідного режиму роботи термоелектричного генератора 65

Дудаль В.О. Граничні можливості підземних термоелектричних генераторів 72

Метрологія і стандартизація

Лисько В.В. Аналіз похибок при визначенні термоелектричних властивостей матеріалу методом Хармана 80

Новини

Стадник Б.І. До 80-річчя від дня народження 97

УДК 669.017

Шабловський Я.О.

Шабловський Я.О.

Гомельський державний технічний університет ім. П.О. Сухого,
просп. Жовтня, 48, Гомель, 246746, Білорусія

ЕЛЕКТРОІНДУКОВАНА І МАГНІТОІНДУКОВАНА КРІОГЕНЕРАЦІЯ В КРИСТАЛІЧНИХ ДІЕЛЕКТРИКАХ

Виконаний термодинамічний аналіз індукованого калоричного відгуку діелектричних кристалів на вплив електричного й магнітного поля. Визначені кількісні характеристики електрокалоричного й магнітокалоричного ефектів. Показано, що електрокалоричний ефект (ЕКЕ) не є ефектом, зворотним піроелектричному ефекту, а магнітокалоричний ефект (МКЕ) не є ефектом, зворотним піромагнітному ефекту. Із цієї причини ЕКЕ може спостерігатися в несегнетоелектричних діелектриках, а МКЕ може спостерігатися в неферомагнітних матеріалах.

Ключові слова: кріогенерація, електрокалоричний ефект, магнітокалоричний ефект.

Thermodynamic analysis of the induced caloric response of dielectric materials to the application of the electric and magnetic fields is performed. Quantitative characteristics of the electrocaloric and magnetocaloric effects are determined. It is shown that the electrocaloric effect (ECE) is not reverse to the pyroelectric effect, and the magnetocaloric effect (MCE) is not reverse to the pyromagnetic effect. For this reason the electrocaloric effect can be observed in nonferroelectric dielectrics, and the magnetocaloric effect can be observed in nonferromagnetic materials.

Key words: cryogeneration, electrocaloric effect, magnetocaloric effect.

Вступ

Одним з перспективних напрямків розвитку термоелектрики є створення нових типів термоелементів, здатних розширити те коло технічних можливостей, які в цей час реалізуються за допомогою "класичних" термоелементів [1, 2]. Особливо це стосується розробки принципово нових конструкцій охолоджуючих елементів.

Потреба в них обумовлена наростаючою мініатюризацією елементів мікроелектроніки, для стійкої роботи яких необхідний відвід досить значних (до 1 кВт/см^2) потоків тепла з дуже малих площ на поверхні мікросхеми. У цей час це технічне завдання цілком успішно вирішується термоелектричними методами [3], однак у перспективі застосування термоелектричних елементів для охолодження й термостабілізації пристроїв мікроелектроніки може натрапити на обмеження, обумовлені порівняно невеликою холодопродуктивністю таких елементів [4].

Можливий шлях подолання цього утруднення – кріогенерація за рахунок електро- і магнітоіндукованих калоричних ефектів у кристалах. Багато фахівців переконані (див., наприклад, [5, 6]), що твердотільні кріогенератори здатні витиснути традиційні парокомпресійні холодильні установки. Тому останнім часом помітно активізувався пошук матеріалів, придатних для створення робочих тіл таких кріогенераторів.

Необхідно відразу підкреслити важливу особливість: цей пошук ведеться винятково серед речовин, що володіють доменною структурою – сегнетоелектриків і феромагнетиків. Прийнято вважати[5, 7], що ефективність застосування матеріалу в якості електрокалоричного (або магнітокалоричного) визначається здатністю його структури до спонтанного електричного (або магнітного) упорядкування. Керуючись цим, електрокалоричні матеріали традиційно вибирають із числа сегнетоелектриків, а магнітокалоричні матеріали – із числа феромагнетиків. При цьому для кріогенерації використовують температурну область поблизу точки сегнетоелектричного (або феромагнітного) перетворення. У цій області доменізуючі матеріали мають екстремально високу сприйнятливість до впливу електромагнітного поля, однак температурна нестабільність характеристик таких матеріалів також дуже висока. У результаті виявляється, що для ефективної кріогенерації потрібні унікальні матеріали із практично несумісними характеристиками.

Вперше на цю особливість звернув увагу Л.П. Булат [4, 6], який висловив припущення, що високоінтенсивний магнітокалоричний ефект можливий і в неферомагнітних матеріалах. У даній роботі ця ідея одержала подальший розвиток. Нижче ми виконаємо термодинамічний аналіз калоричних властивостей кристалічних матеріалів, індукованих електромагнітним впливом, і виявимо ряд нетривіальних якісних і кількісних закономірностей електрокалоричного й магнітокалоричного ефектів у кристалічних діелектриках.

Термодинамічний аналіз

При внесенні зразка речовини в електричне або в магнітне поле в об’ємі зразка створюється власне поле, що відрізняється від вихідного поля, котре діє на зразок ззовні. Якщо зразок речовини, що перебуває в електричному полі з напруженістю E, є квазідвомірним (монокристалічна пластина, перпендикулярна полю E), то напруженість E' електричного поля в об’ємі такого зразка визначається рівністю [8]

$$E' = \frac{E}{\varepsilon}, \tag{1}$$

де ε – діелектрична проникність речовини. Якщо ж зразок речовини в електричному полі не є квазідвовимірним, то напруженість електричного поля в об’ємі цього зразка можна оцінити по формулі [8]

$$E' = \frac{3\overline{\varepsilon}}{\varepsilon + 2\overline{\varepsilon}} E, \tag{2}$$

де $\overline{\varepsilon}$ – діелектрична проникність середовища, що оточує зразок речовини. У випадку, коли зразок речовини зазнає дії магнітного поля з індукцією B, то в об’ємі цього зразка магнітна індукція B' й напруженість магнітного поля h' будуть відповідно рівні [9]

$$B' = \mu B, \qquad h' = \frac{B}{\mu_0 (1 + \iota\varsigma)}. \tag{3}$$

Тут μ_0 – магнітна проникність вакууму, $\mu = (1 + \varsigma)$ – магнітна проникність речовини, ς – магнітна сприйнятливість речовини, ι – фактор розмагнічування, що визначається геометричною формою зразка речовини (див. [9]).

Елементарна робота δR зі створення в речовині власних полів виражається за допомогою об'ємних інтегралів у вигляді наступної рівності [10]:

$$\delta R = \int_{\upsilon} E' \delta D \, d\upsilon + \int_{\upsilon} h' \delta B' d\upsilon, \tag{4}$$

де $D = \varepsilon_0 \varepsilon E'$ – електрична індукція, ε_0 – діелектрична проникність вакууму. Оскільки величини $E', D,\ h'$ і B' у виразі (4) відносяться до одиниці об'єму речовини, вираз для диференціала молярної внутрішньої енергії U однорідної речовини в електромагнітному полі має такий вигляд:

$$dU = TdS - p_{\circ} dV + V E' dD + V h' dB', \tag{5}$$

де T – температура, S – молярна ентропія, V – молярний об'єм речовини, p_o – тиск середовища, що оточує зразок речовини.

Зразок, над яким проводиться робота δR, не перебуває в теплоізольованому стані. Тому зазначена робота обумовлює не тільки зміну об'єму зразка речовини, але й зміну його ентропії. Насправді, підставляючи (1) – (3) в (5), одержуємо, що при впливі на речовину електричного поля

$$dU = TdS - p_{\circ} dV + V d(LE^2) = TdS - (p_{\circ} + LE^2) dV + d(VLE^2), \tag{6}$$

а при впливі магнітного поля

$$dU = TdS - p_{\circ} dV + V d(\ell B^2) = TdS - (p_{\circ} + \ell B^2) dV + d(V \ell B^2), \tag{7}$$

де

$$\ell = \frac{\mu}{2\mu_0 (1 + \iota\varsigma)}. \tag{8}$$

При цьому для квазідвовимірних монокристалічних діелектриків

$$L = \frac{\varepsilon_0}{2\varepsilon}. \tag{9}$$

Якщо ж зразок речовини не можна вважати квазідвомірним, то

$$L = \frac{9\varepsilon_0 \varepsilon \overline{\varepsilon}^2}{2(\varepsilon + 2\overline{\varepsilon})^2}. \tag{10}$$

З (6) і (7) випливає, що збільшення молярної внутрішньої енергії й молярної ентропії речовини, викликані електричним полем (Δ_e) і магнітним полем (Δ_m), виражаються рівностями

$$\Delta_e U = VLE^2, \qquad \Delta_m U = V \ell B^2, \tag{11}$$

$$\Delta_e S = \frac{VLE^2}{T}, \qquad \Delta_m S = \frac{V \ell B^2}{T}. \tag{12}$$

Тиск $p = -\left(\partial U / \partial V\right)_S$, що відповідає термодинамічній рівновазі зразка речовини в електромагнітному полі, визначається рівністю

$$p = p_{\circ} + p_e + p_m, \tag{13}$$

де

$$p_e = LE^2, \qquad p_m = \ell B^2. \tag{14}$$

Ізобарно-ізотермічні збільшення молярної ентальпії $H = U + pV$ й молярної енергії Гібса $G = U + pV - TS$, викликані впливами електричного й магнітного поля, виражаються рівностями

$$\Delta_e G = p_e V, \qquad \Delta_m G = p_m V; \tag{15}$$

$$\Delta_e H = 2p_e V, \qquad \Delta_m H = 2p_m V, \tag{16}$$

а молярна вільна енергія $A = U - TS$ речовини в електромагнітному полі не змінюється.

Результати і їх обговорення

Кількісною характеристикою ЕКЕ є електрокалоричний коефіцієнт $\Xi_{\mathrm{e}} = (\partial T/\partial E)_S$.

Скористаємося формальними термодинамічними рівностями

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \frac{T}{C_E}, \tag{17}$$

$$C_E = C_p - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E, \tag{18}$$

де C_p – ізобарна теплоємність, C_E – теплоємність при постійному електричному полі. З (13), (14) випливає, що

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E = E^2 \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_E.$$

Величина $(\partial L/\partial T)_E$ визначається температурною залежністю діелектричної проникності ε. Однак якщо діелектрик не є сегнетоелектричним, то зазначеною температурною залежністю можна знехтувати: $(\partial L/\partial T)_E \approx 0$. Тому для несегнетоелектричних діелектриків замість (18) будемо мати $C_E = C_p$. Тоді, повертаючись до рівності (17), з врахуванням (12) одержуємо:

$$\Xi_{\mathrm{e}} = -\frac{2VLE}{C_p}. \tag{19}$$

З (19) випливає, що якщо напруженість електричного поля змінюється з часом *t* за законом $E(t)$, то до моменту $t = \tau$ температура несегнетоелектричного кристала зміниться на величину

$$\Delta T_{\mathrm{e}}(\tau) = -\frac{2VL}{C_p}\int_0^{\tau} E(t)\frac{dE}{dt}\,dt, \tag{20}$$

де за початок відліку часу $(t = 0)$ береться момент початку зміни напруженості електричного поля.

Аналогічно, скориставшись рівностями

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T \frac{T}{C_B}, \qquad C_B = C_p - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_B,$$

де C_B – теплоємність при постійній магнітній індукції, для магнітокалоричного коефіцієнта $\Xi_{\mathrm{m}} = (\partial T/\partial B)_S$ одержимо:

$$\Xi_{\mathrm{m}} = -\frac{2V\ell B}{C_p}. \tag{21}$$

Звідси випливає, що якщо магнітна індукція змінюється з часом t за законом $B(t)$, то до моменту $t = \tau$ температура неферомагнітної речовини зміниться на величину

$$\Delta T_{\rm m}(\tau) = -\frac{2V\ell}{C_p}\int_0^{\tau} B(t)\frac{dB}{dt}\,dt, \tag{22}$$

де за початок відліку часу приймається момент початку зміни магнітної індукції.

Формули (19) – (22) показують, що інтенсивність індукованих калоричних ефектів тим вища, чим більший молярний об'єм калоричного матеріалу й чим менша його теплоємність, як цього й слід було очікувати, виходячи із традиційних кристалофізичних представлень (див., наприклад, [11]). Разом з тим, отримані результати спонукують переглянути розповсюджену точку зору, що ефективними калоричними матеріалами можуть бути тільки речовини, що володіють доменною структурою.

За усталеною традицією ЕКЕ розглядають як ефект, зворотний піроелектричному ефекту [11]. У дійсності це не так. Відповідно до загальних диференціальних співвідношень термодинаміки [12] має місце рівність

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T = -\frac{\Xi_{\rm e} C_E}{T}. \tag{23}$$

Суттєво, що величина P у виразі (23) є повна електрична поляризація речовини, що включає не тільки спонтанну (піроелектричну) поляризацію, але й індуковану поляризацію, створювану зовнішнім електричним полем. Із цієї причини ЕКЕ не тільки не є ефектом, зворотним піроефекту, але й навіть не перебуває в прямій залежності з ним.

Цей висновок має важливий наслідок: можливість спостереження ЕКЕ не обмежується піроелектричними матеріалами. Через (9), (10) і (19) вимога $\Xi_{\rm e} \neq 0$ виконується для всіх діелектричних матеріалів (для електропровідних середовищ $\Xi_{\rm e} = 0$, тому що для таких середовищ $\varepsilon \to \infty$, внаслідок чого $L = 0$). При цьому сегнетоелектрики аж ніяк не мають очевидних переваг. Як видно з (20), ефективність електрокалоричної кріогенерації визначається не тільки власними характеристиками матеріалу, але й формою його зразка {порівн. формули (9) і (10)}, а також темпом наростання напруженості зовнішнього електричного поля.

Особливу увагу слід звернути на вищезгадану залежність ефективності електрокалоричної кріогенерації від геометричної форми робочого тіла. У ході обробки експериментальних даних [13 – 54] нами за формулами (9) і (10) розраховані значення параметра L для найбільш добре вивчених діелектричних кристалів (див. таблицю). Розрахунки показують, що переходу від квазідвовимірного зразка до тривимірного відповідає зміна величини параметра L в 8 – 10 раз.

Таблиця

Діелектричні властивості електрокалоричних матеріалів

Речовини	Параметр L		Речовини	Параметр L		Речовини	Параметр L	
	Квазідвовимірний зразок, $L\cdot 10^{13}$	Тривимірний зразок, $L\cdot 10^{12}$		Квазідвовимірний зразок, $L\cdot 10^{13}$	Тривимірний зразок, $L\cdot 10^{12}$		Квазідвовимірний зразок, $L\cdot 10^{13}$	Тривимірний зразок, $L\cdot 10^{12}$
AgBr	3.379	2.289	*$CaCeO_3$*	2.108	1.582	*GaP*	4.137	2.643
AgCl	3.599	2.397	*CaF_2*	5.251	3.088	*GaSb*	2.750	1.958

Продовження таблиці

AgI	6.324	3.443	$Ca(NO_3)_2$	6.769	3.573	*Ge*	2.767	1.968
Ag_2O	5.031	3.006	*CaO*	3.752	2.469	α-HIO_3	1.581	1.240
AlAs	4.401	2.756	$CaWO_4$	1.346	1.076	$HgCl_2$	3.162	2.179
AlP	4.517	2.804	$CaZrO_3$	1.581	1.240	*HgSe*	1.723	1.335
$AlPO_4$	3.144	2.170	*CdO*	2.021	1.528	*HgTe*	2.108	1.582
AlSb	3.677	2.434	*CdS*	1.525	1.201	*InAs*	3.053	2.122
$(AlF)_2SiO_4$	2.197	1.636	*CdSe*	1.473	1.166	*InP*	3.525	2.361
Al_2O_3	1.595	1.249	$CdSnAs_2$	3.231	2.214	*InSb*	2.501	1.817
BP	3.816	2.499	*CdTe*	4.257	2.695	*KBr*	9.262	4.143
$BaCl_2$	4.513	2.802	Co_2O_3	4.616	2.844	*KCl*	9.459	4.179
BaF_2	6.048	3.358	*CsBr*	6.800	3.582	*KF*	7.317	3.720
$Ba(NO_3)_2$	8.943	4.083	*CsCl*	6.149	3.389	*KI*	8.962	4.087
BaO	1.302	1.045	*CsI*	7.835	3.847	KNO_2	1.771	1.366
$BaZrO_3$	2.214	1.646	*CuBr*	5.534	3.187	KNO_3	8.854	4.066
BeO	6.023	3.350	*CuCl*	4.427	2.767	$LaScO_3$	1.476	1.167
$Bi_4(GeO_4)_3$	2.767	1.968	*CuI*	6.811	3.584	*LiBr*	3.659	2.425
$CaCO_3$	1.800	1.385	*GaN*	1.506	1.188	$LiGaO_2$	1.876	1.435
LiI	4.014	2.588	*PbBr*	1.476	1.167	SrF_2	5.757	3.263
Li_2GeO_3	1.652	1.287	PbI_2	2.128	1.594	$Sr(NO_3)_2$	8.306	3.952
MgF_2	8.943	4.083	$Pb(CO_3)_2$	1.845	1.415	*SrO*	3.329	2.264
MgO	4.517	2.804	$PbCl_2$	1.321	1.059	$SrSO_4$	3.850	2.514
$MgSO_4$	5.399	3.140	PbF_2	1.511	1.192	β-Ta_2O_5	1.845	1.415
$MgTiO_3$	2.459	1.793	$Pb(NO_3)_2$	2.635	1.894	ThO_2	2.342	1.724
MnO	2.446	1.785	*PbO*	2.012	1.522	*TlBr*	1.481	1.171
NH_4Cl	6.361	3.454	PbO_2	1.703	1.321	*TlCl*	1.388	1.106
NH_4I	7.633	3.798	*RbBr*	9.090	4.111	$TlNO_3$	2.683	1.921
NaBr	7.391	3.738	*RbCl*	9.016	4.097	Tl_3TaS_4	3.304	2.251
$NaBrO_3$	7.767	3.830	*RbF*	7.491	3.763	Tl_3TaSe_4	4.383	2.749
NaCl	7.877	3.856	*RbI*	8.962	4.087	Tl_3VS_4	3.162	2.179
$NaClO_3$	8.384	3.969	$RbInSO_4$	6.463	3.485	UO_2	1.845	1.415
$NaClO_4$	7.686	3.811	*S*	3.647	2.419	$Y_3Al_5O_{12}$	3.784	2.484
NaF	7.378	3.735	*Se*	7.378	3.735	*ZnO*	1.500	1.184
NaI	6.708	3.555	*Si*	3.720	2.454	α-*ZnS*	1.703	1.321
$NaSO_4$	5.604	3.212	α-SiO_2	3.196	2.197	β-*ZnS*	5.334	3.117
$NdAlO_3$	2.530	1.834	Sm_2O_3	2.059	1.551	*ZnSe*	4.865	2.943
$NdScO_3$	1.640	1.279	SnO_2	1.845	1.415	*ZnTe*	4.383	2.749
Ni_2O_3	3.440	2.319	$SrCl_2$	4.817	2.924			

Зробивши в міркуваннях, що відносяться до співвідношення (23), очевидні формальні заміни й перепозначення, неважко аналогічним чином переконатися, що МКЕ не є ефектом, зворотним піромагнітному ефекту, і тому може спостерігатися не тільки у феромагнетиках. З формул (21), (22) видно, що за основними формальними ознаками МКЕ подібний до ЕКЕ: ефективність магнітокалоричної кріогенерації визначається формою часової розгортки магнітної індукції й геометричною формою зразка. Однак вирішальним фактором є характер залежності $B(t)$. Через те, що в неферромагнетиках магнітна проникність μ незначно відрізняється від одиниці, а магнітна

сприйнятливість $\varsigma << 1$, власні магнітні властивості таких матеріалів практично не впливають на МКЕ: згідно з формулою (8) для неферомагнетиків $\ell \approx \dfrac{1}{2\mu_0} = 3.979 \cdot 10^5$ м/Гн.

Можливості електроіндуційованной і магнітоіндуційованной кріогенерації, описуваної формулами (20) і (22), природно порівняти з "класичної" електроіндуційованной твердотільної кріогенерації за рахунок ефекту Пельтьє.

Основним показником, за яким термоелектричні холодильники мають явну перевагу в порівнянні вищеописаними методами кріогенерації, є габаритний фактор. Електрокалорічні й у ще більшому ступені магнітокалоричні холодильники поступають термоелектричними по компактностями, оскільки з огляду формули (20) і (22) для здійснення електроіндуційованной і магнітоіндуційованной кріогенерації необхідні пристрої, що забезпечують циклічні зміни електричного й магнітного поля з несиметричною формою тимчасового розгорнення.

Із цілої низки ознак (безшумність, екологічна безпека, можливість швидкого охолодження, можливість реверсування "охолодження/нагрівання") електроіндуційованной й магнітоіндуційованной кріогенерації аналогічного термоелектричного охолодження. Найбільший інтерес представляють переваги електроіндуційованной і магнітоіндуційованной кріогенерації в порівнянні з термоелектричним охолодженням.

Ці переваги в першу чергу обумовлені відсутністю джоулевих втрат, завдяки якому холодильний коефіцієнт η відповідних генераторів може суттєво перевищувати значення холодильного коефіцієнта найбільш ефективних термоелектричних холодильників. А саме, при електрокалорічній криогенерации

$$\eta_e = \frac{T_0 - \Delta T_e}{\Delta T_e}, \tag{24}$$

а при магнітоіндуційованной кріогенерації

$$\eta_m = \frac{T_0 - \Delta T_m}{\Delta T_m}, \tag{25}$$

де T_0 – початкова температура (температура навколишнього середовища), а ΔT_e й ΔT_m визначаються формулами (20) і (22) відповідно.

Ще однією важливою перевагою є відносно слабка залежність інтенсивності електроіндуційованной і особливо магнітоіндуційованной кріогенерації від властивостей робочої речовини. Як вже зазначалося вище вирішальними факторами, є геометрична форма зразка робочої речовини і у ще більшому ступені форма тимчасового розгорнення електричного (або магнітного) поля. Остання обставина має особливе значення, тому що позбавляє не тільки від необхідності пошуку "ефективних" матеріалів, але й від необхідності використання надсильних полів. Справді, оптимізуючи форму тимчасового розгорнення поля, тобто підвищуючи величину $\dfrac{dE}{dt}$ або $\dfrac{dB}{dt}$, можна домогтися високих значень холодильних коефіцієнтів η_e і η_m навіть у відносно слабких електромагнітних полях [див. формули (20), (22), (24), (25)].

Висновок

1. Виконаний термодинамічний аналіз індукованого калоричного відгуку діелектричних матеріалів на вплив електричного й магнітного поля [формули (6 – 16)], що дозволило дати кількісний опис ЕКЕ й МКЕ [формули (19 – 22)].

2. Показано, що ЕКЕ не є ефектом, зворотним піроелектричному ефекту, а МКЕ не є ефектом, зворотним піромагнітному ефекту. Із цієї причини ЕКЕ може спостерігатися в несегнетоелектричних діелектриках, а МКЕ може спостерігатися в неферомагнітних матеріалах.
3. Встановлено, що вплив власних характеристик калоричного матеріалу на ефективність кріогенерації за допомогою ЕКЕ й МКЕ не є визначальним. Вирішальним фактором служить темп наростання інтенсивності зовнішнього електромагнітного поля. Цей висновок узгоджується з результатами роботи [55], у якій експериментально спостерігався ефект впливу форми часової розгортки електричного поля на інтенсивність ЕКЕ.

Литература

1. Anatychuk L.I. Rational areas of investigation and application of thermoelectricity // Journal of Thermoelectricity. – 1993. – N 1. P.5 – 20.
2. Самойлович А.Г. Термоэлектрические и термомагнитные методы превращения энергии. – Черновцы: Рута, 2006. – 226 с
3. Булат Л.П. Термоэлектрическое охлаждение. С.-Петербург: Санкт-Петербургский университет низкотемпературных и пищевых технологий. – 2002. – 147 с.
4. Булат Л.П., Пахомов О.В., Старков А.С. Нетрадиционные методы термостабилизации элементов фото- и мик-роэлектроники // Прикладная физика. – 2010. – № 2. – С. 73 – 80.
5. Синявский Ю.В., Луганский Г.Е. Экспериментальное исследование макета и прогнозируемые характеристики электрокалорических рефрижераторов // ДАН. – 1992. Т. 323. – № 2. С.322 – 325.
6. Булат Л.П. Твёрдотельные охлаждающие системы // Термоэлектричество. – 2007. – № 3. – С. 15 – 21.
7. Флёров И.Н. Калорические эффекты в твёрдых телах и перспективы их практического использования // Известия Санкт-Петербургского университета низкотемпературных и пищевых технологий. – 2008. – Вып. 1. – С. 41 – 63.
8. Губкин А.Н. Теория диэлектрической поляризации. М.: Высшая школа. – 1971. – 272 с.
9. Дорфман Я.Г. Магнитные свойства и строение вещества. М.: Гос. изд-во технико-теорет. лит. – 1955. – 376 с. – С. 60.
10. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука. – 1982. – С. 71.
11. Желудев И.С. Физика кристаллических диэлектриков. М.: Наука. – 1968. – 464 с.
12. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Изд-во МЭИ. – 2010. – 256 с.
13. Narasimhan, P. T. Dielectric properties of ionic crystals / P. T. Narasimhan, R. S. Krishnan // Progress in crystal physics. Vol. 1 (Thermal, elastic and optical properties) / R. S. Krishnan. – Madras: S. Viswanathan. – 1958. – Ch. 7. – P. 184–198.
14. Bottger G.L., Geddes A.L. Infrared lattice vibrational spectra of AgCl, AgBr, and AgI // The Journal of Chemical Physics. – 1967. – Vol. 46. – № 8. – P. 3000–3004.
15. Roberts S. Dielectric constants and polarizabilities of ions in simple crystals and barium titanate // Physical Review. –1949. – Vol. 76. – № 8. – P. 1215–1220.
16. Adachi S. GaAs and related materials: bulk semiconducting and superlattice properties. – Singapore: World Scientific. – 1994. – 675 p.
17. Berger, L. I. Semiconductor materials / L. I. Berger. – Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc. – 1997. – 496 p.
18. Springer handbook of condensed matter and materials data / Ed.: W. Martienssen, H. Warlimont. – Berlin-Heidelberg: Springer. – 2005. – 1121 p.

19. Young K.F., Frederikse H.P.R. Compilation of the static dielectric constant of inorganic solids // Journal of Physical and Chemical Reference Data. – 1973. – Vol. 2. – № 2. – P. 313–409.
20. Оптические материалы для инфракрасной техники. Отв. ред. А. А. Аскоченский. – Москва: Наука. – 1965. – 335 с.
21. Таблицы физических величин / под ред. И. К. Кикоина. – Москва: Атомиздат. – 1976. – 1008 с.
22. Lowndes R.P. Dielectric response of the alkaline earth fluorides // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1969. – Vol. 2. – № 9. – P. 1595–1605.
23. Сканави Г. И. Физика диэлектриков (область слабых полей). – Москва: Гостехиздат. – 1949. – 500 с.
24. Schweppe H. Electromechanical properties of bismuth germanate $Bi_4(GeO_4)_3$ // IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics. – 1969. – Vol. SU-16. – № 4. – P. 219.
25. Литвин Б.Н., Шалдин Ю.В., Питовранова И.Е. Синтез и электрооптические свойства монокристаллов *Si*-силленита // Кристаллография. – 1968. – Т. 13. – № 5. – С. 1106 – 1108.
26. Физические свойства алмаза. Справочник под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наукова думка. – 1987. – 188 с.
27. Brower Jr., W. S., Fang P.H. Dielectric constants of scheelite structure crystals // Journal of Applied Physics. – 1969. – Vol. 40. – № 12. – P. 4988 – 4989.
28. Burstein E., Pinczuk A., Wallis R.F. Lattice dynamical properties of narrow-gap semiconductors // The physics of semimetals and narrow-gap semiconductors: proceedings of the conference, Dallas, 20–21 mar. 1970 yr. / ed.: D. L. Carter, R. T. Bate. – New York: Pergamon Press. – 1971. – P. 251 – 272.
29. Berlincourt D., Jaffe H., Shiozawa L.R. Electroelastic properties of the sulfides, selenides, and tellurides of zinc and cadmium // Physical Review. – 1963. – Vol. 129. – № 3. – P. 1009 – 10107.
30. Baars J., Sorger F. Reststrahlen spectra of HgTe and $Cd_xHg_{1-x}Te$ // Solid State Communications. –1972. – Vol. 10. – № 9. – P. 875 – 878.
31. Физико-химические свойства окислов. Справочник под ред. Г. В. Самсонова.. Москва: Металлургия, 1978. 472 с.
32. Handbook of chemistry and physics / ed.: D. R. Lide. 90th ed. New York: CRC Press LLC. –2010. – 2758 p.
33. Axe, J.D., Pettit G.D. Lattice spectrum and dielectric properties of EuF_2 // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – Vol. 27. – № 4. – P. 621–624.
34. Barker Jr., A. S., Ilegems M. Infrared lattice vibrations and free-electron dispersion in GaN // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 1973. – Vol. 7. – № 2. – P. 743 – 750.
35. Kumazaki K. Dielectric constant in $Zn_xHg_{1-x}Se$ determined by Raman scattering // Physica Status Solidi B. – 1990. – Vol. 160. – № 2. – P. K173 – K176.
36. Handbook on physical properties of semiconductors: in 3 vol. / ed.: S. Adachi. – New York: Kluwer Academic Publishers, 2004. Vol. 3: II–VI compound semiconductors. 472 p.
37. Alzamil M. A. Study of static dielectric constant of *n*-type *InAs* // Research Journal of Applied Sciences, Engineering and Technology. – 2013. – Vol. 5. – № 2. – P. 481 – 484.
38. Nanamatsu S., Doi K., Takahashi M. Piezoelectric, elastic and dielectric properties of $LiGaO_2$ // Japanese Journal of Applied Physics. 1972. Vol. 11, № 6. P. 816–822.
39. Scott B.A., Ingebrigtsen K.A., Tseng C.C. Crystal growth and properties of pyroelectric Li_2GeO_3 // Materials Research Bulletin. – 1970. – Vol. 5. – № 12. – P. 1045 – 1049.
40. Chaudhury A.K., Rao K.V. Dielectric properties of single crystals of MnO and of mixed crystals of *MnO/CoO* and *MnO/NiO* // Physica Status Solidi. – 1969. – Vol. 32. – № 2. – P. 731 – 739.
Sharif S.M. Study of elastic properties of ammonium iodide (NH_4I) with NaCl structure // SUST

Studies. – 2011. – Vol. 14. – № 2. – P. 76 – 83.
41. Mason W.P. Elastic, piezoelectric, and dielectric properties of sodium chlorate and sodium bromate / W. P. Mason // Physical Review. – 1946. – Vol. 70. – № 7/8. – P. 529 – 537.
42. Di Giura V., Spinolo G. Measurement of the low-frequency dielectric constant in some alkali halides // Il Nuovo Cimento B. – 1968. – Vol. 56. – № 1. – P. 192 – 194.
43. Езучевская В.М., Сыркин Я.К., Дейчман Э.Н. Диэлектрическая поляризация кристаллогидратов сульфата индия – рубидия // Журнал неорганической химии. – 1964. – Т. 9. – № 6. – С. 1495.
44. Смагин А.Г., Ярославский М.И. Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы. Москва: Энергия. – 1970. – 488 с.
45. Pavlovic A.S. Some dielectric properties of tantalum pentoxide // The Journal of Chemical Physics. – 1964. – Vol. 40. – № 4. – P. 951 – 956.
46. Behera R.K., Deo C.S. Atomistic models to investigate thorium dioxide (ThO_2) // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2012. – Vol. 24. – № 21. – P. 215405-1 – 215405-15.
47. Isaacs T.J., Weinert R.W. Crystal growth and properties of Tl_3BX_4 crystals for acoustic surface-wave and bulk acoustic devices // Journal of Electronic Materials. – 1976. – Vol. 5. – № 1. – P. 13 – 22.
48. Isaacs T.J. Tl_3VS_4 as an acousto-optic and surface wave material // Journal of Electronic Materials. – 1975. – Vol. 4. – № 1. – P. 67 – 75.
49. Dolling G., Cowley R.A., Woods A.D. The crystal dynamics of uranium dioxide // Canadian Journal of Physics. – 1965. – Vol. 43. – № 8. – P. 1397 – 1413.
50. Hurrell J.P. Optical phonons of yttrium aluminum garnet // Physical Review. – 1968. – Vol. 173. – № 3. – P. 851 – 856.
51. Jaffe H., Berlincourt D.A. Piezoelectric transducer materials // Proceedings of the Institute of Electrical and Electronics Engineers. – 1965. – Vol. 53. – № 10. – P. 1372 – 1386.
52. Кобяков И.В., Падо В.С. Исследование электрических и упругих свойств гексагонального сульфида цинка в интервале температур 1.5-5 – 300 K // Физика твёрдого тела. – 1967. – Т. 9. – № 8. – С. 2173 – 2179.
53. Samara G.A. Temperature and pressure dependences of the dielectric properties of PbF_2 and the alkaline-earth fluorides // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics. – 1976. – Vol. 13. – № 10. – P. 4529 – 4544.
54. Старков А.С., Пахомов О.В., Старков И.А. Параметрическое усиление электрокалорического эффекта припереодическом изменении электрического поля // Письма в журнал технической физики. – 2011. – Т. 37. – № 23. – С. 125 – 131.

Надійшла до редакції 16.06.2016

УДК 537

Горський П.В.

Горський П.В.

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

ГІГАНТСЬКА ТЕРМОЕРС ШАРУВАТИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ У КВАНТУЮЧОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ

У роботі розрахована термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу в сильному квантуючому магнітному полі з нетрадиційної точки зору, а саме, як термодинамічна величина, що не залежить від механізмів розсіювання вільних носіїв заряду в матеріалі. У цьому випадку вона визначається лінійною комбінацією похідних від термодинамічного й хімічного потенціалів за температурою. Виходячи з такого подання для випадку квантуючогоо магнітного поля, перпендикулярного шарам, отримано загальний вираз для термоЕРС шаруватого матеріалу. Конкретні розрахунки показують, що в матеріалах з особливо малими ефективними масами носіїв заряду в площині шарів і особливо вузькими міні-зонами провідності, що визначають рух носіїв заряду в перпендикулярному напрямку, амплітуда осциляцій термоЕРС навіть у квазікласичній області магнітних полів може досягати 10 і більше мікровольт на кельвін, що вже можна розглядати як гігантську амплітуду. Така амплітуда здійснюється, наприклад, у вісмуті, хоча традиційно цей матеріал не розглядається як шаруватий. У полях, близьких до ультраквантових, термоЕРС, згідно з результатами виконаних у цій статті розрахунків, з високим ступенем непараболічності може досягати 30 і більше мілівольт на кельвін навіть при гелієвих температурах. Традиційні уявлення, згідно з якими термоЕРС вважається кінетичною, тобто дисипативною характеристикою матеріалу, суттєво регламентованою механізмами розсіювання вільних носіїв заряду, не можуть пояснити настільки більших її величин, навіть якщо взяти до уваги ефект фононного захоплення. Тому слід вважати, що гігантська термоЕРС шаруватих термоелектричних матеріалів у квантуючому магнітному полі – це суто термодинамічна їхня характеристика. Створення й широке застосування таких матеріалів могло б відкрити нові можливості створення термоелектричних перетворювачів енергії, керованих магнітним полем.

Ключові слова: термодинамічний потенціал, надгратка, квантуюче магнітне поле, гігантська термоЕРС, мінізона.

In this paper, the thermoEMF of layered thermoelectric material in a strong quantizing magnetic field was calculated from unconventional standpoint, namely as a thermodynamic quantity that does not depend on the scattering mechanisms of free charge carriers in material. In this case it is defined by a linear combination of derivatives of the thermodynamic and chemical potentials with respect to temperature. Based on this representation for the case of a quantizing magnetic field perpendicular to layers, a general expression for the thermoEMF of layered material was obtained. Specific calculations show that in materials with very low effective masses of charge carriers in layer plane and very narrow conduction minibands which govern carrier motion in the perpendicular direction, the oscillation amplitude of thermoEMF even in the quasi-classical range of magnetic fields can reach 10 and more microvolts per kelvin, that can already be considered as a gigantic amplitude. Such amplitude is realized, for instance, in bismuth, though traditionally this material is not considered as layered. In the nearly-ultra-quantum fields the thermoEMF according to the results of calculations made in this paper, with a high degree of nonparabolicity can reach 30 and more

millivolts per kelvin even at helium temperatures. Traditional concepts according to which the thermoEMF is a kinetic, i.e. dissipative characteristic of material, essentially regulated by the scattering mechanisms of free charge carriers, cannot explain such great values thereof, even with regard to phonon drag effect. Therefore, it must be assumed that the gigantic thermoEMF of layered thermoelectric materials in a quantizing magnetic field is their purely thermodynamic characteristic. Generation and wide application of such materials might have opened up fresh opportunities for creation of thermoelectric power converters controlled by magnetic field.

Key words: thermodynamic potential, superlattice, quantizing magnetic field, gigantic thermoEMF, miniband.

Вступ

Традиційно вважається, що термоЕРС термоелектричних матеріалів (ТЕМ) як за відсутності, так і за наявності магнітного поля суттєво регламентується механізмами розсіювання вільних носіїв заряду [1]. Ця думка, здавалося б, підтверджується багатьма експериментальними даними, зокрема наведеними в роботі [2]. Вона підтверджується відкриттям ефекту фононного захоплення, завдяки наявності якого термоЕРС може суттєво зростати [3]. Хоча в роботах [2] і [3], як і в багатьох інших, як більш ранніх, так і більш пізніх, мова йде про термоЕРС за відсутності магнітного поля, вважається, що повністю аналогічна ситуація наявна принаймні у квазікласичній області квантуючих магнітних полів. Теорія термоЕРС шаруватих термоелектричних матеріалів із сильно відкритими поверхнями Фермі для цього випадку, у тому числі з урахуванням ефекту фононного захоплення, побудована в роботі [4], хоча там наведено лише загальні формули, які «не доведені до числа». У той же час, наприклад, у сплавах сурми з вісмутом і миш'яком [5], за гелієвих температур у квазікласичній області магнітних полів виявлені гігантські осциляції термоЕРС із амплітудою порядку 10 мкВ/К, які не можуть бути пояснені дією ефекту фононного захоплення, але автори даної роботи пояснюють їх специфікою залежності часу релаксації вільних носіїв заряду від енергії в магнітному полі, не уточнюючи деталей і фізичної сутності впливу цієї специфіки.

На противагу традиційним поглядам автори роботи [6] пропонують розглядати термоЕРС у сильному квантуючому магнітному полі не як кінетичний коефіцієнт, а як чисто термодинамічну, тобто рівноважну бездисипативну величину. Свою пропозицію вони обґрунтовують тим, що традиційно обумовлений так званий «термомагнітний струм», через який виражається термоЕРС у квантуючому магнітному полі, не задовольняє співвідношенню Ейнштейна, що зв'язує коефіцієнт дифузії з електропровідністю [7].

Тому згідно з розвиненим у роботі [8] підходом, що враховує діамагнетизм, який не враховується за традиційним підходом, газу вільних носіїв заряду, вони одержали таку формулу для термоЕРС як термодинамічної величини:

$$\alpha = \frac{1}{n_0 e}\frac{\partial \Omega}{\partial T} + \frac{1}{e}\frac{\partial \zeta}{\partial T}. \qquad (1)$$

У цій формулі n_0 концентрація вільних носіїв заряду; Ω – визначений через більшу статичну суму термодинамічний потенціал одиниці об'єму газу вільних носіїв заряду, T – абсолютна температура, ζ – хімічний потенціал газу вільних носіїв заряду, інші позначення загальноприйняті.

Далі автори роботи [6], можливо й обґрунтовано, обмежилися лише деякими загальними перетвореннями цієї формули, з яких випливало, що по суті вона еквівалентна формулі, отриманій в роботі [8], котра виражає термоЕРС у квантуючому магнітному полі через ентропію одиниці об'єму газу вільних носіїв заряду, але є більш наочною за формою. Однак автор даної статті в монографії [9] виклав зокрема свої результати поглибленого розгляду діамагнетизму вільних носіїв заряду в шаруватих

напівпровідниках. Тому для нього не становить труднощів обчислення термоЕРС шаруватих термоелектричних матеріалів у квантуючому магнітному полі за формулою (1) і зіставлення отриманих результатів як з тими, які випливають із традиційних підходів, так і з деякими (досить обмеженими!) експериментальними даними. Це і є *метою пропонованої статті*.

Загальна формула для термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу у квантуючому магнітному полі

У цьому параграфі ми, ґрунтуючись на співвідношенні (1), виведемо загальну формулу для термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу з міжшаровою відстанню a, поміщеного у квантуюче магнітне поле, перпендикулярне шарам. При цьому будемо вважати, що рух вільних носіїв заряду в площині шарів описується параболічним законом дисперсії з ефективною масою m^*, а в перпендикулярному напрямку – довільним законом дисперсії $W(ak_z)$ k_z – відповідний компонент квазіімпульсу. Тоді спектр носіїв заряду у квантуючому магнітному полі з індукцією B, перпендикулярною шарам, має такий вигляд:

$$\varepsilon_{n,k_z} = \mu^* B(2n+1) + W(ak_z). \tag{2}$$

У цій формулі $\mu^* = \mu_B m_0 / m^*$, n – номер рівня Ландау, інші позначення загальноприйняті. Для шаруватого матеріалу з таким енергетичним спектром вільних носіїв заряду з формули (1) випливає наступна формула для термоЕРС α:

$$\alpha = \frac{k}{e}\left(\frac{F_1}{F_2} + \frac{F_3}{F_4}\right). \tag{3}$$

Вхідні у формулу (3) безрозмірні функції F_1, F_2, F_3, F_4 мають такий вигляд:

$$F_1 = -\frac{\pi t \kappa_\gamma}{3} + \frac{b^2}{t}\sum_{l=1}^{\infty}(-1)^l\left[\frac{t}{b\,\mathrm{sh}\left(blt^{-1}\right)} + \frac{\mathrm{ch}\left(blt^{-1}\right)}{\mathrm{sh}^2\left(blt^{-1}\right)}\right]\left\{\int\limits_{w(x)\le\gamma}\exp\left[lt^{-1}\left(w(x)-\gamma\right)\right]dx - \int\limits_{w(x)\ge\gamma}\exp\left[lt^{-1}\left(\gamma-w(x)\right)\right]\right\} +$$
$$+\frac{b}{t}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^l}{\mathrm{sh}\left(blt^{-1}\right)}\left\{\int\limits_{w(x)\ge\gamma}\left(\gamma-w(x)\right)\exp\left[lt^{-1}\left(\gamma-w(x)\right)\right] - \int\limits_{w(x)\le\gamma}\left(w(x)-\gamma\right)\exp\left[lt^{-1}\left(w(x)-\gamma\right)\right]dx\right\} + \tag{4}$$
$$+2b\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^l}{l}\left[\frac{1}{\mathrm{sh}\left(\pi^2 ltb^{-1}\right)} - \frac{\mathrm{ch}\left(\pi^2 ltb^{-1}\right)}{\mathrm{sh}^2\left(\pi^2 ltb^{-1}\right)}\right]\int\limits_{w(x)\le\gamma}\cos\left[\pi lb^{-1}\left(\gamma-w(x)\right)\right]dx,$$

$$F_2 = \int\limits_{w(x)\le\gamma_0}\left(\gamma_0 - w(x)\right)dx, \tag{5}$$

$$F_3 = 2\pi\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^{l-1}}{\mathrm{sh}\left(\pi^2 ltb^{-1}\right)}\int\limits_{w(x)\le\gamma}\sin\left[\pi lb^{-1}\left(\gamma-w(x)\right)\right]dx + 2\pi^3 tb^{-1}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^l\,\mathrm{ch}\left(\pi^2 ltb^{-1}\right)}{\mathrm{sh}^2\left(\pi^2 ltb^{-1}\right)}\int\limits_{w(x)\le\gamma}\sin\left[\pi lb^{-1}\left(\gamma-w(x)\right)\right]dx +$$
$$-b^2t^{-2}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^l\, l\,\mathrm{ch}\left(blt^{-1}\right)}{\mathrm{sh}^2\left(blt^{-1}\right)}\left\{\int\limits_{w(x)\le\gamma}\exp\left[lt^{-1}\left(w(x)-\gamma\right)\right]dx + \int\limits_{w(x)\ge\gamma}\exp\left[lt^{-1}\left(\gamma-w(x)\right)\right]dx\right\} + bt^{-2}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^l\, l}{\mathrm{sh}\left(blt^{-1}\right)}\times \tag{6}$$
$$\times\left\{\int\limits_{w(x)\le\gamma}\left(w(x)-\gamma\right)\exp\left[lt^{-1}\left(w(x)-\gamma\right)\right]dx + \int\limits_{w(x)\ge\gamma}\left(\gamma-w(x)\right)\exp\left[lt^{-1}\left(\gamma-w(x)\right)\right]dx\right\}.$$

$$F_4 = \kappa_\gamma + 2\pi^2 tb^{-1}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^l l}{\mathrm{sh}\left(\pi^2 ltb^{-1}\right)}\int\limits_{w(x)\le\gamma}\cos\left[\pi lb^{-1}\left(\gamma - w(x)\right)\right]dx + \sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^l blt^{-1}}{\mathrm{sh}\left(blt^{-1}\right)}\left\{\int\limits_{w(x)\ge\gamma}\exp\left[lt^{-1}\left(\gamma - w(x)\right)\right]dx - \right.$$
$$\left. - \int\limits_{w(x)\le\gamma}\exp\left[lt^{-1}\left(w(x) - \gamma\right)\right]dx\right\}. \qquad (7)$$

Вхідні в ці функції безрозмірні параметри (комплекси) і безрозмірна функція для шаруватого матеріалу, що описується моделлю Фіваза, мають наступні значення:

$$t = kT/\Delta, b = \mu^* B/\Delta, \gamma = \zeta/\Delta, w(x) = 1 - \cos x, \kappa_\gamma = \arccos(1-\gamma). \qquad (8)$$

При цьому Δ – півширина вузької мінізони, що визначає рух вільних носіїв заряду в напрямку, перпендикулярному шарам, ζ – залежний від температури й магнітного поля хімічний потенціал підсистеми вільних носіїв заряду. Останній визначається з наступного рівняння:

$$\int\limits_{w(x)\le\gamma_0}\left(\gamma_0 - w(x)\right)dx = \int\limits_{w(x)\le\gamma}\left(\gamma - w(x)\right)dx + 2\pi t\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^l}{\mathrm{sh}\left(\pi^2 ltb^{-1}\right)}\int\limits_{w(x)\le\gamma}\sin\left[\pi lb^{-1}\left(\gamma - w(x)\right)\right]dx +$$
$$+ b\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^{l-1}}{\mathrm{sh}\left(blt^{-1}\right)}\left\{\int\limits_{w(x)\le\gamma}\exp\left[lt^{-1}\left(w(x) - \gamma\right)\right]dx + \int\limits_{w(x)\ge\gamma}\exp\left[lt^{-1}\left(\gamma - w(x)\right)\right]dx\right\}. \qquad (9)$$

При цьому у випадку невиродженого газу $\kappa_г = 0$, а за г = 2 $\kappa_г = \mathrm{p}$.

У свою чергу параметр γ_0 пов'язаний з концентрацією вільних носіїв заряду таким співвідношенням:

$$n_0 ah^2/4\pi m^*\Delta = (\gamma_0 - 1)\arccos(1-\gamma_0) + \sqrt{2\gamma_0 - \gamma_0^2}. \qquad (10)$$

Формули (3) – (7) з врахуванням (8) – (10) повністю визначають термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу як чисто термодинамічну величину. Слід зазначити, що, з одного боку, автори роботи [6], що запропонували формулу (1), не вказали, починаючи з яких саме значень індукції магнітного поля ця формула, а, отже, і всі отримані на її основі в цій статті співвідношення, стають справедливими. З іншого боку, діамагнетизм електронного газу наявний і в слабких магнітних полях, у тому числі в межі нульового магнітного поля. Тому має певний сенс також розгляд і співставлення з відомими теоретичними результатами й експериментом результатів, що випливають із формули (1), а, отже, і формул (3) – (7) у границі нульового магнітного поля. У цій границі співвідношення (5) не змінюється, а співвідношення (4), (6) і (7) набувають такого вигляду:

$$F_1(0) = -\frac{\pi t\kappa_\gamma}{3} + t\sum_{l=1}^{\infty}(-1)^l\left(\frac{1}{l} + \frac{1}{l^2}\right)\left\{\int\limits_{w(x)\le\gamma}\exp\left[lt^{-1}\left(w(x) - \gamma\right)\right]dx - \int\limits_{w(x)\ge\gamma}\exp\left[lt^{-1}\left(\gamma - w(x)\right)\right]\right\} +$$
$$+\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^l}{l}\left\{\int\limits_{w(x)\ge\gamma}\left(\gamma - w(x)\right)\exp\left[lt^{-1}\left(\gamma - w(x)\right)\right] - \int\limits_{w(x)\le\gamma}\left(w(x) - \gamma\right)\exp\left[lt^{-1}\left(w(x) - \gamma\right)\right]dx\right\}, \qquad (11)$$

$$F_3(0) = -\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^l}{l}\left\{\int\limits_{w(x)\le\gamma}\exp\left[lt^{-1}\left(w(x) - \gamma\right)\right]dx + \int\limits_{w(x)\ge\gamma}\exp\left[lt^{-1}\left(\gamma - w(x)\right)\right]dx\right\} + t^{-1}\sum_{l=1}^{\infty}(-1)^l \times$$
$$\times\left\{\int\limits_{w(x)\le\gamma}\left(w(x) - \gamma\right)\exp\left[lt^{-1}\left(w(x) - \gamma\right)\right]dx + \int\limits_{w(x)\ge\gamma}\left(\gamma - w(x)\right)\exp\left[lt^{-1}\left(\gamma - w(x)\right)\right]dx\right\}, \qquad (12)$$

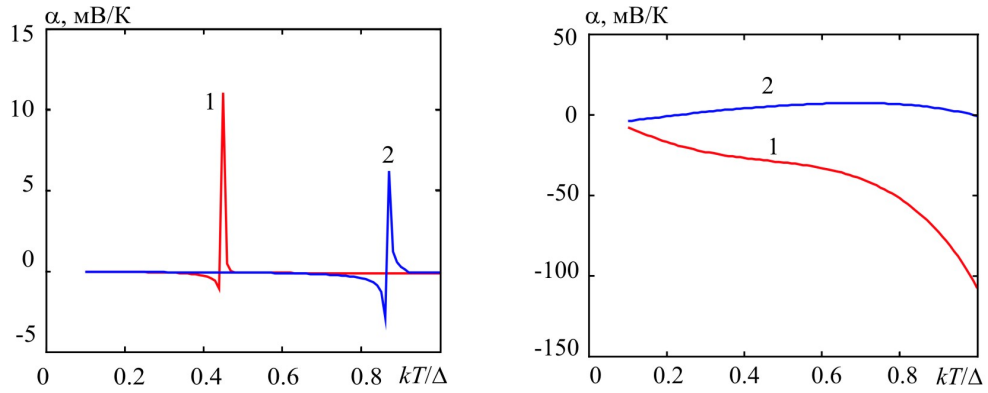
$$F_4(0) = \kappa_\gamma + \sum_{l=1}^{\infty}(-1)^l \left\{ \int\limits_{w(x)\geq\gamma} \exp\left[lt^{-1}\left(\gamma - w(x)\right)\right]dx - \int\limits_{w(x)\leq\gamma} \exp\left[lt^{-1}\left(w(x) - \gamma\right)\right]dx \right\}. \quad (13)$$

Рівняння, що визначає хімічний потенціал, набуває наступного вигляду:

$$\int\limits_{w(x)\leq\gamma_0} \left(\gamma_0 - w(x)\right)dx = t\int\limits_0^{\pi} \ln\left\{1 + \exp\left[\frac{\gamma - w(x)}{t}\right]\right\}dx. \quad (14)$$

ТермоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу в слабкому магнітному полі

Результати розрахунків термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу в слабкому магнітному полі наведено на рис. 1.



а) *б)*

Рис. 1. Температурні залежності термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу в слабкому магнітному полі. На рис. 1 а криві 1, 2 відповідають значенням γ_0 рівним 0.5 і 1, а на рис. 1 б – 1.5 і 2.

З рисунка видно, що принаймні за відносно малих значень γ_0, величина термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу спочатку зростає з температурою до досить великих значень у декілька мілівольт на кельвін, потім різко змінює полярність, досягаючи 7 – 11 мВ/ К, після чого починає спадати. Така ситуація обумовлена саме чисто термодинамічною природою термоЕРС у розглянутому випадку. З формули (1) випливає, що величина термоЕРС визначається двома конкуруючими процесами. З одного боку, з підвищенням температури зростає термодинамічний потенціал, що сприяє зростанню величини термоЕРС. З іншого боку, хімічний потенціал з ростом температури (принаймні в домішковому матеріалі) спадає, що сприяє зменшенню величини термоЕРС. Саме тому температурна залежність термоЕРС така, як описано вище. Аналогічна поведінка термоЕРС в силу зазначених причин має бути й за більших значень γ_0, тобто концентрацій вільних носіїв заряду. Однак, чим більші ці концентрації, тим за інших рівних умов повільніше змінюються з температурою термодинамічний і хімічний потенціали. Отже, величина термоЕРС за інших рівних умов з ростом концентрації вільних носіїв заряду повинна спадати, а її максимум – зміщуватися у бік більш високих температур. Саме тому в розглянутій області температур за концентрацій, що відповідають значенням γ_0, рівним 1.5 і 2 максимуми величини термоЕРС не проявляються. Слід зазначити, що при традиційному розгляді величина термоЕРС домішкового матеріалу з ростом температури увесь час, поки ми залишаємося в області домішкової провідності, як правило,

зростає, тому що з погляду традиційних представлень зменшення хімічного потенціалу повинно сприяти зростанню величини термоЕРС.

Зробимо, однак, більш детальне зіставлення отриманих результатів з експериментальними даними. Розглянемо, наприклад, матеріали на основі телуриду вісмуту. Згідно з [1] і нашими оцінками, наведеним, наприклад, у роботі [10], для цих матеріалів можна покласти, що $\Delta = 1.2$ еВ, $m^* = m_0$, $n_0 = 3 \cdot 10^{19}$ см$^{-3}$, $a = 3$ нм. Одержимо: за 300 К для матеріалу *n*-типу провідності коефіцієнт термоЕРС повинен би становити – 1.95 мкВ/К. Але справжнє значення термоЕРС цього матеріалу за зазначених умов на два порядки більше. Тому доходимо висновку, що в нульовому магнітному полі за звичайних температур зазначений механізм, принаймні для традиційних термоелектричних матеріалів, не діє. Хоча із графіка на рис. 1 *а* виявляється, що цей механізм у нульовому магнітному полі міг би «увімкнутися» за більш високих температур, у традиційних термоелектричних матеріалах цього не відбудеться, оскільки для них відповідна «температура включення» вища температури плавлення.

Крім того, істотним недоліком застосування такого підходу за відсутності магнітного поля є неможливість пояснити анізотропію термоЕРС, що наявна в багатьох шаруватих матеріалах [11], оскільки «чисто термодинамічна» термоЕРС згідно із загальною формулою (1) повинна бути скалярною, а не тензорною величиною.

Однак інша ситуація може бути реалізована в матеріалах з вузькими дозволеними зонами. Якщо, наприклад, $\Delta = 0.06$ еВ, то зазначений ефект міг би проявлятися вже за температури 278 К або з більш високою концентрацією носіїв заряду – за температури 556 К. Насправді цього не відбувається або тому, що бездисипативна термоЕРС у границі слабкого поля існує тільки формально, не будучи такою насправді, або тому, що концентрація носіїв заряду в цих матеріалах занадто велика для досягнення температури, необхідної для «включення» ефекту.

Гігантська термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу у квантуючому магнітному полі

Для визначення термоЕРС у квантуючому магнітному полі за низьких температур залишимо у формулах (4), (6) і (7), а також у рівнянні (9) тільки члени, що не залежать явно від магнітного поля й осцилюючі функції магнітного поля. Польові залежності термоЕРС для цього випадку у квазікласичних магнітних полях наведено на рис. 2, а в більш широкому інтервалі магнітних полів, включаючи ультраквантові, – на рис. 3.

З рисунків видно, що навіть у квазікласичному інтервалі магнітних полів амплітуда осциляцій термоЕРС для розглянутого інтервалу концентрацій носіїв заряду досягає 6 – 15 мкВ/К. Таку амплітуду згідно з роботою [5] можна розглядати як гігантську. Зі зростанням концентрації носіїв заряду частота осциляцій термоЕРС зростає, а амплітуда падає. Слід зазначити, що в роботі [5] матеріали, осциляції термоЕРС яких експериментально досліджувалися, не розглядаються як шаруваті. Однак викладений у даній статті підхід застосуємо й до них, принаймні, там, де основну роль відіграють так звані «малі групи» вільних носіїв заряду. З наведених у роботі [5] результатів випливає, що осциляції термоЕРС у досліджених напівметалевих сплавах сурми з вісмутом і миш'яком можуть мати й чисто термодинамічну природу.

У полях, близьких до ультраквантових, термоЕРС спочатку виходить на досить великий максимум, а потім спадає внаслідок стискування поверхні Фермі в напрямку магнітного поля через конденсацію вільних носіїв заряду в нижній підзоні Ландау. Однак, чим сильніше магнітне поле, тим важче стиснути поверхню Фермі, у силу чого із зростанням концентрації вільних носіїв заряду максимум термоЕРС різко зростає й зміщується в область більш сильних магнітних полів. Тому за більших

концентрацій у розглянутому інтервалі магнітних полів цей максимум не проявляється, а термоЕРС навіть за низьких температур досягає досить великих значень, а саме – порядку 35 мВ/К.

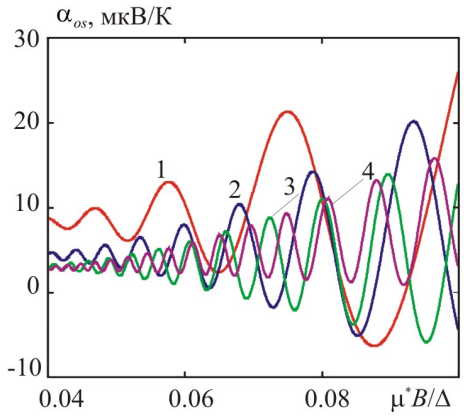


Рис. 2. Польові залежності термоЕРС за $kT/\Delta = 0.03$ *у квазікласичному інтервалі магнітних полів. Криві 1 – 4 побудовані для значень* γ_0 *від 0.5 до 2 з кроком 0.5.*

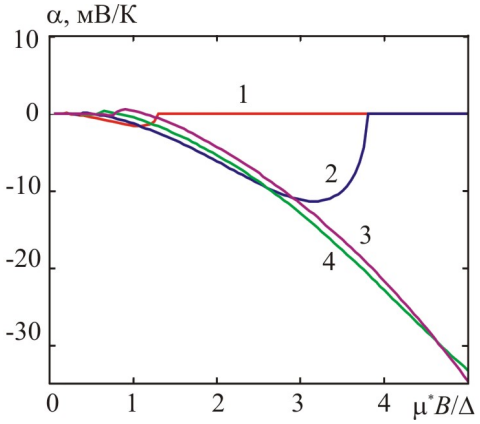


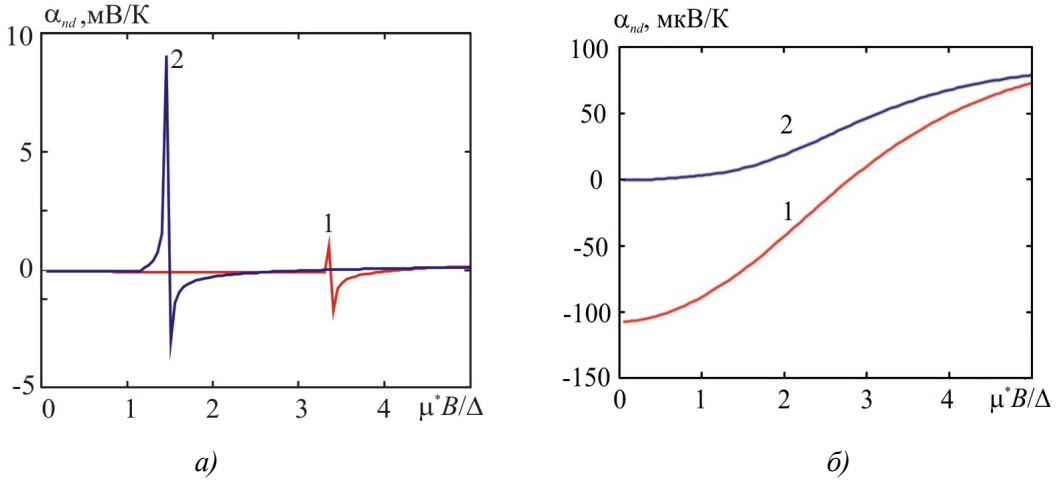
Рис. 3. Польові залежності термоЕРС за $kT/\Delta = 0.03$ *в широкому інтервалі магнітних полів. Криві 1 – 4 побудовані для значень* γ_0 *від 0.5 до 2 з кроком 0.5.*

Зупинимося тепер на аналізі можливості досягнення ефекту різкого збільшення термоЕРС у квантуючому магнітному полі. У традиційних матеріалах на основі надграток системи *Al-Ga-As*, для яких $\Delta = 0.06$ еВ, $m^* = 0.5m_0$ для досягнення зазначеного ефекту потрібні магнітні поля з індукціями порядку 2600 Тл, а такі навряд чи взагалі досяжні. Однак для різко анізотропних надграток, наприклад, на основі графену, для яких $\Delta = 0.01$ еВ, $m^* = 10^{-3} m_0$ досить уже полів з індукціями порядку 0.86 Тл, які на сьогодні цілком звичайні. Отже, такі матеріали, «керовані» квантуючим магнітним полем, можна застосовувати як охолоджувальні для досить низьких температур.

ТермоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу у квантуючому магнітному полі за високих температур

Для переходу до випадку високих температур знехтуємо у формулах (4), (6) і (7) і рівнянні (9) осцилюючими членами. Тоді в результаті розрахунків одержуються польові залежності термоЕРС, зображені на рис. 4.

З рис. 4 *а* видно, що наявна оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої ефект різкого зростання термоЕРС у магнітному полі проявляється щонайкраще. Це пояснюється наступними фізичними причинами. З одного боку, зростання магнітного поля з термодинамічної точки зору еквівалентне охолодженню матеріалу. А оскільки криві на рис. 4 *а, б* побудовані за найбільшого значення параметра $kT/\Delta = 1$ з розглянутого інтервалу, то ясно, що зі збільшенням магнітного поля пік термоЕРС повинен бути принаймні за тих концентрацій носіїв заряду, за яких він в інтервалі $0 \le kT/\Delta \le 1$ наявний (у рамках використовуваного підходу) за відсутності магнітного поля.



а) *б)*

Рис. 4. Польові залежності термоЕРС шаруватого термоелектричного матеріалу за високої температури ($kT/\Delta = 1$) у широкому інтервалі магнітних полів.

На рис. 4 а криві 1, 2 відповідають значенням γ_0 рівним 0.5 і 1, а на рис. 4 б – 1.5 і 2.

За інших концентрацій носіїв заряду в тому ж інтервалі температур цей пік спостерігатися не повинен. З іншого боку, за високих температур хімічний потенціал носіїв заряду зі зростанням температури монотонно спадає, а зі зростанням магнітного поля, навпаки, монотонно зростає. Тому як сама можливість виникнення піка термоЕРС у квантуючому магнітному полі, так і його величина, визначаються співвідношенням між швидкостями цих конкуруючих процесів. При малих концентраціях носіїв заряду ці процеси протікають однаково швидко, а за більших − однаково повільно. Тому за високої температури наявна оптимальна концентрація носіїв заряду, а, отже, і ступінь непараболічності матеріалу, за якої різниця швидкостей цих процесів найбільша, і, отже, пік термоЕРС виражений найбільше яскраво. Через ці ж причини відбувається перемикання полярності термоЕРС у квантуючому магнітному полі. Таким чином, керування добротністю генераторних матеріалів за допомогою квантуючого магнітного поля також можливе, якщо ефективні маси носіїв заряду в площині шарів досить малі. У той же час ширини мінізон повинні бути оптимальними в тому розумінні, що температура, за якої наявний пік термоЕРС, має бути досить високою, щоб матеріал вважати «генераторним», і щоб, у той же час, був коректним підхід, використовуваний у даній статті. Згідно з рис. 4 *а* в розглянутому інтервалі концентрацій носіїв заряду пікові значення термоЕРС змінюються приблизно в інтервалі $(1 \div 9)$ мВ/ К, отже, їх також можна розглядати як гігантські.

Висновки

1. Виходячи з уявлення про термоЕРС у квантуючому магнітному полі як про чисто термодинамічну величину показано, що як за низьких, так і за високих температур величина термоЕРС шаруватих термоелектричних матеріалів за наявності цього поля може досягати 1 – 35 мВ/К.

2. За низьких температур величина термоЕРС у квантуючому магнітному полі поблизу ультраквантової границі з ростом концентрації вільних носіїв заряду зростає. За високих же температур наявна оптимальна концентрація носіїв заряду, за якої пік термоЕРС виражений щонайкраще.
3. ТермоЕРС, а, отже, і добротністю шаруватих холодильних і генераторних термоелектричних матеріалів можна ефективно керувати за допомогою квантуючого магнітного поля, перпендикулярного шарам, за умови, що ефективні маси носіїв заряду в площині шарів досить малі, а концентрації носіїв заряду й ширини мінізон, що визначають рух носіїв заряду в напрямку, перпендикулярному шарам, мають оптимальні значення.

Автор роботи вдячний акад. Л.І. Анатичуку за схвалення теми досліджень, а також головному науковому співробітникові Л.М. Вихор за корисне й конструктивне обговорення результатів роботи.

Література

1. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
2. Influence of purity and perfection of Czochralski-growth single crystals of bismuth and antimony chalcogenides solid solution on their thermoelectric properties / L.D. Ivanova, Yu.V. Granatkina, A. Dausher [et al] // 5th European Workshop on Thermoelectrics: proceedings. – Pardubice, Czech Republic, 1999. – P. 175 – 178.
3. Кулеев И.Г. Электрон-фононное увлечение, термоэлектрические эффекты и теплопроводность вырожденных полупроводников // ФТТ. – 1999. – Т.41. – Вып.10. – С. 1753 – 1762.
4. Кириченко О.В., Крстовска Д., Песчанский В.Г. Термоэлектрические явления в слоистых проводниках в сильном магнитном поле // ЖЭТФ. – 2004. – Т.126, вып.1 (7). – С. 246 – 252.
5. Мунтяну Ф.М., Пырцак К.М., Гилевский А. Гигантские квантовые осцилляции магнитотермоЭДС в полуметаллических сплавах *Sb* с *Bi* и *As* // ФТТ. – 2001. – Т.43. – Вып.2. – С. 207 – 209.
6. Аскеров Б.М., Махмудов М.М., Гасанов Х.А. Уравнение состояния и теория термоЭДС в квантующем магнитном поле// ФТП. – 1998. – Т.32. – №3. – С.290 – 291.
7. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Физическая кинетика. – М.: Наука, 1979, 528 с.
8. Образцов Ю.Н. ТермоЭДС полупроводников в квантующем магнитном поле // ФТТ. – 1965. – Т.7. – №2. – С. 573 – 581.
9. Gorskyi Peter V. Layered structure effects as realisation of anisotropy in magnetic, galvanomagnetic and thermoelectric phenomena. – New York: Nova Publishers, 2014, xiv. – 352 p.
10. Горский П.В. Об условиях высокой добротности и методиках поиска перспективных сверхрешеточных термоэлектрических материалов// Термоэлектричество. – 2015. – № 3. – С. 5 – 14.
11. Житинская М.К., Немов С.А., Шелимова Л.Е. [и др.]. Анизотропия термоЭДС слоистого соединения $PbSb_2Te_4$ // ФТП. – 2008. –Т.50. – Вып.1. – С. 8 – 10.

Надійшла до редакції 27.05.2016

УДК 537.323; 4-19;538.911.915

Ромака В.А.[1,2], Рогль П.-Ф.[3], Ромака Л.П.[4], Крайовський В.Я.[2], Стадник Ю.В.[4], Качаровський Д.[5], Горинь А.М.[4]

[1]Інститут прикладних проблем механіки і математики
ім. Я.С. Підстригача НАН України,
вул. Наукова, 3-б, Львів, 79060, Україна;
[2]Національний університет "Львівська політехніка",
вул. С. Бандери, 12, Львів, 79013, Україна;
[3]Віденський університет, вул. Верингерштрасе, 42,
Відень, А-1090, Австрія;
[4]Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;
[5]Інститут низьких температур і структурних досліджень
ім. В. Тшебетовського Польської Академії наук, вул. Окольна, 2,
Вроцлав, 50-422, Польща

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРНИХ, ЕНЕРГЕТИЧНИХ ТА КІНЕТИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Досліджено кристалічну та електронну структури, температурні і концентраційні залежності питомого опору та коефіцієнта термоЕРС $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ у діапазоні: $T = 80 – 400$ К, $x = 0.02 – 0.15$. Показано, що легування n-TiNiSn домішкою Ga приводить до генерування у кристалі як структурних дефектів акцепторної природи при зайнятті атомами Ga позиції 4b атомів Sn, так і донорної природи у вигляді вакансій у позиції атомів Sn. Встановлено механізми електропровідності термоелектричного матеріалу $TiNiSn_{1-x}Ga_x$.

Ключові слова: електронна структура, електроопір, коефіцієнт термоЕРС.

The crystal and electronic structures, the temperature and concentration dependences of resistivity and the Seebeck coefficient of $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ were investigated in the range of $T = 80$-400 K, $x = 0.02$-0.15. It was shown that doping of n-TiNiSn with Ga impurity atoms led to the generation in the crystal of acceptor structural defects at occupation by Ga atoms of 4b sites of Sn atoms, and donor defects as vacancies in the Sn atomic sites. The mechanism of conductivity of $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ thermoelectric material was established.

Key words: electronic structure, resistivity, thermo-power coefficient.

Вступ

Одним із способів отримання термоелектричних матеріалів з високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну є генерування у кристалі структурних дефектів донорної і/або акцепторної природи, що за певних умов змінює значення коефіцієнта термоЕРС та питомого електроопору [1].

Дослідження термоелектричних матеріалів на основі *n-TiNiSn*, отриманих шляхом заміщення атомів *Sn*, показали складний механізм входження домішки у структуру напівпровідника. Так, у випадку заміщення атомів *Sn* ($5s^25p^2$) на *In* ($5s^25p^1$) у кристалі $TiNiSn_{1-x}In_x$ одночасно генеруються як структурні

дефекти акцепторної природи (атом *In* має менше число *p*-електронів, ніж атом *Sn*), так і донорної шляхом генерування вакансій у кристалографічній позиції 4*b* атомів *Sn* [2]. При цьому рівень Фермі ε_F залишався біля зони провідності, на що вказували від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС. Відсутність зміни знаку коефіцієнта термоЕРС з від'ємного на додатній мало місце також у випадку $TiNiSn_{1-x}Al_x$ [3], де очікувалося генерування акцепторів, оскільки *Al* ($3s^23p^1$), як і *In*, володіє у порівнянні з *Sn* меншим числом *p*-електронів.

У роботі представлено результати дослідження впливу легуючої домішки *Ga* ($4s^24p^1$) на зміну кристалічної структури, розподіл густини електронних станів (DOS), електрокінетичні та енергетичні характеристики $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, що дозволить виявити особливості механізму електропровідності та виробити шляхи оптимізації параметрів матеріалу для отримання максимальних значень термоелектричної добротності [4].

Методики досліджень

Зразки $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ синтезовано у лабораторії Інституту фізичної хімії Віденського університету. Методом рентгеноструктурного аналізу (метод порошку) отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK\alpha_1$), а за допомогою програми Fullprof [5] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювалися за допомогою мікрозондового аналізатора (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Розрахунки електронної структури проводились методами Корінги-Кона-Ростокера (KKR) у наближенні когерентного потенціалу (CPA) і локальної густини (LDA) [6] з використанням обмінно-кореляційного потенціалу Moruzzi-Janak-Williams [7]. Положення рівня Фермі ε_F проведене з точністю ± 8 меВ. Температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ) та коефіцієнта термоЕРС (α) віносно міді вимірювалися в діапазоні температур $T = 80 - 400$ К у зразках складів $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0.01 - 0.15$ ($N_A^{Ga} \approx 1.9 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$ – $2.9 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$).

Дослідження кристалічної структури $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ показав їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські фазовий та структурний аналізи не виявили на дифрактограмах слідів інших фаз. Оскільки атомний радіус *Ga* (r_{Ga} = 0.141 нм) є меншим за такий у *Sn* (r_{Sn} = 0.162 нм), то монотонне зменшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ слугувало одним з аргументів заміщення атомів *Sn* на атоми *Ga* (рис. 1, крива 1).

Уточнення кристалічної структури $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ методом порошку підтвердило результат [8] стосовно невпорядкованості кристалічної структури *n-TiNiSn* ($x = 0$), суть якої полягає у частковому, до ~ 1 %, зайнятті атомами *Ni* кристалографічної позиції 4*a* атомів *Ti*, а формулу напівпровідника можна записати $(Ti_{1-z}Ni_z)NiSn$, $z \leq 0.01$. Якщо пригадати, що атом *Ni* ($3d^84s^2$) володіє більшими числом *d*-електронів, ніж атом *Ti* ($3d^24s^2$), то у кристалі генеруються структурні дефекти донорної природи («апріорне» легування донорами [8]), а електрони є основними носіями електрики.

Структурні дослідження також показали, що уведення атомів *Ga* упорядковує кристалічну структуру $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ («заліковує» структурні дефекти): атоми *Ni* покидають позицію атомів *Ti* (4*a*). Окрім того, структурні зміни перерозподіляють густину електронних станів. Так, якщо в *n-TiNiSn* існують структурні дефекти донорної природи як результат витіснення до ~ 1 % атомів *Ti* атомами *Ni* [8], то упорядкування структури $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ супроводжується, з одного боку, зменшенням числа донорів – *Ni* покидає позицію *Ti*. З іншого боку, оскільки атом *Ga* володіє на один *p*-електрон менше, ніж *Sn*, то у кристалі генеруються структурні дефекти акцепторної природи. У такому разі,

легування напівпровідника *n-TiNiSn* електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторної домішки збільшить ступінь компенсації (співвідношення числа донорів та акцепторів) [1, 9]. При концентраціях, коли атоми *Ni* покинуть позицію 4*a* атомів *Ti*, у кристалі наростає концентрація акцепторів, повинен змінитися тип основних носіїв струму, а ступінь компенсації буде зменшуватися. Важливо зазначити, що упорядкування структури $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ робить її стійкою, а кінетичні характеристики відтворюваними при термоциклюванні.

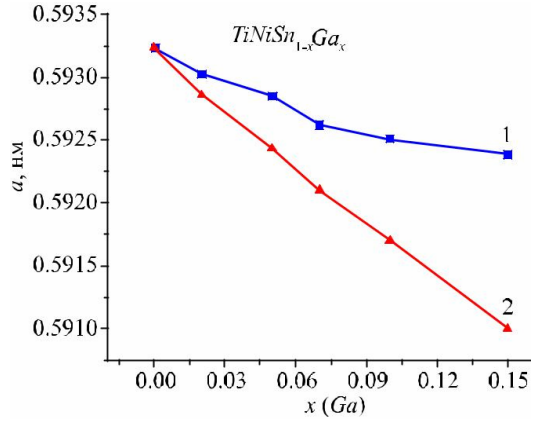


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $TiNiSn_{1-x}Ga_x$: 1 – експеримент, 2 – розрахунок.

У той же час, моделювання зміни значень періоду елементарної комірки $a(x)$ $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ у випадку зайняття атомами *Ga* кристалографічної позиції атомів 4*b* атомів *Sn* неочікувано показало, що зменшення значень $a(x)$ відбувається швидше (рис. 1, крива 2), ніж дає експеримент (рис. 1, крива 1). На основі отриманого результату можна припустити, що у структурі $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ відбулися зміни, які не можливо ідентифікувати рентгенівськими методами дослідження, однак вони спричиняють перерозподіл густини електронних станів і, як наслідок, властивості кристала.

Дослідження електронної структури $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Для моделювання механізмів електропровідності, поведінки рівня Фермі ε_F, ширини забороненої зони ε_g $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ розрахована густина електронних станів (DOS). Оскільки легування *n-TiNiSn* атомами *Ga* упорядковує кристалічну структуру, розрахунок DOS проведено для упорядкованого варіанту структури (рис. 2). З рис. 2 видно, що при уведенні в *n-TiNiSn* акцепторної домішки *Ga* рівень Фермі ε_F дрейфує від дна зони провідності ε_C, на відстані ~ 16.9 меВ від якої він розташовувався [8], у напрямі валентної зони ε_V, яку перетне при $x \approx 0.04$.

Дрейф рівня Фермі ε_F від краю зони провідності ε_C до валентної зони ε_V відображає також зміну співвідношення основних носіїв струму $TiNiSn_{1-x}Ga_x$. Так, для концентрацій $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x < 0.02$, коли рівень Фермі ε_F знаходиться між зоною провідності ε_C та серединою забороненої зони ε_g, електрони є основними носіями електрики. У такому разі, легування напівпровідника *n-TiNiSn* електронного типу провідності найменшими концентраціями акцепторів буде супроводжуватися збільшенням ступеня компенсації [1, 9]. У свою чергу при $x > 0.02$ і аж до перетину рівнем Фермі ε_F валентної зони ε_V дірки є основними носіями електрики. У такому разі, легування напівпровідника *p*-типу акцепторами повинно привести до зменшенням ступеня компенсації. Окрім того, перетин рівнем Фермі ε_F валентної зони змінить механізм електропровідності $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ від активаційної до металічної (перехід діелектрик-метал, що є переходом Андерсона [9]).

Розрахунок густини електронних станів $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ дозволяє прогнозувати його кінетичні характеристики, зокрема, поведінку коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ за різних температур (рис. 3). Для розрахунку $\alpha(x, T)$ використано робочу формулу [9]:

$$\alpha(x,T)=\frac{2\pi^2}{3}\frac{k_B^2T}{e}\left(\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\varepsilon}\ln g(\varepsilon_F)\right),$$

де $g(\varepsilon_F)$ – густина станів на рівні Фермі.

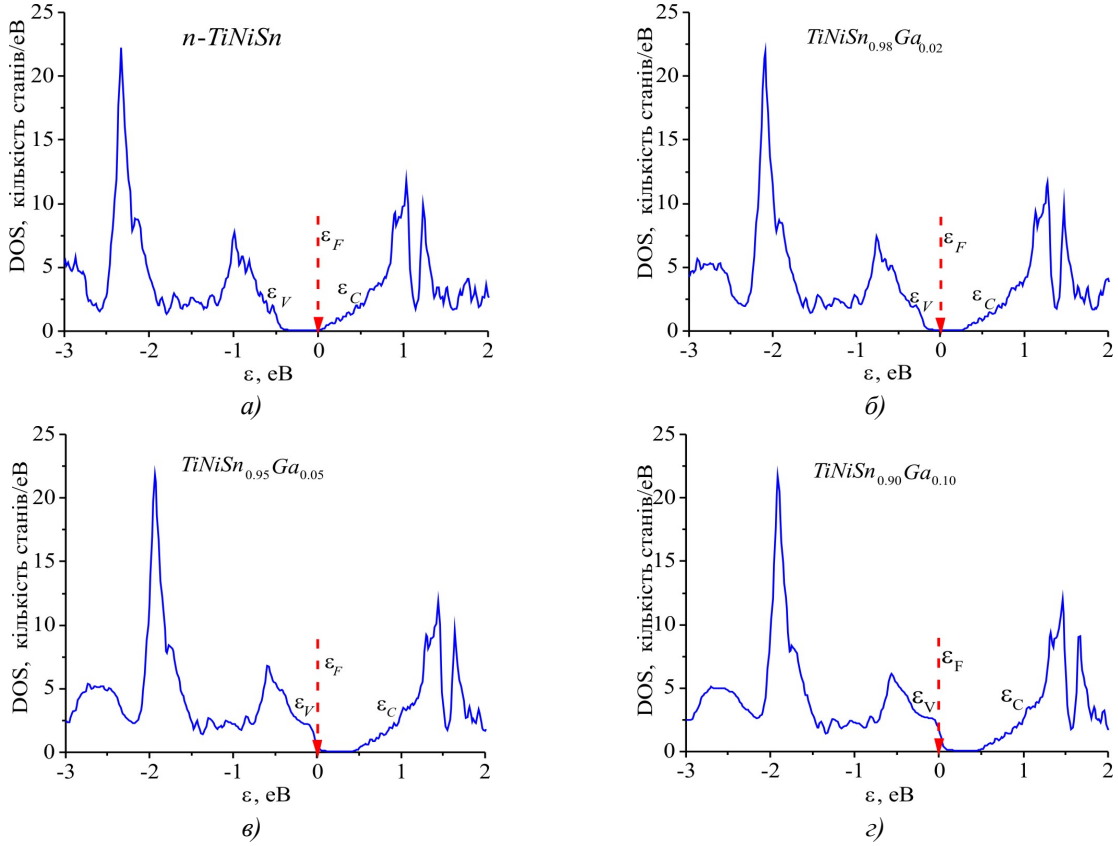


Рис. 2. Розрахунок густини електронних станів DOS $TiNiSn_{1-x}Ga_x$.

З рис. 3 видно, що за різних концентрацій *Ga* можна отримати у термоелектричному матеріалі високі значення коефіцієнта термоЕРС обох знаків, що може забезпечити високі значення термоелектричної добротності [4].

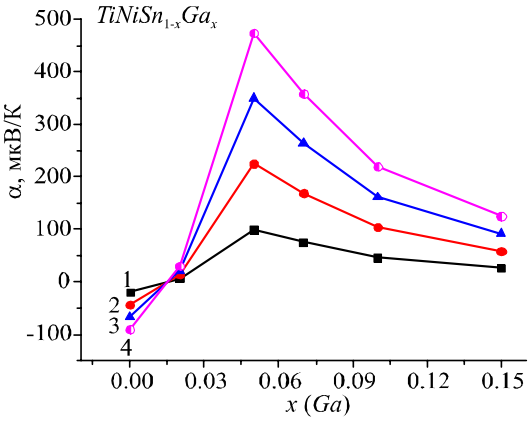


Рис. 3. Зміни значень коефіцієнта термоЕРС $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ за температур:
1 – 80 K; 2 – 180 K; 3 – 280 K; 4 – 380 K.

Отже, результати розрахунку DOS $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, виконані на основі структурних досліджень, вказують на акцепторну природу генерованих дефектів. Результати кінетичних досліджень $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ покажуть ступінь адекватності таких розрахунків реальним процесам у матеріалі.

Дослідження електрокінетичних та енергетичних характеристик $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Температурні залежності питомого опору $\ln\rho\,(1/T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha\,(1/T)$ $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ наведені на рис. 4. З високотемпературних активаційних ділянок залежностей $\ln\rho\,(1/T)$ обчислено значення енергії активації з рівня Фермі ε_F у зони неперервних енергій ε_1^{ρ}, а з таких же залежностей $\alpha(1/T)$ – значення енергій активації ε_1^{α}, що дають значення амплітуди модуляції зон неперервних енергій сильно легованого і компенсованого напівпровідника (СЛКН) [1, 9].

Як видно з рис. 4, для всіх складів зразків $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ на залежностях $\ln\rho\,(1/T)$ присутні високотемпературні активаційні ділянки, що вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні, з якого відбувається активація носіїв струму у зони неперервних енергій. Отриманий результат суперечить результатам розрахунків DOS (рис. 2), які прогнозували перетин рівнем Фермі ε_F валентної зони і металізації провідності за концентрації Ga $x \approx 0.04$.

Уведення в *n-TiNiSn* найменшої в експерименті концентрації атомів *Ga* шляхом заміщення *Sn* супроводжується стрімким збільшенням значень питомого електроопору $\rho\,(x)$ (рис. 5*а*), наприклад, за 80 К, від значень $\rho\,(x = 0) = 56.5$ мкОм·м до $\rho\,(x = 0.02) = 8885.2$ мкОм·м. Така поведінка $\rho\,(x)$ за різних температур (рис. 5 *а*) є проявом описаної вище структурної особливість напівпровідника, яка є причиною одночасного зменшення вільних електронів за двома механізмами: (1) – зменшення числа донорів, коли атоми *Ni* покидають позицію 4*a* атомів *Ti* («заліковування» дефектів донорної природи) та (2) – «виморожування» вільних електронів в акцепторну зону, генеровану при зайнятті атомами *Ga* позиції атомів *Sn*. Саме зменшення концентрації вільних електронів *n* приводить до збільшення значень питомого електроопору, оскільки $\rho \sim 1/n$.

Як видно з рис. 4, для всіх складів зразків $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ на залежностях $\ln\rho\,(1/T)$ присутні високотемпературні активаційні ділянки, що вказує на розташування рівня Фермі ε_F у забороненій зоні, з якого відбувається активація носіїв струму у зони неперервних енергій. Отриманий результат суперечить результатам розрахунків DOS (рис. 2), які прогнозували перетин рівнем Фермі ε_F валентної зони і металізації провідності за концентрації Ga $x \approx 0.04$.

Уведення в *n-TiNiSn* найменшої в експерименті концентрації атомів *Ga* шляхом заміщення *Sn* супроводжується стрімким збільшенням значень питомого електроопору $\rho\,(x)$ (рис. 5*а*), наприклад, за 80 К, від значень $\rho\,(x = 0) = 56.5$ мкОм·м до $\rho\,(x = 0.02) = 8885.2$ мкОм·м. Така поведінка $\rho\,(x)$ за різних температур (рис. 5*а*) є проявом описаної вище структурної особливість напівпровідника, яка є причиною одночасного зменшення вільних електронів за двома механізмами: (1) – зменшення числа донорів, коли атоми *Ni* покидають позицію 4*a* атомів *Ti* («заліковування» дефектів донорної природи) та (2) – «виморожування» вільних електронів в акцепторну зону, генеровану при зайнятті атомами *Ga* позиції атомів *Sn*. Саме зменшення концентрації вільних електронів *n* приводить до збільшення значень питомого електроопору,оскільки $\rho \sim 1/n$.

Наявність екстремуму на залежності $\rho\,(x, T)$ за $x = 0.02$ (рис. 5*а*) та зменшення значень питомого електроопору $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ за більших концентрацій домішкових атомів *Ga*, наприклад, за 80 К, від значень $\rho\,(x = 0.05) = 975.3$ мкОм·м до $\rho\,(x = 0.10) = 280.1$ мкОм·м та $\rho\,(x = 0.15) = 55.9$ мкОм·м вказує на стрімке збільшення у кристалі числа вільних носіїв струму. *A priori*, виходячи з результатів розрахунку електронної структури $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, такими вільними носіями повинні бути дірки, які визначатимуть електропровідність термоелектричного матеріалу.

Однак поведінка коефіцієнта термоЕРС $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ $\alpha(x)$ (рис. 4) та $\alpha(1/T)$ (рис. 5*б*) виявилася неочікуваною. Так, від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС *n-TiNiSn* (або у іншому виді $Ti_{1-z}Ni_z)NiSn$) є зрозумілими і пов'язані з «апріорним легуванням» напівпровідника донорами, генерованими при зайнятті атомами *Ni* до ~1 % ($z \approx 0.01$) позицій атомів *Ti* [8].

У свою чергу, у зразку $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0.02$, концентрація акцепторної домішки *Ga* переважає кон-

центрацію присутніх донорів ($y \approx 0.01$) в *n-TiNiSn* («апріорне легування») і мав би реалізуватись стан сильної компенсації, коли рівень Фермі ε_F мав би розташуватися трохи нижче середини забороненої зони ε_g. У той же час від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС за $x = 0.02$ свідчать (рис. 4, 5*б*), що концентрація генерованих акцепторів при заміщенні атомів *Sn* на атоми *Ga* є меншою, ніж концентрація донорів, а тому рівень Фермі ε_F фіксується домішковою донорною зоною (вище середини забороненої зони). Виходить, що концентрація донорів ($z \approx 0.01$) у $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x = 0.02$, переважає концентрацію акцепторів, а мало би бути навпаки.

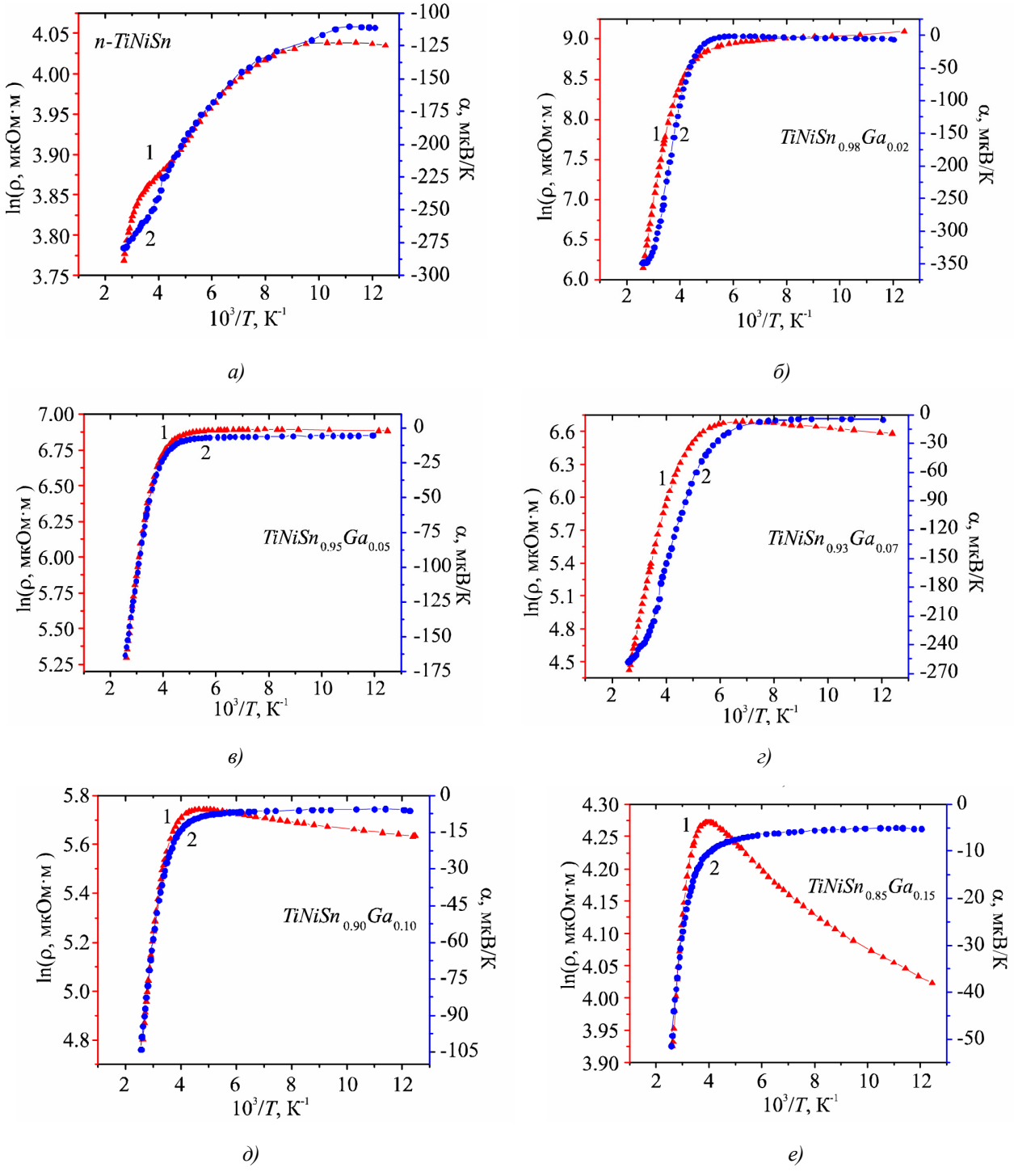
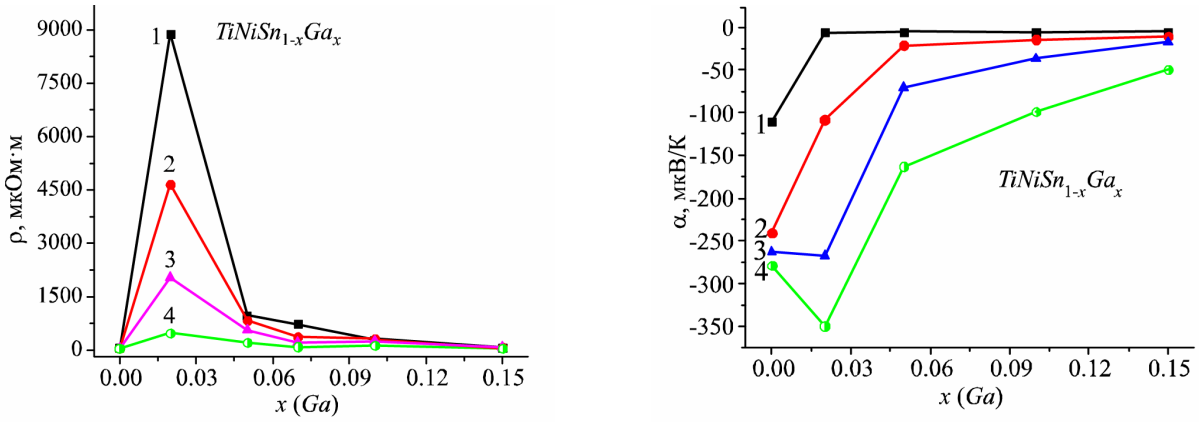


Рис. 4. Температурні залежності питомого електроопору та коефіцієнта термоЕРС $TiNiSn_{1-x}Ga_x$



а) *б)*

Рис. 5. Зміна значень питомого електроопору ρ (x) (а) та коефіцієнта термоЕРС α(x) (б) $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ за температур: 1 – 80 К; 2 – 160 К; 3 – 250 К; 4 – 380 К.

Більше того, в усіх зразках $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x \geq 0.02$, значення коефіцієнта термоЕРС залишалися від'ємними і, наприклад, за температури 80 К змінювалися від значень $\alpha\,(x=0) = -110.9$ мкВ/К до $\alpha\,(x=0.02) = -5.7$ мкВ/К та $\alpha\,(x=0.15) = -5.2$ мкВ/К, а за температури 380 К від значень $\alpha\,(x=0.02) = -349.7$ мкВ/К до $\alpha\,(x=0.15) = -49.3$ мкВ/К. Від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ для усіх складів та досліджуваних температур вказують, що основними носіями струму у кристалі і надалі залишаються електрони. Така поведінка коефіцієнта термоЕРС $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ нагадує поведінку кінетичних характеристик у випадку уведення у *n*-*TiNiSn* інших *p*-елементів *In* та *Al* [2, 3].

Отриманий результат не відповідає результатам розрахунків DOS $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, проведених для упорядкованого варіанту структури. При цьому у кристалі повинні були генеруватися лише дефекти акцепторної природи. Поведінка коефіцієнта термоЕРС (рис. 4, 5*б*) показує, що в $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ генеруються також дефекти донорної природи за невідомим механізмом, а концентрація донорів переважає концентрацію генерованих акцепторів.

У даному контексті цікаво прослідкувати за характером зміни енергетичних характеристик $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, отриманих з експериментальних досліджень температурних залежностей питомого опору $\ln\rho\,(1/T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha\,(1/T)$ (рис. 6). Враховуючи, що значення коефіцієнта термоЕРС вказує наелектрони як основні носії електрики $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, то високотемпературні активаційні ділянки на залежностях $\ln\rho\,(1/T)$ та $\alpha\,(1/T)$ відображають складний процес одночасного термічного закиду електронів з домішкової донорної зони у зону провідності та дірок у валентну зону. При цьому, концентраційна складова вільних електронів переважає таку для дірок.

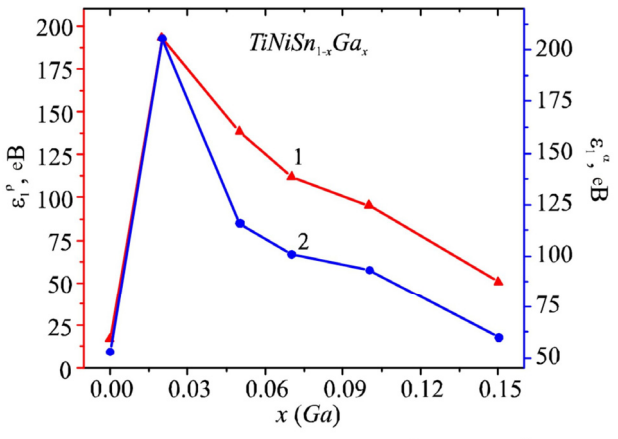


Рис. 6. Зміна значень енергій активації $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ (1) та $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ (2) $TiNiSn_{1-x}Ga_x$.

Стрімке збільшення значень енергії активації від 16.9 меВ для $x = 0$ до $\varepsilon_1^{\rho}\,(x = 0.02) = 193.2$ меВ

однозначно показує, що рівень Фермі ε_F рухається у напрямі середини забороненої зони і суттєво віддалився від дна зони провідності. Така поведінка рівня Фермі ε_F може бути спричинена лише появою у кристалі $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ акцепторів, які захоплюють вільні електрони, зменшуючи їхню концентрацію, що збільшує ступінь компенсації напівпровідника (співвідношення акцепторів та донорів). Із лінійного характеру поведінки $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ на ділянці концентрацій x = 0-0.02 можна стверджувати, що рівень Фермі ε_F віддаляється від краю зони провідності з швидкістю $\Delta\varepsilon_F/\Delta x$ = 88.2 меВ /%*Ga*. Отриманий результат є логічним, бо концентрація домішки *Ga* росте за лінійним законом, то за таким же законом у $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ генеруються дефекти акцепторної природи.

Однак, наступне збільшення концентрації атомів *Ga* у $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0.02$, приводить до зменшення значень енергії активації ε_1^{ρ} (рис. 6), що вказує на реверсний рух рівня Фермі ε_F тепер у напрямі зони провідності, оскільки значення коефіцієнта термоЕРС залишаються від'ємними (рис. 4, 5*б*). Так, значення енергії активації ε_1^{ρ} зменшуються від $\varepsilon_1^{\rho}(x = 0.05)$ = 138.6 меВ до $\varepsilon_1^{\rho}(x = 0.10)$ = 95.4 меВ та $\varepsilon_1^{\rho}(x = 0.15)$ = 50.9 меВ, а швидкість руху рівня Фермі ε_F на ділянці концентрацій $x = 0.10 – 0.15$ становить $\Delta\varepsilon_F / \Delta x$ = 8.5 меВ / % *Ga*. З отриманого результату виходить, що, незважаючи на генерування у кристалі значного числа акцепторів ($p = 2.9 \cdot 10^{21}$ см$^{-3}$ для $x = 0.15$), концентрація електронів є більшою. Виникає запитання, а за яким механізмом генеруються у кристалі донори, які є джерелом вільних електронів?

Одночасне генерування у кристалі структурних дефектів донорної та акцепторної природи супроводжується зміною ступеню компенсації, а також зміною амплітуди модуляції зон неперервних енергій СЛКН [1, 9] за законом, що відображає співвідношення іонізованих акцепторів та донорів. Цікавою виглядає зміна значень енергії активації $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$, яка пропорційна амплітуді модуляції зон неперервних енергій $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ та відображає ступінь компенсації напівпровідника [1, 9]. З рис. 6 видно, що для *n-TiNiSn* амплітуда модуляції становить $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0)$ = 52.9 меВ, а уведення в напівпровідник *n*-типу найменшої концентрації домішки *Ga* стрімко збільшує ступінь компенсації, вказуючи на появу дефектів протилежного знаку – акцепторів, про що свідчить ріст значень амплітуди модуляції $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0.02)$ = 205.6 меВ. При цьому основними носіями електрики залишаються електрони, що кореспондується з поведінкою енергії активації $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ $TiNiSn_{1-x}Ga_x$.

Подальше збільшення концентрації атомів *Ga* у $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, $x > 0.02$, супроводжується зменшеннямзначень енергії активації $\varepsilon_1^{\alpha}(x)$ від $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0.05)$ = 115.8 меВ до $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0.10)$ = 93.03 меВ та $\varepsilon_1^{\alpha}(x = 0.15)$ = 59.8 меВ, вказуючи на зменшення ступеню компенсації, що може бути лише за умови появи у кристалі електронів за невідомим механізмом, сумарна концентрація яких переважає концентрацію генерованих дірок.

Таким чином, результати структурних (поведінка періоду елементарної комірки $a(x)$) та кінетичних (від'ємні значення коефіцієнта термоЕРС) досліджень напівпровідникового матеріалу $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ дозволяють говорити про складний механізм одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи при уведенні атомів *Ga* у структуру сполуки *TiNiSn* шляхом заміщення атомів *Sn*. Зазначимо, що структурні дослідження $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ не виявили таких дефектів, оскільки їхня концентрація лежить за межами точності рентгенівських методів дослідження.

Уточнення кристалічної та електронної структур $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

Для ідентифікації структурних дефектів в $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ використано метод, запропонований у [1]. Розраховувалася електронна структура $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ для різних варіантів як розташування атомів у вузлах елементарної комірки, так і ступеню зайнятості кристалографічних позицій усіх атомів власними або чужими атомами (рис. 7).

Шукалося таке просторове розташування атомів в елементарній комірці (або їхні вакансії) $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ (співвідношення дефектів донорної та акцепторної природи – ступінь компенсації), коли розрахована швидкість та характер руху рівня Фермі ε_F буде узгоджуватися з експериментально отриманими числовими значеннями енергії активації $\varepsilon_1^{\rho}(x)$ з рівня Фермі ε_F на край зони провідності. Виявилося, що найбільш прийнятним є варіант розташування атомів в $TiNiSn_{1-x}Ga_x$, який передбачає появу вакансій у позиції атомів *Sn* (4*b*), концентрація яких росте при збільшенні вмісту атомів *Ga*. У такому випадку формулу термоелектричного матеріалу можна записати $TiNiSn_{1-x-y}$, де y – концентрація вакансій у позиції 4*b* атомів *Sn*.

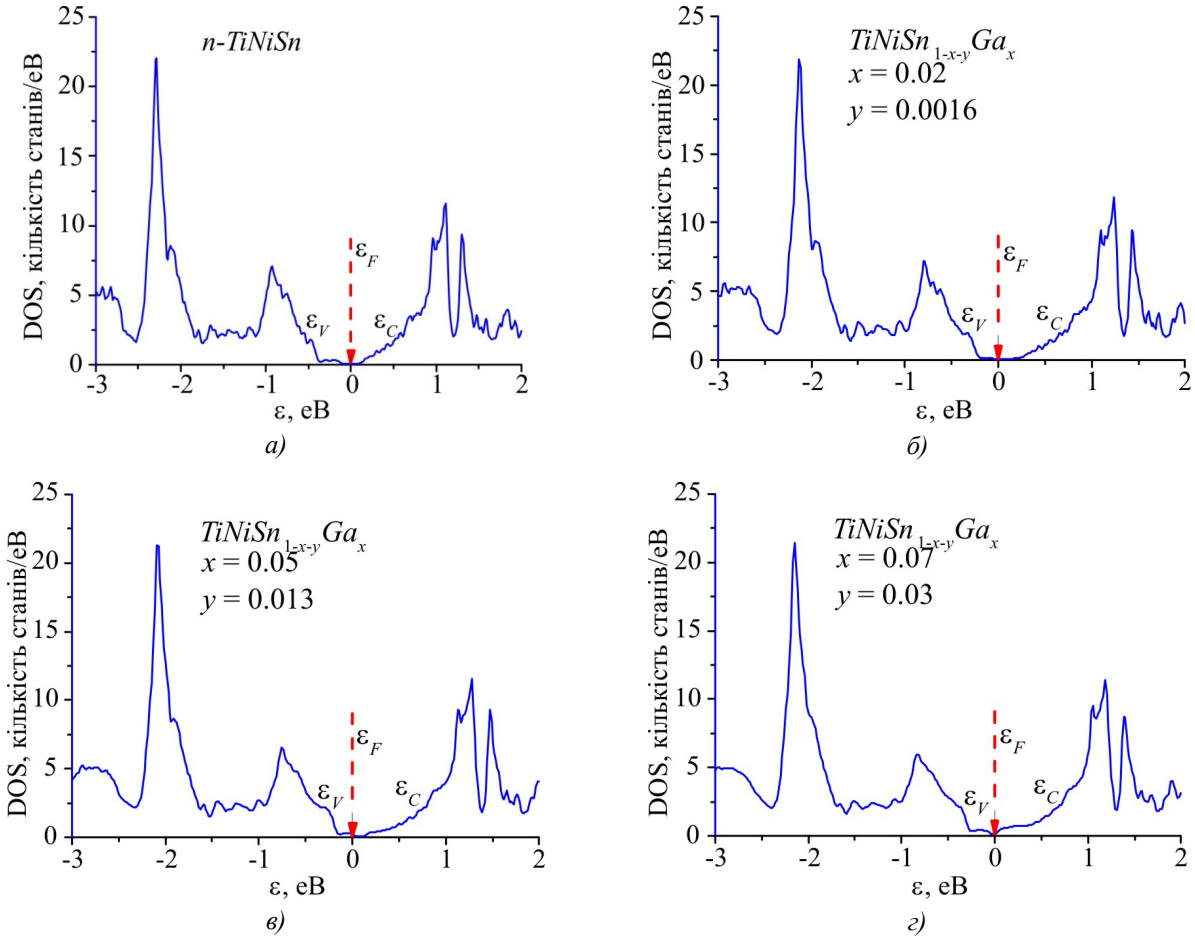


Рис. 7. Уточнений розрахунок густини електронних станів DOS $TiNiSn_{1-x}Ga_x$

На основі нових результатів просторового розташування атомів у кристалічній структурі $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ було уточнено розрахунок розподілу густини електронних станів (рис. 7) та, зокрема, густини станів на рівні Фермі g (ε_F), які узгоджуються з результатами експериментальних досліджень.

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження структурних, енергетичних та кінетичних характеристик інтерметалічного напівпровідника *n-TiNiSn*, сильно легованого атомами *Ga*, встановлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів акцепторної та донорної природи, які змінюють ступінь компенсації термоелектричного матеріалу. Отримані результати дозволили виявити особливості механізму електропровідності за різних концентрацій і температур та виробити шляхи оптимізації параметрів матеріалу для отримання максимальних значень термоелектричної добротності [4].

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

Література

1. Ромака В.А. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування / В.А. Ромака, В.В. Ромака, Ю.В. Стадник // Львів, вид.-во Львівської політехніки. – 2011. – 488 с.
2. Стадник Ю.В., Ромака В.А. Особливості механізмів електропровідності напівпровідникового твердого розчину $TiNiSn_{1-x}In_x$ // Термоелектрика. – 2007. – № 1. – С. 42 – 50.
3. Romaka L.P., Stadnyk Yu.V., Goryn A.M., Gorelenko Yu.K., Skolozdra R.V. *MgAgAs* structure type solid solutions as a new thermoelectric material // 16th Intern. Conf. Thermoelectrics. Germany. Proceedings. – 1997. – P. 516 – 519.
4. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук // К.: Наукова думка, 1979, 768 с.
5. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis // Mater. Sci. Forum, Proc. EPDIC7. – 2001. – Vol. 378 – 381. – P. 118 – 123.
6. Schruter M., Ebert H., Akai H., Entel P., Hoffmann E., Reddy G.G. First-principles investigations of atomic disorder effects on magnetic and structural instabilities in transition-metal alloys // Phys. Rev. B. 1995. – Vol. 52. – P. 188 – 209.
7. Moruzzi V.L., Janak J.F., Williams A.R. Calculated electronic properties of metals // NY, Pergamon Press. – 1978. – 348 c.
8. Romaka V.A., Rogl P., Romaka V.V., Hlil E.K., Stadnyk Yu.V., Budgerak S.M. Features of «a priori» Heavy Doping of the *n-TiNiSn* Intermetallic Semiconductor // Semiconductors. – 20011. – Vol. 45. – P. 850 – 856.
9. Шкловский Б.И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б.И. Шкловский // М.: Наука. – 1979. – 416 с.

Надійшла до редакції 24.06.2016

УДК: 538.9: 620

Галущак М.О.[1], Мудрий С.І.[2], Лоп'янко М.А.[3], Оптасюк С.В.[4], Семко Т.О.[3], Никируй Л.І.[3], Горічок І.В.[3]

[1]Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу,
вул. Карпатська, 15, Івано-Франківськ, 76018, Україна;
[2]Львівський національний університет імені І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;
[3]Прикарпатський національний університет імені В. Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна;
[4]Кам'янець-Подільський державний університет,
вул. І.Огієнка, 61, Кам'янець-Подільський, 32300, Україна

ФАЗОВИЙ СКЛАД І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ У СИСТЕМІ *Pb-Ag-Te*

Досліджено фазовий склад і термоелектричні властивості легованого сріблом плюмбум телуриду з концентрацією домішки 0.3, 0.5, 1.0 ат.% та твердих розчинів $Pb_{18-x}Ag_2Te_{20}$ (x = 0, 0.5, 1.0), $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$. Встановлено, що при легуванні у зразках присутня фаза Pb, а у твердих розчинах – Te і $Ag_{10,6}Te_7$. Усі досліджувані матеріали характеризуються високим значеннями коефіцієнта термоЕРС (> 300 мкВ/К), а зразки твердих розчинів, крім того, низькою теплопровідністю (≈ 0.003 Вт/(см К)).
Ключові слова: телурид свинцю, легування, тверді розчини, термоелектричні властивості.

The phase composition and thermoelectric properties of silver doped lead telluride with impurity concentration 0.3, 0.5, 1.0 at% and of $Pb_{18-x}Ag_2Te_{20}$ (x = 0, 0.5, 1.0) and $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$. solid solutions were investigated. It was established that Pb phase exists in the samples on doping, and Te and $Ag_{10,6}Te_7$ exist in solid solutions. All materials under study are characterized by high values of the Seebeck coefficient (> 300 $\mu V/K$), and the samples of solid solutions, in addition, exhibit low thermal conductivity (≈ 0.003 W/(cm K)).
Key words: lead telluride, doping, solid solutions, thermoelectric properties.

Вступ

В останні роки значного приросту термоелектричної ефективності матеріалів на основі плюмбум телуриду досягнуто завдяки створенню нового класу сполук $Ag_xPb_mSb_{2-x}Te_{m+2}$ (LAST) [1 – 5]. Атоми аргентуму та стибію у цих матеріалах займають позиції у катіонній підгратці і, оскільки перший є акцептором, а інший донором, скомпенсовують електричну дію один одного, не впливаючи суттєвим чином на концентрацію носіїв. Проте, створювані нанорозмірні порушення періодичності кристалічної гратки в областях збагачених *Ag* і *Sb* ефективно розсіюють фонони, що призводить до значного зменшення теплопровідності. Незважаючи на велику кількість робіт, присвячених чотирикомпонентним системам, властивості матеріалів у системи *Pb-Ag-Te* вивчені значно менше. Проте такі дослідження можуть стати підґрунтям для подальшої модифікації термоелектричних характеристик чотирикомпонентних систем LAST.

Домішка срібла у плюмбум телуриді може проявляти як акцепторні, заміщуючи атоми плюмбуму, так і донорні, розміщуючись у міжвузлових порожнинах, властивості [6]. Цей факт ускладнює отримання матеріалу $PbTe:Ag$ із заданою провідністю, і тому, на практиці для отримання матеріалу р-типу провідності срібло використовується нечасто. Натомість, значно активніше досліджуються і застосовуються на практиці такі акцепторні домішки як натрій і талій. Проте, при використанні *Na* чи *Tl* існує ряд проблем, оскільки талій досить токсичний, а натрій надзвичайно чутливий до умов зберігання та використання. Таким чином, срібло може бути альтернативою вищезгаданим матеріалам, що використовуються для отримання *p-PbTe*.

Структурні і термодинамічні властивості системи *Pb-Te-Ag* вивчались у роботах [7 – 9]. З телуром срібло утворює ряд тугоплавких сполук, що треба враховувати при синтезі. У роботі [10], на основі ab initio розрахунків, встановлено, що срібло, заміщуючи плюмбум у катіонному вузлі, значно збільшує густину станів на краю валентної зони, що сприяє росту коефіцієнта термоЕРС [11]. Електрофізичні властивості *PbTe-Ag* досліджувались у роботах [12 – 14]. На основі їх аналізу можна зробити висновок, що електрична активність домішки в значній мірі визначається умовами отримання дослідного зразка. Так, при концентрації домішки 0.5 ат. % у роботі [12] досягнуто концентрації носіїв $\approx 2\cdot10^{18}$ см$^{-3}$, а у роботі [13] - $\approx10^{19}$ см$^{-3}$. Таким чином, встановлення факторів, що впливають на поведінку домішки Ag, є актуальною задачею.

У даній роботі, при виборі хімічних складів легованих зразків, ставилась мета дослідити як гомогенні зразки, так і на межі та за межею області розчинності домішки. У випадку твердих розчинів вибирались склади в околі складу системи LAST-18 ($Pb_{18}Ag_1Sb_1Te_{20}$) як одного з найбільш перспективних термоелектричних матеріалів, та додатково варіювали вміст свинцю з метою контролю концентрації вакансій металу для підвищення електропровідності зразків.

Методика експерименту

Синтез матеріалів проводили у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-4} Па кварцових ампулах. Використовували речовини з вмістом основного компоненту 99.99 % (метали та халькогени), які піддавали додатковій очистці. Зважування проводили на аналітичних терезах ВЛР-200М з точністю до 0.05 мг. Для підвищення гомогенності сполук в процесі синтезу здійснювали їх примусове перемішування. Охолодження здійснювали зі швидкістю 5 К/год до температури 600 °С, а надалі – з швидкістю до 10 °С/год.

Отримані злитки подрібнювали у агатовій ступці та, виділивши фракції розміру (0.05 – 0.5) мм, пресували під тиском 1.5 ГПа. Отримані циліндричної форми зразки з $d = (5 – 8)$ мм та $h \approx (8 – 12)$ мм піддавали відпалу на повітрі при температурі $T = 500$ К на протязі 5 год.

Фазовий склад і структуру синтезованих злитків та зразків досліджували Х-дифракційними методами на автоматичному дифрактометрі STOE STADI P (виробник фірма «STOE & Cie GmbH», Німеччина). Обробку експериментальних дифракційних масивів проводили за допомогою пакету програм STOE WinXPOW (версія 3.03) та PowderCell (версія 2.4). Уточнення кристалічної структури фаз для вибіркових зразків в ізотропному наближенні для параметрів зміщення атомів проведено методом Рітвельда за допомогою програми FullProf.2k (версія 5.30).

Холлівські параметри вимірювали у постійних магнітних та електричних полях чотиризондовим методом. Струм через зразки складав $\approx 100 – 500$ мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до повздовжньої осі циліндричного зразка при індукції 1.5 Тл.

Величину термоЕРС α, питому електропровідність σ та коефіцієнт теплопровідності k визначали за описаними у роботах [15, 16] методами.

Результати та їх обговорення

Результати *X*-дифракційних досліджень представлено у таблиці, та на рис. 1. Зразки нелегованого матеріалу є однофазними та характеризуються *n*-типом провідності. При введенні домішки проявляються сліди фази чистого свинцю (рис. 1, б). Залежність параметра елементарної комірки від кількості введеного срібла характеризується немонотонною залежністю з максимом при концентрації 0.5 ат.% *Ag*. Концентрація носіїв різко зменшується при додаванні 0.3 ат.% *Ag* і при подальшому зростанні кількості домішки змінюється несуттєво (таблиця). Такі закономірності, ймовірно, зумовлені досягненням межі розчинності домішки.

Для твердих розчинів $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17.5}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17.0}Ag_2Te_{20}$ стала гратки і концентрація носіїв практично однакові, а для зразка складу $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$ стала гратки є більшою. Для усіх зразків твердих розчинів *Pb-Ag-Te* на дифрактограмах спостерігається додаткова фаза Te та $Ag_{10.6}Te_7$ (рис. 1б) [17]. Наявність другої з них зумовлена перевищенням області розчинення домішки, а першої – значним надлишком халькогену у шихті в порівнянні з стехіометричним складом.

Легування сріблом призводить до значного зменшення електропровідності (рис. 2*а*), але переходу в *p*-тип не відбувається. Коефіцієнт термоЕРС зразків з вмістом домішки 0.3 та 0.5 ат.% *Ag* є практично однаковим і монотонно спадає від значень 500 мкВ/К при температурі 100 °С, до значень 350 мкВ/К при температурі 350 °С. Температурна залежність коефіцієнта термоЕРС зразків з вмістом домішки 1 ат.% *Ag* характеризується немонотонною залежністю з максимумом 400 мкВ/К при 200 °С. Коефіцієнт теплопровідності слабо зростає зі збільшенням кількості домішки.

Таблиця

Результати X-дифракційного аналізу та вимірювання ефекту Холла (при кімнатних температурах) пресованих і відпалених зразків PbTe:Ag та $Pb_{18-x-y}Ag_xTe_{20}$

Зразок	Хімічний склад	Фазовий склад	Параметр елементарної комірки a, Å[1]	Концентрація носіїв $n(p)$, см$^{-3}$
15-18 2S	$Pb_{0.5}Te_{0.5}$	*PbTe*	6.4565	$4.9\ 10^{18}$
15-22 1S	$Pb_{0.5}Te_{0.5}$+0.3at. % *Ag*	*PbTe*, сліди *Pb*	6.4561	$8.46\ 10^{17}$
15-23 1S	$Pb_{0.5}Te_{0.5}$+0.5at. % *Ag*	*PbTe*, сліди *Pb*	6.4571	$1.2\ 10^{18}$
15-21 1S	$Pb_{0.5}Te_{0.5}$+1.0at. % *Ag*	*PbTe*, сліди *Pb*	6.4552	$6.4\ 10^{17}$
16-13 2S	$Pb_{18}Ag_2Te_{20}$	*PbTe*, сліди $Ag_{10.6}Te_7$	6.4571	$1.4\ 10^{18}$
16-14 2S	$Pb_{17.5}Ag_2Te_{20}$	*PbTe*, сліди *Te* і $Ag_{10.6}Te_7$	6.4582	$1.2\ 10^{18}$
16-15 1S	$Pb_{17.0}Ag_2Te_{20}$	*PbTe*, сліди *Te* і $Ag_{10.6}Te_7$	6.4576	$1.3\ 10^{18}$
XIX	$Pb_{17}Ag_3Te_{20}$	*PbTe*, сліди *Te* і $Ag_{10.6}Te_7$	6.4592	$1.1\ 10^{18}$

[1]Примітка. Абсолютна похибка ±0.0005

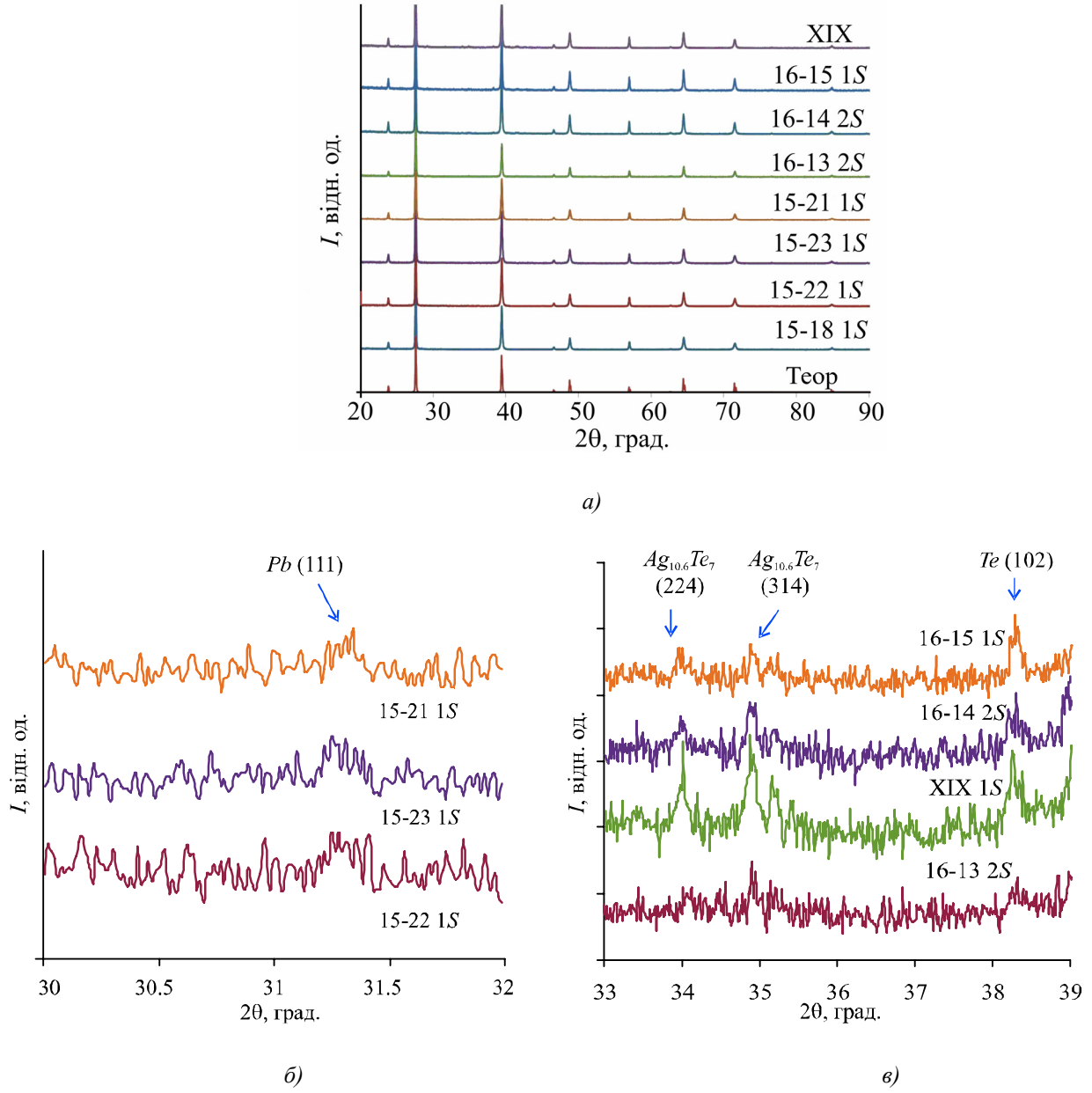


Рис. 1. Дифрактограми досліджуваних зразків Pb-Ag-Te (див. табл.1) (а) та фрагменти дифрактограм в області виявлених рефлексів фази Pb для легованого PbTe:Ag (б) та фаз Te і $Ag_{10,6}Te_7$ для твердих розчинів PbAgTe (в).

На відміну від легованого матеріалу для всіх досліджуваних складів $Pb_{18-x}Ag_{2(3)}Te_{20}$ ($x = 0$; 0.5; 1.0) отримано стабільний *p*-тип провідності. З рис. 3, а видно, що електропровідність матеріалу є вищою у порівнянні з легованим матеріалом. Спостерігається виражене зростання величини σ зі зменшенням вмісту свинцю у розчині, хоча згідно холлівських вимірювань, концентрація носіїв практично не змінюється (табл. 1). Коефіцієнт термоЕРС для всіх складів $Pb_{18-x}Ag_2Te_{20}$ є практично однаковим і становить ≈ 300 мкВ/К при 300 °С. Коефіцієнт теплопровідності зменшується зі зменшенням вмісту свинцю у розчині, що можна пояснити збільшенням кількості вакансій плюмбуму, на яких розсіюються фонони. Найнижчим значенням величини k характеризуються зразки складу $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$. Важливо, що саме для зразка є найбільш інтенсивними піки додаткової фази $Ag_{10.6}Te_7$.

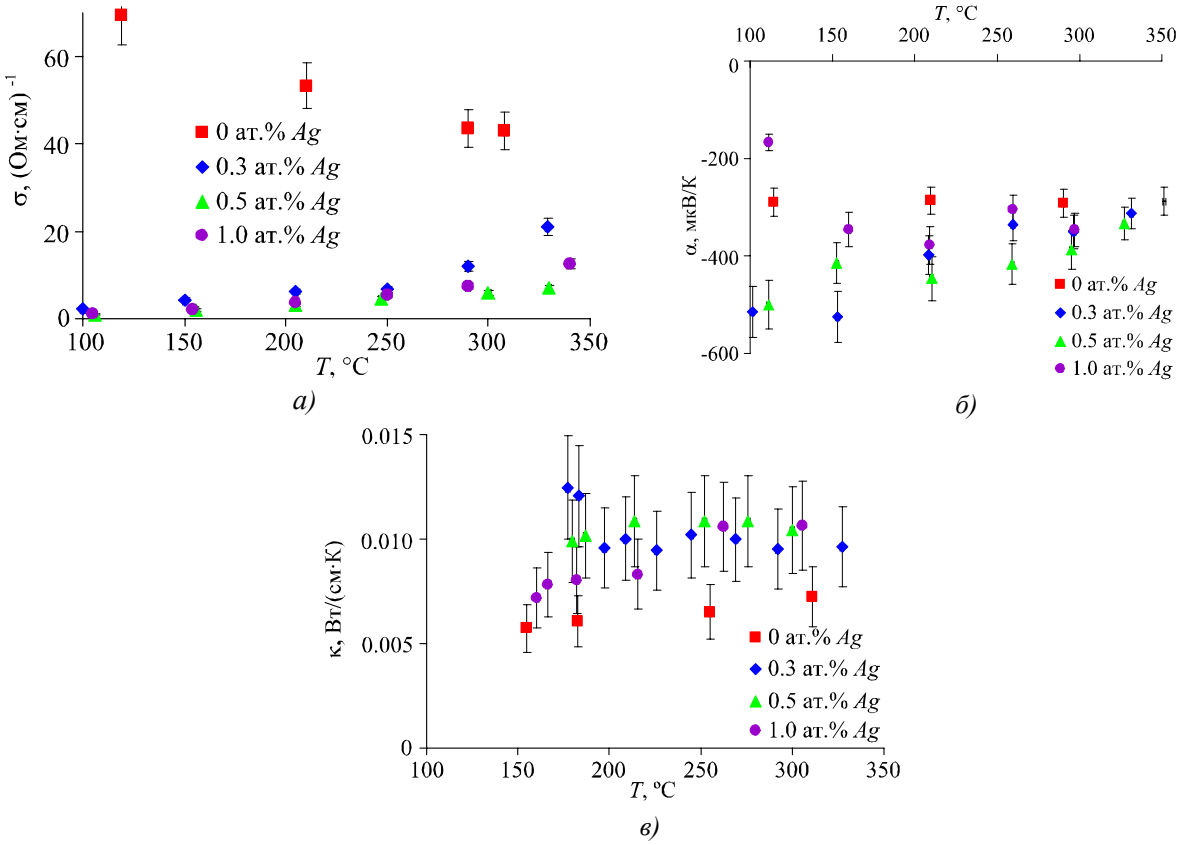


Рис. 2. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термоЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків PbTe (■), PbTe:Ag (0.3 ат.%) (●), PbTe:Ag (0.5 ат.%) (▲), PbTe:Ag (1.0 ат.%) (♦).

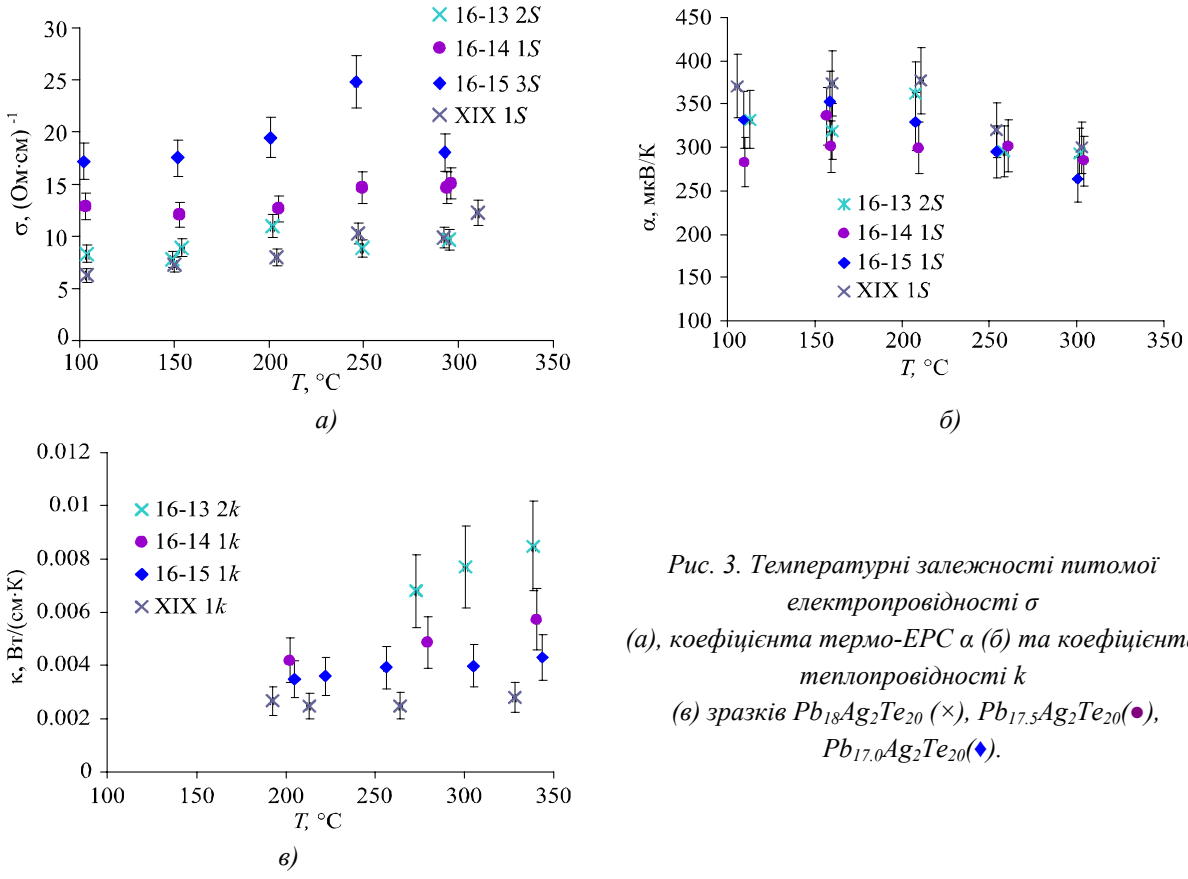


Рис. 3. Температурні залежності питомої електропровідності σ (а), коефіцієнта термо-ЕРС α (б) та коефіцієнта теплопровідності k (в) зразків $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$ (×), $Pb_{17.5}Ag_2Te_{20}$(●), $Pb_{17.0}Ag_2Te_{20}$(♦).

Таким чином можна констатувати слабку акцепторну дію срібла у *PbTe*, для встановлення причин якої необхідним є проведення кристалохімічного чи термодинамічного аналізу дефектної підсистеми. Проте, для легованого матеріалу *PbTe:Ag* на основі встановленого збільшення сталої гратки з ростом вмісту *Ag* та поява слідів фази чистого свинцю, можна зробити припущення про заміщення сріблом атомів плюмбуму, шляхом їх витіснення у міжвузля з наступною преципітацією. Оскільки міжвузловий атом плюмбуму є двократним донором, а атом аргентуму у катіонному вузлі – однократним акцептором, то це може бути поясненням слабкої акцепторної дії срібла та неможливістю переведення матеріалу у *p*-тип провідності. У випадку твердих розчинів електрофізичний вплив срібла є виразнішим у порівнянні з легованим матеріалом. Крім того, включення додаткових фаз суттєво знижують теплопровідність, що є важливим з практичної точки зору.

Висновки

1. Домішка срібла у плюмбум телуриді проявляє слабку акцепторну дію, концентрація акцепторних дефектів є значно нижчою за концентрацію введених атомів Ag, а найбільш ймовірним механізмом легування є заміщення атомами аргентуму у кристалічні гратці атомів плюмбуму. Легований матеріал характеризується високими значеннями коефіцієнта Зеебека (≈ 500 мкВ/К при 0.3 – 0.5 ат. % Ag та), що може бути використано для створення на його сонові болометрів.
2. Тверді розчини $Pb_{18}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17.5}Ag_2Te_{20}$, $Pb_{17.0}Ag_2Te_{20}$ та $Pb_{17}Ag_3Te_{20}$ характеризуються наявністю включень додаткових фаз *Te* та $Ag_{10.6}Te_7$, які зумовлюють низькі значення теплопровідності (0.003 Вт/(см·К)) та високі у широкому діапазоні значення коефіцієнта термоЕРС (≈ 300 мкВ/К), що необхідно для практичного використання матеріалу у термоелектричних перетворювачах.

Література

1. Hsu K-F., Loo S., Guo F., Chen W., Dyck J. S., Uher C., Hogan T., Polychroniadis E. K., Kanatzidis M. G.. Science, 303(5659), 818 (2004).
2. Hazama H., Mizutani U.. Phys. Rev. B. 73, 115108 (2006).
3. Quarez E., Hsu K.-F., Pcionek R., Frangis N., Polychroniadis E.K., Kanatzidis M.G.. J. Am. Chem. Soc. 127, 9177 (2005).
4. Sootsman J., Pcionek R., Kong H., Uher C., Kanatzidis M.G.. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 886, 0886-F08-05 (2006).
5. Bilc D., Mahanti S.D., Quarez E., Hsu K.F., Pcionek R., Kanatzidis M.G.. Phys. Rev. Lett. 93, 146403 (2004).
6. Волков Б.А. Примеси с переменной валентностью в твердых растворах на основе телурида свинца / Б.А. Волков, Л.И. Рябова, Д.Р. Хохлов // УФН. – 2002. – 178(8). – с. 875 - 906.
7. Gierlotka W., Lapsa J., Fitzner K. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 31(6), 509 (2010).
8. Sharov M.K., Inorganic Materials, 44 (6), 569 (2008).
9. Sharov M.K.. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 54(1), 33 (2009).
10. Hoang K., Mahanti D., Jena P.. PhysRev B, 76, 115432 (2007).
11. Дмитриев А.В., Звягин И.П.. УФН, 180(8), 821 (2010).
12. Шаров М.К. Электрофизические свойства твердых растворов серебра в *PbTe*. / М.К. Шаров // Физика и техника полупроводников. – 2012. – 46(5). – с. 613 - 615.
13. Borisova L. D.. Phys. stat. sol. A, 53, K19 (1979).

14. Dow H. S., Oh M. W., Kim B. S., Park S. D., Min B. K., Lee H. W., Wee D. M.. Journal of Applied Physics, 108, 1137709 (2010).
15. Freik D.M., Kryskov C.A., Horichok I.V., Lyuba T.S., Krynytsky O.S., Rachkovsky O.M.. Journal of Thermoelectricity. 2, 42 (2013).
16. Фреїк Д.М., Михайльонка Р.Я., Кланічка В.М. Фізика і хімія твердого тіла, 5(1), 173 (2004).
17. Peters, J., Conrad, O., Bremer, B., Krebs, B.. Z. Anorg. Allg. Chem., 622, 1823 (1996).

Надійшла до редакції 27.06.2016

УДК 537.32

Анатичук Л.І.

Анатичук Л.І.[1,2], Кузь Р.В.[1]

[1]Інститут термоелектрики НАН і МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
[2]Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна

Кузь Р.В.

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ГЕНЕРАТОР ДЛЯ ВАНТАЖІВОК

Наведено результати комп'ютерного моделювання термоелектричних генераторів (ТЕГ), що використовують відходи тепла двигунів внутрішнього згоряння вантажівок. Моделювання здійснено з урахуванням динамічних режимів роботи двигуна на основі реальних записів системи моніторингу з використанням реальних параметрів термоелектричних модулів.
Ключові слова: термоелектричний генератор, двигуни внутрішнього згоряння.

The results of computer simulation of thermoelectric generators (TEG) using the exhaust heat of internal combustion engines were presented. The simulation was done with regard to dynamic modes of engine operation on the basis of real records of monitoring system with the use of real parameters of thermoelectric modules.
Key words: thermoelectric generator, internal combustion engines.

Вступ

Використання відходів тепла від двигунів внутрішнього згоряння – актуальне завдання термоелектрики. Світові виробники автомобілів, а також компанії, що займаються термоелектрикою, приділяють багато уваги розробці ефективних автомобільних термоелектричних генераторів [1 – 8]. Мета цього – підвищення економії палива до 10 % за рахунок використання відходів тепла двигуна для генерації електричної енергії.

Найбільшими компаніями, які ставлять перед собою завдання створення промислових зразків генераторів і їх серійного виробництва, – компанії Hi-Z, BSST і General Motors у США. У Японії найдокладніше питаннями створення генераторів для автомобілів займаються компанії Komatsu, Nissan і Shiroki. У Німеччині свої розробки термоелектричних автомобільних генераторів показали компанія Volkswagen, а також спільно компанія BMW і DLR (аерокосмічний центр Німеччини).

Причина відсутності широкого застосування ТЕГ для автомобілів – недостатньо високий коефіцієнт корисної дії генераторів. ККД генератора суттєво залежить від режиму роботи двигуна. Динамічні режими роботи двигуна за реальної їзди накладають досить складні вимоги до проектування й оптимізації автомобільних генераторів, які повною мірою нині ще не вдається розв'язати. Однією зі складових оптимізації ТЕГ є його проектування для конкретного типу двигуна і переважного режиму його роботи. Особливу увагу привертають вантажівки з потужними двигунами і відповідно значною кількістю теплових відходів.

Мета пропонованої праці – проектування термоелектричного генератора, який утилізує тепло вихлопних газів вантажівки.

Оптимізація термоелектричного генератора здійнюється комп'ютерним проектуванням [9], яке полягає в наступному.

Методика комп'ютерного проектування

Розглянемо фізичну модель термоелектричного генератора (ТЕГ), показану на рис. 1. У загальному випадку ТЕГ складається із N секцій, з'єднаних послідовно відносно потоку гарячого газу й холодного теплоносія.

Кожна секція ТЕГ складається з таких елементів (рис. 1): гарячий теплообмінник (1), термоелектрична батарея (3) з тепловим опором $R_t^{(i)}$ і коефіцієнтом корисної дії η (T_H, T_0); холодний теплообмінник (4) з температурою T_0; тепловий опір між гарячим теплообмінником і термоелектричною батареєю $R_t^{(i)}$ (2), яким обмежується температура гарячої сторони модулів. Термоелектричні батареї кожної із секцій замкнені на узгоджене електричне навантаження R_i (5).

Вхідний потік гарячого газу характеризується температурою T_H^{in} і тепловою потужністю Q_H^{in}. Гарячий газ віддає частину тепла $Q_H^i(x)$ за температури $T_{hot}^{(i)}(x)$ гарячому теплообміннику. На виході ТЕГ температура газу T_H^{out} й теплова потужність Q_H^{out}. З гарячого теплообмінника через тепловий опір $R_t^{(i)}$ тепло передається термоелектричній батареї, нагріваючи її гарячу сторону до температури $T_H^{(i)}(x)$.

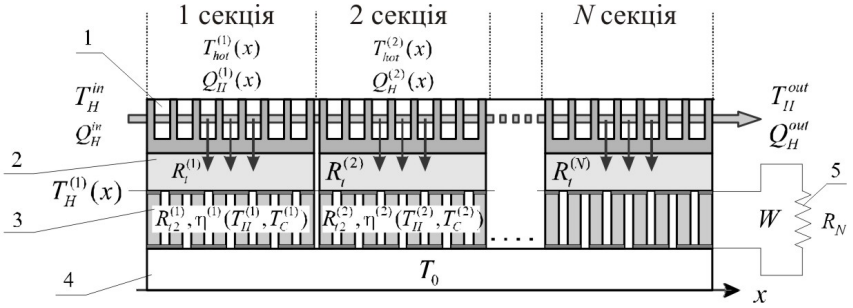


Рис. 1. Фізична модель термоелектричного генератора:
1 – гарячий теплообмінник; 2 – тепловий опір між гарячим
теплообмінником і термоелектричною батареєю; 3 – термоелектрична батарея;
4 – холодний теплообмінник;5 – узгоджене електричне навантаження.

Для запобігання перегріву термоелектричних модулів доповнимо фізичну модель байпасом, через який буде відводитися надлишок вихлопного газу таким чином, щоб підтримувати температуру модулів на максимально припустимому рівні.

Для оптимізації ТЕГ необхідно знайти розподіл температур і теплових потоків у термоелектричних батареях кожної із секцій. Такий розрахунок для цієї моделі здійснено шляхом застосування чисельних комп'ютерних методів.

Для розрахунків електричної потужності ТЕГ використовуємо рівняння балансу енергії у вигляді

$$W = \sum_{i=1}^{N} \left[\int \left(Q_H^{(i)}(x) - Q_C^{(i)}(x) \right) dx \right]. \qquad (1)$$

Необхідні температури й теплові потоки визначаються з рівняння теплопровідності

$$-\nabla \left(\kappa_{TE}(T) \nabla T \right) = Q_J, \qquad (2)$$

де κ_{TE} – ефективна теплопровідність термоелектричної батареї, Q_J – тепло Джоуля, яке виділяється в об'ємі термоелектричної батареї.

Граничні умови для (2) будуть мати вигляд

$$Q_H^{in(1)} = Q_H^{in}, \quad Q_H^{in(i+1)} = Q_H^{out(i)}, \quad Q_H^{out(N)} = Q_H^{out}, \tag{3}$$

$$Q_H^{(i)}(x) = \left(T_H^{(i)}(x) - T^{(i)}(x)\right) / R_t^{(i)}, \tag{4}$$

$$Q_C^{(i)}(x) = \left(T_0(x) - T^{(i)}(x)\right) / R_{t2}^{(i)}. \tag{5}$$

Сукупність співвідношень (1) – (5) дає можливість визначити розподіл температур $T_H^{(i)}(x)$ і теплових потоків $Q_H^{(i)}(x)$ на кожній із секцій.

Для обмеження гарячої температури модуля тепловий опір $R_t^{(i)}$ між гарячим теплообмінником і термоелектричним модулем визначається з рівняння (4).

Потужність кожної секції й загальний ККД ТЕГ можна визначити з рівнянь

$$W^{(i)} = \int Q_H^{(i)}(x)\eta(T_H^{(i)}(x), T_0)dx, \tag{6}$$

$$\eta_{TEG} = \frac{1}{Q_H^{in}} \sum_{i=1}^{N} W^{(i)}. \tag{7}$$

Система рівнянь (1) – (5) розв'язується чисельними методами на двомірній сітці кінцевих елементів [10].

Результати комп'ютерного проектування

Проектування термоелектричного генератора в динамічному режимі роботи виконано з використаннями вхідних параметр вихлопного газу (температура і витрата) отримані на вихлопній системі вантажівки CAT 775F для двигуна Navistar 13L [11] потужністю 330 кВт для різних режимів роботи двигуна:

1 – виконання стандартних завдань вантажівки;

2 – робота двигуна вантажівки за навантаження, близького до номінального (оберти – 1500 RPM, крутний момент – 1100 Н·м).

На рис. 2 наведено температуру вихлопного газу, на рис. 3 – витрату вихлопного газу для випадку роботи двигуна за номінального навантаження.

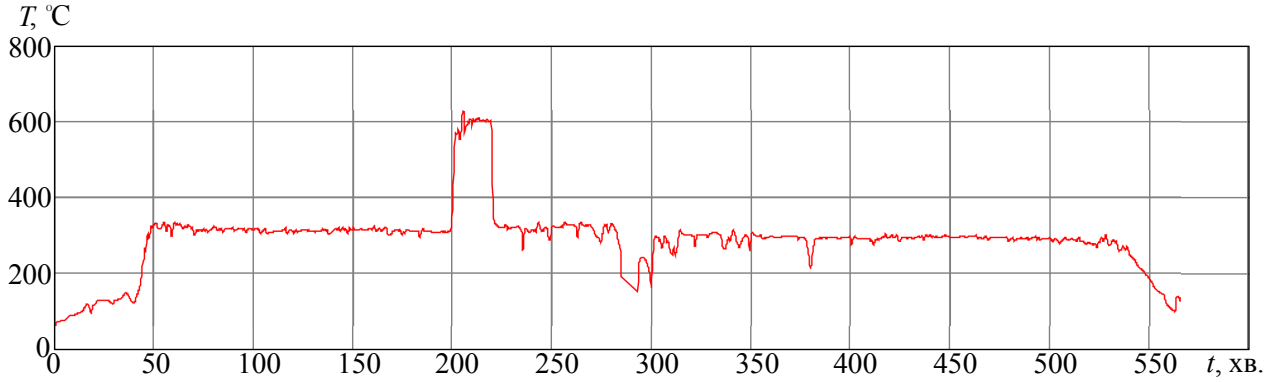


Рис. 2. Температура вихлопного газу за номінальної роботи двигуна.

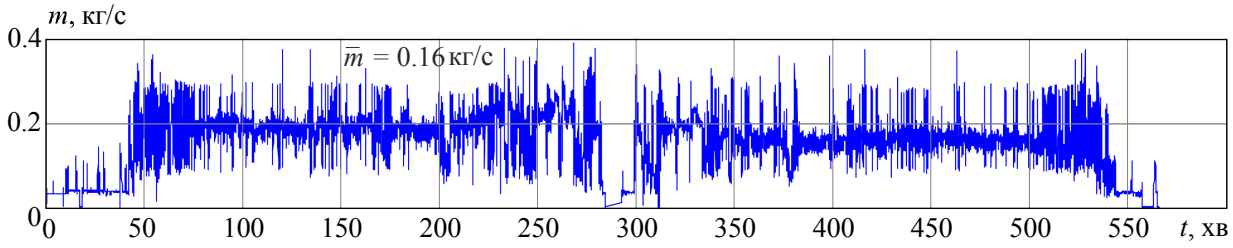


Рис. 3. Витрата вихлопного газу за номінальної роботи двигуна.

Для проектування генератора було обрано термоелектричні модулі Altec-1061 [10] на основі *Bi-Te*, які за своїми характеристиками перевищують відомі світові аналоги.

Оптимізація конструкції генератора складалася у визначенні мінімальної кількості модулів N, необхідних для досягнення генератором максимальної середньої електричної потужності W за робочий цикл, представлений на рис. 2, рис. 3. На рис. 4 наведено результати такої оптимізації.

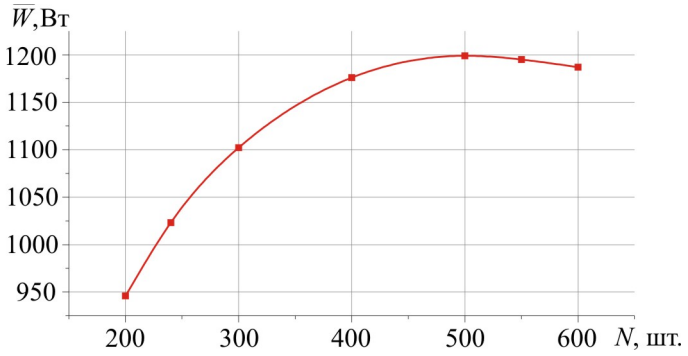


Рис. 4. Залежність середньої електричної потужності ТЕГ від кількості модулів.

Можна побачити, що для поставленої задачі оптимальна кількість модулів становить ~ 500. З відхиленням від оптимального значення в менший бік можливо підняти гарячу температуру модулів до вищих значень, але сумарна електрична потужність ТЕГ падає через малу кількість модулів. Падіння електричної потужності ТЕГ спостерігається й за відхилення від оптимальної кількості модулів у більший бік. Це пов'язано зі зменшенням загального теплового опору термоелектричної батареї і, як наслідок, зменшенням перепаду температур на модулях.

На рис. 5 наведено залежності температури гарячої сторони модулів від часу. Температура холодної сторони прийнята T_0 = 60 ºС.

На рис. 6 показано залежність електричної потужності ТЕГ від часу. Середня електрична потужність за весь цикл становила ~ 1200 Вт.

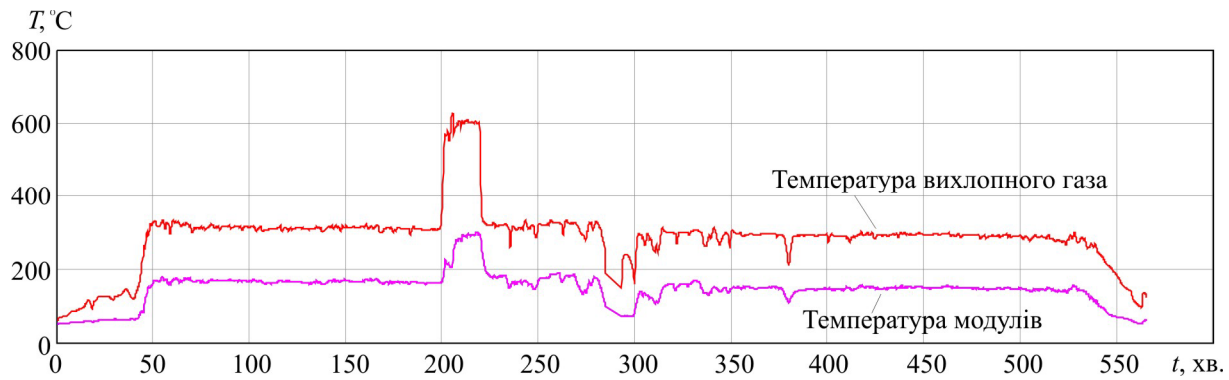


Рис. 5. Залежність гарячої температури модулів від часу для номінальної роботи двигуна.

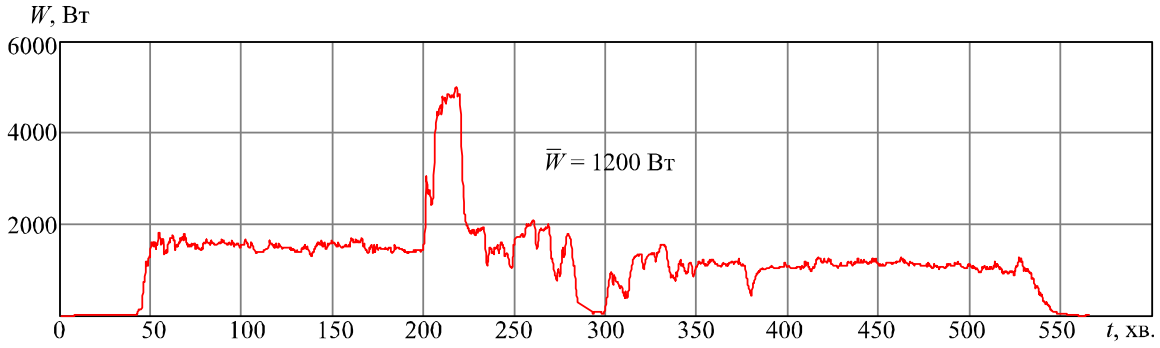


Рис. 6. Залежність електричної потужності ТЕГ від часу для номінальної роботи двигуна.

При цьому середній коефіцієнт корисної дії термоелектричного генератора за цикл становить 2.2 %.

Оптимізація генератора на інший режим роботи – виконання стандартних завдань вантажівки – дала такі результати.

На рис. 7 наведено результат оптимізації середньої електричної потужності ТЕГ за робочий цикл.

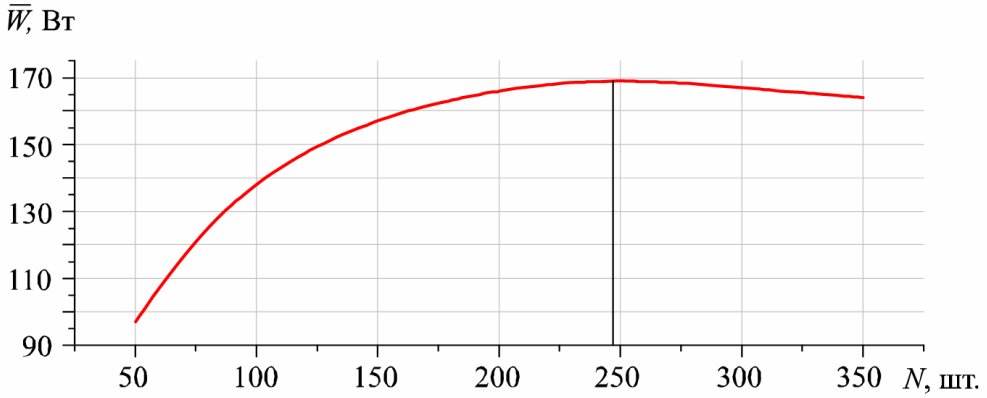


Рис. 7. Залежність середньої електричної потужності ТЕГ від кількості модулів.

На рис. 8 показано залежності температури гарячої сторони модулів від часу при виконанні вантажівкою стандартних завдань. Температура холодної сторони прийнята T_0 = 60 ºС. На рис. 9 наведено електричну потужність ТЕГ в цьому режимі роботи.

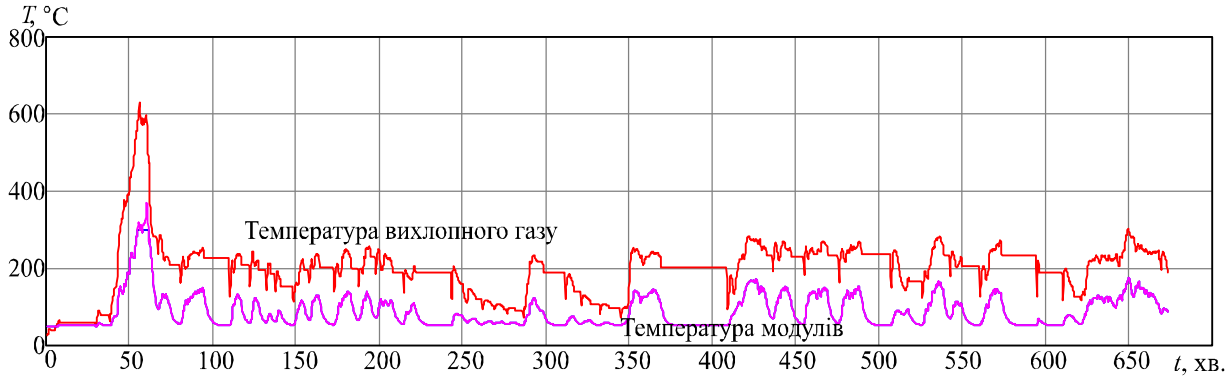


Рис. 8. Залежність температури газу та гарячої температури модулів від часу.

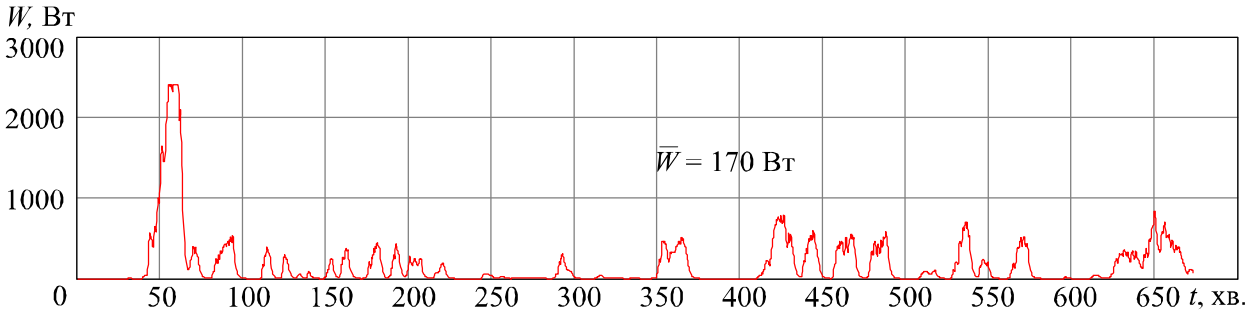


Рис. 9. Залежність електричної потужності ТЕГ від часу.

ТЕГ, оптимізований на даний режим роботи, містить ~ 250 термоелектричних модулів і розвиває середню електричну потужність 170 Вт. ККД ТЕГ при цьому становить 1.7 %. Таке низьке значення обумовлене низькими температурами вихлопного газу.

Висновки

1. Здійснено проектування термоелектричного генератора для дизельного двигуна вантажівки потужністю 330 кВт для режиму номінального навантаження двигуна та для режиму виконання стандартних завдань вантажівки.
2. Для режиму номінального навантаження двигуна показано можливість отримання в середньому ~ 1200 Вт електричної енергії від ТЕГ за ККД 2.2 %.
3. При виконанні стандартних завдань вантажівки ТЕГ розвиває середню електричну потужність 170 Вт за ККД 1.7 відсотка. Низькі значення потужності та ККД зумовлені невисокою температурою вихлопних газів вантажівки.

Література

1. Kajikawa T. and Onishi T. “Development for advanced thermoelectric conversion systems” // Proc. of 26th international conference on thermoelectrics. – 2007. – P. 353 – 361
2. Min G., Rowe D.M. Conversion Efficiency of Thermoelectric Combustion Systems // IEEE Transactions on Energy Conversion. – 2007. – Vol. 22. – P. 528 – 534.
3. Sacr K.M., Mansour M.K., Mussa M.N. Thermal design of automobile exchaust based on thermoelectric generators: Objectives and challenges //Thermoelectricity. – 2008. – № 1. – P. 64 – 73.
4. Zhang X., Chau K.T., Chan C.C. Overview of Thermoelectric Generation for Hybrid Vehicles // Journal of Asian Electric Vehicles. – 2008. – Vol. 6, № 2. – P. 1119 – 1124.
5. Crane D., Bell L. Progress Towards Maximizing the Performance of a Thermoelectric Power Genera-tor. // Proc. ICT ’06, 25th International Conference on Thermoelectrics. – Vienna (Austria). – P. 11 – 16.
6. L.I. Anatychuk and R.V. Kuz, Computer designing and test results of automotive thermoelectric generator. Thermoelectrics goes automotive. (Berlin: Expert Verlag, 2011).
7. Anatychuk L.I., Luste O.J., Kuz R.V. Theoretical and experimental studies of thermoelectric generator for vehicles // Journal of Electronic Materials. – 2011. – Vol. 40. – Issue 5. – P. 1326 – 1331.
8. Anatychuk L.I., Kuz’ R.V. Computer designing and test results of automotive thermoelectric generator // Proc. of “Thermoelectrics goes automotive”, Berlin, 2010.
9. Comsol multiphysics. http://www.comsol.com.

10. L.I. Anatychuk and R.V.Kuz, Materials for vehicular thermoelectric generators. Journal of Electronic Materials, Volume 41, Number 6 (2012).
11. http://www.navistar.com.

Надійшла до редакції 20.06.2016

УДК 621.315.592

Константинович І.А.

Константинович І.А.[1,2]

[1]Інститут термоелектрики НАН і МОН України
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
[2]Чернівецький національний університет
ім. Юрія Федьковича, вул. Коцюбинського 2,
Чернівці, 58012, Україна

ПРО ЕФЕКТИВНІСТЬ ГІРОТРОПНИХ ТЕРМОЕЛЕМЕНТІВ У РЕЖИМІ ОХОЛОДЖЕННЯ

Проведено комп'ютерне моделювання температурних полів для гіротропних термоелементів прямокутної, спіральної й оптимальної форм. Розглянуті термоелектричні матеріали BiSb, Ag_2Te й InSb для гіротропних термоелементів. Отримані залежності ΔT_{max} від температури для гіротропних термоелементів різних форм. Показано, що використання Ag_2Te доцільно в діапазоні температур 150 – 300 К, а BiSb в температурному діапазоні 80 – 120 К.
Ключові слова: гіротропний термоелемент, магнітне поле, термоелектричний матеріал, добротність.

Computer simulation of temperature fields for gyrotropic thermoelements of the rectangular, spiral and optimal shapes was performed. BiSb, Ag_2Te and InSb thermoelectric materials for gyrotropic thermoelements were considered. The temperature dependences for gyrotropic thermoelements of various shapes were obtained. It was shown that in the temperature range of 150 – 300 K it is reasonable to use Ag_2Te, whereas BiSb can be efficiently used in the range of 80 – 120 K.
Key words: gyrotropic thermoelement, magnetic field, thermoelectric material, figure of merit.

Вступ

Узагальнена теорія термоелектрики дозволила розробити методи відкриття нових типів термоелементів, а їх застосування в анізотропних середовищах зробило можливим винахід, дослідження й створення ряду принципово нових типів термоелементів з унікальними властивостями, які істотно розширили можливості термоелектрики.

Перспективним напрямком розвитку прикладного застосування термоелектрики є винахід нових типів термоелементів на основі гіротропних середовищ [1 – 19]. Ці можливості термоелектрики мало досліджувалися, і їхня реалізація уможливить розширення елементної бази термоелектрики, підвищення конкурентної здатності термоелектричних перетворювачів енергії, а також створення на їхній основі термоелектричної продукції підвищеної якості.

Актуальність роботи полягає в необхідності підвищення ефективності й надійності термоелектричних перетворювачів енергії на основі гіротропних середовищ для використання їх у приладобудуванні.

Мета роботи – оцінка ефективності гіротропних термоелементів у режимі охолодження.

Математична модель

Рівняння теплопровідності для однорідного гіротропного середовища має вигляд

$$\kappa\Delta T + \rho_0 j^2 + 2\alpha_B\left(j_y\frac{\partial T}{\partial x} - j_x\frac{\partial T}{\partial y}\right) = 0, \qquad (1)$$

де κ – коефіцієнт теплопровідності гіротропного середовища; ρ_0 – питомий електричний опір; j – модуль вектора густини електричного струму; $\boldsymbol{j}$ – вектор щільності електричного струму, j_x, j_y – його проекція в декартовій системі координат; $\alpha_B = Q_\perp B$ – асиметрична частина тензора термоЕРС, який у гіротропному середовищі має вигляд

$$\alpha = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \alpha_B & 0 \\ -\alpha_B & \alpha_0 & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_\perp \end{pmatrix}, \qquad (2)$$

де $Q_\perp$ – коефіцієнт Нернста – Еттінгсгаузена.

Враховуючи аксіальну симетрію системи, запишемо вираз (1) у полярній системі координат

$$\kappa\Delta T + \rho_0 j^2 + 2Q_\perp B\left(j_\varphi\frac{\partial T}{\partial r} - \frac{j_r}{r}\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right) = 0, \qquad (3)$$

де j_r, j_φ – радіальна й азимутальна складові вектора густини струму r – радіус термоелемента.

Якщо припустити, що гаряча сторона (T_1) адіабатично ізольована й не враховувати втрати через бічні поверхні, тоді можна скористатися відомою формулою для розрахунків максимальної різниці температур між сторонами термоелемента ΔT_{max} [5]

$$(\Delta T)_{max} = \frac{1}{2}T_1^2\frac{\alpha_B^2}{\rho_0\kappa}. \qquad (4)$$

Результати комп'ютерного моделювання

Існує цілий ряд джерел, що описують властивості гіротропних матеріалів для низькотемпературної області [1 – 2]. На рис. 1 наведені залежності добротності матеріалів *BiSb, Ag_2Te* й *InSb* від температури [1, 3, 4].

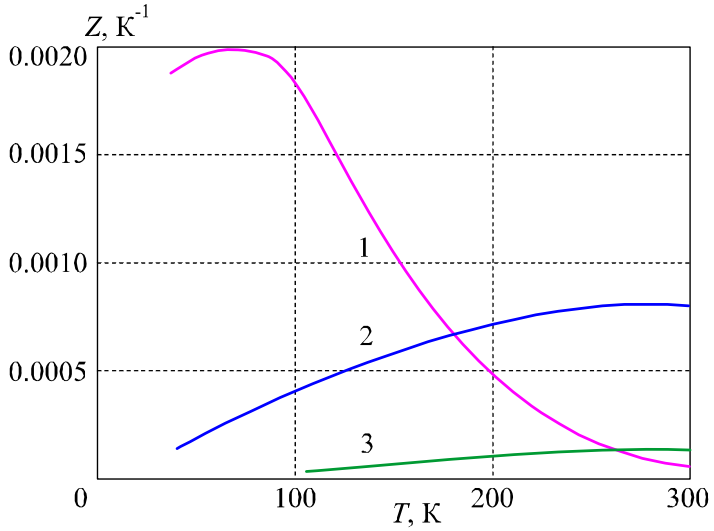
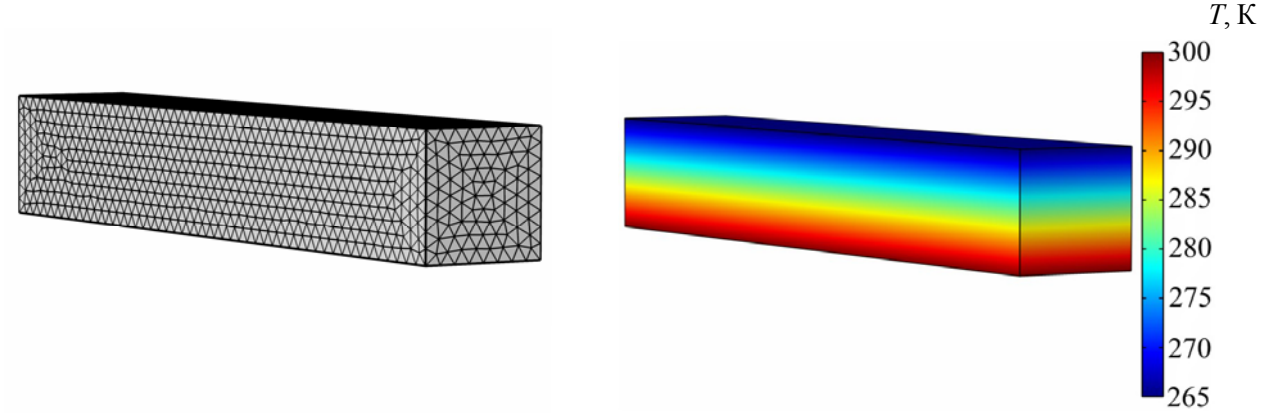


Рис. 1. Залежність добротності Z від температури T (1 – BiSb, 2 – Ag_2Te, 3 – InSb) [1, 3, 4].

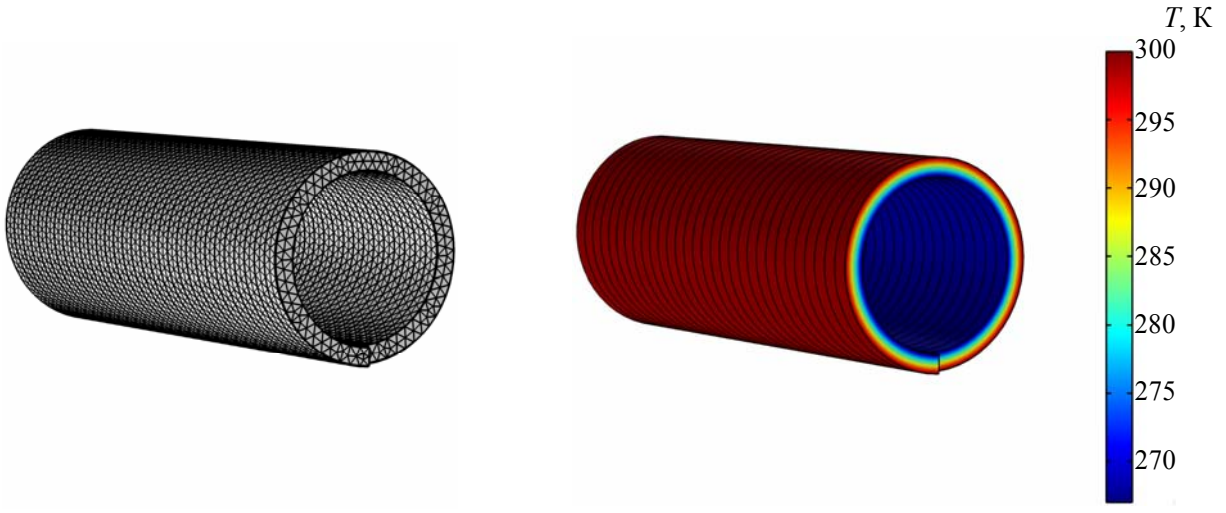
Для побудови комп'ютерної моделі гіротропних термоелементів прямокутної, спіральної й оптимальної форм використаний пакет прикладних програм Comsol Multiphysics [20]. Розрахунки розподілів температур у гіротропних термоелементах здійснювався методом скінченних елементів. За допомогою комп'ютерного моделювання були визначені розподіли температур у гіротропних термоелементах різної форми для матеріалу Ag_2Te й магнітного поля з індукцією $B = 1$ Тл. На рис. 2 наведені тривимірні моделі сітки методу скінченних елементів (*а*) і розподілу температур (*б*) у гіротропному термоелементі прямокутної форми (термоелемент Еттінгсгаузена).



а) *б)*

Рис. 2. Тривимірні моделі сітки методу скінченних елементів (а) і розподілу температур (б) у гіротропному термоелементі прямокутної форми.

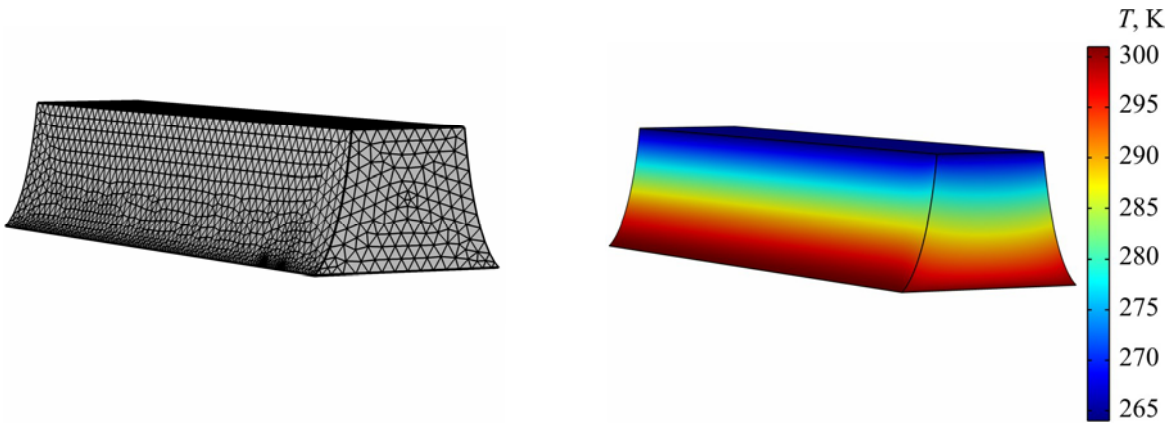
На рис. 3 наведені тривимірні моделі сітки методу скінченних елементів (*а*) і розподілу температур (*б*) у спіральному гіротропному термоелементі. Ці термоелементи ефективно використовувати для охолодження об'єктів циліндричної форми.



а) *б)*

Рис. 3. Тривимірні моделі сітки методу скінченних елементів (а) і розподілу температур (б) у гіротропному спіральному термоелементі.

На рис. 4 наведені тривимірні моделі сітки методу скінченних елементів (*а*) і розподілу температур (*б*) у гіротропному термоелементі оптимальної форми.



а) *б)*

Рис. 4. Тривимірні моделі сітки методу скінченних елементів (а) і розподілу температур (б) у гіротропному термоелементі оптимальної форми.

Використовуючи дані, наведені на рис. 1, отримані залежності максимальної різниці температур від температури на гарячій стороні термоелемента для *BiSb, Ag_2Te* й *InSb* (рис. 5).

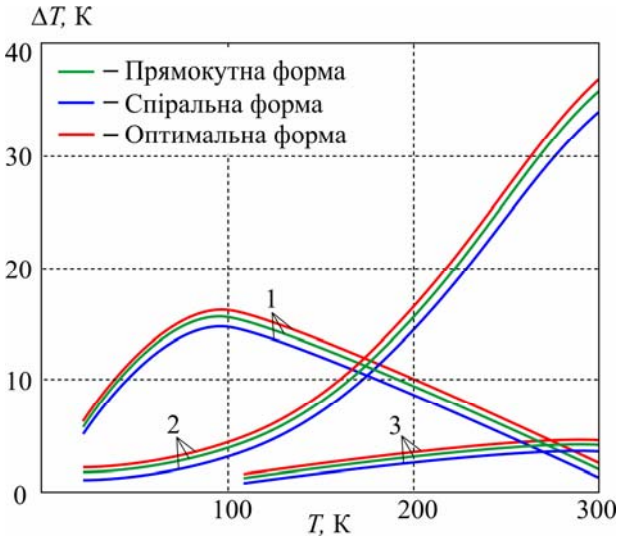


Рис. 5. Залежність ΔT_{max} від T_1. (1 – BiSb, 2 – Ag_2Te, 3 – InSb).

Видно, що використання матеріалу *Ag_2Te* в діапазоні температур 200 – 300 К дає найбільші значення $(\Delta T)_{max}$, при $T_2 = 300$ К значення $(\Delta T)_{max} \approx 36$ К. А значить використання *Ag_2Te* доцільніше в цьому діапазоні температур, а в температурному діапазоні 80 – 120 К краще застосовувати *BiSb* – $(\Delta T)_{max} \approx 17$ К. Ці матеріали можуть бути використані при виготовленні гіротропних термоелементів для медичних приладів, працюючих у кріогенній області.

Висновки

1. Аналітичними й числовими методами досліджені основні співвідношення для розрахунків оптимальних характеристик гіротропних термоелементів у режимі охолодження. Для випадку матеріалу *Ag_2Te* проведено комп'ютерне моделювання й отримані розподіли температури в

гіротропних термоелементах різних форм.

2. Отримані залежності ΔT_{max} від температури для гіротропних термоелементів різних форм. Показано, що використання Ag_2Te доцільне в діапазоні температур 150 – 300 К, для якого $(\Delta T)_{max} \approx 36$ К, а в температурному діапазоні 80 – 120 К краще застосовувати $BiSb$ – $(\Delta T)_{max} \approx 17$ К.

Література

1. Анатычук. Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства Киев, Наукова думка. – 1979. 766 с.
2. Осипов Э.В., Варич Н.И., Микитей П.П. Исследование эффекта Эттингсгаузена в монокристаллах $Bi_{1-x}Sb_x$. – ФТП, 1971, 5, №11, с.2202 – 2204.
3. Алиев С.А., Алиев М.И., Агаев З.Ф., Арасли Д.Г. Материал для холодильника Еттинсгаузена. Авт. свид. №828269, 1981.
4. Алиев С.А., Зульфигаров Э.И. Термомагнитные и термоэлектрические явления в науке и технике. – Баку. – «ЭЛМ». – 2009. – 325 с.
5. Самойлович А.Г. Термоэлектрические и термомагнитные методы превращения энергии. – Черновцы: Рута, 2006. – 226 с.
6. Анатычук. Л.И. „Термоэлектричество. Т. 2. Термоэлектрические пребразователи энергии". Киев, Черновцы: „Наукова думка", 2003. – 386 с.
7. Самойлович А.Г, Коренблит Л.Л. Современное состояние теории термоэлектрических и термомагнитных явлений в полупроводниках // УФН. – 1953. – Т. 49, № 2. – С. 243-272.
8. Nakamura H., Ikeda K., Yamaguchi S. Transport coefficients of *InSb* in a strong magnetic field // XVI-th international conference on thermoelectrics, – Dresden, Germany. – 1997. – P. 142-146.
9. Анатичук Л.І., Лусте О.Я., Федорук Я.Г., Шинкарук С.М. Вихрові термоелектричні струми в гіротропному середовищі з радіальним розподілом температури // Термоелектрика. – 2004. – № 1. – С. 19 – 24.
10. Лусте О.Я., Федорук Я.Г. Гіротропний термоелемент в неоднорідному магнітному полі // Термоелектрика. – 2006. – №1. – С. 16 – 22.
11. Лусте О.Я., Федорук Я.Г. Оптимізація матеріалів для гіротропних термоелементів // Термоелектрика. – 2008. – №4. – С. 21 – 26.
12. Агаєв З. Ф., Арасли Д. Г., Алиєв С. А. Термомагнітний перетворювач ІЧ-випромінювання. – Проблеми енергетики. – 2003. – № 3. – С. 12 – 21.
13. Немов С.А., Прошин В.І., Тарантасов Г.Л., Парфен'єв Р.В., Шамшур Д.В., Черняев А.В. Поперечний ефект Нернста-Еттінгсгаузена, резонансне розсіяння та надпровідність у *SnTe*: In. – Фізика твердого тіла. – 2009. – Т. 51. – № 1. – С. 461-464.
14. Harman T.G., Honig J.M. Thermoelectric and thermomagnetic effects and applications. – New York, Mc. Graw – Hill, 1967. – 377 p.
15. Nakamura H., Ikeda K. and Yamaguchi S. Transport coefficients of *InSb* in a strong magnetic field // Research report. NIFS series, Nagoya, Japan (1998). – 23 p.
16. Hiroaki Nakamura, Kazuaki Ikeda, Satarou Yamaguchi. Transport coefficients of *InSb* in a strong magnetic field // Proceedings of XVIth International Conference on Thermoelectrics. – Dresden (Germany). August 26-29, 1997. – P. 142 – 146.
17. Баранський П.І., Гайдар Г.П. Анізотропія термоелектричних властивостей багатодолинних

напівпровідників кубічної симетрії під впливом зовнішніх спрямованих дій. – Термоелектрика, 2014, №1, с. 13.

18. Goldsmid H.J.,Volckmann E.H. Galvanomagnetic and thermoelectric measurements on polycrystalline $Bi_{88}Sb_{12}$// Proceedings of XVIth International Conference on Thermoelectrics. Dresden (Germany), August 26-29, 1997. – P. 142 – 146.
19. Anatychuk L.I., Vikhor L.N., Low-temperature Thermoelectric Cooling under Optimal Legs Inhomogeneity in the Optimal Nonuniform Magnetic Field, in Proceedings of XVIth International Conference on Thermoelectrics, Dresden, August 26-29, 1997. – P. 397 – 400.
20. COMSOL Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.

Надійшла до редакції 31.05.2016

УДК 62-69

Максимук М.В.

Максимук М.В.

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

КОМП'ЮТЕРНЕ ПРОЕКТУВАННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕДПУСКОВОГО НАГРІВНИКА НА ГАЗОВОМУ ПАЛИВІ

Наведено результати комп'ютерного проектування термоелектричного нагрівника на газовому паливі вихідною електричною потужністю 230 – 250 Вт для передпускового підігріву двигунів транспортних засобів в умовах понижених температур навколишнього середовища.
Ключові слова: двигун внутрішнього згоряння, передпусковий нагрівник, термоелектричний генератор, фізична модель, комп'ютерне проектування.

This paper presents the results of computer design of thermoelectric heater on gas fuel with electric power output 230 – 250 W for start heating of vehicle engines under low ambient temperatures.
Key words: internal combustion engine, starting pre-heater, thermoelectric generator, physical model, computer design.

Вступ

Згідно з даними Міжнародного енергетичного агентства, кількість автомобілів у світі станом на 2015 рік перейшла межу 1 мільярд. З них близько 22.5 мільйонів використовують як паливо зріджений пропан-бутан. В Україні ~ 10 % автомобільного парку (800 тис. машин) обладнані ГБО (газовобалонним обладнанням) 3 та 4 поколінь. Очікується, що за 2 – 3 роки не менше 20 % парку становитимуть моделі, що працюють на газовому паливі [1].

Підвищений попит на такі автомобілі обумовлений низкою переваг у використанні пропан-бутану порівняно з бензином:

– вище октанове число (112 для пропан-бутану, 80 – 98 для бензину), що забезпечує надійну роботу двигуна на всіх режимах практично без детонації;

– менше навантаження на поршні двигуна;

– збільшення міжремонтного періоду двигуна в 1.5 рази;

– підвищення терміну експлуатації моторного масла в 1.5 – 2 рази;

– зниження рівня шуму під час роботи двигуна на 3 – 8 дБ (мінімум удвічі);

– підвищення терміну експлуатації свічок запалювання на 40 %;

– зменшення рівня токсичних вихлопних газів: *CO* – в 2 – 3 рази, *NO* – в 1.2 раза, *CH* – в 1.3 – 1.9 разів.

Одним з основних недоліків у застосуванні зрідженого пропан-бутану як палива для автомобілів є негативний влив понижених температур, що призводить до утворення і замерзання конденсату в редукторі та трубках ГБО. В результаті двигун глохне і завести його знову практично неможливо. Крім того, обледеніння редуктора суттєво скорочує термін експлуатації його мембран.

Щоб запобігти передчасному виходу з ладу мембран та клапанів редуктора і в цілому забезпечити надійний запуск автомобіля за понижених температур, двигун необхідно завчасно прогрівати.

Сьогодні найефективнішим засобом, що забезпечує попередній прогрів двигунів є автономний передпусковий підігрів [2].

Однак основним фактором, що обмежує використання передпускових газових нагрівників для автомобілів, обладнаних ГБО-3 і ГБО-4, є нестабільна робота і низька надійність газової системи. В цьому випадку необхідно запускати і прогрівати двигун на рідкому паливі з послідовним переходом на газове, що хоч і зумовлює економію пального, проте нівелює всі переваги передпускового підігріву.

Нині широкі перспективи у застосуванні газових передпускових нагрівників пов'язують з використанням в автомобілях газобалонного обладнання «нового покоління» – ГБО-5 і ГБО-6. Відмінність цих розробок полягає в тому, що подача газу у впускний колектор здійснюється не в газоподібному, а в рідкому стані – через спеціальні форсунки. Тому ці системи мають абсолютно нову конструкцію. Так, редуктор замінений регулятором тиску і газопаливним насосом, який прокачує рідкий газ у напрямі до форсунок. Оскільки в такій конструкції відсутня необхідність випаровувати газ в редукторі, це дає можливість запускати двигун за будь-яких низьких температур навколишнього середовища.

З появою систем ГБО-5 і ГБО-6 на ринку передпускових нагрівників з'явилися моделі (Webasto LGW 300, Trumatic E2400-E4400), які працюють на пропан-бутані та здійснюють передпусковий підігрів транспортних засобів на газовому паливі.

Щоб уникнути розрядки акумулятора автомобіля під час передпускового підігріву, джерелом електрики для таких нагрівників раціонально використовувати термоелектричний генератор [3 – 5].

У роботі [6] показано, що загальна електрична потужність термогенератора для передпускових нагрівників транспортних засобів з об'ємом двигуна до 4 л повинна становити 70 – 90 Вт; для транспортних засобів з об'ємом двигуна 4 – 10 л і більше 10 л – 130 – 150 Вт, 230 – 250 Вт, відповідно. Такі електричні потужності термогенераторів забезпечують автономне живлення компонент обігрівачів і додатково дадуть можливість здійснювати підзарядку акумуляторної батареї та живлення іншого автомобільного обладнання.

У [7, 8] наведено будову, принцип роботи та результати комп'ютерного проектування термоелектричного автомобільного передпускового нагрівника на рідкому паливі електричною потужністю 70 – 90 Вт і 130 – 150 Вт.

Мета пропонованої роботи – проектування конструкції термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на зрідженому газовому паливі електричною потужністю 230 – 250 Вт, для передпускового підігріву двигуна в умовах понижених температур навколишнього середовища.

Вибір конструкції термоелектричного передпускового нагрівача

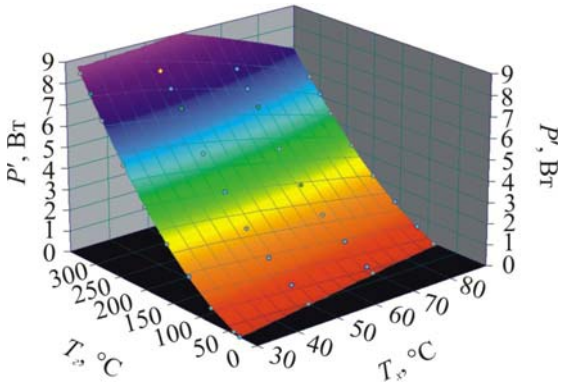
Як джерело тепла використано газовий пальник (рис. 1) рідинного передпускового нагрівника «Webasto LGW 300». Зважаючи на конструкцію пальника, найбільш раціональною формою гарячого теплообмінника з точки зору ефективного теплообміну з джерелом тепла є циліндрична труба, у внутрішньому об'ємі якої знаходиться пальник, а зовнішня поверхня виконана у вигляді площин, де розташовуються термоелектричні модулі.

Термоелектричний перетворювач складається з термоелектричних генераторних модулів на основі телуриду вісмуту «Алтек-1061», які з надходженням необхідної кількості тепла до гарячої сторони і досягненні оптимальних робочих температур забезпечують генерування заданої електричної потужності.

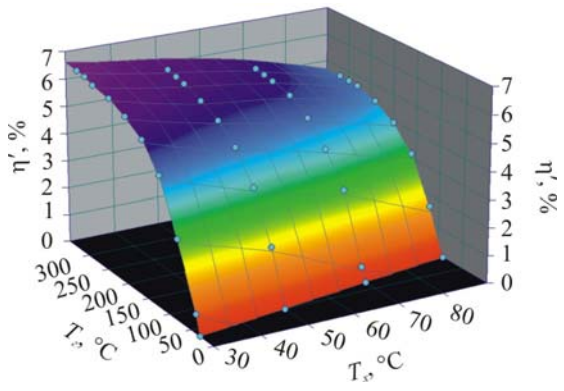
Рис. 1. Зовнішній вигляд газового пальника рідинного передпускового нагрівника «LGW 300» (Webasto) [9].

Рис. 2. Зовнішній вигляд циркуляційної помпи рідинного передпускового нагрівника «LGW 300» (Webasto) [9].

На рис. 3 наведено тривимірне графічне зображення залежності електричної потужності P' та коефіцієнта корисної дії (ККД) η' від температури гарячої $T_г$ і холодної $T_х$ сторін термоелектричного модуля «Алтек-1061».



а)



б)

Рис. 3. Залежність електричної потужності P' (а) і ККД η' (б) від температури гарячої $T_г$ і холодної $T_х$ сторін термоелектричного модуля «Алтек-1061» [10].

З аналізу показаних на рис. 3 даних випливає, що для забезпечення вихідної електричної потужності нагрівника на рівні 230 – 250 Вт необхідно 32 модулі «Алтек-1061». Виходячи з цих міркувань, найефективнішою конструкцією гарячого теплообмінника є правильний восьмигранник, на кожній стороні якого розміщено по 4 термоелектричних модулі. При цьому температура гарячої сторони модулів має становити 280 – 330 °С, холодної – 30 – 70 °С.

Якщо врахувати, що ефективність термоелектричних генераторів з однокаскадними модулями на основі телуриду вісмуту становить 3 – 3.5 % [11], то для забезпечення вихідної електричної потужності нагрівника на рівні 230 – 250 Вт необхідно затратити ~ 6.6 – 7.2 кВт тепла, що відповідає витраті пропан-бутану на рівні 510 – 550 г/год. Слід також зауважити, що подача палива до пальника здійснюється насосом системи ГБО, тому в конструкції газового нагрівника, на відміну від бензинового та дизельного аналога, індивідуальний паливний насос відсутній, а витрата регулюється зміною отворів форсунок.

Як циркуляційний насос використано рідинну помпу (рис. 2) передпускового нагрівника «LGW 300» (Webasto). Цей тип помпи спеціально спроектований для прокачування теплоносія в транспортних засобах з об'ємом двигуна більше 10 л. Номінальна напруга живлення помпи – 24 В, максимальна витрата теплоносія становить 5.2 м^3/год.

Фізична модель термоелектричного передпускового нагрівника та її опис

У [7] показано, що для розрахунку основних енергетичних та конструктивних параметрів нагрівника зручно використовувати фізичну модель (рис. 4), де процес теплопередачі від джерела тепла до термоелектричної батареї (ТЕБ) відбувається внаслідок проходження через гарячий теплообмінник потоку газів зі швидкістю v та температурою T_G.

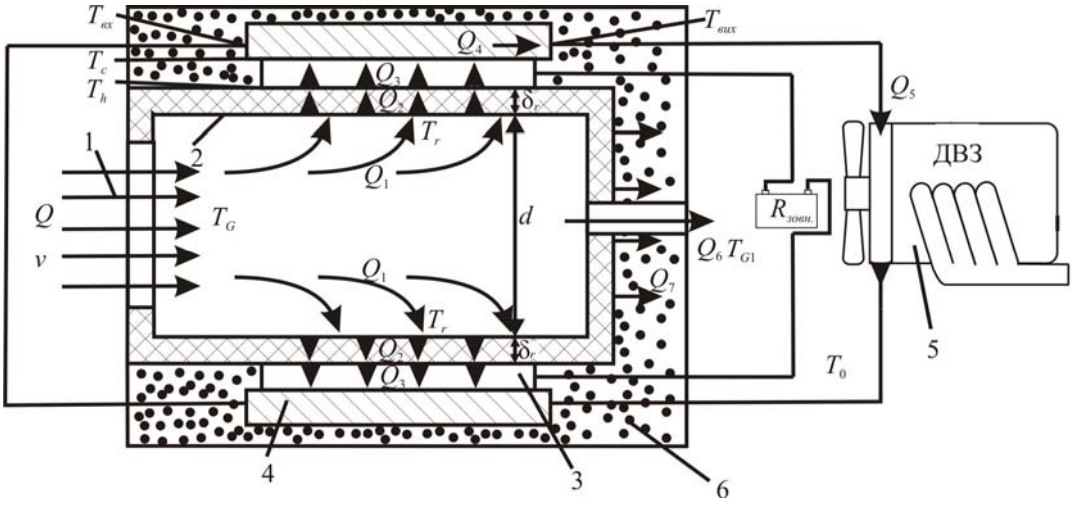


Рис. 4. Фізична модель термоелектричного автомобільного нагрівника:
1 – потік газів; 2 – гарячий теплообмінник; 3 – термоелектрична батарея;
4 – холодний теплообмінник; 5 – двигун автомобіля; 6 – теплова ізоляція.

При цьому кількість тепла Q, що виділяється внаслідок згоряння бензину, використовується для нагрівання газів, які утворилися в результаті повного спалювання палива:

$$g_n G_n = C_p (T_G - T_o) . \quad (1)$$

Тут, g_n і G_n – витрата і теплотворна здатність бензинового палива, C_p – сумарна теплоємність газів (CO_2, H_2O, N_2 і повітря), які утворилися в результаті згоряння палива, T_0 – температура навколишнього середовища.

Тепло Q_1, яке надходить від нагрітих газів до гарячого теплообмінника, передається конвективним шляхом

$$Q_1 = \alpha\left(T_G - T_r\right)S_R\,, \tag{2}$$

де α – конвективний коефіцієнт тепловіддачі від газу до теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника;

T_r – температура теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника;

S_R – площа теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника.

Тепло Q_2 передається теплопровідністю від теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника гарячій стороні термобатареї:

$$Q_2 = \frac{S_r\lambda_r}{\delta_r}(T_r - T_{\tilde{a}})\,. \tag{3}$$

S_r – площа тепловіддаючої поверхні гарячого теплообмінника;

λ_r – теплопровідність матеріалу теплообмінника;

δ_r – товщина основи теплообмінника;

$T_г$ – температура гарячої сторони ТЕБ.

Корисне тепло Q_3, що надходить до термоелектричних модулів, обчислене, виходячи з потужності P' одного модуля при визначених температурах гарячої $T_г$ та холодної T_x сторін ТЕБ, його ККД η' та кількості модулів n:

$$Q_3\left(T_{\tilde{a}}, T_{\tilde{o}}\right) = n\frac{P'\left(T_{\tilde{a}}, T_{\tilde{o}}\right)}{\eta'\left(T_{\tilde{a}}, T_{\tilde{o}}\right)}. \tag{4}$$

Тепло Q_4 відводиться від холодної сторони ТЕБ потоком теплоносія, який циркулює в холодному рідинному теплообміннику 4

$$Q_4 = g_{\tilde{O}}c_{\tilde{o}\grave{O}}\left(T_{\tilde{a}\tilde{o}} - T_{\hat{a}\grave{e}\tilde{o}}\right), \tag{5}$$

де g_T – витрата теплоносія; c_{pT} – теплоємність теплоносія $T_{вх}$, $T_{вих}$ – температури теплоносія на вході та на виході системи охолодження ТЕБ, відповідно.

Оскільки холодні рідинні теплообмінники об'єднані в один гідравлічний контур з системою охолодження двигуна 5, відведене теплоносієм тепло від модулів використовується на передпусковий прогрів двигуна:

$$Q_5 = \tilde{n}_{\ddot{A}}m_{\ddot{A}}\left(T_{\hat{a}\grave{e}\tilde{o}} - T_0\right), \tag{6}$$

де $c_Д$, $m_Д$ – теплоємність та маса двигуна автомобіля відповідно; T_0 – температура навколишнього середовища.

Основні втрати тепла:

1) Q_6 – з продуктами реакції (водою H_2O, вуглекислим газом CO_2 і азотом N_2)

$$Q_6 = C_c m_c\left(T_{G1} - T_0\right), \tag{7}$$

де C_c – середня теплоємність продуктів реакції, m_c – маса продуктів реакції, T_{G1} – температура продуктів реакції.

2) Q_7 – на тепловій ізоляції

$$Q_7 = \frac{\lambda S_{\partial\tilde{a}}}{L}(T_{\acute{A}} - T_0), \tag{8}$$

де λ – теплопровідність ізоляційного матеріалу; $S_{рг}$ – площа поверхні гарячого теплообмінника, яка не зайнята термоелектричною батареєю; L – товщина шару теплоізоляції.

Таким чином, рівняння теплового балансу для обраної моделі термоелектричного автомобільного нагрівника можна записати у вигляді:

$$\begin{cases} Q = Q_1 + Q_6, \\ Q_1 = Q_2 + Q_7, \\ Q_2 = Q_3, \\ Q_3 - P = Q_4. \end{cases} \tag{9}$$

де P – вихідна електрична потужність нагрівача.

Розв'язок системи рівнянь теплового балансу (9) дає змогу визначити основні енергетичні та конструктивні параметри термоелектричного автомобільного нагрівника.

Мета комп'ютерного проектування полягала у визначенні:

– температури газів T_G в гарячому теплообміннику та ефективної площі теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника S_R для забезпечення на гарячій стороні термобатареї температури $T_г$ =280 – 330°C;

– теплової потужності Q_5, яка відводиться теплоносієм для оцінки швидкості прогріву двигуна автомобіля.

Результати розрахунків

Методику розрахунку температури газів T_G детально описано в [7].

У результаті відповідних обчислень отримано співвідношення (10), що визначає залежність швидкості подачі повітря v в гарячий теплообмінник від температури T_G:

$$v = 5\left[\frac{\frac{G_{\tilde{i}}}{T_G - T_0} - 20.29}{18.15} + 1\right]\frac{3.62 \cdot g_{\tilde{i}}}{\rho_{T0} S_R}. \tag{10}$$

Тут 20.29 і 18.15 – коефіцієнти, що визначають вміст вуглекислого газу, води, азоту та повітря, які утворилися в результаті повного згоряння пропан-бутану; 3.62 – коефіцієнт, який визначає кількість кисню, необхідну для повного спалювання пропан-бутану; ρ_{T0} – густина повітря за заданої температури навколишнього середовища.

За допомогою пакета прикладних програм Mathcad визначали обернену залежність температури гарячих газів T_G від швидкості повітря v (рис. 5) за G_n = 46.8 МДж/кг, g_n = 550 г/год, T_0 = 0 °C, ρ_{T0} = 1.29 кг/м^3 та діаметра камери згорання d = 80 мм.

З аналізу наведених на рис. 5 даних випливає, що для подальших розрахунків конструкції гарячого теплообмінника недоцільно використовувати T_G < 300 °C і T_G > 500 °C: у першому випадку необхідні температури на гарячій стороні модуля досягнути неможливо, в другому – підвищення температури призведуть до збільшення габаритних розмірів теплообмінника через ймовірність перегріву термобатареї.

Тому для визначення залежності температури гарячої сторони модулів $T_г$ від площі теплоприймальної поверхні використовували температуру гарячих газів T_G = 300 – 500 °C, що

відповідає швидкостям повітря 2.1 – 3.5 м/с. Проектування здійснювалось з використанням програмного середовища «Comsol Myltiphysics» [12] чисельним методом скінченних елементів.

В процесі комп'ютерного проектування за вхідні дані використовувались такі величини:

– температура гарячих газів T_G = (300; 400; 500) °C;

– швидкість газів в теплообміннику v = (3.5; 2.6; 2.1);

– площа теплоприймальної поверхні S_R = (0.05; 0.085; 0.115; 0.15; 0.185) м^2;

– теплопровідність матеріалу гарячого теплообмінника $\lambda_т$ = 140 Вт/м·К;

– тепловий опір термоелектричного модуля $\kappa_м$ = 0.7 м·К/Вт.

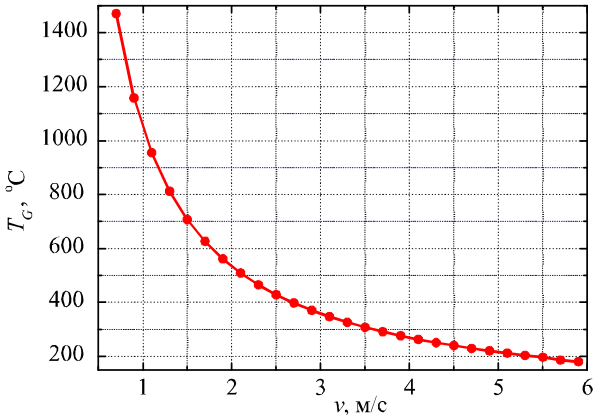


Рис. 5. Залежність температури T_G газів від швидкості подачі повітря v в гарячий теплообмінник.

При цьому вважали, що стоки тепла знаходяться в місці виходу продуктів згоряння з теплообмінника та в місцях розташування модулів, а на всіх інших границях накладені умови теплової адіабатичної ізоляції.

На рис. 6 наведено отримані в результаті комп'ютерного проектування залежності температури гарячої сторони модуля $T_г$ від площі теплоприймальної поверхні S_R за температур гарячих газів T_G у межах 300 – 500 °C.

З показаних на рис. 6 даних видно, що температура на гарячій стороні модуля 330 °C досягається за температури газів T_G = 400 °C і площі теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника S_R = 0.12 м^2. Дальше нарощування кількості каналів на внутрішній поверхні теплообмінника призводить до виникнення додаткових аеродинамічних опорів, внаслідок чого знижується швидкість руху газів і, відповідно, температура на гарячій стороні термоелектричної батареї спадає.

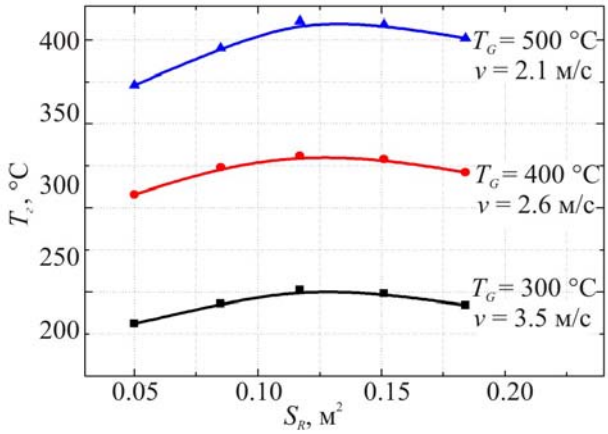


Рис. 6. Залежність температури гарячої сторони модуля $T_г$ від площі теплоприймальної поверхні S_R теплообмінника.

На рис. 7 наведено розподіл температур у системі «гарячий теплообмінник-термоелектричні модулі», на рис. 8 – сітка методу скінченних елементів.

Як випливає з аналізу температурного розподілу в міру протікання газів до стоку тепла, T_G зменшується, що призводить до зниження температури $T_г$ ~ на 200 °С. Проте в реальній конструкції нагрівника джерело тепла знаходиться безпосередньо в теплообміннику, тому можна вважати, що температура гарячої сторони модулів однакова.

Аналогічні розрахунки визначення T_G за постійної S_R = 0.12 м^2 і g_n = 510 г/год показують, що для забезпечення на гарячій стороні термобатареї температури 280 °С необхідно, щоб температура гарячих газів у теплообміннику знаходилась на рівні 350 °С. В цьому випадку швидкість подачі повітря має становити 2.8 м/с.

Для швидкого прогріву двигуна автомобіля та ефективної роботи термоелектричного перетворювача необхідно, з одного боку, забезпечити максимальну передачу теплової потужності від модулів до холодного теплоносія, з іншого – створити такі умови, за яких різниця температур теплоносія між входом і виходом з теплообмінників була мінімальною.

З цією метою на даному етапі проектування визначались ефективна площа каналів холодних теплообмінників та оптимальна витрата рідкого теплоносія. Моделювання холодного теплообмінника здійснювалось методом скінченних елементів з використанням пакета прикладних програм «Comsol Multiphysics».

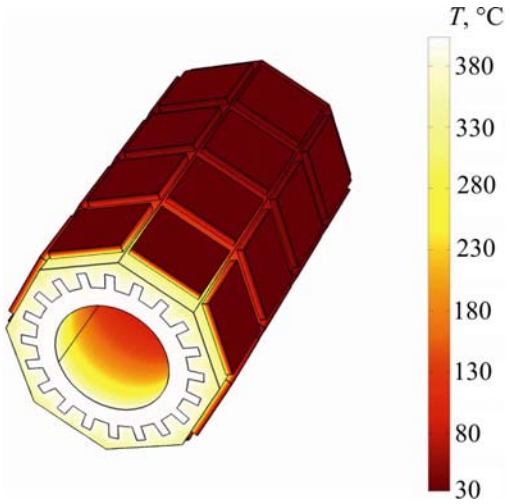


Рис. 7. Розподіл температур у системі «гарячий теплообмінник-термоелектричні модулі». T_G = 400 °С. S_R = 0.12 м^2.

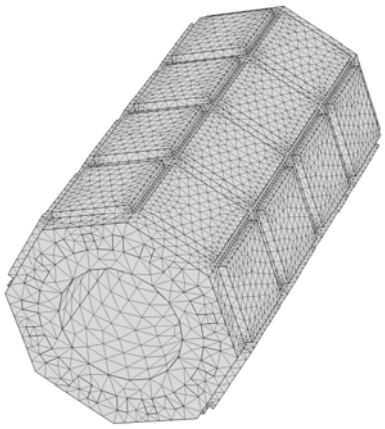


Рис. 8. Сітка методу скінченних елементів.

У процесі комп'ютерного проектування за вхідні дані використовувались такі величини:

– температура холодного теплоносія на вході в холодний теплообмінник $T_{вх} = 30$ °С;

– сумарна теплова потужність, що відводиться від модулів в робочому режимі Q_4 = 3.68 кВт (115 Вт в розрахунку на один модуль);

– витрата теплоносія (теплоносій – антифриз) $g_T = (1.6; 2.6; 3.6; 4.6; 5.2)$ м^3/год;

– площа каналів холодного теплообмінника $S_к = (55 – 300)$ см^2;

– теплопровідність матеріалу холодного теплообмінника $\lambda_{т1} = 105$ Вт/м·К;

– теплоємність теплоносія $c_{pT} = 3151$ Дж/кг·К;

– теплопровідність теплоносія $\lambda_T = 0.34$ Вт/м·К.

При проектуванні стік тепла задавався в місцях виходу теплоносія з теплообмінника, а на всіх інших границях накладено умови адіабатичної теплової ізоляції.

На рис. 8 наведено залежність теплової потужності Q_5, що відводиться від термоелектричних модулів до двигуна автомобіля від сумарної площі каналів $S_к$ холодних теплообмінників за різних витрат теплоносія.

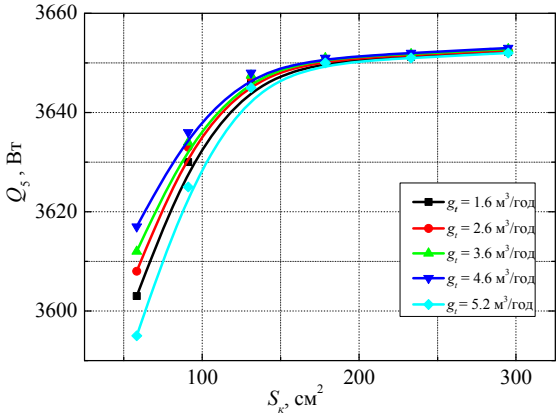


Рис. 9. Залежність теплової потужності Q_5 від площі каналів $S_к$ холодних теплообмінників.

З аналізу даних, поданих на рис. 8 випливає, що для повної передачі теплової потужності від модулів до двигуна необхідно, щоб площа каналів у холодних теплообмінників становила не менше 170 см^2. За такої площі каналів Q_5 практично не залежить від витрати теплоносія, що в свою чергу дає можливість зменшити затрати вихідної електричної потужності нагрівника на живлення циркуляційної помпи. Крім того, як видно з рис. 9, за S_K = 170 см^2 витрата теплоносія суттєво не впливає на різницю температур між входом і виходом теплоносія з холодних теплообмінників ($\Delta T = 1 – 3$ °С). Тому вибір оптимальної g_T буде зумовлений лише об'ємом двигуна та контуром охолодження автомобіля.

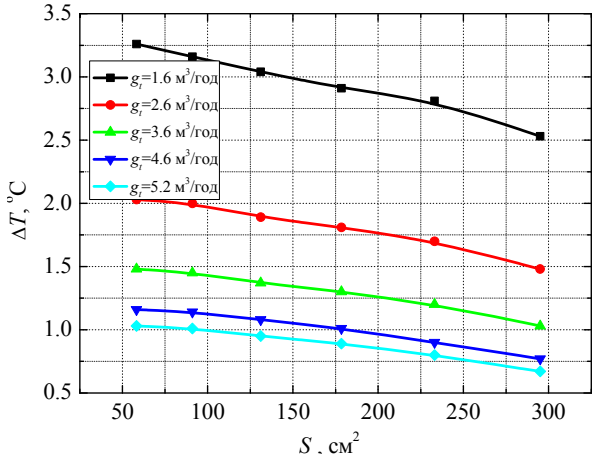


Рис. 10. Залежність різниці температур ΔT теплоносія між входом і виходом з холодних теплообмінників від площі каналів $S_к$.

На рис. 10 та рис. 11 наведено сітку методу скінченних елементів та розподіл температур для холодного теплообмінника.

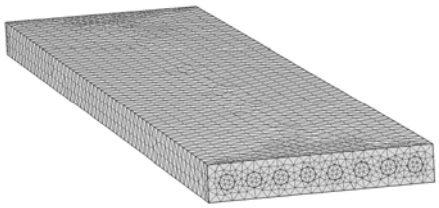


Рис. 11. Сітка методу скінченних елементів.

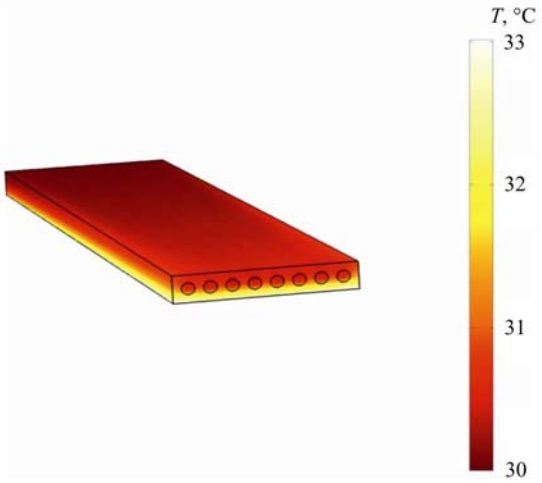


Рис. 12. Розподіл температур у холодному теплообміннику.
$S_к$ = 170 см^2, g_T = 5.2 м^3/год.

Для прогріву двигуна транспортних засобів об'ємом понад 10 л (сучасні 8 – 12 циліндрові ДВЗ), теплоємністю 0.462 кДж/(кг К) від 0 °С до 30 °С необхідно ~ 13.9 МДж теплової енергії. Якщо врахувати, що сумарна теплова потужність, яка відводиться від термобатареї теплоносієм з температурою 30 – 70 °С, становить ~ 3.65 кВт (рис. 12), то для передпускового прогріву такого двигуна потрібно ~ 1 годину.

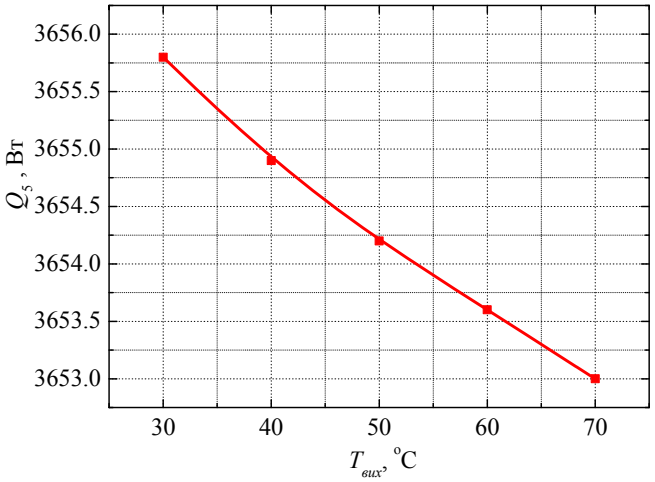


Рис. 13. Залежність теплової потужності Q_5, яка відводиться теплоносієм від температури теплоносія $T_{вих}$ на виході з холодних теплообмінників.

У реальних умовах час прогріву двигуна буде дещо більшим, що пов'язано із втратами тепла внаслідок теплообміну двигуна з навколишнім середовищем, із втратами при перенесенні тепла по контуру охолодження, а також з наявністю гідравлічних опорів в системі «нагрівник-двигун».

Висновки

1. Встановлено, що вихідна електрична потужність нагрівника на рівні 230 – 250 Вт досягається за використання 32 модулів «Алтек-1061» з температурами на гарячій та холодній сторонах 280 – 330 °С і 30 – 70 °С, відповідно. За ККД нагрівника в межах 3 – 3.5 %, для досягнення такої електричної потужності необхідно затратити ~ 7.2 – 6.6 кВт тепла, що відповідає витраті палива на рівні 510 – 550 г/год.
2. Показано, що необхідний рівень температур на гарячій стороні термобатареї 280 – 330 °С досягається за температури газів у гарячому теплообміннику в інтервалі 350 – 400 °С, швидкості подачі повітря в камеру згоряння 2.6 – 2.8 м/с та площі теплоприймальної поверхні гарячого теплообмінника 0.12 м^2.
3. Встановлено, що сумарна теплова потужність, яка передається від термобатареї нагрівника до теплоносія двигуна, становить ~ 3.65 кВт. За температури теплоносія в інтервалі 30 – 70 °С для передпускового прогріву двигунів об'ємом понад 10 л від 0 °С до 30 °С необхідно ~ 60 хв.

Автор статті висловлює подяку акад. Анатичуку Л.І. за тему та ідею наукової роботи і м.н.с. Мочернюку Р.М. за корисні поради щодо комп'ютерного моделювання.

Література

1. https://www.iea.org.
2. Найман В.С. Все о предпусковых обогревателях и отопителях. – В.С. Найман // Москва: АСТ, 2007. – 213 с.
3. Михайловський В.Я. Режими роботи автомобілів при понижених температурах. Необхідність використання нагрівачів та раціональність застосування термогенераторів для їх роботи / В.Я. Михайловський, М.В. Максимук // Термоелектрика. – 2015. – №3. – С. 20 – 31.
4. Патент (UA) № 72304. МПК: F01N 5/00; H01L35/00. Автомобільний обігрівач з термоелектричним джерелом живлення / Анатичук Л.І., Михайловський В.Я. – Опубл. 10.08.2012, бюл. № 15, Заявка u2012 02055 від 23.02.2012.
5. Патент (UA) № 89039 МПК F02M 1/00 Система живлення і підігріву газового двигуна внутрішнього згорання / Анатичук Л.І., Михайловський В.Я., Максимук М.В. – Опубл. 10.04.2014, бюл. № 7, Заявка u2013 12585 від 28.10.2013.
6. Михайловський В.Я. Раціональні потужності термогенераторів для передпускових нагрівачів транспортних засобів / В.Я. Михайловський, М.В. Максимук // Термоелектрика. – 2015. – №4. –С. 69 – 77.
7. Михайловський В.Я. Комп'ютерне проектування термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на дизельному паливі / В.Я. Михайловський, М.В. Максимук // Термоелектрика. – 2016. – №1. – С. 52 – 65.
8. Максимук М.В. Комп'ютерне проектування термоелектричного автомобільного передпускового нагрівача на бензиновому паливі // Термоелектрика. – 2016. – №2. – С. 52 – 62.
9. http://www.webasto.com/ua/.
10. http://www.inst.cv.ua.
11. Анатичук Л.І. Двохсекційний термоелектричний генератор на газовому паливі / Л.І. Анатичук, В.Я. Михайловський // Термоелектрика. – 2008. – №1. – С. 76 – 86.
12. www.comsol.com.

Надійшла до редакції 23.05.2016

УДК 53.06

Луценко В.Ю.[1], Жагров А.С.[2]

[1]Київський національний університет будівництва й архітектури, пр. Повітрофлотський, 31, Київ, 03680, Україна;
[2]Запорізька державна інженерна академія, пр. Леніна, 226, Запоріжжя, 69006 ,Україна

Луценко В.Ю. *Жагров А.С.*

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ПЕРІОДИЧНОГО ПЕРЕХІДНОГО РЕЖИМУ РОБОТИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ГЕНЕРАТОРА

У роботі показано вимірювальну установку й запропоновано нову методику експериментального вивчення періодичного перехідного режиму роботи термоелектричного генератора. Зроблено висновок, що використання періодичного перехідного режиму роботи термоелектричного генератора дає змогу значно підвищити генеровану ним потужність порівняно зі стаціонарним режимом. Визначено значення оптимальної частоти зміни зовнішніх теплових потоків і наведено якісне пояснення ефекту зростання генерованої потужності.

Ключові слова: термоелектрика, термоелектричний генератор, пряме перетворення енергії, перехідний режим, рекуперація тепла.

This paper presents a measuring installation and proposes a new method for experimental investigation of periodic transient mode of thermoelectric generator. It is shown that the use of periodic transient mode of thermoelectric generator allows increasing considerably the generated power as compared to steady-state mode. The value of optimal frequency of changing the external thermal fluxes is determined and a qualitative explanation of the effect of generated power increase is given.

Key words: thermoelectricity, thermoelectric generator, direct energy conversion, transient mode, heat recovery.

Вступ

Поява нових матеріалів, удосконалення технологій їх одержання, екологічні й енергетичні проблеми в останні кілька років стали причинами зростаючого інтересу до питань термоелектрики. Термоелектричні пристрої (генератори й холодильники) дають змогу перетворювати теплову енергію в енергію електричного струму й навпаки. Можливість застосування цих пристроїв для утилізації «теплових відходів», відсутність у їхній конструкції механічних частин, отруйних холодоагентів, мала інерційність і габарити вказують на перспективність розвитку цього напрямку. Однак низький ККД термоелектричних пристроїв обмежує їх широке застосування.

Тимчасово підвищити ефективність термоелектричного пристрою вдається в нестаціонарних режимах його роботи. Наприклад, режим імпульсного охолодження робить можливим досягти в певні моменти часу більш глибокого охолодження, що пояснюється істотною відмінністю постійних часу електричних і теплових процесів, що відбуваються в

термоелектричному холодильнику. Теорію імпульсного охолодження розвинено в роботах [1 – 3], у яких автори вказують на відсутність можливості підвищення ККД для перехідних режимів у порівнянні зі стаціонарним режимом.

Однак останні дослідження періодичних усталених режимів роботи термоелектричних пристроїв обґрунтовують їх доцільність і перспективність [4 – 6]. У роботі [4] зроблено аналіз двох режимів роботи термоелектричного пристрою – періодичного режиму перемикання (P – режим) і безперервного синусоїдального режиму (S - режим). Особливістю P - режиму є періодична миттєва зміна температури гарячого й холодного кінців термоелектричного провідника на протилежну, у той час як в S – режимі температура спаїв змінюється безупинно за гармонійним законом. У ході теоретичного розгляду автори доводять можливість збільшення параметра ZT (Z – термоелектрична добротність; T – абсолютна температура), який визначає ККД термоелектричного пристрою, на 30% для випадку охолодження в S – режимі, тоді як подібного росту ZT для режимів генерації електричної енергії не очікується. Останній висновок, швидше за все, є наслідком зроблених авторами вихідних допущень, у рамках яких температура спаїв і відповідно термоЕРС в P - режимі змінюються миттєво, без врахування їх теплової інерційності.

У роботі [6] запропоновано більш універсальну модель, у якій тепло входить у ТЕГ і виходить із нього через пластини. Чисельний аналіз, виконаний авторами, показує наявність максимуму на тимчасовій залежності генерованої термоЕРС, наявність якого надалі підтверджена ними й експериментально. Незважаючи на те, що розглянутий режим не був періодичним, у роботі висловлюється припущення про його можливу ефективність.

У пропонованій статті наведено результати експериментального вивчення періодичних перехідних режимів роботи термоелектричних генераторів, на прикладі модуля TEC112703. Дальші розділи містять опис експериментальної установки, методики експерименту й отримані дані. Останній розділ присвячений обговоренню результатів і висновкам.

Вимірювальна установка й методика експерименту

Експериментальна установка містить у собі три термоелектричні модулі М1-М3 (рис. 1). Модулі М1 і М3 (TEC1-12708) використовуються як нагрівач і холодильник. Від зовнішнього джерела через ці модулі пропускається постійний електричний струм. Якщо цей струм позитивний, то грань модуля М3, що стикається з модулем М2, нагрівається. Одночасно грань модуля М1, що стикається з модулем М2, охолоджується. У цьому випадку модуль М3 можна розглядати як нагрівач, а модуль М1 являє собою холодильник.

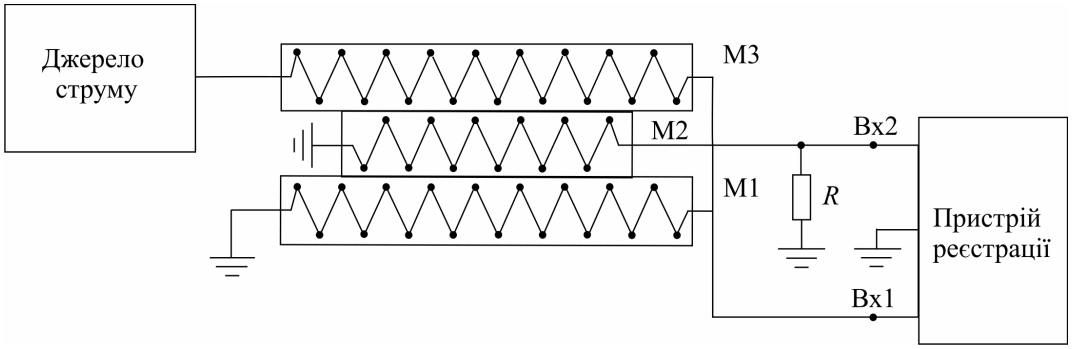


Рис. 1. Структурна схема експериментальної установки.

Зі зміною напрямку зовнішнього струму нагрівач і холодильник міняються місцями. У цьому випадку грань модуля М3, що стикається з модулем М2, охолоджується в той час, як грань модуля М1, що

стикається з модулем М2, нагрівається. Модуль М2 (TEC112703) працює в режимі генерації електричної потужності, яка виділяється на навантажувальному опорі R.

Напруга на модулі М1 являє собою суму напруги на внутрішньому опорі модуля R_{M1}, який позначимо через U_{M1}, та генерованої модулем термоЕРС ε_{M1}. Величина $(U_{M1} + \varepsilon_{M1})$ вимірюється з входу 1 пристрою реєстрації.

Із входу 2 реєструється напруга на опорі навантаження R, яку позначимо U_R. Ця напруга являє собою різницю між термоЕРС на модулі М2, ε_{M2} і напругою, викликаною протіканням термоструму

$$U_R = \varepsilon_{M2} - I_{TH2} R_{M2},$$

де I_{TH2}– термострум термоелектрогенератора; R_{M2}– внутрішній опір модуля М2.

Зовнішній струм через модулі М1 і М2 є періодичним з періодом, рівним T. Упродовж часу $T/2$ тече постійний струм одного напрямку, потім напрямок струму змінюється на протилежний, але його величина залишається такою ж.

Цей струм, що періодично змінює напрямок, протікаючи через модулі М1 і М3, обумовлює появу на входах 1 і 2 приладу змінних періодичних напруг, які реєструються приладом.

Прилад функціонує в такий спосіб.

Упродовж часу 0.04 с проводиться реєстрація сигналу по входу 1. Потім упродовж такого ж інтервалу часу триває реєстрація сигналу по входу 2 і так далі. Таким чином, по кожному із входів приладу здійснюється реєстрація сигналу кожні 0.08 с, тому сигнали по входу 1 і 2 зсунуті в часі на 0.04с.

Результати і їх обговорення

На рис. 2 показано один період сигналу$(U_{M1} + \varepsilon_{M1})$ для різних значень навантажувального опору R (R = 20 Ом, 10 Ом, 5 Ом, 2.2 Ом і 1 Ом). Величина зовнішнього струму через модулі М1 і М3 становила 0.8 А, а період T = 327.68 с.

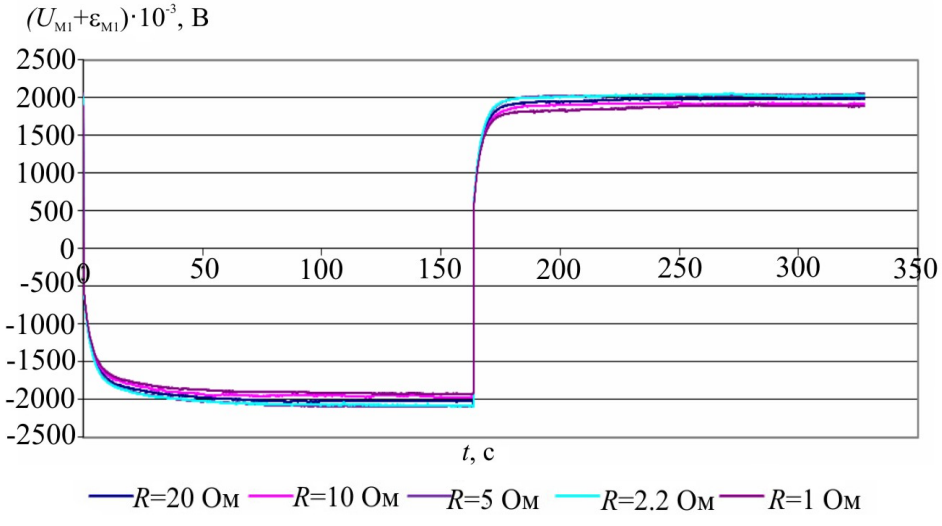


Рис. 2. Сигнали $(U_{M1} + \varepsilon_{M1})$ *для 5-ти значень опору навантаження.*

З рис. 2 випливає, що зміна навантажувального опору в діапазоні 1 ÷ 20 Ом мінімально впливає на сигнал $(U_{M1} + \varepsilon_{M1})$. Останній факт указує на незначний вплив зміни теплового навантаження нагрівача й холодильника, яким є термогенератор М2.

На рис. 3 показано один період сигналу U_R для тих же значень опору навантаження, струму через модулі М1 і М3 і періоду.

Зазначимо, що за досить великого значення часу протікання постійного струму одного напрямку (не менше 5 хв) на опорі навантаження R встановлюється стаціонарне значення напруги.

Результати виміру стаціонарних значень напруги U_R за різних опорів навантаження для позитивного ($U_{ST(+)}$) й негативного ($U_{ST(-)}$) напрямку зовнішнього струму показано в табл. 1.

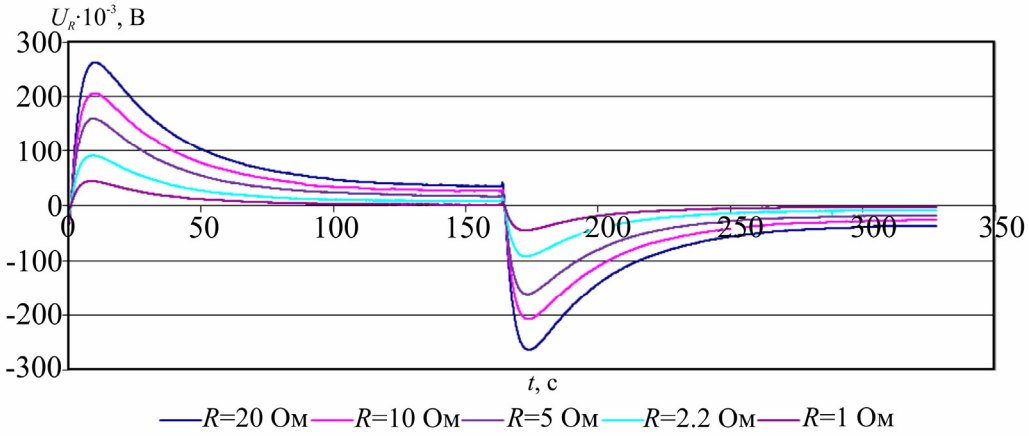


Рис. 3 Сигнали U_R для 5-х значень опору.

Також у табл. 1 подано результати розрахунків генерованої термоелектрогенератором у стаціонарному режимі потужності P_{ST} за формулою

$$P_{ST} = \frac{< U_{ST} >^2}{R},$$

де $<U_{ST}>$ середні значення стаціонарних напруг, розрахованих за значеннями ($U_{ST(+)}$) й ($U_{ST(-)}$).

Таблиця 1

Характеристики роботи термоелектричного генератора (стаціонарний режим).

R , Ом	20	10	5	2.2	1
U_{ST}(+), мВ	32.545	24.875	17.055	7.351	1.454
$U_{ST(-)}$, мВ	-32.526	-24.884	-17.073	-7.363	-1.465
$<U_{ST}>$, мВ	32.54	24.88	17.06	7.36	1.46
P_{ST}, мкВт	52.93	61.90	58.24	24.60	2.13

Особливістю перехідного режиму роботи термоелектричного генератора є наявність максимуму в часовій залежності вихідної напруги. Для показаних на рис. 3 сигналів можна розрахувати середню за період T потужність, продуковану термоелектрогенератором, за формулою

$$P_{TR} = \frac{\int_0^T \frac{U_R^2}{R} dt}{T}.$$

Результати такого розрахунку наведено в табл. 2, що відповідають струму через модулі М1 і М3, рівному 0.8 А й періоду – 327.68 с.

Таблиця 2

Характеристики роботи термоелектричного генератора (періодичний перехідний режим).

R , Ом	20	10	5	2.2	1
P_{TR} , мкВт	630.16	755.54	838.38	567.44	269.47

Наведені в табл. 1 і 2 дані свідчать про наявність максимуму корисної електричної потужності як для стаціонарного, так і для періодичного перехідного режимів роботи за цілком певного опору навантаження, близькому до 5 Ом.

Експериментально вивчена залежність середньої за період корисної потужності P_{TR} від значення періоду для $T = 20.48$ с, 40.96с, 81.92 с, 163.84 с, 327.68 с. На рис. 4 показано залежність корисної потужності від періоду для опору навантаження R, рівному 5 Ом, і зовнішнього струму 0.8 А.

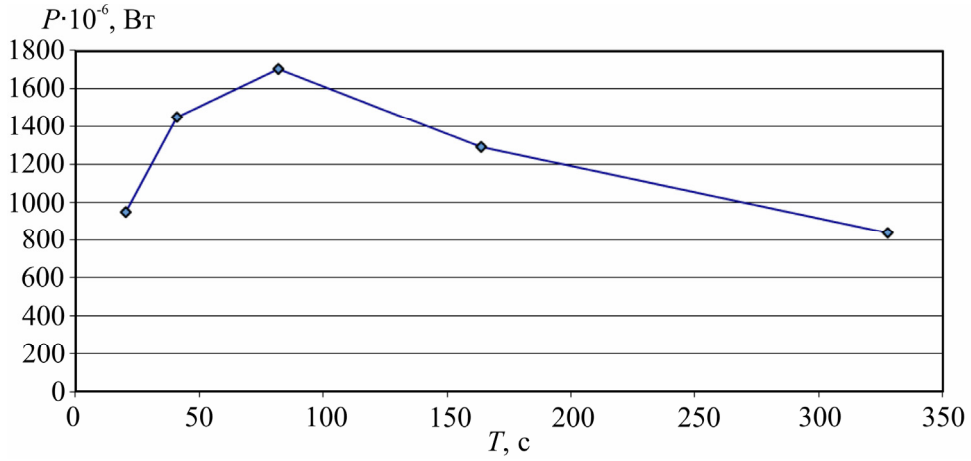


Рис.4. Залежність середньої потужності від періоду.

Аналіз отриманої експериментальної залежності генерованої термоелектрогенератором потужності підтверджує наявність оптимального значення періоду роботи генератора. У нашому випадку максимальна потужність P_{TR} ($P_{TR} = 1704.43 \cdot 10^{-6}$ Вт) відповідає періоду $T = 81.92$ с. Відзначимо, що в стаціонарному режимі роботи за тих же температурних умов на нагрівачі й холодильнику значення генерованої потужності P_{ST} становить $58.24 \cdot 10^{-6}$Вт.

На рис. 5 показано залежність сигналу U_R від часу в режимі генерування максимальної потужності. Величина зовнішнього струму через модулі М1 і М3 становила 0.8 А, період T – 82.92 с, опір навантаження $R - 5$ Ом. Також на цьому рисунку подано значення стаціонарних напруг U_R для негативного ($U_{ST(-)}$) й позитивного ($U_{ST(+)}$) напрямків струму через модулі М1 і М3.

Таким чином, порівнюючи продуковані термоелектрогенератором потужності в стаціонарному й періодичному перехідному режимах, можна стверджувати, що використання періодичного перехідного режиму призводить до збільшення потужності $\left(\frac{P_{TR}}{P_{ST}}\right)$ в ~29 разів.

При роботі термоелектрогенератора в стаціонарному режимі його тепловий опір неє великий. Це обумовлено значними тепловими втратами усередині генератора – теплота від гарячої сторони модуля переходить до холодної.

З різкою зміною напрямку теплових потоків тепловий опір модуля на якийсь час суттєво збільшується. Фізично це означає, що теплові втрати зменшуються й теплота, яка приходить у спаї

напівпровідникових термопар від нагрівача, нагріває спаї до значно більшої температури порівняно зі стаціонарним режимом.

Аналогічно, зменшення втрат теплової енергії, пов'язаних з теплопровідністю усередині модуля призводить до того, що холодні спаї охолоджуються до значно меншої порівняно зі стаціонарним режимом температури. Поява додаткової температурної різниці між гарячими й холодними спаями й визначає появу максимуму у вихідній напрузі термоелектрогенератора.

Середнє за період значення термоЕРС у перехідному режимі становить $85.26 \cdot 10^{-3}$ В, в той час як в стаціонарному режимі термоЕРС не перевищує $17.06 \cdot 10^{-3}$ В.

Порівнюючи ці значення термоЕРС, можна припустити, що в перехідному режимі ефективне значення теплопровідності зменшується приблизно в 5 разів, тим самим забезпечуючи пропорційне зменшення повя”заних з теплопровідністю теплових втрат всередині модуля.

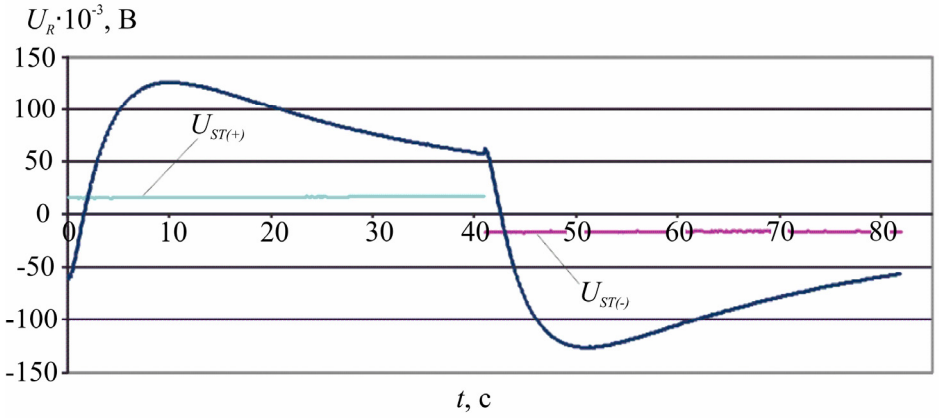


Рис. 5. Сигнали U_R в періодичному перехідному й стаціонарних режимах.

Це якісне пояснення дає можливість зрозуміти появу максимуму у вихідному сигналі термоелектрогенератора й можливе збільшення генерованої ним потужності.

Висновки

Експериментальне вивчення перехідного режиму роботи термоелектрогенератора підтвердило можливість істотного поліпшення характеристик перетворення теплової енергії в електричну в порівнянні зі стаціонарним методом перетворення. Перехід до періодичного перехідного режиму роботи термоелектрогенератора забезпечить можливість збільшення в 20 і більше разів значень генерованої потужності.

В основі збільшення ефективності роботи термоелектрогенератора з переходом до нестаціонарного режиму лежить поява максимуму в його вихідній напрузі, що пояснюється короткочасним, приблизно упродовж 20 с, збільшенням теплового опору генератора. По завершенні цього часу тепловий опір зменшується й відновлюється стаціонарний режим генерації. Поява в перехідному режимі роботи тимчасової залежності теплового опору генератора вказує на необхідність визначення оптимального, з погляду генерування максимальної потужності, періоду роботи генератора. Окремого розгляду вимагає задача визначення оптимальної швидкості зміни зовнішніх теплових потоків. У ході попередніх досліджень встановлено, що зі зменшенням швидкості наростання струму через модулі М1 і М3 зі зміною його напрямку ефект появи максимуму у вихідній напрузі генератора зменшується й зрештою зникає.

Здійснене експериментальне дослідження свідчить про зменшення теплових втрат, пов'язаних з теплопровідністю усередині модуля. Таким чином, можна чекати певного збільшення ККД генераторів, що працюють у перехідному режимі.

Отримані результати вказують на перспективність дальших досліджень і необхідність переходу до реального нагрівача й холодильника. У таких системах напрямок теплових потоків у термоелектрогенераторі можна буде міняти механічно, наприклад, якщо генератор буде мати циліндричну форму й періодично повертається на 180 градусів між нагрівачем і холодильником, що мають напівциліндричні западини. Один з можливих варіантів такого ТЕГ показано на рис. 6.

Слід зазначити, що розглянутий у пропонованій статті експеримент виконано за незначної різниці температур порядку одиниць градусів.

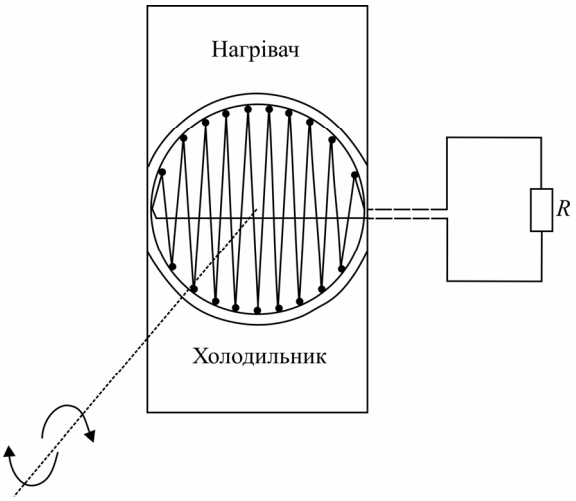


Рис. 6. Схема ТЕГ, що працює в імпульсному перехідному режимі.

Якщо припустити, що при виконанні експерименту на реальному й досить потужному ТЕГ вище відзначена особливість (наявність максимуму в залежності термоЕРС від часу) зберігається, то в цьому випадку слід очікувати значного збільшення генерованої потужності. Звичайно, у цьому випадку не йдеться про реальне зменшення коефіцієнта теплопровідності ТЕГ. Можна тільки сказати, що періодична зміна напрямку теплових потоків усередині ТЕГ призводить до того, що за рахунок теплової інерції кількість теплоти, яка переходить від гарячих спаїв до холодних, суттєво зменшується.

Формально можна сказати, що пропонований періодичний перехідний режим роботи ТЕГ може суттєво збільшити ефективність роботи ТЕГ, тому можна чекати як збільшення ККД, так і отримуваної корисної потужності.

Література

1. Иорданишвили Е.К. Нестационарные процессы в термоэлектрических и термомагнитных системах преобразования энергии. / Е.К. Иорданишвили, В.П. Бабин // М.: Наука. – 1983. – 216 с.
2. Термоэлектрическое охлаждение. / А. Ф. Иоффе, Л. С. Стильбанс, Е. К. Иорданишвили // М.: АН СССР. 1956
3. Иорданишвили Е.К. Термоэлектрические источники питания. / Е.К. Иорданишвили // М.: Советское Радио. 1968.
4. A.A. Snarskii, I.V. Bezsudnov Rotating thermoelectric device in periodic steady state. Energy Conver 2015; 94: 103 – 111.
5. Ming Ma, Jianlin Yu , Jiaheng Chen An investigation on thermoelectric coolers operated with continuous current pulses. Energy Conver 2015; 98: 275 – 281.
6. Nguyen Q. Nguyen, Kishore V. Pochiraju Behavior of thermoelectric generators exposed to transient heat. Applied Thermal Engineering 2013; 51:1 – 9.

Надійшла до редакції 30.06.2016

УДК 538.39

Дудаль В.О.

Дудаль В.О.

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

ГРАНИЧНІ МОЖЛИВОСТІ ПІДЗЕМНИХ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ГЕНЕРАТОРІВ

Створено комп'ютерну модель для визначення розподілу температури у грунті за динамічної дії на поверхню Землі теплової потужності сонячного випромінювання. Одержано розподіли температури у піщаному грунті для різних географічних координат. Визначено величину питомої електричної потужності підземного термоелектричного генератора, що використовує перепад температури у грунті, яку можна одержати за рік та помісячно в різних географічних координатах.

Ключові слова: розподіл температур у грунті, підземний термоелектричний генератор, питома електрична потужність.

Computer model was created for the determination of temperature distribution in soil with a dynamic effect on the Earth surface of solar radiation thermal power. Temperature distributions in sandy soil for different geographic coordinates were obtained. Specific electric power of underground thermoelectric generator using temperature difference in soil which can be obtained throughout the year and on a monthly basis in different geographic coordinates was determined.

Key words: temperature distribution in soil, underground thermoelectric generator, specific electric power.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Підземні джерела електричної енергії привабливі для забезпечення автономного живлення апаратури невеликих потужностей. В першу чергу це стосується віддалених та важкодоступних місць, де обслуговування спеціальної апаратури утруднене. Незважаючи на істотно малі електричні потужності, такі джерела енергії можуть стати незамінними для живлення апаратури спеціального призначення, захисних і охоронних систем, електронних приладів автономних метеостанцій та інше. Їхня перевага в тому, що вони приховані від сторонніх осіб, які можуть вплинути на їх працездатність чи вивести з ладу. На них не мають істотного впливу погодні умови, що робить підземні джерела електричної енергії більш привабливими порівняно із фотоелектричними.

Перспективними малопотужними джерелами електричної енергії є підземні термоелектричні генератори [1 – 6], які як джерело тепла використовують теплові процеси, що відбуваються у грунтах і на їх поверхні.

Основним показником теплового стану грунту є його температура, яка визначається надходженням сонячної енергії і тепловими властивостями самого ґрунту. Причому, ключові теплові процеси, як зазначено у [2], відбуваються у приповерхневому шарі грунту.

Температура грунту – динамічна величина, яка змінюється на різних глибинах грунтового

профілю в різні періоди часу. Для неї характерна добова і річна періодичність [7, 8]. З глибиною амплітуда коливань температури знижується і добова динаміка на глибині 50 см практично повністю затухає. Річний хід, як і добовий, пов'язаний з приходом і витратою тепла та визначається головним чином радіаційними факторами. Найчастіше за річним ходом температури грунту стежать за даними середньомісячних її значень.

У північній півкулі максимальні середньомісячні температури поверхні грунту спостерігаються в липні-серпні, коли відмічається найбільший притік тепла, а мінімальні – в січні-лютому. Різниця між максимальною та мінімальною середньомісячною температурою за рік називають амплітудою річного ходу, і вона найбільше залежить від географічної широти. Річний режим температури грунтів має велику амплітуду коливань і виражений на більшу глибину, ніж добовий.

У роботі [9] зроблено аналіз закономірностей протікання теплових процесів у грунтах для оцінки ефективності підземних термоелектричних генераторів. Отримані розподіли температур у різних типах грунтів на різних географічних широтах дали можливість визначити гранично можливі питомі електричні потужності підземного термоелектричного генератора.

Мета пропонованої роботи – отримання розподілів температур у піщаному грунті в різних географічних координатах (широта, довгота) та визначення питомої електричної потужності підземного термоелектричного генератора, яку можна одержати за рік та помісячно.

Постановка задачі та спосіб її вирішення

Для отримання розподілів температур у грунті розглянуто фізичну модель ділянки грунту, наведену на рис. 1.

У моделі розглянуто теплові процеси у грунті під впливом динамічної дії на його поверхню теплової потужності сонячного випромінювання $q_s(t)$ (Вт/м^2) упродовж доби. Властивості грунту характеризуються величинами його теплоємності C_p, густини ρ та теплопровідності κ.

У моделі враховано добову зміну температури навколишнього середовища $T_{amb}(t)$, теплообмін ділянки грунту з навколишнім середовищем шляхом теплопередачі, конвекції та випромінювання. На певній глибині l температура грунту T_0 вважається постійною.

Шуканими величинами є розподіл температури у грунті $T(t, z)$ та густини теплового потоку $q(t)$ залежно від глибини z і часу доби t.

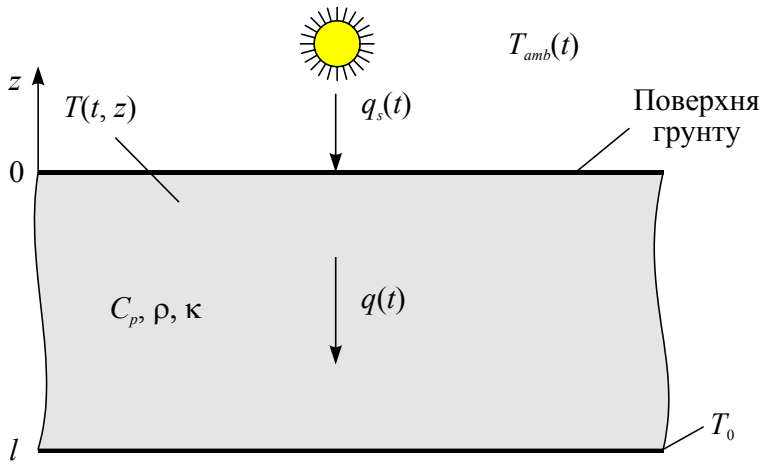


Рис. 1. Фізична модель ділянки грунту.

Розподіл температури у товщі грунту описується нестаціонарним законом Фур'є:

$$\rho C_p \frac{dT}{dt} + \nabla\left(-\kappa \nabla T\right) = 0. \tag{1}$$

Конвективний теплообмін на поверхні грунту описується рівнянням

$$-\vec{n}\vec{q} = q_0, \tag{2}$$

де $\vec{n}$ – нормаль до поверхні грунту, $\vec{q}$ – тепловий потік через поверхню грунту, q_0 – тепловий потік з поверхні грунту за рахунок конвекції

$$q_0 = h\left(T_{amb} - T\right), \tag{3}$$

де h – коефіцієнт конвекції.

Випромінювання з поверхні грунту описується законом Стефана-Больцмана

$$q_r = \sigma\varepsilon\left(T_{amb}^4 - T^4\right), \tag{4}$$

де σ – стала Стефана-Больцмана, ε – ступінь чорноти поверхні.

Граничними умовами для рівнянь (1) – (4) є:

– за $z = 0$ тепловий потік на поверхні грунту $q = (1 - k_s)q_s(t)$, де k_s – альбедо грунту, $q_s(t)$ – теплова потужність сонячного випромінювання [10];

– за $z = l : T = T_0$.

Комп'ютерну модель, яка дає можливість розв'язати рівняння (1) – (4), було створено у середовищі Comsol Multiphysics [10]. Розрахунок розподілів температур у грунті здійснювався методом скінченних елементів, суть якого полягає в тому, що досліджуваний об'єкт розбивається на велику кількість елементів, і в кожному з них шукається значення функції, яке задовольняє заданим диференційним рівнянням другого порядку з відповідними граничними умовами.

Точність розв'язання поставленої задачі залежить від рівня розбиття і забезпечується використанням великої кількості скінченних елементів.

Для розв'язку поставленої задачі використовувався комп'ютерний модуль передачі тепла від поверхні до поверхні випромінюванням (heat transfer with surface-to-surface radiation), який призначений для моделювання процесів переносу тепла за рахунок теплопровідності, конвекції і випромінювання. Положення Сонця та його потужність задавались в модулі зовнішнього джерела випромінювання (external radiation source) із зазначенням географічних координат досліджуваного об'єкта, дати та часу дослідження.

Температура навколишнього середовища $T_{amb}(t)$ задавалась як функція часу за усередненими даними кліматичних спостережень за 2015 рік [11] для географічних точок на різних широтах і довготах. Як досліджувані точки були обрані населені пункти з відповідними географічними координатами, які наведені у табл. 1.

В моделі температура грунту на глибині 2 м вважається сталою і рівною + 7 °С [8]. Розрахунки проведено для однієї доби кожного місяця року (15 число).

Таблиця 1

Географічні координати досліджуваних точок і населені пункти, для яких брались дані кліматичних спостережень

№ точки	Широта, град		Довгота, град		Часовий пояс, UTC	Населений пункт	Країна
	Пн.	Пд.	Зх.	Сх.			
1	2	3	4	5	6	7	8
1.	60		150		-9	Сьюард	США
2.	60		120		-7	Едмонтон	Канада
3.	30		90		-6	Новий Орлеан	США
4.	0		60		-3	Боа-Віста	Бразилія
5.		30	60		-3	Реконкіста	Аргентина
6.	30			0	+0	Адрар	Алжир
7.	60			30	+3	Санкт-Петербург	Російська Федерація
8.	30			30	+2	Каїр	Єгипет
9.		0		30	+3	Кампала	Уганда
10.		30		30	+2	Дурбан	ПАР
11.	60			60	+5	Перм	Російська Федерація
12.	30			60	+3	Захедан	Іран
13.	60			90	+7	Красноярськ	Російська Федерація
14.	30			90	+8	Тхімпху	Бутан
15	60			120	+9	Якутськ	Російська Федерація
16.	30			120	+8	Ханчжоу	КНР
17	0			120	+8	Макасар	Індонезія
18.		30		120	+8	Калгурлі	Австралія
19.	60			150	+11	Магадан	Російська Федерація
20.		30		150	+10	Даббо	Австралія

В роботі аналіз проводився для піщаного грунту, теплофізичні характеристики якого наведено у табл. 2.

Таблиця 2

Теплофізичні характеристики піщаного грунту

Теплопровідність, Вт/(м·К)	Теплоємність, Дж/(кг·К)	Густина, кг/м^3	Коефіцієнт відбивання (альбедо), %	Коефіцієнт випромінювання, %
0.52	770	1200	30 – 35	0.9

Аналіз результатів та їх обговорення

За допомогою комп'ютерного моделювання отримано розподіли температур у піщаному грунті при динамічній дії на його поверхню теплової потужності сонячного випромінювання на різних глибинах від поверхні до глибини 2 м через кожні 10 см у різних географічних координатах.

Як було зазначено у [9], найбільшу амплітуду коливань має температура на поверхні грунту. Зі збільшенням глибини ці коливання затухають і на глибині 50 см вони практично відсутні. Тому подальші розрахунки робилися саме для перепаду температури, який виникає між поверхнею грунту і її значенням на глибині 50 см.

Питомий тепловий потік, який проходить через поверхню грунту до глибини 50 см, можна визначити за допомогою виразу

$$q = \kappa \frac{(T_2 - T_1)}{L}, \tag{5}$$

де κ, L – теплопровідність і товщина шару піщаного грунту відповідно; T_2, T_1 – температури поверхні грунту і на глибині 50 см, відповідно.

Для розрахунку ККД підземного термоелектричного генератора можна скористатись виразом

$$\eta = \frac{1}{4} \frac{(T_2 - T_1)}{T_2} Z \frac{(T_2 + T_1)}{2}, \tag{6}$$

де Z – добротність термоелектричного матеріалу, яка для обчислень складала величину $3 \cdot 10^{-3}$ $К^{-1}$. Згідно з [12] розбіжність ККД за формулою (6) з точними значеннями зазвичай не перевищує 10 %.

Таким чином за формулою

$$W = \eta q \tag{7}$$

визначаємо питому електричну потужність (W), яку можна отримати від підземного термоелектричного генератора. Проінтегрувавши за формулою

$$A = \int_0^{\tau} \eta q(t) dt \tag{8}$$

електричну потужність (7), одержимо значення сумарної питомої енергії, яку можна отримати від підземного генератора впродовж доби ($\tau = 24$ год). У розрахунках використовувались середньомісячні значення температури навколишнього середовища, тому питома енергія упродовж місяця визначалась як добуток одержаної добової енергії на кількість днів у відповідному місяці. На рис. 2 наведено результати розрахунку питомої електричної енергії, яку може виробити підземний термоелектричний генератор, упродовж року в піщаному грунті на різних широтах.

На рис. 2 чітко спостерігаються річні амплітудні коливання і сезонність на різних географічних широтах.

На рис. 3 наведено середньомісячні значення питомої електричної енергії, яку можна отримати від підземного термоелектричного генератора, вздовж екваторіальної зони на різних географічних довготах (*а*) та вздовж широти для 30^0 і 120^0 східної довготи (*б*), де знак «-» відповідає західній довготі і південній широті.

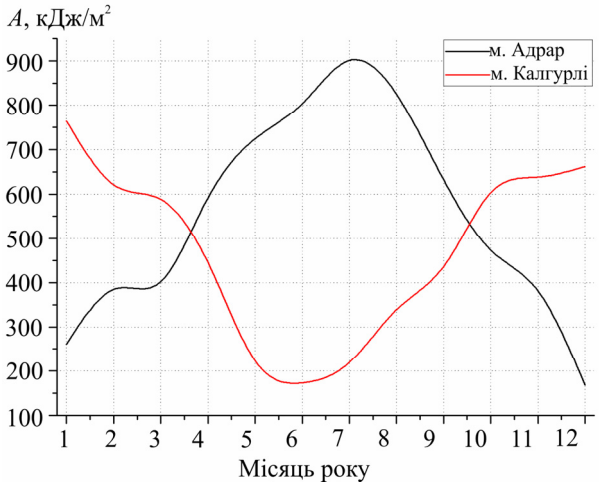
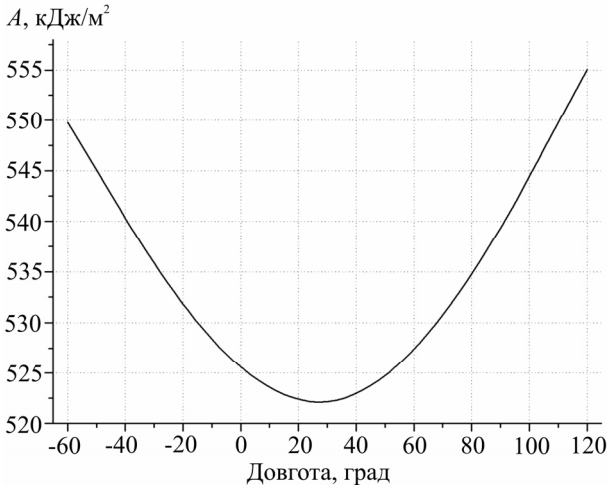
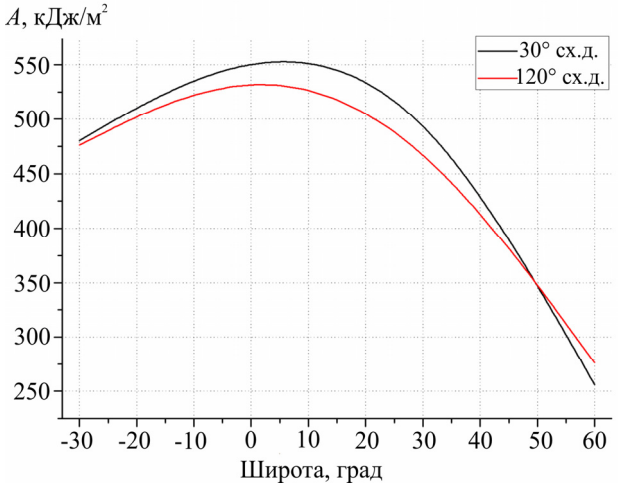


Рис. 2. Річний хід питомої електричної енергії підземного термоелектричного генератора в північній (м. Адрар) і південній широтах (м. Калгурлі).



а)



б)

Рис. 3. Середньомісячні значення питомої електричної енергії, яку можна отримати від підземного термоелектричного генератора, вздовж екваторіальної зони на різних географічних довготах (а) та вздовж широти для 30^0 і 120^0 східної довготи (б).

Аналізуючи рис. 3 *а)* можна зазначити, що середнє значення питомої електричної енергії становить 538 кДж/м^2, при цьому відхилення вздовж екваторіальної зони не перевищує 4 %. На рис. 3 *б)* спостерігається чітка залежність питомої електричної енергії від широти, що пояснюється величиною отриманого теплового випромінювання упродовж року внаслідок розташування Сонця. Незначне відхилення значень від довготи можна пояснити кліматичними умовами певного регіону.

На рис. 4 наведено розподіл питомої електричної енергії, яку можна отримати від підземного термоелектричного генератора, упродовж року на різних географічних координатах.

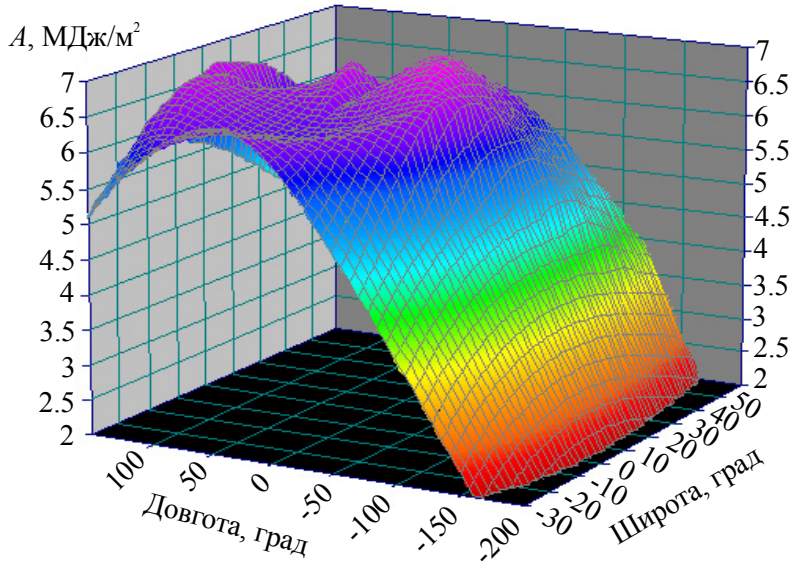


Рис. 4. Питома електрична енергія, яку можна отримати від підземного термоелектричного генератора, упродовж року на різних географічних координатах.

На основі рис. 4 можна визначити наближені значення електричної енергії, яку можна отримати від підземного термоелектричного генератора, в будь-якому регіоні, що дає можливість зробити попередню оцінку ефективності та доцільності їх використання.

Висновки

1. Розраховано гранично можливі величини питомої електричної енергії, яку можна отримати упродовж року і помісячно від підземного термоелектричного генератора, на різних географічних координатах, що дає можливість робити оцінку ефективності їх використання.
2. Встановлено, що середнє значення питомої електричної енергії упродовж року вздовж екваторіальної зони становить 538 кДж/м^2, при цьому відхилення на різних широтах не перевищує 4 %.
3. Визначено, що середнє значення питомої електричної енергії вздовж широти становить 400 кДж/м^2, а відхилення на різних довготах не перевищує 6 %.

Література

1. Анатичук Л.І. Термогенератори, що використовують теплові потоки в грунтах / Анатичук Л.І., Микитюк П.Д. // Термоелектрика. – 2003. – №3. – С. 86 – 95.
2. Микитюк П.Д. Прилади термоелектричного перетворення теплової енергії грунту: Дисертація кандидата фізико-математичних наук: 01.04.01. Ч. 2004 р.

3. Микитюк П.Д. Термоелектричне джерело живлення, що використовує тепло грунту / Микитюк П.Д., Петренко Н.С. // Термоелектрика. – 2003. – №2. – С. 73 – 80.
4. Микитюк П.Д. Полігон для досліджень відновлювальних термоелектричних генераторів у грунті / Микитюк П.Д., Дудаль В.О. // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 4, Вип. 1. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2015. – С. 54 – 59.
5. Дудаль В.О. Особливості використання грунтових термоелектричних генераторів та термоелектричних перетворювачів для них // Науковий вісник Чернівецького університету: збірник наук. праць. Фізика. Електроніка. – Т. 3, Вип. 2. – Чернівці: Чернівецький національний університет, 2014. – С. 75 – 81.
6. Микитюк П.Д. Термогенераторы с возобновляемыми источниками тепловой энергии / Микитюк П.Д. // Автономная энергетика. – 2009. – № 26. – С. 61 – 68.
7. Ковда В.А., Розанова Б.Г. Почвоведение. Часть 1. Почва и почвообразование. – М: Высшая школа. – 1988. – 400 с.
8. Ковда В.А., Розанова Б.Г. Почвоведение. Часть 2. Типы почв, их география и использование. – М: Высшая школа. – 1988. – 368 с.
9. Дудаль В.О. Розподіли температур у грунті і можливості підземних термоелектричних генераторів / Дудаль В.О., Кузь Р.В. // Термоелектрика. – 2016. – № 2. – С. 89 – 95.
10. Comsol Multiphysics User's Guide // COMSOLAB. – 2010. – 804 p.
11. https://rp5.ua.
12. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник / Л.И. Анатычук. – К.: Наук. думка, 1979. – 767 с.

Надійшла до редакції 25.05.2016

УДК 53.082

Лисько В.В.

Лисько В.В.

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

АНАЛІЗ ПОХИБОК ПРИ ВИЗНАЧЕННІ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МАТЕРІАЛУ МЕТОДОМ ХАРМАНА

Наведені результати комп'ютерних досліджень точності методу Хармана комплексного визначення добротності, термоЕРС, електропровідності й теплопровідності термоелектричних матеріалів в інтервалі температур 30 – 500 °С. Розроблено комп'ютерну модель методу Хармана, засновану на реальній фізичній моделі. Здійснено аналіз можливих похибок методу для випадку визначення властивостей зразка термоелектричного матеріалу на основі Bi-Te. Показано результати розрахунків похибок вимірювань, пов'язаних з теплообміном зразка з навколишнім середовищем через струмові провідники й термопари, а також теплообміном випромінюванням. Розглянуто можливість зниження похибок шляхом введення поправок. Визначено залишкові величини похибок при вимірюваннях, викликані неточністю при визначенні цих поправок.

Ключові слова: вимірювання, метод Хармана, добротність, термоЕРС, електропровідність, теплопровідність, похибки.

The results of computer studies of the Harman method accuracy for comprehensive determination of the figure of merit, thermoEMF, electric conductivity and thermal conductivity of thermoelectric materials in the temperature range of 30 – 500 °C were presented. A computer model of the Harman method based on a real physical model was developed. Analysis of possible errors of the method for the case of determining the properties of Bi-Te thermoelectric material was made. The results of calculations of measurement errors due to sample heat exchange with the environment through current conductors and thermocouples, as well as heat exchange by radiation were presented. The possibility of reducing the errors by introducing corrections was considered. Residual values of measurement errors due to inaccuracy in determining these corrections were determined.

Key words: measurements, Harman method, figure of merit, thermoEMF, electric conductivity, thermal conductivity, errors.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Прогрес у термоелектриці безпосередньо пов'язаний з підвищенням ефективності термоелектричних перетворювачів енергії, яка, у свою чергу, визначається добротністю матеріалу, з якого вони виготовлені. Для вибору складу матеріалу і його оптимізації для конкретної практичної задачі необхідно встановити чіткий зв'язок між властивостями матеріалу й технологією його одержання. При цьому важливу роль будуть відігравати методи й устаткування для вимірювання властивостей матеріалу.

Дотепер у більшості випадків використовують методи вимірювань на різних зразках електропровідності σ, термоЕРС α і теплопровідності κ [1 – 5], які дають можливість визначати

розрахунковим шляхом добротність термоелектричного матеріалу Z

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\kappa}. \qquad (1)$$

Однак знаходження добротності Z таким способом супроводжується значним зниженням точності в порівнянні з точністю визначення σ, α, к принаймні із двох причин.

По-перше, у розрахунках Z за формулою (1) відповідно до теорії помилок [6] величини похибок складаються

$$\delta Z = 2\delta\alpha + \delta\sigma + \delta\kappa ,$$

де δZ – похибка у визначенні Z; δα, δσ, δк – похибки вимірювань α, σ, к відповідно.

Оскільки ці похибки орієнтовно рівні δα = 1 – 2 %, δσ = 3 – 5 %, δк = 5 – 7 %, то похибка у визначенні Z може досягати δZ = 10 – 16 %.

По-друге, вимірювання σ, α, к проведені на різних зразках, які не є ідентичними, стають причиною додаткових похибок, пов'язаних з неоднорідністю вихідного матеріалу, з якого виготовляють зразки. Неоднорідність призводить до того, що вимірювання σ, α, к фактично здійснюються на зразках з різними термоелектричними властивостями, хоча передбачається, що вони однакові. При цьому чим більша неоднорідність вихідного матеріалу, тим пропорційно більша похибка у визначенні Z. Крім того, будуть виникати похибки у визначенні геометричних розмірів зразків і відстані між потенціальними й температурними зондами (термопарами), які також будуть різними при вимірюваннях на різних зразках.

Ці похибки можуть бути суттєво знижені під час вимірювань σ, α, к на тому самому зразку.

Аналіз літератури. Ще в 50-х роках минулого століття Харманом був запропонований метод прямого вимірювання добротності термоелектричних матеріалів, згодом названий його іменем [7, 8]. Цей метод дає можливість визначати безпосередньо добротність матеріалу. Для цього досліджуваний зразок монтується в термостаті на двох провідниках (рис. 1). На кінцях зразка вмонтовані електро- і теплопровідні контакти, які створюють однорідні теплове й електричне поля в зразку.

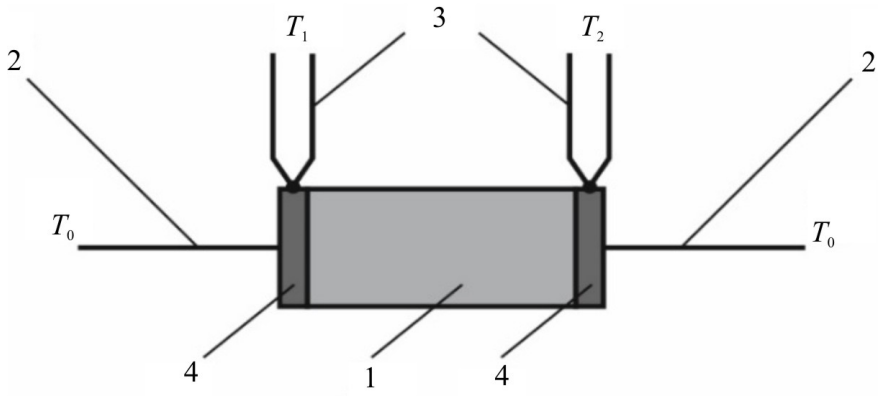


Рис. 1. Схема методу Хармана:
1 – зразок, 2 – струмові провідники, 3 – термопари, 4 – контакти.

Вимірювання зводяться до визначення різниці потенціалів $U_{\approx}$ на контактах за пропускання

через зразок змінного струму й різниці потенціалів $U_{=}$ за пропускання постійного струму. За однакових величин змінного й постійного струмів I

$$Z = \frac{1}{T}\frac{U_{=} - U_{\approx}}{U_{\approx}}, \tag{2}$$

де T – середня температура зразка.

Крім того, метод Хармана робить можливим знайти значення α, σ і κ на цьому ж зразку.

Коефіцієнт термоЕРС визначається з формули

$$\alpha = \frac{U_{=} - U_{\approx}}{\Delta T}, \tag{3}$$

де ΔT – різниця температур $T_1 - T_2$ на кінцях зразка за пропускання постійного струму.

Електропровідність матеріалу зразка визначається з виразу

$$\sigma = \frac{I_{\approx}}{U_{\approx}}\frac{l}{S}, \tag{4}$$

де $I_{\approx}$ – величина змінного струму, l – довжина зразка, S – його поперечний переріз.

Теплопровідність матеріалу знаходиться із закону Фур'є

$$\kappa = \frac{\alpha I_{=}}{\Delta T}\frac{l}{S}. \tag{5}$$

Похибки в методі Хармана виникають, найперше, через допущення ідеалізованої моделі про адіабатичність поверхонь зразка, яка при вимірюваннях не може бути реалізована. Причиною цього є наявність ряду теплот, які не враховуються у формулі (2). Серед них теплоти Джоуля в зразку, у контактах і в провідниках, якими електричний струм підводиться до зразка, теплові потоки через провідники від зразка до термостата й ін. Для зниження похибок вимірювань необхідно враховувати їхній вплив шляхом введення поправок γ_i у формулу (2) для розрахунків добротності, а саме:

$$Z = \frac{1}{T}\frac{U_{=} - U_{\approx}}{U_{\approx}}\left(1 + \sum_i \gamma_i\right). \tag{6}$$

Таким чином, основною складністю цього методу є необхідність визначення поправних коефіцієнтів, для чого слід знати велику кількість параметрів – коефіцієнти випромінювання зразка, контактних пластин і провідників, їх температурні залежності, точні значення електропровідності й теплопровідності матеріалів провідників та ін.

Тому *мета пропонованої роботи* – встановити реальні значення можливих похибок методу Хармана з врахуванням поправок на теплообмін зразка з термостатом, а також вплив похибок при визначенні поправок на залишкову похибку вимірювань.

Фізична й комп'ютерна моделі методу Хармана

Реальну фізичну модель методу Хармана наведено на рис. 2.

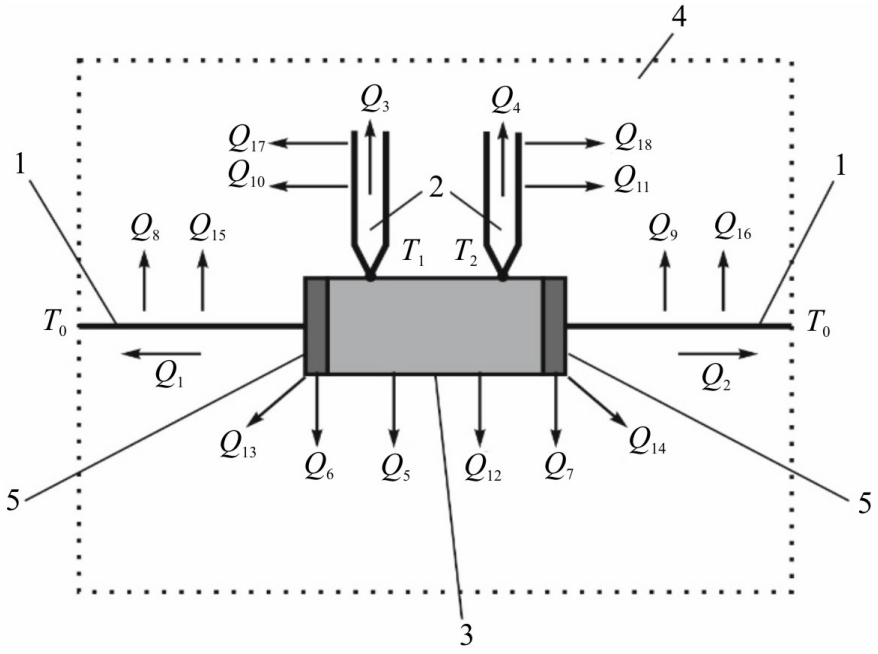


Рис. 2. Реальна фізична модель методу Хармана: 1 – струмові провідники, 2 – термопари, 3 – зразок, 4 – термостат, 5 – контакти.

Стаціонарні умови створюються в зразку в силу балансу ряду теплот – тепла Пельтьє на контактах, тепла Джоуля, яке виробляється в зразку, контактах і провідниках, якими електричний струм підводиться до зразка, потоку тепла в зразку й потоків тепла до термостата з температурою T_0 через струмові провідники, провідники термопар і шляхом теплообміну конвекцією й випромінюванням.

Таким чином, необхідно враховувати, крім тепла Пельтьє, тепло Джоуля, тепло Томсона й ще декілька інших потоків тепла:

Q_1, Q_2 – теплообмін зразка й термостата через струмові провідники;
Q_3, Q_4 – теплообмін зразка й термостата через провідники термопар;
Q_5 – теплообмін випромінюванням між зразком і термостатом;
Q_6, Q_7 – теплообмін випромінюванням між контактами й термостатом;
Q_8, Q_9 – теплообмін випромінюванням між струмовими провідниками й термостатом;
Q_{10}, Q_{11} – теплообмін випромінюванням між провідниками термопар і термостатом;
Q_{12} – конвективний теплообмін між зразком і термостатом;
Q_{13}, Q_{14} – конвективний теплообмін між контактами й термостатом;
Q_{15}, Q_{16} – конвективний теплообмін між струмовими провідниками й термостатом;
Q_{17}, Q_{18} – конвективний теплообмін між провідниками термопар і термостатом.

Можливості виключити вищевказані додаткові види тепла надзвичайно обмежені. Високий вакуум, створений навколо зразка, це єдина реальна умова, яка може поліпшити цю ситуацію. У цьому випадку можна поставити:

$$Q_{12} = Q_{13} = Q_{14} = Q_{15} = Q_{16} = Q_{17} = Q_{18} = 0. \tag{7}$$

Що стосується інших теплот (Q_1 – Q_{11}), – більшість із них практично неминучі, і необхідно оцінювати їхній вплив на результати вимірювань і враховувати як серію поправок.

Розрахунки впливу цих теплових потоків на похибку при визначенні добротності методом

Хармана являють собою складну математичну задачу, яку можна записати у вигляді системи диференціальних рівнянь другого порядку в частинних похідних

$$\begin{cases} -\nabla((\kappa_i + \alpha_i^2 \sigma_i T_i)\nabla T_i) - \nabla(\alpha_i \sigma_i T_i \nabla U_i) - \sigma_i \left((\nabla U_i)^2 + \alpha_i \nabla T_i \nabla U_i\right) = 0 \\ \nabla(\sigma_i \nabla U_i) + \nabla(\alpha_i \sigma_i \nabla T_i) = 0, \end{cases} \quad i = 1, 2...5 \qquad (8)$$

де σ_i, α_i, κ_i – електропровідність, термоЕРС і теплопровідність елементів фізичної моделі, U – електричний потенціал, T – температура.

Розв'язок цієї системи рівнянь із відповідними граничними умовами було отримано за допомогою комп'ютерного моделювання з використанням пакета прикладних програм Comsol Multiphysics.

Результати комп'ютерного моделювання

Визначення добротності

З використанням розробленої комп'ютерної моделі отримано розподіли температури й електричного потенціалу в зразку й елементах вимірювального блоку, призначеного для визначення термоелектричних властивостей матеріалу методом Хармана в інтервалі температур 30 – 500 °С на зразках матеріалу на основі *Bi-Te* діаметром 4 мм і довжиною 10 мм. Отримані розподіли дали можливість розрахувати можливі похибки у визначенні добротності методом Хармана без урахування поправок, а також величини необхідних поправок і вплив на них точності інформації про властивості й геометрію зразка, контактів, струмопідводів і термопар. Результати дослідження наведено нижче. За необхідності комп'ютерна модель дає можливість відтворення цих результатів для інших матеріалів, інтервалів температур і розмірів зразків.

Залежність загальної похибки у визначенні добротності Z від температури наведено на рис. 3.

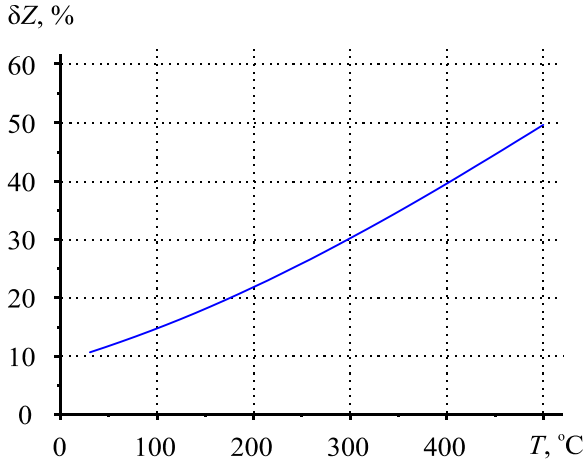


Рис. 3. Залежність загальної похибки при визначенні добротності Z методом Хармана без урахування поправок від температури.

Ця залежність отримана для випадку вимірювань без урахування поправних коефіцієнтів. Як видно із графіка, похибка при визначенні добротності за кімнатної температури становить трохи більше 10 % і сильно зростає з ростом температури. Як ми вже відзначали вище, ці похибки можуть бути враховані введенням у формулу для розрахунків добротності поправних коефіцієнтів, що враховують теплообмін між зразком і елементами вимірювальної установки. Однак для цього необхідна інформація про безліч величин, що характеризують вимірювальну установку – точні

геометричні розміри струмопідводів, термопар і контактів, їх теплопровідність, електропровідність, термоЕРС, ступінь чорноти, температура термостата й ін. Похибки при визначенні цих величин будуть безпосередньо впливати на похибки при визначенні поправок, а, отже, і добротності зразка. Результати комп'ютерного моделювання цього впливу наведено нижче у вигляді залежностей похибок при визначенні поправок $\delta\gamma_i$ від похибок вимірювання кожної з величин, необхідних для їх розрахунку.

На рис. 4, 5 наведено залежності похибок при визначенні поправок на теплообмін через струмові провідники, а також провідники хромель-алюмелевих термопар від похибок при вимірюванні їх довжин, діаметрів, теплопровідностей і перепадів температур.

Далі наведено похибки при визначенні поправок, пов'язаних з випромінюванням з поверхні зразка (рис. 6, 7), контактів (рис. 8, 9), струмових провідників і провідників термопар (рис. 10, 11). На рисунках наведені залежності похибок при визначенні поправок від похибок вимірювання геометричних розмірів і ступенів чорноти елементів фізичної моделі для трьох значень температури термостата – 30, 250 і 500 °С.

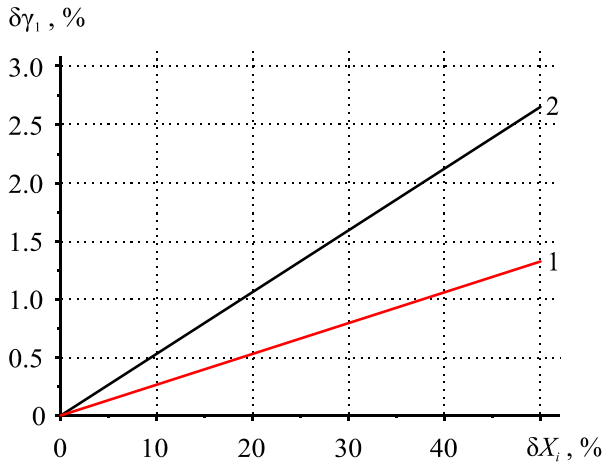


Рис. 4. Залежність похибки при визначенні поправки γ_1 на теплообмін через струмові провідники від похибок вимірів їх довжини L_1, діаметра d_1, теплопровідності κ_1 і перепаду температур ΔT_1. δX_i: 1 – δL_1, $\delta\kappa_1$, $\delta(\Delta T_1)$; 2 – δd_1.

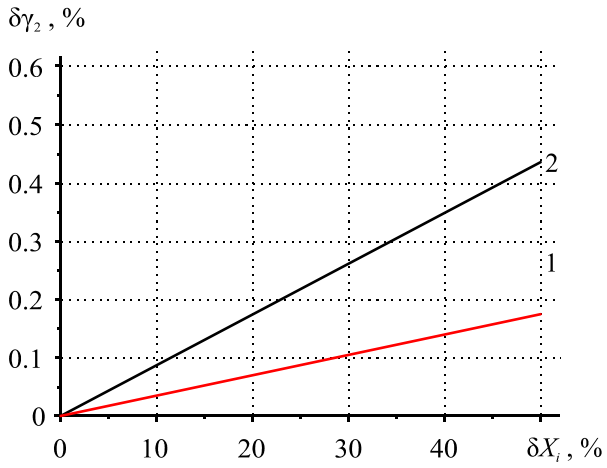


Рис. 5. Залежність похибки при визначенні поправки γ_2 на теплообмін через провідники термопар від похибок вимірів їх довжин L_2 і L_3, діаметрів d_2 і d_3, тепло-провідностей κ_2 і κ_3 і перепадів температур ΔT_2 і ΔT_3. δXi: 1 – δL_2, δL_3, $\delta\kappa_2$, $\delta\kappa_3$, $\delta(\Delta T_2)$, $\delta(\Delta T_3)$;2 – δd_2, δd_3.

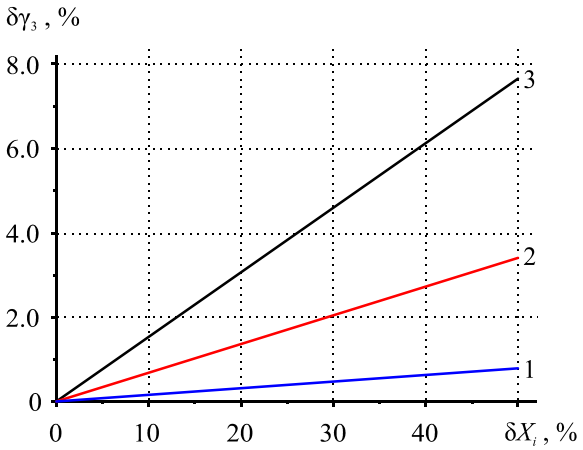


Рис. 6. Залежність похибки при визначенні похибки γ_3 на теплообмін випромінюванням між зразком і термостатом від похибок виміру довжини L_3 і діаметра d_3 зразка, ступенів чорноти зразка ε_3 і термостата ε_4. 1 – 30 °С, 2 – 250 °С, 3 – 500 °С. δX_i: δL_3, δd_3, $\delta\varepsilon_3$, $\delta\varepsilon_4$.

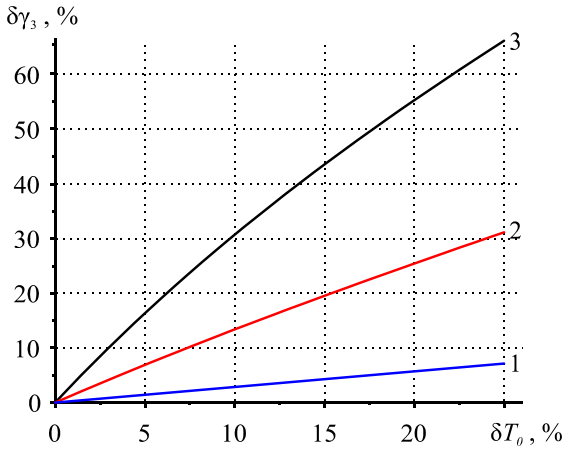


Рис. 7. Залежність похибки при визначенні поправки γ_3 на теплообмін випромінюванням між зразком і термостатом від похибок виміру температури термостата T_0. 1 – 30 °С, 2 – 250 °С, 3 – 500 °С.

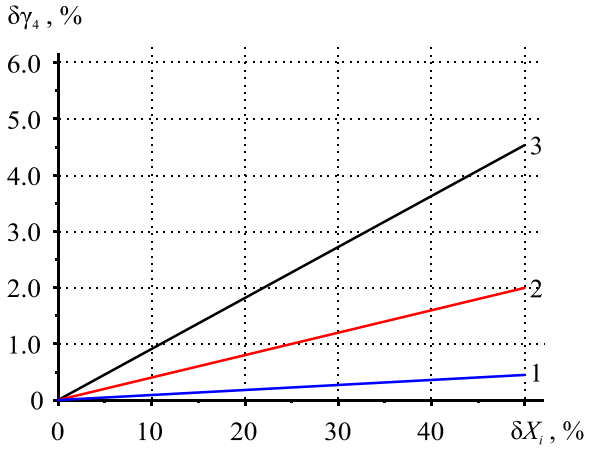


Рис. 8. Залежність похибки при визначенні поправки γ_4 на теплообмін випромінюванням між контактами й термостатом від похибок виміру товщини L_5 і діаметра d_5 контактів, ступенів чорноти контактів ε_5 і термостата ε_4. 1 – 30 °С, 2 – 250 °С, 3 – 500 °С. δX_i: δL_5, δd_5, $\delta\varepsilon_4$, $\delta\varepsilon_5$.

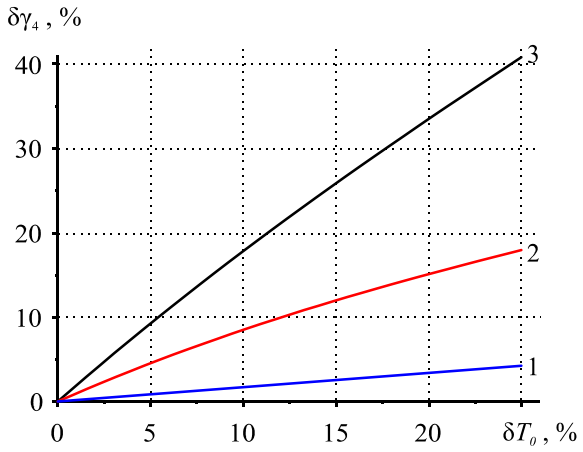


Рис. 9. Залежність похибки при визначенні поправки γ_4 на теплообмін випромінюванням між контактами й термостатом від похибки виміру температури термостата T_0.1 – 30 °С, 2 – 250 °С, 3 – 500 °С.

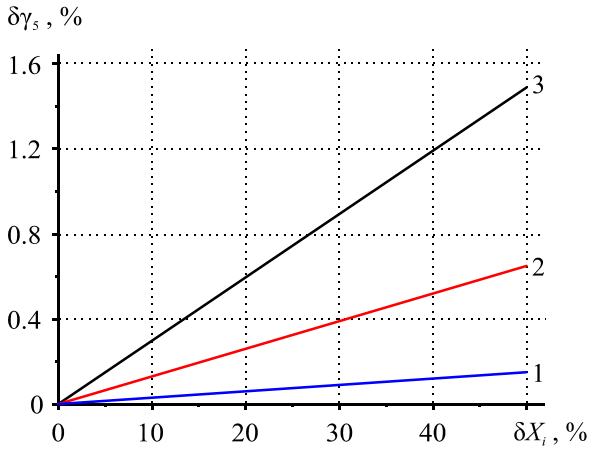


Рис. 10. Залежність похибки при визначенні поправки γ_5 на теплообмін випромінюванням між провідниками (струмовими й термопарними) і термостатом від похибок виміру довжини L_6 і діаметра d_6 провідників, ступенів чорноти провідників ε_6 і термостата ε_4. 1 – 30 °С, 2 – 250 °С, 3 – 500 °С. δX_i: δL_6, δd_6, $\delta\varepsilon_4$, $\delta\varepsilon_6$.

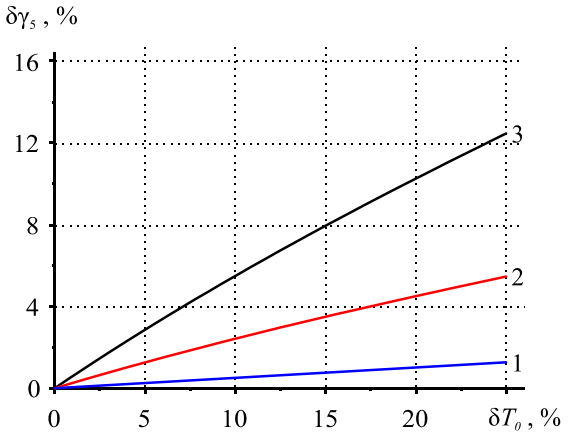


Рис. 11. Залежність похибки при визначенні поправки γ_5 на теплообмін випромінюванням між провідниками (струмовими й термопарними) і термостатом від похибки виміру температури термостата T_0. 1 – 30 °С, 2 – 250 °С, 3 – 500 °С.

З наведених залежностей можна одержати очікувану сумарну похибку при визначенні поправок для типових похибок вимірювання величин, необхідних для їх розрахунків. Значення похибок при визначенні цих поправок наведено в таблиці.

Таблиця

Очікувані похибки при визначенні поправок для розрахунків добротності

№ п/п	Поправка	Параметр	Значення параметра	Похибка вимірювання параметра	Похибка при визначенні поправки
Температура 30 °C					
1.	γ_1 – врахування теплообміну через струмові провідники	Довжина струмового провідника, L_1, мм	30	3-5%	0.09-0.14 %
		Діаметр струмового провідника, d_1, мм	0.1	5-10%	0.26-0.52 %
		Теплопровідність матеріалу провідника, κ_1, Вт/(м* К)	400	5-7%	0.14-0.22 %
		Перепад температури на провіднику, ΔT_1, °C	~2	~5%	0.14 %
2.	γ_2 – врахування теплообміну через провідники термопар	Довжина провідника, L_2, мм	50 мм	3-5%	< 0.01 %
		Діаметр провідника, d_2, мм	0.1 мм	5-10%	0.02-0.08 %
		Теплопровідність матеріалу провідника, κ_2, Вт/(м* К) – хромель – алюмель	 18 27	 5-7% 5-7%	 0.01-0.02 % 0.01-0.02 %
		Перепад температури на провіднику, ΔT_2, °C	~2	~5%	< 0.01 %
3.	γ_3 – врахування теплообміну випромінюванням між зразком і термостатом	Довжина зразка, L_3, мм	10	0.5%	< 0.01 %
		Діаметр зразка, d_3, мм	4	0.25%	< 0.01 %
		Ступінь чорноти зразка, ε_3	0.7	20-30%	0.28-0.42 %
		Ступінь чорноти термостата, ε_3	0.7	20-30%	0.28-0.42 %

Продовження таблиці

№ п/п	Поправка	Параметр	Значення параметра	Похибка вимірювання параметра	Похибка при визначе-нні поправки
		Температура термостата, T_0, °С	30	1-2%	0.34-0.68 %
4.	γ_4 – врахування теплообміну випромінюванням між контактами й термостатом	Товщина контакту, L_4, мм	2	0.5%	< 0.01 %
		Діаметр контакту, d_4, мм	4	0.25%	< 0.01 %
		Ступінь чорноти контакту, ε_4	0.7	20-30%	0.16-0.24 %
		Ступінь чорноти термостата, ε_4	0.7	20-30%	0.16-0.24 %
		Температура термостата, T_0, °С	30	1-2%	0.2-0.4
5.	γ_5 – врахування теплообміну випромінюванням між провідниками й термостатом	Довжина провідників – струмових, L_1, мм – термопар, L_2, мм	30 50	3-5% 3-5%	< 0.01 % <0.01%
		Діаметр провідників – струмових, d_1, мм – термопар, d_2, мм	0.1 0.1	5-10% 5-10%	0.01-0.03 % 0.01-0.03 %
		Ступінь чорноти провідників – струмових, ε_1 – термопар, ε_2	0.7 0.7	20-30% 20-30%	0.06-0.09 % 0.06-0.09 %
		Ступінь чорноти термостата, ε_4	0.7	20-30%	0.06-0.09 %
		Температура термостата, T_0, °С	30	1-2%	0.06-0.11 %
Сума $\gamma_1 - \gamma_5$, %					2.3-4.0 %
Температура 250 °С					
1.	γ_1 – врахування теплообміну через струмові провідники	Довжина струмового провідника, L_1, мм	30	3-5%	0.08-0.12 %
		Діаметр струмового провідника, d_1, мм	0.1	5-10%	0.21-0.42 %
		Теплопровідність матеріалу провідника, κ_1, Вт/(м* К)	385	5-7%	0.09-0.19 %

Продовження таблиці

№ п/п	Поправка	Параметр	Значення параметра	Похибка вимірювання параметра	Похибка при визначенні поправки
2.	γ_2 – врахування теплообміну через провідники термопар	Довжина провідника, L_2, мм	50 мм	3-5 %	< 0.01 %
		Діаметр провідника, d_2, мм	0.1 мм	5-10 %	0.02-0.06 %
		Теплопровідність матеріалу провідника, κ_2, Вт/(м* К) – хромель – алюмель	 22.7 32	 5-7 % 5-7 %	 < 0.01 % < 0.01 %
		Перепад температури на провіднику, ΔT_2, °С	~2	~5 %	< 0.01 %
3.	γ_3 – врахування теплообміну випромінюванням між зразком і термостатом	Довжина зразка, L_3, мм	10	0.5 %	0.03 %
		Діаметр зразка, d_3, мм	4	0.25 %	0.01 %
		Ступінь чорноти зразка, ε_3	0.7	20-30 %	1.19-1.78 %
		Ступінь чорноти термостата, ε_3	0.7	20-30 %	1.19-1.78 %
		Температура термостата, T_0, °С	250	1-2 %	1.45-2.9 %
4.	γ_4 – врахування теплообміну випромінюванням між контактами й термостатом	Товщина контакту, L_4, мм	2	0.5%	0.02 %
		Діаметр контакту, d_4, мм	4	0.25%	0.01 %
		Ступінь чорноти контакту, ε_4	0.7	20-30 %	0.68-1.02 %
		Ступінь чорноти термостата, ε_4	0.7	20-30 %	0.68-1.02 %
		Температура термостата, T_0, °С	250	1-2 %	0.85-1.7 %
5.	γ_5 – врахування теплообміну випромінюванням між провідниками й термостатом	Довжина провідників – струмових, L_1, мм – термопар, L_2, мм	 30 50	 3-5 % 3-5 %	 <0.01 % <0.01 %
		Діаметр провідників – струмових, d_1, мм – термопар, d_2, мм	 0.1 0.1	 5-10 % 5-10 %	0.04- 0.12 % 0.04- 0.12 %
		Ступінь чорноти провідників – струмових, ε_1 – термопар, ε_2	 0.7 0.7	 20-30 % 20-30 %	0.25- 0.38 % 0.25 -0.38 %

Продовження таблиці

№ п/п	Поправка	Параметр	Значення параметра	Похибка вимірювання параметра	Похибка при визначенні поправки
		Ступінь чорноти термостата, ε_4	0.7	20-30%	0.25-0.38 %
		Температура термостата, T_0, °C	250	1-2%	0.25-0.46 %
Сума $\gamma_1 - \gamma_5$, %					7.7-13.1 %
Температура 500 °C					
1.	γ_1 – врахування теплообміну через струмові провідники	Довжина струмового провідника, L_1, мм	30	3-5%	0.06-0.09 %
		Діаметр струмового провідника, d_1, мм	0.1	5-10 %	0.17-0.34 %
		Теплопровідність матеріалу провідника, κ_1, Вт/(м* К)	366	5-7 %	0.07-0.15 %
		Перепад температури на провіднику, ΔT_1, °C	~2	~5 %	0.17 %
2.	γ_2 – врахування теплообміну через провідники термопар	Довжина провідника, L_2, мм	50 мм	3-5 %	< 0.01 %
		Діаметр провідника, d_2, мм	0.1 мм	5-10 %	0.01-0.03 %
		Теплопровідність матеріалу провідника, κ_2, Вт/(м* К) – хромель – алюмель	 27.8 37.5	 5-7% 5-7%	 <0.01% <0.01%
		Перепад температури на провіднику, ΔT_2, °C	~2	~5%	<0.01%
3.	γ_3 – врахування теплообміну випромінюванням між зразком і термостатом	Довжина зразка, L_3, мм	10	0.5%	0.07%
		Діаметр зразка, d_3, мм	4	0.25%	0.04%
		Ступінь чорноти зразка, ε_3	0.7	20-30%	2.72-4.07%
		Ступінь чорноти термостата, ε_3	0.7	20-30%	2.72-4.07%
		Температура термостата, T_0, °C	500	1-2%	3.29-6.59%
4.	γ_4 – врахування теплообміну випромінюванням між контактами й термостатом	Товщина контакту, L_4, мм	2	0.5%	0.04%
		Діаметр контакту, d_4, мм	4	0.25%	0.02%
		Ступінь чорноти контакту, ε_4	0.7	20-30%	1.55-2.33%

Продовження таблиці

№ п/п	Поправка	Параметр	Значення параметра	Похибка вимірювання параметра	Похибка при визначенні поправки
		Ступінь чорноти термостата, ε_4	0.7	20-30 %	1.55-2.33 %
		Температура термостата, T_0, °C	500	1-2 %	1.94-3.88 %
5.	γ_5 – урахування теплообміну випромінюванням між провідниками й термостатом	Довжина провідників – струмових, L_1, мм – термопар, L_2, мм	 30 50	 3-5 % 3-5 %	 < 0.01 % < 0.01 %
		Діаметр провідників – струмових, d_1, мм – термопар, d_2, мм	 0.1 0.1	 5-10 % 5-10 %	 0.09-0.26 % 0.09-0.26 %
		Ступінь чорноти провідників – струмових, ε_1 – термопар, ε_2	 0.7 0.7	 20-30 % 20-30 %	 0.58-0.87 % 0.58-0.87 %
		Ступінь чорноти термостата, ε_4	0.7	20-30 %	0.58-0.87 %
		Температура термостата, T_0, °C	500	1-2 %	0.58-1.12 %
Сума $\gamma_1 - \gamma_5$, %					16.9-28.6%

Як випливає з таблиці, очікувана сумарна похибка при визначенні поправок для типових похибок вимірювання величин, необхідних для їх розрахунків, буде зростати в міру збільшення температури від ~ 2.3 – 4.0 % за кімнатної температури до ~ 16.9 – 28.6 % за температури 500 °C (із зазначеними геометричними розмірами зразка й елементів вимірювальної схеми).

Похибка при вимірюванні добротності методом Хармана, крім похибок у визначенні поправок на теплообмін з навколишнім середовищем, буде включати також інші похибки, а саме – похибки вимірювання напруг $U_{\approx}$ (~ 1.5 %), $U_{=}$ (~ 0.1 %) і середньої температури зразка (~ 0.5 %). Таким чином, загальна похибка при вимірюваннях добротності методом Хармана становить від ~ 4.4 – 6.1 % за кімнатної температури до ~ 19 – 30.7 % при температурі 500 °C.

Визначення термоЕРС, електропровідності й теплопровідності

Розраховані також можливі похибки визначення методом Хармана інших термоелектричних параметрів матеріалу – термоЕРС, електропровідності й теплопровідності.

Похибки вимірювання термоЕРС і електропровідності визначаються в основному інструментальними похибками вимірювання величин, які входять у формули (3) і (4) – похибками вимірювання напруги $U_{\approx}$ із пропусканням через зразок змінного струму (~ 1.5 %), напруги $U_{=}$ із пропусканням через зразок постійного струму (~ 0.15 %), довжини зразка (~ 0.25 %), площі

поперечного перерізу зразка (~ 0.5 %), перепаду температур на зразку (~ 3 %), коефіцієнта термоЕРС хромеля (~ 2 %), величини змінного струму $I_{\approx}$ (~ 0.5 %).

Додаткову похибку під час вимірювань електропровідності вносить також неодномірність густини струму в зразку (~ 1 %). Що стосується впливу термоЕРС на вимірювання електропровідності, то застосування змінного струму через теплову інерцію за не дуже низьких частот виключає вплив ефекту Пельтьє на розподіл температур у зразку, і відповідно вплив термоЕРС на вимірювання.

Таким чином, загальна похибка вимірювань коефіцієнта термоЕРС становить ~ 6.7 %, електропровідності ~ 3.8 %.

Складніша ситуація з вимірюваннями теплопровідності. Як і у випадку добротності, похибки визначення теплопровідності будуть залежати від точності визначення поправок на теплообмін зразка з навколишнім середовищем. Отримані розподіли температури й електричного потенціалу в зразку й елементах вимірювального блока дали можливість розрахувати можливі похибки вимірювання теплопровідності методом Хармана без врахування поправок, величини необхідних поправок і вплив на них точності інформації про властивості й геометрію зразка, контактів, струмопідводів і термопар. Залежність похибки при вимірюванні теплопровідності, пов'язаної з тепловими втратами, від температури наведено на рис. 12.

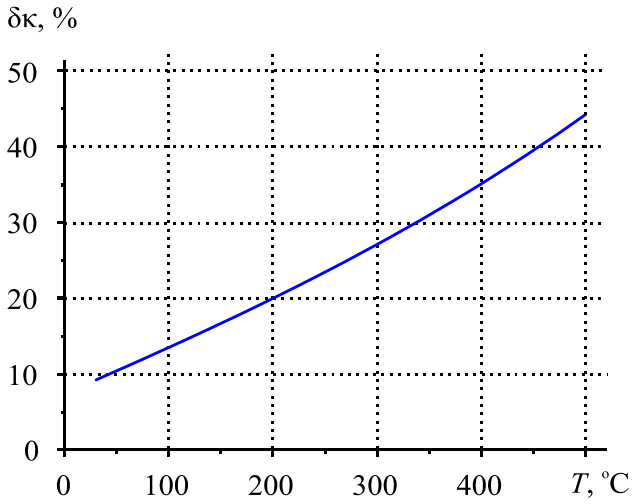


Рис. 12. Залежність загальної похибки при визначенні теплопровідності методом Хармана від температури (без обліку виправлень).

Похибка при визначенні теплопровідності за кімнатної температури становить порядку 9.5 % і, аналогічно похибці вимірювання добротності, зростає з ростом температури до ~ 45 % за температури 500 ºС. Ці похибки можуть бути зменшені шляхом введення поправок. Отримані залежності точності визначення цих поправок від точності вимірювання величин, необхідних для їх розрахунків. Встановлено, що сумарна похибка при визначенні поправок для розрахунків теплопровідності методом Хармана зростає від ~ 2.2 – 3.7 % за кімнатної температури до ~ 15.3 – 26 % за температури 500°С. Похибка при вимірюванні теплопровідності, крім похибок при визначенні поправок на теплообмін з навколишнім середовищем, буде включати також похибки вимірювання довжини зразка (~ 0.25 %), площі поперечного перерізу (~ 0.5 %), напруг $U_{\approx}$ (~ 1.5 %) і $U_{=}$ (~ 0.1 %), струму $I_{=}$ (~ 0.1 %), середньої температури зразка (~ 0.5 %) і перепаду температур на зразку (~ 3 %). Загальна похибка при вимірюванні теплопровідності методом Хармана становитиме від ~ 8.2 – 9.7 % за кімнатної температури до ~ 21.3 – 32 % за температури 500 °С.

Таким чином, можливість використання методу Хармана для комплексного визначення термоелектричних властивостей матеріалу суттєво обмежується необхідністю знати додаткову точну інформацію про безліч величин, а також невеликим інтервалом температур із прийнятними величинами похибок вимірювань.

Висновки

1. Комп'ютерним моделюванням реальної фізичної моделі методу Хармана встановлено, що похибка у визначенні добротності термоелектричних матеріалів на основі *Bi-Te* цим методом за кімнатної температури становить ~ 10 % і сильно зростає з ростом температури – до ~ 50 % за температури 500 °С.
2. Встановлено вплив точності інформації про геометричні розміри і фізичні властивості зразка й елементів вимірювальної схеми на точність визначення поправок для розрахунків добротності. Встановлено, що сумарна похибка при визначенні поправок для випадку вимірювання добротності термоелектричних матеріалів на основі *Bi-Te* і типових похибок вимірювання величин, необхідних для розрахунків цих поправок, зростає від ~ 2.3 – 4.0 % за кімнатної температури до ~ 16.9 – 28.6 % за температури 500°С. Загальна похибка у вимірюваннях добротності, з урахуванням інструментальних похибок вимірюваних величин, становить від ~ 4.4 – 6.1 % за кімнатної температури до ~ 19 – 30.7% за температури 500°С.
3. Оцінено можливі похибки вимірювання інших термоелектричних параметрів методом Хармана. Встановлено, що загальна похибка вимірювання коефіцієнта термоЕРС становить ~ 6.7 %, електропровідності ~ 3.8 %, теплопровідності – від ~ 8.2 – 9.7 % за кімнатної температури до ~ 21.3 – 32 % за температури 500 °С.

Література

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства / Л.И. Анатычук – К.: Наук. думка, 1979. – 768 с.
2. Czichos H. Springer Handbook of Metrology and Testing / H. Czichos, T. Saito, L. Smith. – Springer, 2011. – 1500 p.
3. Tritt T. Electrical and Thermal Transport Measurement Techniques for Evaluation of the Figure-of-Merit of Bulk Thermoelectric Materials // Thermoelectric handbook: macro to nano/ ed. by D.M. Rowe. – *CRC* Press, 2006.
4. Anatychuk L.I., Pervozvansky S.V., Razinkov V.V. Precise measurement of cooling thermoelectric material parameters: methods, arrangements and procedures. Proc. of the 12th Intern. conf. thermoelectrics. Japan, 1993, p.p. 553 – 564.
5. Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Симонов В.А.. Методы измерения характеристики термоэлектрических материалов и преобразователей. – М. : Наука, 1974.
6. Метрологія та вимірювальна техніка /Поліщук Є.С., Дорожовець М.М., Яцук В.О. та ін.; За ред. проф Є.С. Поліщука. – Львів: Видавництво "Бескид Біт", 2004. – 544 с.
7. T.C. Harman, J.H. Cahn, and M.J. Logan. Measurement of Thermal Conductivity by Utilization of the Peltier Effect // Journal of Applied Physics, 30(9), P. 1351-1359 (1959).
8. Method and apparatus for measuring thermoelectric properties. US 2994818. T.C. Haman, 1959.

Надійшла до редакції 23.06.2016

НОВИНИ
МІЖНАРОДНОЇ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ АКАДЕМІЇ

СТАДНИК БОГДАН ІВАНОВИЧ

(До 80-річчя від дня народження)

Свій славний 80-річний ювілей відсвяткував Богдан Іванович Стадник – доктор технічних наук, професор, академік Академії інженерних наук України, академік Міжнародної термоелектричної академії, директор Інституту комп'ютерних технологій, автоматики і метрології при Національному університеті «Львівська політехніка», завідувач кафедри інформаційно-вимірювальної технології.

Богдан Іванович Стадник народився 1 червня 1936 року в селі Гірне Стрийського району на Львівщині. 1958 року закінчив Львівський політехнічний інститут.

Свою науково-дослідницьку діяльність починав на НВО «Термоприлад» із досліджень термоелектричних характеристик різних матеріалів, які застосовувались за зміни температури. Відтак у співпраці з академіками Академії наук України Г.В. Самсоновим, П.С.Кислим детально досліджувалися термоелектричні характеристики металокерамічних напівпровідникових матеріалів з метою використання їх для вимірювання високих температур в агресивних середовищах.

Серед багатьох напрямів наукових досліджень і практичних розробок вченого основними виступають такі:

– створення приладів для вимірювання температури з використанням термоелектричних ефектів;
– розробка теоретичних основ і практичних способів дослідження термоелектричних явищ;
– моделювання й дослідження взаємозв'язків похибки перетворення термоелектричних сенсорів температури і градієнта їх внутрішніх механічних напруг.

Професор Стадник Б.І. очолює наукову школу засобів вимірювання фізичних величин, у яких закладені теоретичні, технологічні й метрологічні основи створення нових приладів і систем вимірювання температур, а саме – розвиток заснованого ним нового напряму проблем взаємозв'язку похибок первинних перетворювачів фізичних величин та градієнтів їх внутрішніх механічних напружень, шляхи їх зменшення.

Своїми досягненнями український вчений ділився з науковцями під час службових відряджень у Франції, Німеччині, Польщі, Угорщині, на численних міжнародних наукових конференціях, семінарах, симпозіумах.

Б.І. Стадник – автор понад 450 наукових праць – монографій, статей, патентів та винаходів. Богдан Іванович – голова спеціалізованої вченої ради із захисту докторських дисертацій у Національному університеті «Львівська політехніка». Під його керівництвом захищено 32 кандидатських та 10 докторських робіт.

За самовіддану багаторічну працю відомого вченого, заслуженого винахідника України Б.І. Стадника удостоєно численних відзнак – двох орденів, багатьох медалей, дипломів, нагрудних знаків, почесних звань та премій.

Міжнародна термоелектрична академія, Інститут термоелектрики НАН і МОН України, редакція журналу «Термоелектрика» сердечно вітають шановного Богдана Івановича Стадника, щиро бажають міцного здоров'я, щасливого довголіття й нових творчих досягнень.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

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

В редакцію направляють електронну версію статі.

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

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

Графічні матеріали, фотографії подаються кольоровими, як виняток чорно – білими, у форматах .opj чи .cdr, допускаэться 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 размещается 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