

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА

МІЖНАРОДНИЙ НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

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

№ 6

2016

Редакційна колегія

Головний редактор Л.І. АНАТИЧУК

П.І. Баранський

Б.І. Стадник

Л.М. Вихор

О.Я. Лусте

В.В. Лисько

О.І. Рогачова

С.В. Мельничук

А.О. Снарський

Міжнародна редакційна рада

Л.І. Анатичук, *Україна*

А.І. Касіян, *Молдова*

С.П. Ашмонтас, *Литва*

Т. Кадзікава, *Японія*

Ж.К. Теденак, *Франція*

Т. Трітт, *США*

Х.Дж. Голдсмід, *Австралія*

С.О. Філін, *Польща*

Л. Чен, *Китай*

Д. Шарп, *США*

Т. Кайя, *США*

Ю.Г. Гуревич, *Мексика*

Ю. Грін, *Німеччина*

Засновники – Національна академія наук України,
Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України

Свідоцтво про державну реєстрацію – серія KB № 15496-4068 ПР

Редактори

В.М. Крамар, П.В. Горський, О.Я. Лусте, Т.Г. Подбегаліна

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

Адреса редакції:

Україна, 58002, м.Чернівці, Головноштамт, 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: 25.01.2017 Формат 70×108/16. Папір офсетний № 1. Друк
офсетний. Ум. друк. арк. 11.5. Обл.-вид. арк. 9.2. Наклад 400 прим. Замовлення 4.

Надруковано з оригінал-макету, виготовленого редакцією журналу «Термоелектрика»,
у типографії видавництва “Букрек”,
Україна, 58000, м. Чернівці, вул. Радищева, 10.

© Інститут термоелектрики Національної академії
наук та Міністерства освіти і науки України, 2016

ЗМІСТ

Загальні проблеми

Шучітангшу Чаттерджі Термоелектрика за індійським сценарієм* 5

Теорія

Горський П. В. Зв'язок ґраткової теплопровідності термоелектричних матеріалів на основі *Zn-Cd-Sb* з фазовою діаграмою системи 21

Матеріалознавство

Сандуляк І. І., Касіян А. І. Сучасний стан та нові можливості підвищення термоелектричної добротності органічних матеріалів* 30

Ромака В. А., Ромака Л. П., Стадник Ю. В., Крайовський В. Я., Горинь А. М. Дослідження термоелектричного матеріалу *TiNi_{1-x}Cu_xSn* 41

Технології

Анатичук Л. І., Кобилянський Р. Р., Константинович І. А., Кузь Р. В., Маник О. М., Ніцович О. В., Черкез Р. Г. Технологія виготовлення термоелектричних мікробатарей 49

Дзундза Б. С., Костюк О. Б., Маковишин В. І., Перегінчук М. Ю. Термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легованого плюмбум телуриду 55

Конструювання

Джелайлі Абдель Бакі, Корті Абдель Іллах Набіль Характеристики гібридної сонячної стіни, інтегрованої в південний фасад для пасивного опалення будинків 62

Термоелектричні вироби

Гурам Бокучава, Карло Барбакадзе, Гіоргій Дарсавелідзе, Борис Широков Досягнення Сухумського фізико-технічного інституту ім. І. Векуа в області термоелектричного матеріалознавства й приладобудування 71

Кадирова Д. К., Євдулов О. В. Термоелектричний інтенсифікатор теплопередачі проточного типу 82

Анатичук Л. І., Прибила А. В. Кондиціонер для людини з термоелектричним давачем теплового потоку 88

* – публікації доповідей XVII Міжнародного форуму з термоелектрики

УДК 621.315.592



Шучітангшу
Чаттерджі

Шучітангшу Чаттерджі

MECON Limited, Доранда, Ранчі,
Джаркханд, 834002, Індія

ТЕРМОЕЛЕКТРИКА ЗА ІНДІЙСЬКИМ СЦЕНАРІЄМ

Одночасне керування електричними й тепловими властивостями матеріалів може привести до одержання дуже ефективних термоелектричних пристроїв. У термоелектричних матеріалах накладання градієнта температури створює напругу, і навпаки. Використовуючи цей зв'язок між тепловими й електричними властивостями, можна створювати пристрої, які переносять тепло від холодної до гарячої сторони або генерують електрику з теплових потоків. Забезпечення стійкого енергопостачання є одним з головних завдань науки й техніки в XXI столітті. Існує гостра необхідність у поліпшених способах одержання енергії без великої залежності від викопного палива. Термоелектричні пристрої, що використовують ефект Зеебека для забезпечення прямого перетворення теплової енергії в електричну енергію, володіють значними можливостями збільшення ефективності використання існуючих енергетичних ресурсів. Зокрема, термоелектричний спосіб генерування електроенергії дозволяє добути корисну електроенергію з відпрацьованого тепла. Однак ефективність, вартість і доступність термоелектричних матеріалів створюють значні перешкоди для широкого впровадження термоелектричних перетворювачів. Комерційні термоелектричні пристрої, як і раніше, в значній мірі базуються на сплавах телуриду вісмуту, а їх термоелектрична добротність у комбінації з дефіцитом телуру звужує сферу використання цих пристроїв. Це зумовлює активізацію у світі таких досліджень у сфері термоелектричного матеріалознавства, метою яких є перехід до нових класів матеріалів, що охоплюють не лише широкий спектр неорганічних матеріалів, але також органічні молекули й полімери. У даному дослідженні відзначені успіхи, досягнуті в різних напрямках.

Ключові слова: Ефект Пельтьє, термоелектричний охолоджувальний шолом, обчислювальна гідродинаміка, теплопередача, теплова труба, об'ємна витрата у потоці, падіння тиску.

Controlling simultaneously the electric and thermal properties of materials can lead to very efficient thermoelectric devices. In thermoelectric materials, the application of a temperature gradient generates a voltage, and vice versa. By exploiting this coupling between thermal and electrical properties, devices can be made that carry heat from a cold side to a hot side or that generate electricity from heat flows. Ensuring a sustainable energy supply is one of the grand challenges for science and technology in the 21st century. There is an urgent need for improved ways of generating power, without heavy reliance on fossil fuels. Thermoelectric devices, which exploit the Seebeck effect to provide direct thermal into electrical energy conversion, offer considerable attractions for a more efficient use of existing energy resources. In particular,

thermoelectric power generation enables useful electrical power to be extracted from waste heat. However, the performance, cost and availability of thermoelectric materials are significant barriers to the broad implementation of thermoelectric technology. Commercial thermoelectric devices are still largely based on bismuth telluride alloys, and their thermoelectric figure of merit, combined with the scarcity of tellurium, limit these devices to niche applications. For these reasons, research in thermoelectric materials is very active worldwide, with the field rapidly advancing into entirely new classes of materials. This encompasses not only a wide range of inorganic materials, but also organic molecules and polymers. Advances following different routes were highlighted in this study.

Key words: Peltier Effect, Thermoelectric Cooling Helmet, Computational fluid dynamics, heat transfer, heat pipe, volume flow rate, Pressure drop.

Вступ

Прогрес у термоелектриці під егідою MECON: За останні 30 років Відділ з досліджень і розробок MECON LTD, Ранчі, виконав значний обсяг досліджень у сфері термоелектрики. Короткий огляд досягнень у цій області представлений у даній статті [1 – 10].

Твердотільний мікрокліматичний кондиціонер для оборонного персоналу

Твердотільний мікрокліматичний кондиціонер був успішно спроектований, розроблений і продемонстрований перед військовослужбовцями, які працюють в умовах високої температури навколишнього середовища, зокрема в пустелі. Охолоджуючий блок був інтегрований у базовий бойовий танк Арджун і успішно продемонстрований у Головній дослідницькій лабораторії (CVRDE) Аваді. Остаточні демонстраційні випробування твердотільного охолоджуючого блоку були проведені на Махаджанському польовому стрільбищі в Раджастані (Індо-Пакистанський кордон) у червні 2005 [11]. Проект був спонсорований DIPAS (DRDO), Делі.



Протитанкова ракета

Розв'язання критичної проблеми протитанкової ракети був доручений MECON Лабораторією оборонних досліджень і розробок (DRDL), (Організація оборонних досліджень і розробок) (DRDO), Хайдарабад. Проект був успішно виконаний і добре прийнятий DRDL. Проект фінансувався DRDL (DRDO), Хайдарабад і був завершений в 2004 році. Організацією-виконавцем була індійська армія [12 – 13].



Зігрівальні рукавички й шкарпетки для військовослужбовців

MECON успішно спроектував і розробив зігрівальні рукавички й шкарпетки з батарейним живленням для військовослужбовців, що працюють в умовах від'ємних температур. Проект фінансувався DIPAS (Індійською оборонною лабораторією), (DRDO), Делі. Проект був реалізований для захисту (Каргіл, Лех) і завершений в 2006 році.



Термоелектричні камери в холодильній мережі з живленням від автомобільної акумуляторної батареї напругою 12 В

Термоелектричні камери в холодильній мережі, розроблені MECON, підходять для застосування в програмах медицини й охорони здоров'я для зберігання й/або транспортування медикаментів, лікарських засобів, вакцин, сироватки, діагностичних матеріалів, сперми для міських і сільських районів. Проект фінансувався Міністерством науки й технологій, Делі. Організацією-виконавцем був Всеіндійський інститут медичних наук. Проект був завершений в 2003 році [14 – 15].



Термоелектричний охолоджуючий / нагрівальний шолом

Розроблено три типи охолоджуючих / нагрівальних шоломів, які різняться технологією розробки, зручністю застосування й реалізацією у виробничих приміщеннях.

А. Прямий охолоджуючий / нагрівальний шолом.

Б. Шолом для охолодження/нагрівання у вигляді рюкзака.

В. Шолом для охолодження / нагрівання на візку.

А. Прямий охолоджуючий / нагрівальний шолом.

Шолом оснащений ТЕ модулем і звичайним тепловідводом. Охолодження здійснюється за рахунок провідності, а тепловідвід – конвективний. Холодна сторона модуля перебуває в контакті з перфорованим алюмінієвим листом усередині шолома. Охолодження голови здійснюється за рахунок провідності над холодним алюмінієвим листом у напрямку до голови. Акумуляторна батарея, що перезаряджається, та електричний вимикач фіксуються поясом. В основі конструкції шолома – склопластикова оболонка з внутрішньою теплорозподільною поверхнею, яка відокремлена від поверхні склопластика шаром ізоляції. Зовнішня та внутрішня поверхні склопластикової оболонки ізольовані, з отворами для відведення тепла від внутрішньої поверхні через термоелектричні модулі, термічно пов'язані із внутрішнім провідним шаром. Термоелектричні модулі термічно пов'язані із внутрішньою теплорозподільною поверхнею. Кожний термоелектричний модуль термічно з'єднаний із зовнішнім тепловідводом, і такий тепловідвід має вбудований вентилятор, що дозволяє термоелектричному пристрою відводити тепло від внутрішньої теплорозподільної поверхні при ввімкненому електричному живленні. Теплорозподільна поверхня охолоджується в декількох точках, по можливості рівновіддалених, оптимізуючи таким чином зміни температури в радіальних напрямках від холодової точки. Теплорозподільна поверхня охоплює більшу частину поверхні голови й ефективно створює загальний об'єм повітря, завдяки чому поверхня голови перебуває в тих же умовах, які створюються при роботі термоелектричних модулів для всієї поверхні рівномірно. Таким чином, зовнішні тепловідводи орієнтовані щодо поверхні шолома так, що повітряні потоки незалежні й не створюють перешкод [16].



В. Охолоджуючий/нагрівальний шолом у вигляді рюкзака.

Такий шолом створює циркуляцію сухого й холодного повітря над головою, щоб підтримувати голову людини сухою, що буде створювати для неї певну прохолоду навіть у жарких кліматичних умовах. Система відводить близько 80Вт метаболічного тепла від голови людини при температурі навколишнього середовища 55⁰С. Наша система охолодження складається з гібридного тепловідводу (конвективна й теплова труба) з термоелектричними модулями, малогабаритних вентиляторів, повітродувки та акумуляторної батареї і змонтована для перенесення у вигляді рюкзака. Вузол тепловідводу містить такі компоненти як впускний канал, що розширюється, холодну пластину, випускний канал, що звужується, термоелектричні модулі, алюмінієвий блок, теплову трубу, ребра й вентилятор, як показано на рисунку нижче.

Гаряче навколишнє повітря примусово продувається через холодну пластину повітродувкою.

Повітродувки постійного струму спроектовані за радіальним типом і призначені для створення достатніх перепадів тиску для проходження потоку через холодну пластину. Впускні та випускні канали спрямовують потік через холодну пластину. Холодна пластина має кілька перегородок, які сповільнюють течію та сприяють теплопередачі. Вентилятор з гарячої сторони використовується для полегшення примусової конвективної теплопередачі від бічних ребер гарячої сторони. З метою досягнення бажаних характеристик конструкції досліджувалась напірна характеристика вентилятора. Тепло, що розсіюється з гарячої сторони ТЕ модулів, передається в теплову трубу через алюмінієвий блок. Передбачається, що втрати тепла (за рахунок конвекції й теплопровідності) з боку алюмінієвого блоку відсутні, а температура гарячої сторони модуля приймається за температуру на вході в теплову трубу. Збільшення довжини теплової труби й збереження однакової кількості ребер не вплинуло б на якість розсіювання тепла гарячою стороною вузла. Однак при збільшенні кількості ребер на тепловій трубі розсіювання тепла може бути поліпшене [17].



С. Охолоджуючий/ нагрівальний шолом на візку:

Цей блок являє собою термомеханічно з'єднані тепловий насос (термоелектричні модулі), теплопровідники, прокладки та холодні пластини, які працюють на термоелектричному ефекті Пельтьє, вода використовується для накопичення й передачі тепла в системі охолодження. Холодна вода через вузьку трубку поглинає метаболічне тепло голови й передає його в холодну камеру, яка охолоджується ТЕ модулем. Холодна поверхня модуля перебуває в контакті з холодною камерою, заповненою водою. Гаряча сторона модуля перебуває в контакті з теплопровідником, через який розсіюється тепло, що виділяється на гарячій поверхні модуля. Вентилятори використовуються для примусового розсіювання тепла. Чим швидше буде відведено тепло від гарячої поверхні, тим швидше знизиться температура холодної сторони.



Термоелектричний фільтр

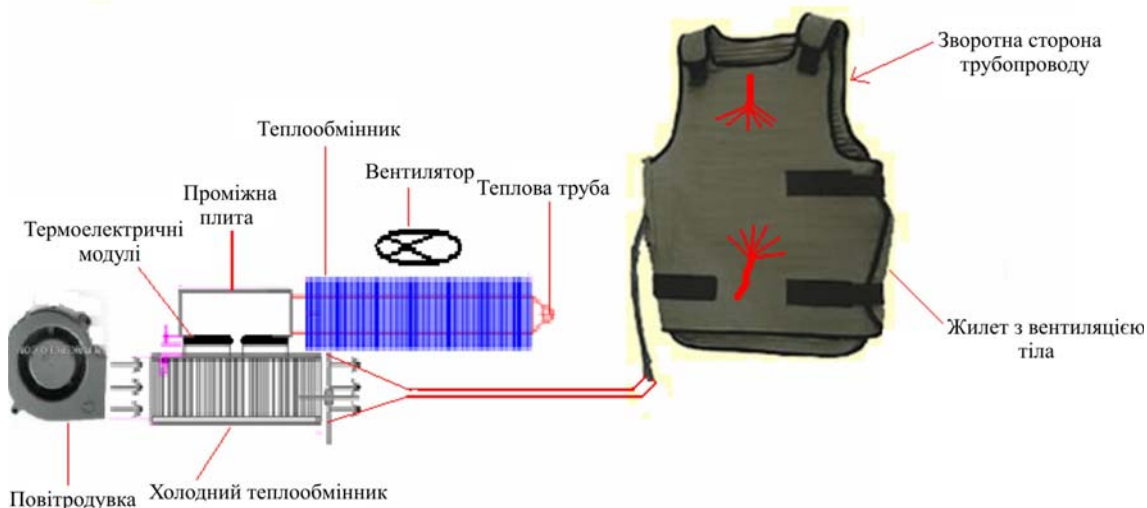
Відділ досліджень і розробок MECON успішно розробив систему й застосував її для свого індійського патенту з метою подолання проблеми холодного запуску в автомобілях, викликаній надзвичайно низькою температурою. У системі термоелектричний пристрій було використано разом з пристроєм акумулювання тепла. Тепловий акумулятор виконує функцію теплового



резервуару, а термоелектричні модулі, що діють як теплові насоси, відводять тепло з теплового акумулятора й перекачують його у фільтр, що дозволяє швидко запускати автомобілі в холодних умовах. Експериментально доведено, що з використанням пропонованого обладнання автомобільний двигун може бути запущений протягом 100 секунд [18].

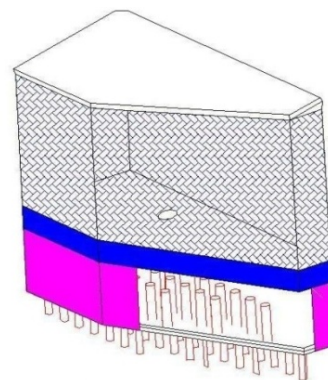
Жилет з кондиціонуванням повітря для військовослужбовців

Військовий жилет з кондиціонуванням повітря - це легка, зручна система, що «дихає», типу трубки, яка одягається під одяг, на шкіру. Він забезпечує охолодження та циркуляцію сухого повітря від холодоагента до тулуба, щоб вилучити метаболічне тепло від тіла військовослужбовця, який працює в умовах перегріву. Система вимагає відводу від 80 до 90 Вт метаболічного тепла від людського тіла при температурі навколишнього середовища 55°C, що забезпечується переносним вентилятором та акумуляторною батареєю, котра перезаряджається [19].



Твердотільний резервуар для охолодження питної води для броньованих автомобілів:

Під час військових походів гострою проблемою для солдата є зручне одержання холодної питної води, особливо влітку. Як правило, через три години солдати використовували для пиття теплу воду, а через це фізіологічні параметри людського організму погіршуються. Точно так само на полі бою вони не могли одержати теплу або гарячу воду для приготування їжі. Таку теплу або гарячу воду вони могли б використовувати для розігріву індивідуального раціону харчування. Звідси й виник проект твердотільного охолоджувача / нагрівача води для військовослужбовців, враховуючи всі граничні умови, характерні для відповідних броньованих транспортних засобів. Концепція твердотільного охолодження/нагрівання використовується для охолодження або нагрівання води для броньованих транспортних засобів, які можуть працювати від джерела живлення постійного струму (в основному за допомогою резервної акумуляторної системи), напруга від 20 В до 28 В постійного струму, під час військових дій. Споживана потужність від джерела постійного струму залежить від



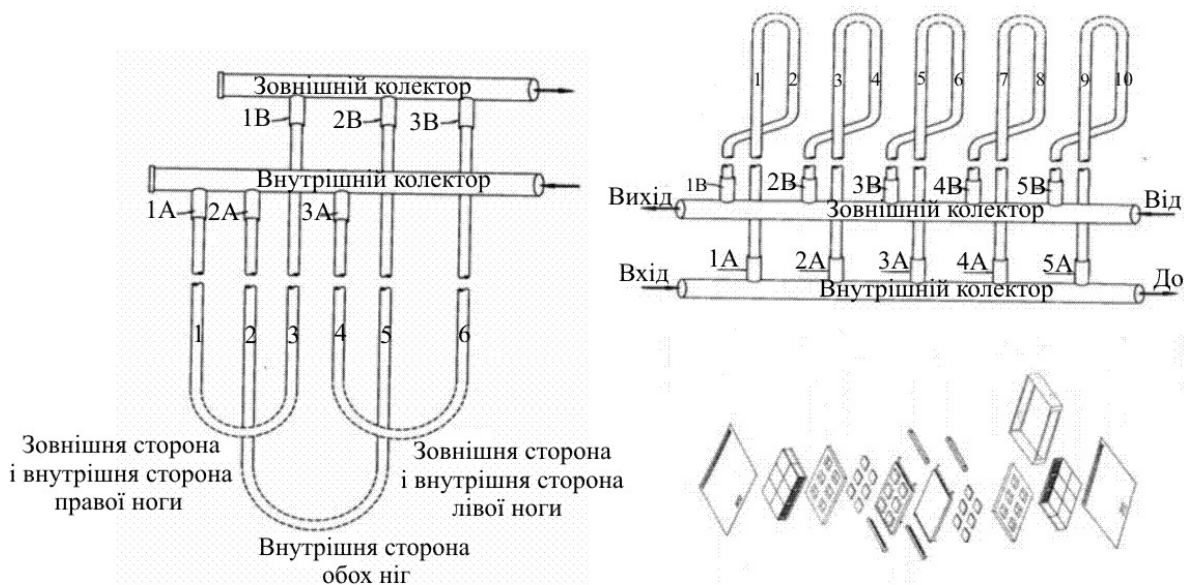
таких параметрів як температура навколишнього середовища, напруга живлення й кількість тепла, яку необхідно відвести або використати [20].

Термоелектричні ноші:

Термоелектричні ноші на колесах з функцією нагрівання/ охолодження складаються в основному із двох частин:

Частина – 1 Ноші, виготовлені з послідовно й паралельно з'єднаних провідних трубок для циркуляції гарячої або холодної рідини по всій поверхні нош для запобігання втратам живої сили.

Частина – 2 Термоелектричний блок охолодження/нагрівання, який являє собою тепловий насос з термомеханічним пристроєм і складається з термоелектричних модулів, тепловідводів та холодних приймачі, одного об'ємного насоса та одного осьового вентилятора для розсіювання тепла з системи. Такі термоелектричні ноші забезпечують адекватне нагрівання або охолодження військовослужбовця залежно від його потреб шляхом зміни напрямку струму у термоелектричній матриці.



Система охолодження й обігріву, що використовує цю технологію, належить до твердотілого обладнання, яке не містить хлористий або фтористий вуглець. Це дуже надійні пристрої, які легко піддаються ремонту. Продуктивність системи забезпечується інноваційною конструкцією, яку вдалось спроектувати завдяки програмному забезпеченню, розробленому на основі нашого математичного моделювання. Було передбачено узгодження теплового опору всіх компонентів обладнання, розглянутих як дискретні теплові моделі з дискретними характеристиками.

Ноші з охолоджуючою рідиною використовуються для поглинання надлишкового метаболічного тепла з організму із застосуванням рідини, наприклад, води, охолоджуваної термоелектричним способом. У даному пристрої охолодження досягається за рахунок проходження холодоагента через поліхлорвінілові трубки. Холодоагент поглинає метаболічну теплову енергію й надходить у термоелектричний охолоджуючий блок, який відбирає від нього теплову енергію. Таким чином, система працює в замкненому контурі.

Блок являє собою термомеханічне з'єднання теплового насоса (термоелектричних модулів), тепловідводів, прокладок та холодних пластин. Термоелектричні модулі розташовані між тепловідводами з однієї сторони й прокладками та холодною пластиною з іншої сторони. Кожна холодна пластина, у свою чергу, вставлена між двома складальними вузлами. Кожний із цих складальних вузлів складається з комплексу термоелектричних модулів, тепловідводів і прокладок. Декілька сендвіч-пристроїв можуть бути об'єднані в один для видалення необхідної кількості тепла з води, що протікає через холодну пластину. В разі необхідності для пропускання води через холодну пластину використовується відповідний до умов насос, розташований послідовно або паралельно. Холодна пластина має спіральний отвір із перепонами на шляху потоку, щоб забезпечити максимальну площу теплопередачі, а також турбулентність потоку. Вентилятори монтуються (в разі необхідності) у певних місцях для ефективного відводу тепла від тепловідводів. Тепловідводи мають оптимальну конструкцію ребер для забезпечення максимальної площі теплопередачі.

Галеновий термоелектричний генератор: [21-26]



Збагачена руда



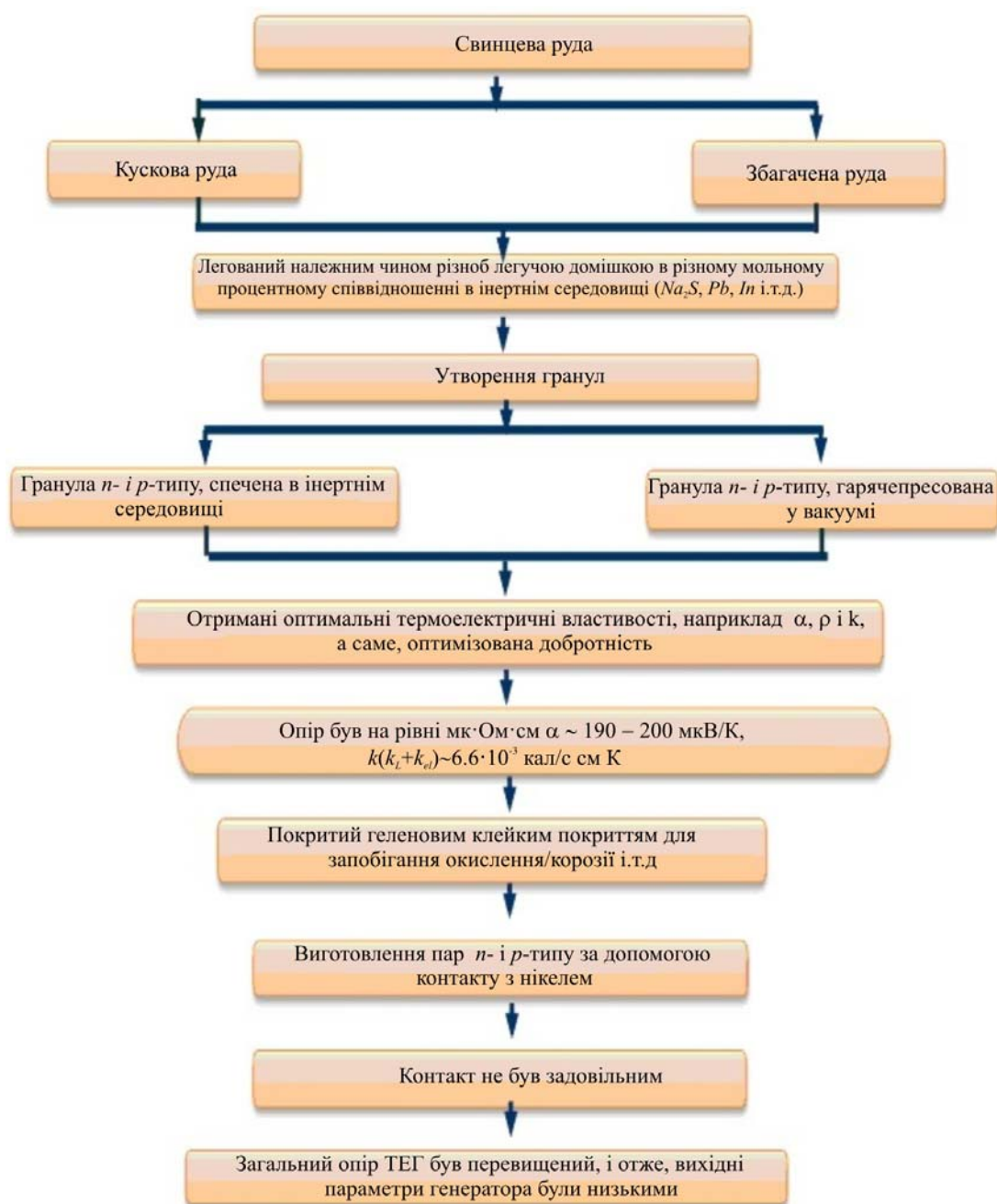
Гранули



Кускова руда



Термоелектричний генератор



Термоелектрика за індійським сценарієм - крім MECON

Успішні дослідження в області термоелектрики провели:

Доктор Чандра Мохан Бхандарі з Аллахабадського університету.

Теплопровідність сплавів *Ge-Si* при високій температурі; роль поздовжніх і поперечних фононів у гратковій теплопровідності *GaAs* і *InSb*; температурна залежність ефективної маси густини станів і електронних та фононних внесків у тепловий опір легованих сплавів *Si-Ge* за високих температур; вплив точкових дефектів на термоЕРС фононного захоплення; термоЕРС захоплення носіїв магнонами; теплопровідність сильно розупорядкованих напівпровідникових сплавів; вплив розміру зерна на ефективність термоелектричного перетворення

напівпровідникових сплавів за високої температури; узагальнення рівняння теплопровідності Каллоуея; теоретичний аналіз термоелектричної добротності; температурна залежність добротності поліпшених термоелектричних матеріалів на основі телуриду свинцю; ґраткова теплопровідність дрібнозернистого термоелектричного матеріалу $Pb-SnTe$ і $Pb-GeTe$; електронний внесок у теплопровідність напівпровідників з вузькою забороненою зоною: ефект непараболічності зон; на шляху до мінімуму теплопровідності: термоелектричні міркування; розчинність у термоелектричних напівпровідниках у твердій фазі; коефіцієнт Зеєбека й електропровідність сплавів $Si-Ge$; термоЕРС фононного захоплення в мідних сплавах; дрібнозернисті сплави $Si-Ge$ як перспективні термоелектричні матеріали; роль електронного теплопереносу за наявності ефекту непараболічності зони термоелектричного матеріалу; термоелектрична поведінка багатодолинних напівпровідників; вплив неосновних носіїв на термоелектричну добротність; одержання й термоелектричні властивості поліпшених сплавів $PbSnTe$ [27 – 30].

Д-р Рамеш Чандра Маллік з Індійського наукового інституту, м. Бангалор.

Синтез об'ємного четверного $Cu_2ZnSnSe_4$ з використанням кульового млина й термоелектричні дослідження; термоелектричні властивості $PbTe$, легованого In і $BiCuSeO$, легованого Sn , тетраедриту, легованого Bi , тетраедриту, легованого Cd , $Cu_2CdSnSe_4$, легованого In , $PbTe$ із вторинною фазою індію й вісмуту, Co -заміщеного синтетичного тетраедриту; синергетична комбінація структурної інженерії на атомному рівні та наноскопічного підходу у напівгеїслерових напівпровідникових термоелектричних матеріалах p -типу на основі $ZrCoSb$ для отримання високих значень ZT ; термоелектричні матеріали для застосування у давачах; мультизаповнені скутерудити n -типу, леговані In ; термоелектричні властивості Mn -заміщеного синтетичного тетраедриту; поліпшення електропровідності в сплавах $Pb_{1-y}Sn_yTe$, легованих марганцем для високотемпературних термоелектричних застосувань; наноструктурування скутерудитів p - та n -типу, що досягають добротності порядку 1.3 і 1.6 відповідно; термоелектричні властивості сплавів $PbTe_{1-y}Se_y$, легованих індієм; Cu_2GeSe_3 , Cu_2SnSe_3 , легований Zn ; двофазний $PbTe$ з включеннями індію; скутерудити $Fe_{0.2}Co_{3.8}Sb_{12-x}Te_x$, халькогенід на основі $Cu_{2.1}Zn_{0.9}Sn_{1-x}In_xSe_4$ ($0 = x = 0.1$), термоелектричні властивості $PbTe$ із включеною вторинною фазою вісмуту; скутерудити $Co_{44}Sb_{12}$ з додаванням Bi ; халькогенід на основі $Cu_{2+x}ZnSn_{1-x}Se_4$; скутерудити $Co_{44}Sb_{12}$, заповнені індієм і леговані германієм, і дослідження термоелектричних властивостей інших матеріалів [31-35].

Доктор Раві Кумарн із Індійського технологічного інституту, м. Мадрас.

Термодинамічне моделювання системи $Ti-Zr-N$; теплопровідність пінокерамічних матеріалів $Si-B-C-N$, отриманих з вихідної речовини з використанням сагової пальми як витратного шаблону.

Професор Тапас Де з Індійського технологічного інституту, м. Харагпур.

Теплопровідність та в'язкість нанорідини Al_2O_3 на основі холодоагента моторного двигуна; дослідження теплопровідності, в'язкості й електропровідності нанорідин на основі графену; теплофізичні характеристики й характеристики кипіння у великому об'ємі нанорідин ZnO -етиленгліколя; дослідження теплообміну в умовах кипіння у великому об'ємі й критичного теплового потоку нанорідин ZnO -етиленгліколя; теплові властивості композитів з поліетилену високої густини, наповнених кремнієвим порошком; значення міжфазного шару й кластеризації для ефективної теплопровідності CuO -нанорідин трансмісійного масла; надлишкова електропровідність і термоЕРС гранул $(YBa_2Cu_{305}O_x)Ag_n$; температурна залежність термоЕРС сполук $La_{1-x}K_xMnO_3$ у світлі двофазної моделі; термоЕРС нелегованого й легованого

надпровідника $Y-Ba-Cu-O$ у діапазоні 77 – 300 К; температурна залежність електропровідності й термоЕРС $Bi-Sb$ – стрічок, отриманих рідинним загартуванням; термоЕРС дезоксигенованих спечених надпровідних гранул $Bi_{1.6}Pb_{0.4}Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$; термоЕРС надпровідних самарій-заміщених гранул $Y_{1-x}Sm_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$; теплопровідність міднокислих надпровідників $Bi-Pb$ (2223): вплив легування й часу термообробки [36 – 41].

Доктор У.В. Варадараджу з Індійського технологічного інституту, м. Мадрас.

Термоаналітичні дослідження золь-гель синтезу $YBa_2Cu_3O_{V7}$; термодинамічна стійкість потрійних оксидів у системі $Ba-Pb-O$ за допомогою ТДС-методу; дослідження високотемпературного опору й термоЕРС на заміщених системах $Bi-2212$ і $Bi-2201$; термоаналітичне дослідження сполуки $YBa_2Cu_3O_{6.5}$; дослідження опору, термоЕРС і тунелювання поодиноких часток на деяких легованих цинком надпровідниках ітрій – барій – окис міді; підвищення термоЕРС у високотемпературному надпровіднику ітрій – барій – окис міді ($YBa_2Cu_3O_7$) і споріднених сполук [42].

Професор Умарджі Арун М з Індійського наукового інституту, м. Бангалор.

Силіциди є потенціальним кандидатами для високотемпературних застосувань, таких як нагрівальні елементи, захисні покриття, керамічні двигуни і т.д. завдяки їхній нетоксичності, наявності сировини, хімічної й термічної стійкості. Незважаючи на свої переваги, термоелектрична ефективність (ZT) матеріалу низька. Тому додаються зусилля для підвищення термоелектричної ефективності матеріалу. Проектування зонної структури й фононна інженерія належать до методологій поліпшення властивостей матеріалу. Цього можна досягти шляхом хімічного легування й наноструктурування. Легування матеріалу можна здійснити, використовуючи Mn , Co , B і т.д. Наноструктурування може підвищити величину ZT за рахунок зменшення теплопровідності. Вплив складу на термоелектричні властивості полікристалічного $CrSi_2$, дисиліциду хрому, Mn і Al на термоелектричні властивості дисиліциду хрому, контроль стехіометрії кисню й термоелектричні властивості в $(RE)BaCo_2O_{5+\delta}$, механічно легований силіцид хрому; наноструктурування через твердофазне перетворення [43 – 45].

Доктор Р. Гопалан із Центру автомобільних енергетичних матеріалів.

Провів успішні дослідження в області високотемпературних надпровідників, магнітних матеріалів, літій-іонної батареї, кореляції термоелектричних, структурних властивостей функціональних матеріалів, обробки нанопорошків сплаву $Fe-Co-Sb$ високочастотним плазмовим методом [46 – 49].

Проф. Паллаб Банерджі з Індійського технологічного інституту, м. Харагпур.

Область його інтересів охоплює низькорозмірні напівпровідники: структури й пристрої, матеріали для енергетичних застосувань, такі як термоелектрика й фотоелектрика, фотоніка, III-V і інші напівпровідникові сполуки.

Дослідження Zn -резонансних рівнів і термоелектричних властивостей в $PbTe$, легovanому йодом з наноструктурами $ZnTe$; явище переносу носіїв і термоелектричні властивості в легovanому телуром сплаві $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$ n -типу, вирощеному з розплаву, термоелектричні властивості $PbSe_{0.5}Te_{0.5}$: x (PbI_2) з ендотаксіальними наноструктурами: перспективний термоелектричний матеріал n -типу; альтернативний підхід до оптимальної концентрації носіїв для досягнення ідеальної термоелектричної ефективності, підвищення термоелектричного фактора потужності за рахунок зміни електронної структури в $PbTe$: Cr ; різке підвищення термоелектричного фактора потужності в $PbTe$: Cr , легovanому йодом, впровадження збагачених Ag наноточок в $PbTe$: поліпшення термоелектричних властивостей за рахунок

енергетичної фільтрації носіїв; термоелектричні властивості наноккомпозитів $PbTe$, індуквані структурою посилення [50 – 53].

Проф. Аритра Банерджі з Університету Калькутти.

Синтез і визначення характеристик (перенос, магнітні й оптичні властивості); структурні й термоелектричні властивості, викликані дефектами; вплив загартування при різних температурах; кореляція між дефектом і магнетизмом $Zn_{0.95}Mn_{0.05}O$, імплантованого й неімплантованого низькопотенціальним Ar^{+9} ; магнітні властивості ZnO , легованого Mn : роль маршруту синтезу, спільне легування Mg і Al тонких плівок ZnO : вплив на ультрафіолетову фотопровідність, магнітні, резонансні, оптичні властивості [54].

Д-р Каурав Нетрам з Наукового коледжу Холкара, м. Індор.

Працює над тепловими властивостями (у тому числі, термоЕРС) матеріалів на основі заліза. Наше дослідження показує, що ці матеріали можуть використовуватися для низькотемпературного охолодження. Ведеться обговорення деяких недавніх результатів по сполуках $FeSe/FeTe/FeS$. Підвищення термоелектричної ефективності шляхом заміщення Y на $SrSi_2$. Таким чином, досягається значення ZT при кімнатній температурі на рівні 0.4 для $Sr_{0.92}Y_{0.08}Si_2$, приблизно на порядок перевищуючи цю величину для стехіометричного $SrSi_2$. Значна величина й складна температурна залежність термоЕРС (S) у сполуках $YMn_{1-x}Ru_xO_3$. У цей час ведуться роботи з визначення властивостей матеріалів типу перовскітів, які залежать від ефективного й точного контролю хімічного тиску шляхом заміни іонних радіусів A/B атомів. Це зв'язане не лише з тим, що особливі електронні, магнітні й теплові властивості пов'язані з певними валентними станами атомів A/B в цих оксидах, але також з тим, що навіть невелика нестехіометрія може погіршити бажані властивості, такі як змішана валентність. В інших випадках бажана наявність певних нестехіометричних дефектів, таких як іонні й/ або електронні провідники в батареях, паливних елементах і т. д. Насправді ця захоплююча й перспективна область досліджень як і раніше широко обговорюється, оскільки підвищення термоелектричної ефективності й основні фізичні механізми ще далекі від остаточного роз'яснення й/або досягнення. Це завдання передбачає ретельний розгляд змін різних властивостей теплового переносу, зокрема, термоелектричної ефективності, шляхом зміни хімічного тиску в подвійних перовскітах типу $A_2B'B''O_6$. У цей час робота перебуває в стадії підготовки зразків

Д-р Кумар Чаттопадхай Маулінду із Центру передових технологій імені Раджі Раманни.

Визначив температурну залежність термоЕРС і теплопровідності у феромагнітному сплаві з ефектом запам'ятовування форми $Ni_{50}Mn_{34}B_{16}$ у магнітних полях; дослідження термоЕРС у системі $YBa_{2-x}Ca_xCu_3O_{7-\delta}$ [55].

Д-р Д. Шива Прахашам із Центру автомобільних енергетичних матеріалів ARCI.

Виконав синтез наноматеріалів, визначення характеристик, консолідацію, кореляцію структурних властивостей. Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, іскрове плазмове спікання; виготовлення термоелектричних матеріалів і пристроїв, одержання нанокристалічного порошку термоелектричного сплаву $Fe-Co-Sb$ радіочастотним плазмовим методом.

Д-р Радж Кішора Даш із Університету Хайдарабаду

Досліджував властивості наноматеріалів (металів, оксидів металів, вуглецевих нанотрубок і графену), морфологію наноструктурних термоелектричних матеріалів Bi_2Te_3 , раціональний синтез наноструктурних термоелектричних матеріалів Bi_2Te_3 з регульованою морфологією. Застосування наноматеріалів / нанотехнологій у давачах, теплопередачі, аерокосмічній промисловості, НЕМС, автомобілебудуванні, сонячних елементах, нанорідинах.

MEMS, NEMS, датчики, біо-MEMS, мікрорідинні пристрої й нано / технологія / технології-мікротехнології. Термодинамічна поведінка модельного ковалентного матеріалу, описуваного міжатомним потенціалом, що залежить від умов навколишнього середовища; вплив параметрів хімічного синтезу на структуру.

Д-р Вайтисваран з ACRHEM (Передового центру досліджень високоенергетичних матеріалів), Університет Хайдарабаду.

Провів дослідження в області напівпровідникової теорії, матеріалознавства, магнетизму, надпровідності, досліджень високого тиску, вивчення пружних і механічних властивостей з використанням розрахунків функціонала густини з перших принципів. Вивчення структурної механічної поведінки й поведінки при високому тиску високопотенціальних матеріалів. Подвійні перовскіти (спінтронні матеріали), мультиферроїки, рідкісноземельні сполуки, оксиди рідкісноземельних і перехідних металів, гейслерові сплави, вивчення матеріалів в екстремальних умовах.

Д-р Манджуша Баттабьял з ARCI.

Провів дослідження в області порошкової металургії, лиття під тиском, іскрового плазмового спікання й гарячого ізостатичного пресування. Виготовлення термоелектричних матеріалів і пристроїв. Високотемпературні матеріали. Трансмісійна електронна мікроскопія. Теплофізичні властивості. Механічні випробування.

Проф. Ранджан Кумар з Пенджабського університету.

Провів дослідження з теоретичної фізики конденсованих середовищ: дослідження структури, фононів, електронних і механічних властивостей, термодинамічних властивостей чистого й легovanого (B, N) графену, впливу тиску на електронні й термоелектричні властивості силіциду магнію. Дослідження електронних і термоелектричних властивостей Mg_2C з перших принципів. Вплив розупорядкування на електронні, магнітні й оптичні властивості гейслерових сплавів Co_2CrZ . [56 – 57].

Д-р Д.К. Мішра з Національної фізичної лабораторії Ради наукових і промислових досліджень (CSIR-NPL).

Провів дослідження з розробки матеріалів з перспективними низькотемпературними напівпровідниковими термоелектричними властивостями; дослідницький синтез і визначення характеристик нових неорганічних сполук. Скутерудити, сполука фаз Цинтля на основі Mg_3Sb_2 , об'ємний наноккомпозит на основі напівгейслерових сплавів для поліпшення термоелектричної ефективності, високотемпературні матеріали для термоелектричного перетворення (наприклад, скутерудити, сполука фаз Цинтля на основі Mg_3Sb_2 , напівгейслерові й гейслерові наноккомпозити й інші новітні матеріали), моделювання кристалічних структур, аналіз електронної дифрактограми.

Д-р Дебананд Са з Бенаресьського індуїстського університету.

Провів дослідження корельованих електронних систем, низькотемпературної й високотемпературної надпровідності, Фермі-рідин і не-фермі-рідин у низькорозмірних системах, Кондо й квантової домішкової проблематики, вкладених систем і систем спіна-пайерлса, ферроїчних і мультиферроїчних матеріалів, новітніх теорій топологічних ізоляторів і надпровідників.

Раманівське розсіювання в орторомбічному мультиферроїчному $RMnO_3$. Надпровідність в $Na_xCoO_{2-y}H_2O$, прихована квантова критична точка у ферромагнітному надпровіднику, надпровідність із не-фермі-рідини: підхід Гінзбурга-Ландау, узагальнений підхід Гінзбурга-Ландау до генерації другої гармоніки.

П. Моніка Мудгель із Національної фізичної лабораторії.
Досліджувала негативну термоЕРС надлишково легованого $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$
надпровідника, аномальну термоЕРС системи $Mg_{1-x}Al_xB_2$, де $x = 0.0 - 1.0$.

Література

1. Chatterjee S.& et. al, Effect of Sintering Temperature and Time on the Electrical Properties of Pellets Made from Beneficiated Galena Ore. *J. Mater. Sci* 22, 2793 (1987).
2. Chatterjee S. & et. al, Low Cost Solar Selective Absorbers from Indian Galena. *J. Optical Engineering* 32(11), 2923 (1993).
3. Chatterjee S. & et. al, Stress Developed on Typical Galena Thermocouples, *J. Thermoelectricity* 1(1997).
4. Chatterjee S. & et. al, An Improved Setup for the Simultaneous Measurement of Thermoelectric Coefficient and Electrical Conductivity in Vacuum/Inert Atmosphere at Different Ambient Temperatures. *J. Inst. Soc. India* 17, 87 (1987).
5. Chatterjee S. & et. al, Feasibility Study on Dross Galena for Thermoelectric Generator, *J. MECON, India* 14(2), 67 (1995).
6. Chatterjee S. & et. al, On the Electrical and Thermoelectric Properties of Sintered PbS Pellets, *Proc. 5th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion* (USA, Arlington, University of Texas, March, 1984), P. 145.
7. Chatterjee S. & et. al, On Low Cost Approach for Fabrication Lead Sulphide Based TEG for Terrestrial Applications, *Proc. 7th Miami International Conference on Alternative Energy Source* (USA, Florida, University of Miami, December, 1985), p. 425.
8. Chatterjee S. & et. al, On the Properties of Thermoelements Made by Hot Pressing Galena and Beneficiated Galena Ore, *Proc. 6th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion* (USA, Arlington, University of Texas, March, 1986), p. 59.
9. Chatterjee S. & et. al, Thermoelectric Generator Using Natural Galena Aggregate and Galena Concentrate, *Proc. 7th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion* (USA, Arlington, University of Texas, March, 1988), p. 14.
10. Chatterjee S.& et. al, Solid State Cooling / Heating Micro Climate Conditioning Device & a Garment Connected Therewith, *Patent Sealing No. 195457, d/t 20-02-2001*.
11. Chatterjee S.& et. al, Athermalization of Infra-Red Camera of Projectile Weapons, *J. Applied Thermal Engineering* 29(10), 2106 (2009).
12. Chatterjee S.& et. al, A Novel Mechanism for Athermalization of Themographic Camera Using Thermoelectrics, *Proc. 19th National & 8th ISHMT- ASME Heat and Mass Transfer Conference* (India, JNTU Hyderabad, January, 2008).
13. Chatterjee S.& et. al, Solid State Cooling / Heating Box, *Patent Sealing No. 198979, d/t 16-02-2000*.
14. Chatterjee S. & et. al, Thermoelectric Cold Chain Chests for Storing/Transporting Vaccines at Remote regions, *J. Applied Energy* 76(4), 415 (2003).
15. Chatterjee S.& et. al, Thermoelectric – Direct Cooling/Heating Helmet, *Patent filing No. 1339/KOL/2015, d/t December 28, 2015*.
16. Chatterjee S.& et. al, Hybrid Thermoelectrically Cooled/Heated Back Pack Air Circulating Helmet System, *Patent filing No. 1111/KOL/2013, d/t September 27, 2013*.
17. Chatterjee S.& et. al, Solid State/Thermoelectrically Heated Oil/Diesel Filter for Automobiles in Cold Regions, *Patent filing No. 1429 / KOL / 2007, d/t October 18, 2007*.

18. Chatterjee S.& et. al, Solid State Air Warrior Body Ventilation Vests for Defence Personnel, *J. Inst. Soc. India* **46**(1), 40 (2016).
19. Chatterjee S.& et. al, Conceptual Design & Simulation on Peltier Cooling Drinking Water System for Armoured Vehicles, *J. Inst. Soc. India* **44** (4), 227 (2014).
20. Chatterjee S.& et. al, Process for Preparing p-type Thermoelements for Thermoelectric Device from Galena Concentrate, *Patent Sealing No.* 174526, d/t 09-08-1990.
21. Chatterjee S.& et. al, Process for Preparing n-type Thermoelements for Thermoelectric Devices from Galena Concentrate, *Patent Sealing No.* 174527, d/t 09-08-1990.
22. Chatterjee S.& et. al, Process for Preparing p-type Thermoelements for Thermoelectric Devices from Galena Aggregate, *Patent Sealing No.* 174528, d/t 09-08-1990.
23. Chatterjee S.& et. al, Process for Preparing n-type Thermoelements for Thermoelectric Devices from Galena Aggregate, *Patent Sealing No.* 174529, d/t 09-08-1990.
24. Chatterjee S.& et. al, Process for Preparing High Temperature Sustaining Adhesive for Thermoelectric Modules, *Patent Sealing No.* 182797, d/t 25-07-1995.
25. Chatterjee S.& et. al, A Divisional Patent on Process for Preparing Thermoelectric Modules Using High Temperature Sustaining Adhesive and Their Process for Preparing Thermoelectric Modules Using High Temperature Sustaining Adhesive, *Patent Sealing No.* 185728, d/t 25-07-1995.
26. Singh M. P. and Bhandari C.M., Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride Quantum Wires, *Solid State Communications* **127**, 649 (2003).
27. Tripathi M. N. and Bhandari C. M., High-Temperature Thermoelectric Performance of *Si-Ge* Alloys. *J. Phys.: Condens. Matter.* **15**, 5359 (2003).
28. Singh M. P. and Bhandari C. M., High-Temperature Thermoelectric Behavior of Lead Telluride, *Pramana-Journal of Physics* (Accepted).
29. Bhandari C. M., Germanium-Silicon Alloys as High Temperature Thermoelectric Materials, *Contemporary Physics* **21**, 219 (1960).
30. Chetty Prem Kumar D. S, R., Femi O.E., Chattopadhyay K., Malar P., and Mallik R. C.. Thermoelectric Properties of Bi Doped Tetrahedrite, *J. Electronic Materials* **1-7** (2016).
31. Bali A., Chetty R., and Mallik R. C.. Thermoelectric Properties of PbTe with Indium and Bismuth Secondary Phase, *Indian J. Physics* **90**, 665 (2016).
32. Chetty Raju, Bali Ashoka, and Mallik Ramesh Chandra, Tetrahedrites as Thermoelectric Materials: An overview, *J. Materials Chemistry C* **3**, 2364 (2015).
33. Bali Ashoka, Wang H., Snyder G. J., and Mallik Ramesh Chandra, Thermoelectric Properties of Indium Doped $PbTe_{1-y}Se_y$ Alloys, *J. Applied Physics* **116**, 033707 (2014).
34. Bali Ashoka, Kim Il-Ho, Rogl Peter, and Mallik Ramesh Chandra, Thermoelectric Properties of Two-Phase PbTe with Indium Inclusions, *J. Electronic Materials* **43**, 1630 (2014).
35. Kole M., Dey T. K., Effect of Aggregation on the Viscosity of Copper Oxide-Gear Oil Nanofluids, *International Journal of Thermal Sciences* **50**(9), 174 (2011).
36. Kole M., Dey T. K., Thermal Conductivity and Viscosity of Al_2O_3 Nanofluid Based on Car Engine Coolant, *J. Physics D: Applied Physics* **43**(31), 315501 (2010).
37. Das S., Dey T. K.. Electrical Conductivity and Low Field Magnetoresistance in Polycrystalline $La_{1-x}K_xMnO_3$ Pellets Prepared by Pyrophoric Method, *Solid State Communications* **134**(12), 237 (2005).
38. Kole M., Dey T.K.. Investigation of Thermal Conductivity, Viscosity, and Electrical Conductivity of Graphene Based Nanofluids, *J. Applied Physics* **113**(8), 084307 (2013).

39. Battabyal Manjusha and Dey T. K.. Seebeck Coefficient in Polycrystalline $La_{0.7}Sr_{0.3-x}Ag_xMnO_3$ Pellets: Analysis in Terms of a Phase Separation Model, *J. Phys: Condensed Matter* 18, 493 – 505 (2006).
40. Battabyal Manjusha and Dey T. K., Seebeck Coefficient in Polycrystalline $La_{0.7}Sr_{0.3-x}Ag_xMnO_3$ Pellets: Analysis in Terms of a Phase Separation Model, *J. Phys: Condensed Matter* 18, 493 (2006).
41. Ponnambalam V., Varadaraju U.V., High-Temperature Resistivity and Thermopower Studies on Substituted Bi-2212 and Bi-2201 Systems, *Physica C: Superconductivity and Its Applications* 227(1-2), 102 (1994).
42. Perumal S., Gorsse S., Ail U., Chevalier B., Decourt R., and Umarji A. M., Effect of Co-substitution of Mn and Al on Thermoelectric Properties of Chromium Disilicide, *J. Materials Science* 22748 (2013).
43. Perumal S., Gorsse S., Ail U., Chevalier B., Decourt R., and Umarji A.M.. Effect of Composition on Thermoelectric Properties of Polycrystalline $CrSi$, *J. Electronic Materials* 1042, 42 (2013).
44. Perumal S., Gorsse S., Ail U., Prakasam M., Chevalier B., and Umarji A.M.. Thermoelectric Properties of Chromium Disilicide Prepared by Mechanical Alloying, *J. Materials Science* 6018, 48 (2013).
45. Sivaprahasam D., Bouchard E., and Gopalan R., Processing of Nanopowders of $FE-Co-Sb$ Alloy by RF Plasma Technique for Thermoelectric Applications, *Materials Lett.* Submitted
46. Sivaprahasam D., Gopalan R., and Sundararajan G., Nanocrystalline Fe-Co-Sp Thermoelectric Alloy Powder by RF Plasma Technique, *J. Alloys and Compounds*, - Shortly to be submitted.
47. Subramaniam H., Sivaprahasam D., Battabyal M., and Gopalan R.. Phase Stability and Thermoelectric Properties of $Cu_{10.5}Zn_{1.5}Sb_4S_{13}$ Tetrahedrite, *J. Alloy Comp.* 667, 323 (2016).
48. Battabyal M., Priyadarshini B., Sivaprahasam D., Karthiselva N S., and Gopalan R.. The Effect of Cu_2O Nanoparticle Dispersion on the Thermoelectric Properties of n -type Skutterudites, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 48, 455309 (2015).
49. Rawat P. K., Paul B., and Banerji P.. Exploration of Zn Resonance Levels and Thermoelectric Properties in Iodine Doped $PbTe$ with $ZnTe$ Nanostructures, *ACS Applied Materials & Interfaces* 6, 39 – 95 (2014).
50. Kumar A., Rawat P.K., and Banerji P.. Carrier Transport Phenomenon and Thermoelectric Properties in Melt-Grown Tellurium Doped n -type $Bi_{0.88}Sb_{0.12}$ Alloy, *Materials Science & Engineering B* 186,112 (2014).
51. Rawat P. K., Paul B., and Banerji P. Nanotechnology, Thermoelectric Properties of $PbSe_{0.5}Te_{0.5}: x (PbI_2)$ with Endotaxial Nanostructures: a Promising n -type Thermoelectric Material, *Nanotechnology* 24, 215 – 401
52. Paul B. and Banerji P.. Enhancement of Thermoelectric Power Factor Through Modification of Electronic Structure in $PbTe:Cr$, *AIP Conf. Proc* 1349, 851 (2012).
53. Das Diptasikha, Malik K., Deb A. K., Dhara S., Bandyopadhyay S., and Banerjee Aritra. Defect Induced Structural and Thermoelectric Properties of Sb_2Te_3 Alloy, *J. Applied Physics* 118, 45 – 102 (2015).
54. Sharma V. K., Chattopadhyay M. K., Shaeb K. H. B., Chouhan A., Roy S. B., Chattopadhyay Kumar. Large Magnetoresistance in $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ Alloy, *Applied Physics Letters* 89(22), 2509 (2006).
55. Kaur Kulwinder and Kumar Ranjan. Effect of Pressure on Electronic and Thermoelectric Properties of Magnesium Silicide: a DFT Study, *Chin. Phys. B* 25(2), 056401 (2016).
56. Kaur Kulwinder and Kumar Ranjan. First Principle Investigation of the Electronic and Thermoelectric Properties of Mg_2C , *Chin. Phys. B* 25(2), 026402 (2016).

Надійшла до редакції 15.01.2017

УДК 621.315.592



Горський П.В.

Горський П. В.

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

**ЗВ'ЯЗОК ГРАТКОВОЇ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА
ОСНОВІ *Zn-Cd-Sb* З ФАЗОВОЮ
ДІАГРАМОЮ СИСТЕМИ**

*На основі аналізу фазових діаграм систем *Zn-Sb*, *Cd-Sb* і *Zn-Cd-Sb* встановлено зв'язок особливостей цих діаграм з ґратковою теплопровідністю існуючих у перерахованих системах кристалічних сполук. Для аналізу згаданого зв'язку використані міркування симетрії. Розглянуті лише ті сполуки та їх модифікації, які існують у кристалічному стані в актуальній для термоелектричного застосування «генераторній» області температур 300-650 К. Формули для компонентів тензорів ґраткової теплопровідності всіх розглянутих фаз виведені з урахуванням елементів симетрії, що входять у просторові групи, до яких належать відповідні кристали. При розрахунках ґраткової теплопровідності використане рівняння Больцмана для фононів у наближенні часу релаксації. Визначення часу релаксації здійснюється з врахуванням як нормальних процесів розсіювання фононів один на другому, так і процесів перекидання. При цьому враховується анізотропія швидкості звуку, параметра Грюнаїзена й коефіцієнта перекидання, що визначає частотну залежність інтенсивності розсіювання з перекиданням. Використований підхід дозволяє визначити значення компонентів тензора коефіцієнта перекидання за значеннями компонентів тензора ґраткової теплопровідності в одній точці температурного інтервалу існування якої-небудь із розглянутих фаз і спрогнозувати температурну залежність ґраткової теплопровідності цієї фази.*

Ключові слова: фазова діаграма, ґраткова теплопровідність, просторова симетрія, параметри перекидання, теплопровідність ґратки, розсіювання на атомах впровадження

*Based on the analysis of phase diagrams of *Zn-Sb*, *Cd-Sb* and *Zn-Cd-Sb* systems, a correlation between the features of these diagrams and the lattice thermal conductivity of crystalline compounds existing in these systems was established. This correlation was analyzed with considerations of symmetry. Only those compounds and their modifications were considered which exist in crystalline state in the “generation” temperature range of 300-650 K which is relevant for thermoelectric application. Formulae for the components of lattice thermal conductivity tensors of all considered phases were derived with regard to symmetry elements which enter spatial groups to which the respective crystals belong. The lattice thermal conductivity was calculated with the use of the Boltzmann equation for phonons in relaxation time approximation. The relaxation time is determined with regard to normal processes of phonon-phonon scattering, as well as umklapp processes, taking into account different correlation between the frequency of interphonon collisions determined by these processes and phonon frequency. In this case, the symmetry elements determine the number of independent components of the velocity of longitudinal and*

transverse sound waves, the Gruneisen tensor, and the umklapp coefficient tensor characterizing the dependence of the frequency of umklapp collisions on the phonon frequency. In this way, the number of independent components of the lattice thermal conductivity tensor is determined for each phase. In the Zn-Cd-Sb system, phases with rhombic (including orthorhombic), hexagonal and cubic symmetry are possible. This means that the lattice thermal conductivity tensor can have three, two or only one independent component, respectively. In each case, analytical expressions for these components were obtained. In addition, analysis of the influence of point structural defects on the lattice thermal conductivity of Cd-Sb system was made.

Key words: phase diagram, lattice thermal conductivity, spatial symmetry, umklapp parameters, scattering by interstitial atoms

Вступ

Фазові діаграми, як відомо, відображають рівновагу між різними фазами в тій або іншій багатокомпонентній системі й визначають температурні й концентраційні інтервали їх існування, оскільки, як правило, вони будуються експериментальним або розрахунковим шляхом у координатах «температура-склад». При цьому відповідні криві рівноваги на цих діаграмах відображають як рівновагу між рідким і твердим станами, наприклад, при тому самому складі, так і рівновагу між твердими фазами різного складу й кристалічної будови. Рівновага «рідина-кристал» є визначальною при виборі технології одержання напівпровідникових термоелектричних матеріалів, наприклад, шляхом вирощування монокристалів з розплавів. Рівновага «кристал-кристал» у свою чергу, визначає те, яку кристалічну будова може мати матеріал того або іншого складу, що існує у твердому стані в тому або іншому температурному інтервалі. А оскільки кристалічна будова визначає групу просторової симетрії, до якої належить матеріал (принаймні, у формі монокристала), то вона, тим самим, визначає й особливості тензорів кінетичних коефіцієнтів матеріалу, а саме теплопровідності, електропровідності й термоЕРС. А ці особливості визначають сферу застосування матеріалу для термоелектричного перетворення енергії.

У свою чергу, фазові переходи між різними твердими фазами в системі із двох або більше компонентів пов'язані не лише зі зміною складу, але й зі зміною просторової симетрії матеріалу, навіть якщо склад не змінюється. Дослідження впливу просторової симетрії фаз, що існують у системі Zn-Cd-Sb у відповідних інтервалах складу й температури, на ґраткову теплопровідність цієї системи і є метою даної статті.

Взаємозв'язок між компонентами тензора ґраткової теплопровідності системи Zn-Cd-Sb і особливостями її фазової діаграми

До теперішнього часу фазова діаграма системи Zn-Cd-Sb найбільш ретельно вивчена по двох розрізах CdSb-ZnSb і Cd₄Sb₃-Zn₄Sb₃ [1]. Обидва ці розрізи не є квазібінарними, оскільки Cd₄Sb₃ – метастабільна фаза, а ZnSb плавиться з розкладанням. ZnSb і CdSb є орторомбічними кристалами групи D_{2h}^{15} й мають, поряд з потрійними сполуками Zn_xCd_{1-x}Sb найнижчу симетрію. Отже, тензори кінетичних коефіцієнтів цих кристалів під час відсутності магнітного поля діагональні, причому кожний з них має за такої симетрії три незалежні й різні компоненти. Такою ж властивістю симетрії володіють швидкість поширення звуку в цих кристалах, параметр Грюнайзена, що характеризує ступінь впливу деформацій і ангармонізму коливань ґратки на енергетичний спектр фононів, а також коефіцієнт перекидання, що характеризує залежність інтенсивності міжфононних зіткнень із перекиданням від частоти фононів [2]. У той

же час температура Дебая, визначена за температурною залежністю питомої теплоємності, так само, як і питома теплоємність кристалу, є скаляром.

Тому у випадку найнижчої симетрії справедливі наступні вирази для компонент тензора ґраткової теплопровідності [3]:

$$\kappa_{l11} = \frac{\pi r \hbar}{32 \gamma_{11}^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \left[\frac{(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{x^4 + \mu_{11} x} + \frac{2(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{11})} \right], \quad (1)$$

$$\kappa_{l22} = \frac{\pi r \hbar}{32 \gamma_{22}^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \left[\frac{(v_{2l})^{8/3} (v_{1l} v_{3l})^{2/3}}{x^4 + \mu_{22} x} + \frac{2(v_{2l})^{8/3} (v_{1l} v_{3l})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{22})} \right], \quad (2)$$

$$\kappa_{l33} = \frac{\pi r \hbar}{32 \gamma_{33}^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \left[\frac{(v_{3l})^{8/3} (v_{1l} v_{2l})^{2/3}}{x^4 + \mu_{33} x} + \frac{2(v_{3l})^{8/3} (v_{1l} v_{2l})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{33})} \right]. \quad (3)$$

де γ_{11} , γ_{22} , γ_{33} – компоненти тензора Грюнайзена, μ_{11} , μ_{22} , μ_{33} компоненти тензора коефіцієнтів перекидання. Індeksi l , t відносяться до поздовжніх і поперечних гілок, компоненти тензорів параметра Грюнайзена й коефіцієнтів перекидання вважаються незалежними від поляризації фононів. Крім того T_D – температура Дебая, визначена за питомою теплоємністю, $\theta = T/T_D$.

За високих температур, коли справедливий закон Пайерлса й формула Лейбфріда-Шлемана, формули (1) – (3) набувають вигляду:

$$\kappa_{l11} = \frac{\pi r \hbar}{32 \gamma_{11}^2 \theta k_B T_D^2} \left[(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3} F(\mu_{11}) + \frac{(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{3.125\theta^3 + \mu_{11}} \right], \quad (4)$$

$$\kappa_{l22} = \frac{\pi r \hbar}{32 \gamma_{22}^2 \theta k_B T_D^2} \left[(v_{2l})^{8/3} (v_{1l} v_{3l})^{2/3} F(\mu_{22}) + \frac{(v_{2l})^{8/3} (v_{1l} v_{3l})^{2/3}}{3.125\theta^3 + \mu_{22}} \right], \quad (5)$$

$$\kappa_{l33} = \frac{\pi r \hbar}{32 \gamma_{33}^2 \theta k_B T_D^2} \int_0^1 \left[(v_{3l})^{8/3} (v_{1l} v_{2l})^{2/3} F(\mu_{33}) + \frac{(v_{3l})^{8/3} (v_{1l} v_{2l})^{2/3}}{3.125\theta^3 + \mu_{33}} \right]. \quad (6)$$

Функція $F(\mu)$ визначається в такий спосіб:

$$F(\mu) = \int_0^1 \frac{x dx}{x^3 + \mu}. \quad (7)$$

Відповідно до фазової діаграми потрійної системи Zn-Cd-Sb, побудованої у праці [4], формули виду (1) – (6) з відповідними параметрами вірні для ZnSb, CdSb, орторомбічного твердого розчину або так званої потрійної ω -фази $Zn_x Cd_{1-x} Sb$, моноклінної модифікації β -Zn₄Sb₃, у яку за 766К переходить сполука γ -Zn₄Sb₃, а також для орторомбічної сурми та високотемпературної орторомбічної модифікації η -Zn₃Sb₂ за температури нижче 720 К. Ці формули формально вірні також для β -Cd₄Sb₃, і η -Cd₃Sb₂ хоча згадані сполуки метастабільні.

Однак у системі Zn-Cd-Sb можливі й сполуки з більш високою симетрією, наприклад, гексагональною або кубічною. У випадку гексагональної симетрії дві вісі, що лежать у

площині, перпендикулярній до гексагональної осі, рівноправні. Тому для швидкостей поздовжніх і поперечних фононів, а також компонент тензорів, що входять у формули (1) – (6) справедливі наступні співвідношення:

$$\begin{aligned} v_{1l} = v_{2l} \equiv v_{l\perp}, v_{3l} \equiv v_{l\parallel}, v_{1t} = v_{2t} \equiv v_{t\perp}, v_{3t} \equiv v_{t\parallel}, \\ \gamma_{11} = \gamma_{22} \equiv \gamma_{\perp}, \gamma_{33} \equiv \gamma_{\parallel}, \mu_{11} = \mu_{22} \equiv \mu_{\perp}, \mu_{33} \equiv \mu_{\parallel} \end{aligned} \quad (8)$$

Враховуючи їх, одержимо наступні вирази для незалежних компонентів тензора ґраткової теплопровідності гексагональних фаз системи Zn-Cd-Sb:

$$\begin{aligned} \kappa_{l11} = \kappa_{l22} \equiv \kappa_{l\perp} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{\perp}^2\theta^3k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \times \\ \times \left[\frac{(v_{l\perp})^{10/3} (v_{l\parallel})^{2/3}}{x^4 + \mu_{\perp}x} + \frac{2(v_{l\perp})^{10/3} (v_{l\parallel})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{\perp})} \right], \end{aligned} \quad (9)$$

$$\begin{aligned} \kappa_{l33} \equiv \kappa_{l\parallel} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{\parallel}^2\theta^3k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \times \\ \times \left[\frac{(v_{l\parallel})^{10/3} (v_{l\perp})^{2/3}}{x^4 + \mu_{\parallel}x} + \frac{2(v_{l\parallel})^{10/3} (v_{l\perp})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{\parallel})} \right]. \end{aligned} \quad (10)$$

У температурній області справедливості закону Пайерлса й формули Лейбфріда-Шлемана формули (9) і (10) переходять у наступні:

$$\kappa_{l\perp} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{\perp}^2\theta k_B T_D^2} \left[(v_{l\perp})^{10/3} (v_{l\parallel})^{2/3} F(\mu_{\perp}) + \frac{(v_{l\perp})^{10/3} (v_{l\parallel})^{2/3}}{3.125\theta^3 + \mu_{\perp}} \right], \quad (11)$$

$$\kappa_{l\parallel} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{\parallel}^2\theta k_B T_D^2} \left[(v_{l\parallel})^{10/3} (v_{l\perp})^{2/3} F(\mu_{\parallel}) + \frac{(v_{l\parallel})^{10/3} (v_{l\perp})^{2/3}}{3.125\theta^3 + \mu_{\parallel}} \right]. \quad (12)$$

Для монокристалічних матеріалів, що мають гексагональну симетрію, і, отже, шаруватих, а, отже, надґраткових, як правило, справедлива нерівність $\kappa_{l\perp} > \kappa_{l\parallel}$. Така нерівність має місце головним чином тому, що швидкість поширення звуку в напрямку, перпендикулярному гексагональній осі, тобто в площині шарів, більша, ніж у напрямку гексагональної осі, тобто перпендикулярно шарам.

Формули (9) – (12) вірні для гексагональних обмежених твердих розчинів кадмію й цинку, а також для гексагональних модифікацій β -Zn₄Sb₃ і β -Cd₄Sb₃, хоча остання зі згаданих сполук метастабільна. У той же час β -Zn₄Sb₃ у наш час розглядається як перспективний термоелектричний матеріал.

Для фаз із кубічною симетрією справедливі співвідношення:

$$\begin{aligned} v_{1l} = v_{2l} = v_{3l} \equiv v_l, v_{1t} = v_{2t} = v_{3t} \equiv v_t, \\ \gamma_{11} = \gamma_{22} = \gamma_{33} \equiv \gamma, \mu_{11} = \mu_{22} = \mu_{33} \equiv \mu \end{aligned} \quad (13)$$

Отже, для цих фаз компоненти тензора ґраткової теплопровідності рівні між собою, і він звертається в скаляр:

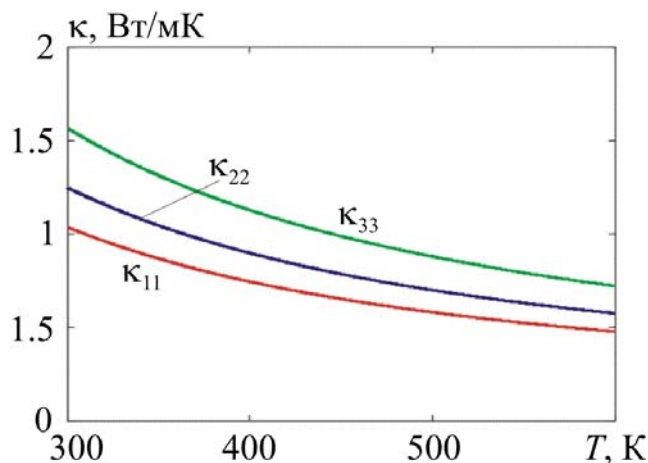
$$\kappa_{111} = \kappa_{122} = \kappa_{133} \equiv \kappa_l = \frac{\pi \rho \hbar}{32 \gamma^2 \theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \left[\frac{v_l^4}{x^4 + \mu x} + \frac{2v_l^4}{x(3.125\theta^3 + \mu)} \right]. \quad (14)$$

В області справедливості закону Пайєрлса й формули Лейбфріда-Шлемана формула (14) переходить у наступну:

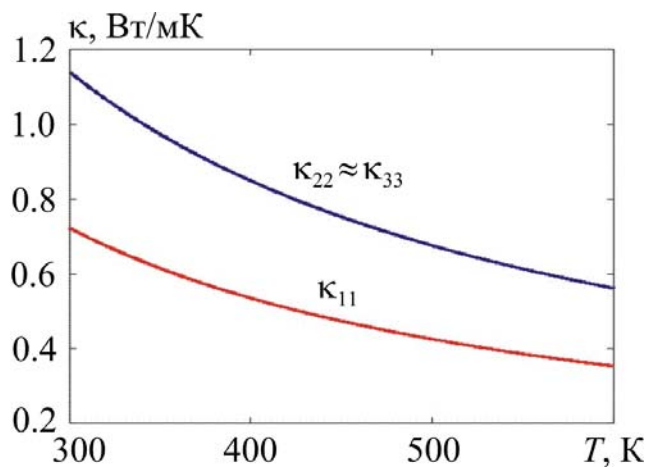
$$\kappa_l = \frac{\pi \rho \hbar}{32 \gamma^2 \theta k_B T_D^2} \left[v_l^4 F(\mu) + \frac{v_l^4}{3.125\theta^3 + \mu} \right]. \quad (15)$$

Ця формула вірна для ζ -Zn₃Sb₂ і ζ -Cd₃Sb₂, хоча ζ -Cd₃Sb₂ метастабільна.

Температурні залежності компонентів ґраткової теплопровідності антимонідів кадмію й цинку, отримані із застосуванням виведених співвідношень, наведені на рис. 1а-б, а температурні залежності її анізотропії на рис. 2а-б.



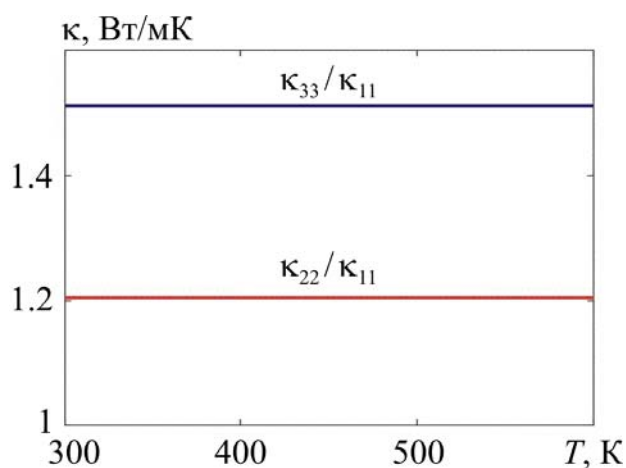
а)



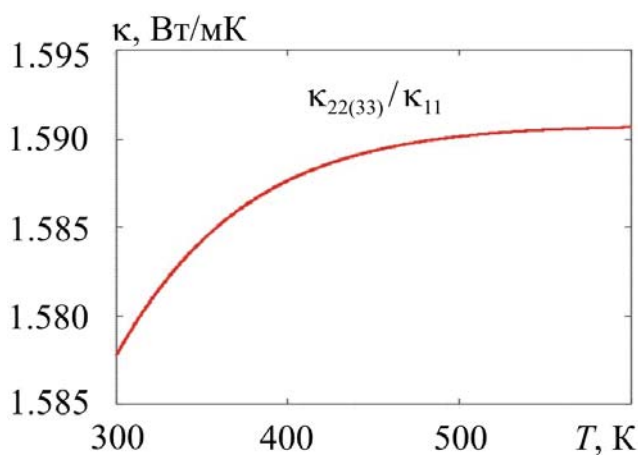
б)

Рис. 1. Температурні залежності компонентів тензора ґраткової теплопровідності антимонідів цинку ZnSb (а) і кадмію CdSb б).

Із графіків видно, що використаний підхід, на відміну від традиційних підходів, дозволяє одержати узгоджені з експериментальними даними оцінки компонентів тензорів ґраткової теплопровідності *ZnSb* і *CdSb* і ступені її анізотропії, про що (без наведення конкретних температурних залежностей) уже згадувалося в роботі [3]. Слід, однак, мати на увазі, що дослідним шляхом завжди визначається повна теплопровідність монокристала, що складається з ґраткової і електронної або діркової складової. Ці складові в цілому ряді термоелектричних матеріалів, зокрема в антимонідах кадмію й цинку, можуть бути порівнянні між собою.



а)



б)

Рис. 2. Температурні залежності анізотропії теплопровідності антимонідів цинку *ZnSb* (а) і кадмію *CdSb* б).

Тому для оцінки мікроскопічних характеристик розсіювання фононів одного на одному, зокрема коефіцієнта перекидання, потрібне попереднє відокремлення зазначених складових однієї від іншої. Це відокремлення здійснюється винятково розрахунковим шляхом на підставі експериментальних даних про електропровідність, ефект Холла та термоЕРС із використанням співвідношення Відемана-Франца.

Вплив точкових дефектів на ґраткову теплопровідність системи *Zn-Cd-Sb*

У праці [5] розглядалася можливість підвищення термоелектричної ефективності антимоніду цинку за рахунок введення до його складу певної атомної частки ізовалентної

домішки кадмію. Тому становить певний інтерес дослідження впливу таких домішок на ґраткову теплопровідність антимоніду цинку. Автори [5] відзначають, що ізовалентна домішка кадмію досить сильно знижує ґраткову теплопровідність антимоніду цинку. Можна припустити, що таке зниження може бути пов'язане з виникненням внаслідок впровадження такої домішки додаткового механізму розсіювання фононів, обумовленого відмінністю в масах атомів кадмію й цинку. Розглянемо даний ефект в ізотропному наближенні, припускаючи атоми домішки хаотично розподіленими по об'єму монокристалу. У цьому випадку відповідно до підходу, викладеного в [6], час релаксації, обумовлений розсіюванням на домішкових атомах, можна подати у вигляді:

$$\tau_i = \frac{4\pi\rho^2 v_1 v_2 v_3}{N_i (\Delta M)^2 \omega^4} \quad (16)$$

де N_i – об'ємна концентрація домішкових атомів, $\Delta M = M_{Cd} - M_{Zn}$ – різниця мас атомів кадмію й цинку, ρ – густина кристалу за наявності ізовалентної домішки. У свою чергу для сполуки $Cd_x Zn_{1-x} Sb$ N_i можна визначити в такий спосіб:

$$N_i = \frac{\rho N_A x}{2(xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb})} \quad (17)$$

де N_A – число Авогадро, A_{Cd} , A_{Zn} , A_{Sb} – табличні атомні маси кадмію, цинку й сурми відповідно, інші позначення пояснені вище. Тому (16) можна переписати у вигляді:

$$\tau_i = \frac{8\pi\rho v_1 v_2 v_3 (xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb})}{N_A x (M_{Cd} - M_{Zn})^2 \omega^4} \quad (18)$$

Таким чином, з урахуванням розсіювання фононів як один на другому, так і на домішкових

$$\kappa_{l11} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{11}^2\theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \times \left[\frac{(v_{1l})^{8/3} (v_{2l} v_{3l})^{2/3}}{x^4 (1 + \mu_{i11}) + \mu_{11} x} + \frac{2(v_{1t})^{8/3} (v_{2t} v_{3t})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{11}) + \mu_{i11} x^4} \right] \quad (19)$$

$$\kappa_{l22} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{22}^2\theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \times \left[\frac{(v_{2l})^{8/3} (v_{1l} v_{3l})^{2/3}}{x^4 (1 + \mu_{i22}) + \mu_{22} x} + \frac{2(v_{2t})^{8/3} (v_{1t} v_{3t})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{22}) + \mu_{i22} x^4} \right] \quad (20)$$

$$\kappa_{l33} = \frac{\pi\rho\hbar}{32\gamma_{33}^2\theta^3 k_B T_D^2} \int_0^1 \frac{x^4 \exp(x/\theta) dx}{(\exp(x/\theta) - 1)^2} \times \left[\frac{(v_{3l})^{8/3} (v_{1l} v_{2l})^{2/3}}{x^4 (1 + \mu_{i33}) + \mu_{33} x} + \frac{2(v_{3t})^{8/3} (v_{1t} v_{2t})^{2/3}}{x(3.125\theta^3 + \mu_{33}) + \mu_{i33} x^4} \right] \quad (21)$$

У цих формулах додаткові безрозмірні параметри, пов'язані з розсіюванням фононів на домішках, мають наступні значення:

$$\mu_{i11} = \frac{3x(A_{Cd} - A_{Zn})^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{128\gamma_{11}^2 [xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb}]RT}, \quad (22)$$

$$\mu_{i22} = \frac{3x(A_{Cd} - A_{Zn})^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{128\gamma_{22}^2 [xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb}]RT}, \quad (23)$$

$$\mu_{i33} = \frac{3x(A_{Cd} - A_{Zn})^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{128\gamma_{33}^2 [xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb}]RT}, \quad (24)$$

$$\mu_{i11} = \frac{3x(A_{Cd} - A_{Zn})^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{128\gamma_{11}^2 [xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb}]RT}, \quad (25)$$

$$\mu_{i22} = \frac{3x(A_{Cd} - A_{Zn})^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{128\gamma_{22}^2 [xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb}]RT}, \quad (26)$$

$$\mu_{i33} = \frac{3x(A_{Cd} - A_{Zn})^2 (v_{1l}v_{2l}v_{3l})^{2/3}}{128\gamma_{33}^2 [xA_{Cd} + (1-x)A_{Zn} + A_{Sb}]RT}. \quad (27)$$

У формулах (22) – (27) R – універсальна газова стала, інші позначення пояснено вище.

Оцінивши μ_{i11} при $v_{1l} = 3.803 \cdot 10^3$ м/с, $v_{2l} = 4.034 \cdot 10^3$ м/с, $v_{3l} = 3.834 \cdot 10^3$ м/с, $A_{Cd} = 112.41$, $A_{Zn} = 65.39$, $A_{Sb} = 121.75$, $\gamma_{11} = 1.5$, $x = 10^{-3}$, $T = 300$ К одержимо $\mu_{i11} = 7.463 \cdot 10^{-4}$, що майже на чотири порядки менше параметру перекидання [3]. Навіть якщо ми покладемо $x = 0.5$, тобто розглянемо сполуку $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Sb$, то все одно буде $\mu_{i11} = 0.332$, що більш ніж на порядок менше параметру перекидання. Більше того, лише розсіювання на точкових дефектах без дії інших механізмів розсіювання, зокрема розсіювання з перекиданням, не забезпечує скінченого значення ґраткової теплопровідності, оскільки частотна залежність інтенсивності розсіювання фононів на цих дефектах така ж, як за нормального розсіювання фононів одного на одному. Таким чином, зниження ґраткової теплопровідності, що має місце при переході від $ZnSb$ до потрібної системи $Cd_xZn_{1-x}Sb$ [5] не може бути пояснене лише відмінністю в масах атомів кадмію й цинку. Воно повинно бути пов'язане, з одного боку, з перебудовою вихідної ґратки антимоніду цинку, що приводить до зростання параметра перекидання, а з іншого – до появи або збільшення концентрації таких структурних дефектів, частота зіткнень фононів з якими змінюється із частотою самих фононів повільніше, ніж ω^4 . До таких можуть належати, наприклад, фазові включення (неоднорідності), межі зерен (для полікристалічного матеріалу), дислокації й дефекти упакування. Формули для часу релаксації фононів при розсіюванні на цих дефектах наведені у праці [6] для випадку кристалу із простою кубічною ґраткою з одним атомом в елементарній комірці. Узагальнення цих формул на випадок ґраток антимонідів кадмію й цинку далеко не тривіальне й не є метою даної статті.

Висновки

1. Виведені формули для ґраткової теплопровідності фаз системи $Zn-Cd-Sb$, що існують у кристалічному стані у відповідних інтервалах складу й температури. При цьому враховані

як просторова симетрія цих фаз, так і частотна залежність часу релаксації фононів при їхньому розсіюванні один на другому. Ці формули дозволяють спрогнозувати температурні залежності компонентів тензора теплопровідності по їхніх значеннях в одній точці відповідного температурного інтервалу й визначити коефіцієнт перекидання.

2. Отримані на основі обробки експериментальних даних значення коефіцієнта перекидання пропонується використовувати для прогнозування ґраткової теплопровідності термоелектричних матеріалів на основі порошків, отриманих з відповідних монокристалів.
3. Відмінність мас кадмію й цинку в потрійній сполуці $Cd_xZn_{1-x}Sb$ при малих x не може пояснити спостережуваного зниження ґраткової теплопровідності цієї сполуки в порівнянні з ґратковою теплопровідністю вихідного $ZnSb$. Таке зниження можливе тільки в тому випадку, якщо додавання ізовалентної домішки кадмію приводить до перебудови ґратки і, отже, до зростання параметра перекидання, а також до зростання концентрації структурних дефектів, інтенсивність розсіювання фононів на яких зростає із частотою повільніше, ніж ω^4 , а саме фазових включень (неоднорідностей), дислокацій і дефектів упакування.

Автор вважає своїм присмним обов'язком висловити подяку акад. Л.І. Анатичуку за постановку задачі.

Література

1. Лазарев В.Б., Шевченко В.Я., Гринберг Я.Х., Соболев В.В. Полупроводниковые соединения A^IVB^V . Москва. 1978. 256 с.
2. Горський П.В., Михальченко В.П. Снижение решеточной теплопроводности термоэлектрического материала путем оптимизации формообразующего элемента *Термоэлектричество*. 2013. №1. С. 19 – 27.
3. Горський П.В. Решеточная теплопроводность термоэлектрических материалов на основе $Zn-Cd-Sb$. *Термоэлектричество*. 2016. №5. С. 24 – 31.
4. Zabdur L.A. Phase equilibria in ternary $Cd-Sb-Zn$ system. *Calhad*. 1997. Vol.21. No3. P. 349 – 358.
5. Федоров М.И. Прокофьева Л.В., Равич Ю.И., Константинов П.П., Пшенай-Северин Д.А., Шабалдин А.А. Термоэлектрическая эффективность интерметаллида $ZnSb$. *ФТП*. 2014. Т.48. Вып.4. С. 448 – 453.
6. Klemens P.G. Lattice thermal conductivity. – In book: *Solid State Physics. Advances in Research and Applications*. Vol.7, pp. 1-98. Academic Press. Inc. Publishers, New York. 1958. 526 p.

Надійшла до редакції 28.11.2016

УДК 621.315.592



Сандуляк І. І.

Сандуляк І. І., Касіян А. І.

Технічний університет Молдови, проспект Штефана чел
Маре, 168, Кишинів, MD-2004, Республіка Молдова



Касіян А. І.

**СУЧАСНИЙ СТАН І НОВІ МОЖЛИВОСТІ
ПІДВИЩЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОЇ
ДОБРОТНОСТІ ОРГАНІЧНИХ
МАТЕРІАЛІВ**

У даній статті представлено короткий огляд перспективних термоелектричних органічних матеріалів. Показано, що органічні сполуки при відповідному синтезі й після точного налагодження електронних властивостей шляхом маніпулювання внутрішньою молекулярною структурою можуть стати серйозними заміниками класичних неорганічних термоелектричних матеріалів. Більшим кроком уперед є реалізація нових тенденцій нанотехнології в проектуванні термоелектричних структур. Представлені найбільш важливі результати, досягнуті в деяких низькорозмірних термоелектричних структурах, таких як надгратки з квантовими точками або молекулярні нанодроти провідних полімерів. Зокрема, останні вищезгадані структури можуть стати дуже перспективними термоелектричними матеріалами, якщо врахувати прогнозовані значення $ZT \sim 15$. Ці прогнози були зроблені в рамках простої одновимірної фізичної моделі, тоді як у більш реалістичній фізичній моделі прогнозуються значення $ZT \sim 1.1$ для сполуки n -типу й $ZT \sim 4$ для сполуки p -типу.

Ключові слова: термоелектрика, органічна сполука, термоелектрична добротність, термоелектричний ККД, охолоджувальний коефіцієнт.

In this paper, a short review of promising thermoelectric organic materials is provided. It is shown that organic compounds, under appropriate synthesis and after accurate tuning of electronic properties by manipulating the internal molecular structure, may become serious substitutes of classical inorganic thermoelectric materials. A big step forward constitutes the implementation of new trends of nanotechnology in designing the thermoelectric structures. In this order, we provide the most important results, achieved in several low-dimensional thermoelectric structures, such as quantum-dot superlattices or molecular nanowires of conducting polymers. More specifically, the latter structures may become very promising thermoelectric materials, if we refer to the predicted values of $ZT \sim 15$. Whereas these predictions were made in the frame of simple one-dimensional physical model, in a more realistic physical model the values of $ZT \sim 1.1$ for an n -type and $ZT \sim 4$ for a p -type compound are predicted.

Key words: Thermoelectricity, organic compound, thermoelectric figure-of-merit, thermoelectric efficiency, the coefficient of performance.

Вступ

За даними Прогнозу світової енергетики на 2016 рік, зробленого МЕА (Міжнародним енергетичним агентством), в 2040 році енергетичний сектор буде виглядати так. Очікується, що попит на енергію зросте на 30 %, в основному в країнах, що розвиваються, 37 % електроенергії

буде вироблятися за рахунок відновлюваних джерел енергії, у порівнянні з 23 % в 2016 році, 150 млн. автомобілів у порівнянні з 1.3 млн., на 50 % виросте попит на природний газ, випереджаючи вугілля в глобальному енергетичному балансі. Рівень споживання нафти складе 103 млн. барелів у добу, у порівнянні з 92.5 в 2015 році. Середньорічний ріст викидів вуглецю в енергетичному секторі складе 0.5 % у порівнянні з 2.4 % з 2000 роком [1].

Ця ситуація настане в 2040 році, якщо народи виконають обіцянки, дані в рамках Паризької угоди, що вступила в силу 4 листопада 2016 року. Це головний крок уперед у боротьбі проти глобального потепління. У цій угоді викладається глобальний план дій, спрямований на запобігання небезпечній зміні клімату шляхом обмеження глобального потепління до рівня нижче 2°C. Одним з основних угод з урядами є проведення надалі швидких дій відповідно до найкращих доступних досягнень науки. У цьому разі слід очікувати сповільнення прогнозованого збільшення викидів вуглекислого газу, пов'язаних з енергією, починаючи з 2000 року, у середньому з 650 млн. тонн у рік до приблизно 150 млн тонн у рік в 2040 році.

Епоха викопних видів палива видається далекою від завершення й підкреслює завдання досягнення більш амбіційної «кліматичної» мети. У результаті великих перетворень у глобальній енергетичній системі, які відбудуться протягом наступних десятиліть, поновлювані джерела й природний газ будуть головними переможцями в змаганні на задоволення росту попиту на енергоресурси до 2040 року. Отже, для досягнення мети 2°C, енергетичний сектор повинен стати вуглецево-нейтральним до 2100р. Очікується ріст поновлюваних джерел з $\sim 4.7 \cdot 10^{12}$ кВт·год в 2012 до $\sim 10.6 \cdot 10^{12}$ кВт·год в 2040р.

Використання ефективних термоелектричних пристроїв може стати наріжним каменем у цьому величезному процесі побудови нового технологічного майбутнього. Термоелектрика пропонує нові, екологічно чисті технологічні розв'язання проблеми перетворення енергії, поєднані з перевагами невеликого розміру, високої надійності, відсутності забруднюючих речовин і здійсненності в широкому температурному діапазоні.

У період 70-х років усі спроби поліпшити термоелектричну добротність ZT привели до встановлення граничного значення $ZT \sim 1$ у класичних напівпровідниках [2]. Пізніше з'ясувалося, що ZT не може бути збільшене занадто сильно головним чином через взаємозалежність електропровідності й теплопровідності матеріалу. Тому був зроблений висновок про необхідність більш ретельних досліджень в області термоелектричних властивостей матеріалів. У результаті, в 1970 році було засновано Міжнародне Термоелектричне Товариство. У період між 60 і 90-ми роками істотний прогрес не був досягнутий, і кращими термоелектричними матеріалами для температур поблизу кімнатної були Bi_2Te_3 і його сплави з $ZT \sim 1$ [3], і $PbTe$ – для більш високих температур. Для температурного діапазону 600 – 700 К ефективних термоелектричних матеріалів не було [4]. Лише на початку 90-х років знову зростає увага наукового співтовариства до термоелектричних матеріалів, що було продиктовано енергетичною кризою й проблемою охорони навколишнього середовища. У результаті зроблено багато нових відкриттів, включаючи можливість поліпшення термоелектричних властивостей шляхом керування структурою кристалу або складом матеріалу. Виділено дві основні області дослідження: об'ємні термоелектричні матеріали й низькорозмірні системи [5]. Із середини 20 сторіччя й до наших днів чимало великих ідей послужило керівними для спрямування досліджень у потрібне русло й розширення знань. Серед них – використання мас важких атомів і складних елементарних ґраток, розсіювання фононів у сплавах, об'ємне наноструктурування, створення матеріалів

типу фононне скло/електронний кристал, квантове обмеження електронів, ієрархічне наноструктурування, ангармонічність і зонна інженерія [6]. Останнім часом велика кількість досліджень показала, що органічні матеріали, об'ємні або наноструктурні, можуть стати вельми перспективними термоелектричними матеріалами [7].

З погляду внутрішньої структурної будови термоелектричні матеріали можна розділити на дві великі категорії: об'ємні ТЕ матеріали й наноструктуровані ТЕ матеріали. Останнім часом спостерігається усе більш сильне переплетення цих категорій. Концепція об'ємного матеріалу зв'язана зі структурами з великою кількістю атомів у базовій області кристала. У цьому випадку фізичні властивості майже ізотропні й не змінюються при видаленні або додаванні будь-якої кількості атомів. У низькорозмірній системі рух електронів, фононів або фотонів описується хвильовими векторами, які визначаються у двох розмірах (2D) або одному розмірі (1D). При зменшенні розмірності квантові й поверхневі ефекти є більш вираженими, що призводить до нових фізичних властивостей, відмінних від об'ємних. З погляду кількості розмірів, можна виділити різні низькорозмірні системи, такі як 2D квантові структури, структури із квантовими дротами (1D) і квантовими точками (0D). Густина енергетичних станів різко змінюється при зниженні розмірності. Це явище приводить до істотних змін властивостей електронного й теплового переносу [8, 10]. Недавно [11] було показано, що теплопровідність плівок оксиду індію з наногранульною структурою може бути сильно знижена завдяки поліпшенню фононного розсіювання на границях зерен і досягає наднизьких значень $\sim 0.84 \pm 0.12 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ при кімнатній температурі. З урахуванням високих значень термоелектричного фактора потужності [12], такі плівки демонструють перспективні термоелектричні властивості.

Останнім часом наукове співтовариство приділяє дедалі більшу увагу дослідженню органічних термоелектричних матеріалів, особливо полімерних сполук. До найбільш важливих переваг цих матеріалів належать: доступність та значна кількість сировинних матеріалів, дешева й екологічно чиста технологія виробництва, гнучкість та широкі можливості керування молекулярною структурою. У зв'язку з нестабільністю органічних матеріалів за високих температур, їх застосування у термоелектричних перетворювачах обмежується низькими або помірними температурами [13]. Однією зі значних переваг органічних сполук є низька теплопровідність у порівнянні з більшістю неорганічних матеріалів. Ця властивість дуже важлива для термоелектричного матеріалу, оскільки зменшення паразитних втрат тепла дозволяє одержати високі значення ZT . Однак електропровідність більшості органічних сполук порівняно низька. У той же час, фізичні властивості можна ефективно оптимізувати за допомогою хімічних методів і процедур молекулярного легування. В останні роки спостерігається стрімкий розвиток електроніки на органічній основі. Це призвело до синтезу сотень органічних напівпровідникових сполук з високою рухливістю носіїв заряду, аналогічних до полікристалічного кремнію [14].

Звичайно складні полімери демонструють високу оборотність легування, механічну гнучкість та задовільну електропровідність уздовж основного ланцюга. Однак полімерні матеріали часто різномірні, у силу співіснування кристалічних і некристалічних областей; нашарування стосу важко контролювати, а розподіл молекул по масі великий. Подолати ці перешкоди можна завдяки застосуванню різних схем синтезу. Електропровідність, а також коефіцієнт Зеєбека, залежать від концентрації носіїв заряду, хімічної структури мономерів, а також просторового розташування молекул. В органічних матеріалах, як і в неорганічних, перенос тепла складається із внеску ґратки й носіїв заряду. Однак закон Відемана-Франца часто порушується через сильний зв'язок між електричними зарядами й коливаннями кристалічної

гратки. У результаті, носії заряду вносять невеликий вклад у теплопровідність. Наприклад, повідомляється, що якщо електропровідність зразків поліацетилену, поліаніліну й поліпіррола збільшиться на три порядки величини, загальна теплопровідність зросте від $0.1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ усього до $1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ [15].

Істотне збільшення термоелектричних властивостей описане для тонких плівок PEDOT: PSS з високою електропровідністю, оброблених гідрофільними розчинниками (етиленгліколь або диметилсульфоксид): $ZT \sim 0.42$ при $T = 300 \text{ К}$ [16]. Величина фактора потужності $P = 1.27 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-2}$ повідомлялася для тонких плівок PP-PEDOT [7]. За оцінками, термоелектрична добротність $ZT \sim 1.02$, але цей результат необхідно перевіряти експериментально, шляхом точного вимірювання теплопровідності. Нанодріт PEDOT /гібридні композити PEDOT показали фактор потужності P порядку $446.6 \text{ мкВт}\cdot\text{м}^{-1} \text{ К}^{-2}$ і $ZT \sim 0.44$ за кімнатної температури [17].

Нещодавно було показано [18], що в автономних плівках PEDOT електропровідність та коефіцієнт Зеєбека були одночасно збільшені шляхом контролю умов синтезу з досягненням фактора потужності $\sim 7.9 \text{ мкВт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$. Це дуже важливий результат. Розрахунки з перших принципів [19] на основі теорії функціоналу густини (ТФГ) та рівняння переносу Больцмана показали, що поліпірол (PPy), один із провідних полімерів, має перспективні термоелектричні властивості. Описана розробка термоелектричного генератора з оптимізованого PEDOT: TOS *p*-типу й неоптимізованого *TTF-TCNQ/PVC n* – типу. Цей пристрій може генерувати потужність $P \sim 0.128 \text{ мкВт}$ при $T = 10 \text{ К}$ і 0.27 мкВт при $T = 30 \text{ К}$, дуже важливий результат для застосування в медицині [16]. У той же час, іншим перспективним напрямком дослідження є застосування змішаних органічних і неорганічних сполук [20]. Наприклад, у фенілацетилені, легованому наночастками кремнію, отримано $ZT = 0.57$ при $T = 300 \text{ К}$ [21]. Прогрес досягнуто у вивченні термоелектричних властивостей полі(М-ett) (М = метал, ett = етілентетратіолат), який забезпечує кращі характеристики органічних термоелектричних матеріалів *n*-типу [22].

Високопровідні Q1D органічні кристали

Органічні сполуки на основі невеликих молекул – це ще один клас перспективних термоелектричних органічних матеріалів. Цей клас матеріалів включає комплексні сполуки з переносом заряду та молекулярні напівпровідники. Зокрема, наша робота сконцентрована на дослідженнях термоелектричних властивостей квазіодномірних органічних сполук з переносом заряду, таких як тетратіафульвален-тетраціанохінодиметан (*TTF-TCNQ*), тетратіотетрацен-тетраціанохінодиметан *TTT(TCNQ)₂* і йодид тетратіотетрацену (*TTT₂I₃*) [23, 24, 25]. Вищезгадані кристали належать до класу квазіодномірних (Q1D) органічних кристалів. Головною характеристикою цих сполук є наявність домінуючого напрямку у внутрішній структурі. Молекули організовані в поздовжні ланцюжки, що утворюють паралельні окремі стоси. Відстань між сусідніми ланцюжками набагато перевищує відстань між двома суміжними молекулами уздовж ланцюжка. Завдяки цій структурній особливості фізичні властивості кристала, такі як електро- і теплопровідність, є сильно анізотропними. У такій сполуці молекули одного ланцюжка відіграють роль акцепторів, а молекули іншого ланцюжка – донорів. Наприклад, в *TTF-TCNQ* і *TTT(TCNQ)₂* *n*-типу молекули *TTF* і *TTT* є сильними донорами, а молекули *TCNQ* – акцепторами. В *TTT₂I₃* *p*-типу відбувається перенос електричного заряду з молекулярних ланцюжків *TTT* у ланцюжки йоду, а носіями є дірки. Виражена квазіодномірність внутрішньої структури накладає деякі особливості на рух носіїв

заряду. У поздовжньому напрямку накладення хвильових функцій π – електрона створює вузьку зону провідності, забезпечуючи електропровідність металевого типу. У поперечному ланцюжку за рахунок значної міжланцюжкової відстані, накладання електронних хвильових функцій є несуттєвим, а перенос заряду носить стрибковий характер. Однак оскільки міжланцюжкові взаємодії дуже малі, ми будемо описувати перенос у поздовжньому напрямку в першому наближенні в 3D зонній моделі.

Наріжний камінь цієї фізичної моделі кристала полягає у тому, що дві основні електрон-фононні взаємодії в особливих умовах можуть компенсувати одна одну. У результаті, для вузької області енергетичних станів у зоні провідності час релаксації носіїв зарядів значно зростає, будучи обмеженим розсіюванням на домішці. Однак у реальних кристалах присутня міжланцюжкова взаємодія з більшим або меншим впливом. Отже, час релаксації обмежується не лише домішковим розсіюванням, як припускалось в 1D моделі, але й розсіюванням на сусідніх молекулярних ланцюжках. У зв'язку із цим, більш проста 1D фізична модель було покращено з урахуванням взаємодії найближчих ланцюжків в одній площині (2D модель) [26 – 28]. Ці удосконалення дозволили нам зробити висновок, що для кристалів з низьким рівнем чистоти міжланцюжкова взаємодія є несуттєвою. І, навпаки, для кристалів високої чистоти згадані міжланцюжкові взаємодії стають важливими, суттєво зменшуючи час релаксації носіїв. У результаті ZT істотно зменшується. Для більш точного опису термоелектричних властивостей квазіодномірних органічних кристалів $TTT(TCNQ)_2$ і TTT_2I_3 було розроблено більш повну фізичну модель з урахуванням взаємодії носіїв із сусідніми молекулярними ланцюжками (3D модель) [29 – 31] і домішками.

Гамільтоніан кристалів має вигляд:

$$H = \sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^+ b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} A(\mathbf{k}, \mathbf{q}) (b_{\mathbf{q}} + b_{-\mathbf{q}}^+) a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} + \left(I_l V_{0i} \sum_{l=1}^{N_l} e^{-iqr_l} + I_d V_{0d} e^{-E_0/k_0 T} \sum_{m=1}^{N_d} e^{-iqr_m} \right) V^{-1} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}-\mathbf{q}} \quad (1)$$

Перший член описує енергію носіїв заряду в наближенні сильного зв'язку й у наближенні найближчих сусідів. Для електронів енергія $E(\mathbf{k})$ вимірюється від дна зони провідності. Для дірок – від стелі валентної зони. $a_{\mathbf{k}}^+$, $a_{\mathbf{k}}$ – відповідно оператори народження й знищення для носія заряду із хвильовим вектором \mathbf{k} . Другий член описує енергію акустичних поздовжніх фононів, розглянутих у гармонічному наближенні й наближенні сильного зв'язку. Для не дуже високих температур та слабких електричних полів оптичними фононами можна знехтувати. $b_{\mathbf{k}}^+$, $b_{\mathbf{k}}$ оператори народження й знищення для фонона із хвильовим вектором \mathbf{q} і частотою $\omega(\mathbf{q})$. У цих кристалах, за рахунок високої поляризованості молекул, мають місце два основні механізми взаємодії носіїв заряду з фононами. Перший механізм належить до типу деформаційного потенціалу, обумовленого зміною енергій переносу відносно міжмолекулярних відстаней. Другий механізм взаємодії аналогічний полярону. У цьому випадку взаємодія викликана зміною індукованої енергії поляризації молекул, що оточують носій заряду. Обидві взаємодії включені в матричний елемент $A(\mathbf{k}, \mathbf{q})$:

$$|A(\mathbf{k}, \mathbf{q})|^2 = 2\hbar / (NM\omega_{\mathbf{q}}) \left\{ w_1^2 \left[\sin(k_x b) - \sin((k_x - q_x) b) \mp \gamma_1 \sin(q_x b) \right]^2 + w_2^2 \left[\sin(k_y a) - \sin((k_y - q_y) a) \mp \gamma_2 \sin(q_y a) \right]^2 + w_3^2 \left[\sin(k_y c) - \sin((k_y - q_y) c) \mp \gamma_3 \sin(q_y c) \right]^2 \right\}, \quad (2)$$

де M – маса TTT і $TCNQ$ молекули, N – кількість молекул в основній області кристала. w_1' , w_2' і w_3' – похідні відносно міжмолекулярних відстаней переносу енергій w_1 , w_2 , w_3 носія з даної моле-

кули до найближчих уздовж векторів решітки a , b , c . Параметри γ_1 , γ_2 і γ_3 мають відносини амплітуд другої взаємодії до першого в напрямку ланцюжків і в поперечному напрямку. В (2) верхній знак відповідає TTT_2I_3 p -типу із провідним x напрямком уздовж b . Нижній знак відповідає $TTT(TCNQ)_2$ n -типу із провідним x напрямком уздовж c .

Навіть найбільш чисті кристали містять певну кількість домішок. У цій фізичній моделі для кристала розглянуто два найважливіші типи домішок (два останні члени в (1)): точкові нейтральні домішкові центри й температурно-активовані дефекти. Останні пов'язані з різними коефіцієнтами теплового розширення ланцюжків різної складу. У формулі (1) r_i , r_m – це радіус-вектор домішок і дефектів; I_i , V_{oi} , N_i – відповідно, енергія взаємодії носіїв з домішкою, об'єм сфери дії потенціалу домішки й кількість домішок; I_d , V_{od} , N_d – те ж для дефектів. E_0 – енергія активації такого дефекту, V – об'єм базової області кристала. За кімнатної температури розсіювання носіїв заряду на обох типах домішкових центрів описується безрозмірним параметром D_0 , який пропорційний концентрації домішок і дефектів і може бути дуже малим у чистих і ідеальних кристалах.

Термоелектричні властивості досліджено з врахуванням слабого електричного поля та слабого температурного градієнта, прикладеного уздовж провідних ланцюжків. При кімнатній температурі кінетична енергія носіїв заряду в поперечних напрямках набагато менша, ніж кінетична енергія в поздовжньому напрямку. У зв'язку із цим можна знехтувати поперечною кінетичною енергією носіїв у процесах розсіювання. Оскільки модель кристала містить багато взаємодій, у лінійному наближенні відносно прикладеного поля загальний вираз для тензора електропровідності виводиться за допомогою методу двочастинкових температурних функцій Гріна із запізненням. Рівняння для двочастинкових функцій Гріна містить тричастинкові функції Гріна, для яких записано нові рівняння. В останніх функції Гріна вищого порядку виражені через двочастинкові функції, і в такий спосіб ланцюжок рівнянь для двочасткової функції Гріна замикається. Після деяких перетворень рівняння для функції Гріна приймає вигляд узагальненого кінетичного рівняння Больцмана. В разі розгляду розсіювання носіїв на акустичних фононах як квазіпружного час релаксації носіїв заряду виражається через інтенсивність процесу розсіювання. У результаті лінеаризоване кінетичне рівняння розв'язується аналітично. Будемо вважати, що електричне поле й температурний градієнт прикладені в напрямку x , і перенос відбувається в тому ж напрямку x . Тоді електропровідність σ_{xx} , коефіцієнт Зеебека S_{xx} , електронна теплопровідність і термоелектрична добротність $(ZT)_{xx}$ можуть бути виражені аналітично за допомогою масового оператора функції Гріна. Останній є аналогом інтенсивності розсіювання носіїв заряду.

Кристали TTT_2I_3 p -типу

Моделювання термоелектричних властивостей можна реалізувати тільки чисельно. На рис. 1 (а і б) представлені поздовжня електропровідність і теплопровідність кристалів TTT_2I_3 різного ступеня чистоти як функція безрозмірної енергії Фермі $\varepsilon_F = E_F/2w_1$, де E_F – енергія Фермі.

Параметри кристалів ті ж, що й в [30], тільки розглянуті більш досконалі кристали. Значення $D_0 = 0.1$ відповідає не дуже чистим кристалом TTT_2I_3 , вирощеним з газової фази зі стехіометричною провідністю $10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ [25]. У цьому випадку 1D і 3D моделі практично збігаються по всій області зміни ε_F . Значення $D_0 = 0.02$ відповідає більш чистим кристалом зі стехіометричною провідністю $\sigma_{xx} \sim 3 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, які ще не синтезовані. Видно, що відхилення між 1D і 3D моделями залишається маленьким. В цьому випадку ймовірність розсіювання носіїв на сусідніх ланцюжках набагато менша, ніж розсіювання на домішках, і більш проста 1D модель ще застосовна. Тільки для

надчистих гіпотетичних кристалів, за $D_0 = 0.004$ та стехіометричної провідності $\sigma_{xx} \sim 6.2 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$, інтенсивність розсіювання на домішках зменшуються, й стає важливою згадувана міжланцюжкова взаємодія. В цьому випадку необхідно використовувати більш повну 3D фізичну модель. В кристалах TTT_2I_3 стехіометрична концентрація носіїв заряду становить $n = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$, чому відповідає $\epsilon_F/2w_1 \sim 0.37$. Видно, що зі збільшенням концентрації носіїв відбувається швидке зростання S_{xx} .

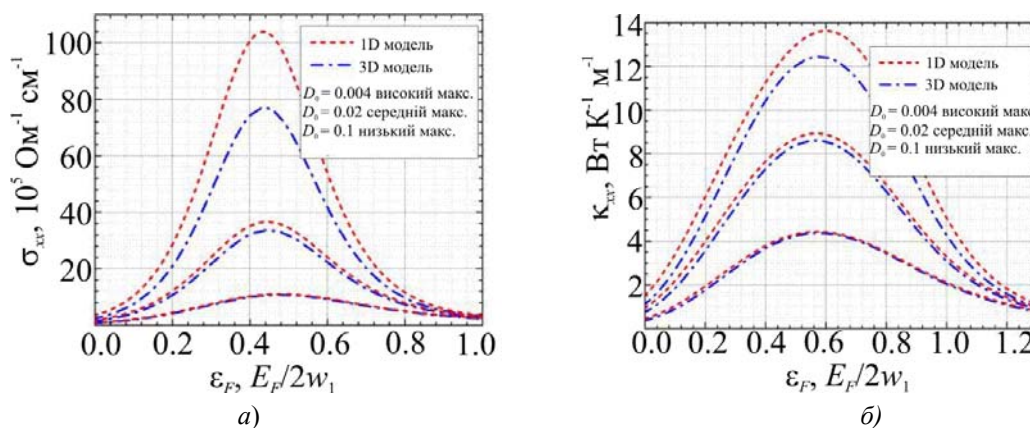


Рис. 1. а) Електропровідність σ_{xx} і б) електронна теплопровідність уздовж напрямку молекулярних ланцюжків як функція безрозмірної енергії Фермі для квазіоднорізного органічного кристала TTT_2I_3 .

З рис. 1б видно, що електронна теплопровідність менш чутлива до міжланцюжкової взаємодії. Як правило, граткова теплопровідність органічних кристалів низька (для TTT_2I_3 $\kappa_{xx}^l \sim 0.6 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \text{ м}^{-1}$). У самих чистих стехіометричних кристалах $\kappa_{xx}^e \sim 9 \text{ Вт} \cdot \text{К}^{-1} \text{ м}^{-1}$, набагато вища, ніж κ_{xx}^l . З ростом концентрації носіїв κ_{xx}^e зростає значно. Крім того, при порівнянні рис. 1а і б можна помітити, що максимуми σ_{xx} трохи зміщені до більш низьких значень ϵ_F для TTT_2I_3 відносно максимумів κ_{xx}^e . Це пов'язано з явищем порушення закону Відемана-Франца в цих кристалах [32] і сприятливе для поліпшення термоелектричних властивостей.

На рис. 2а й 2б представлені коефіцієнт Зеебека S_{xx} і термоелектрична добротність $(ZT)_{xx}$ уздовж молекулярних ланцюжків як функція безрозмірної енергії Фермі.

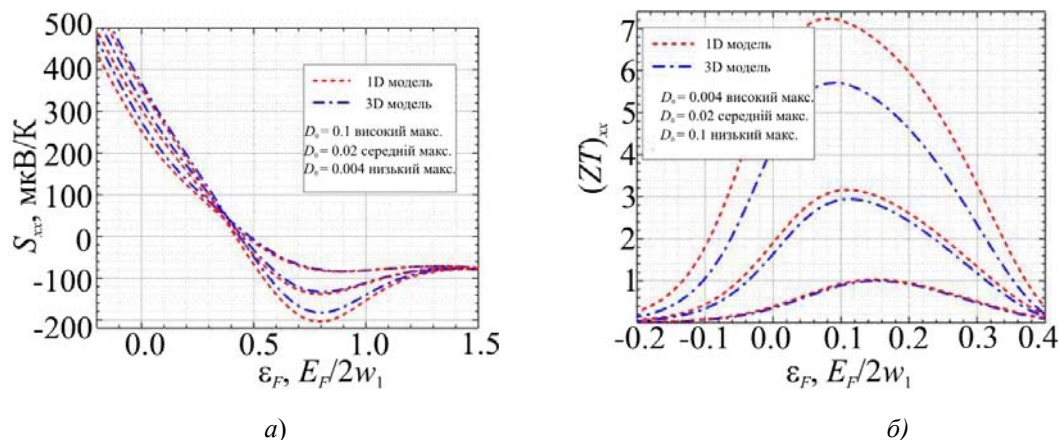


Рис. 2. а) Коефіцієнт Зеебека S_{xx} і б) термоелектрична добротність $(ZT)_{xx}$ уздовж напрямку молекулярних ланцюжків як функція безрозмірної енергії Фермі для квазіоднорізних органічних кристалів TTT_2I_3 р-типу.

Для стехіометричних кристалів TTT_2I_3 S_{xx} слабо залежить від досконалості кристала й близька до $S_{xx} \sim 35 - 40$ мкВ/К, підтвердженої експериментально. Помічено (рис. 2а), що S_{xx} менш чутлива до міжланцюжкових взаємодій і значно зростає зі зниженням ε_F . Якщо концентрація дірок зменшується вдвічі, від $n_h = 1.2 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (при $\varepsilon_F \sim 0.37$) до $n_h = 0.6 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (при $\varepsilon_F \sim 0.12$), $S_{xx} \sim 260$ мкВ/К очікується для самих чистих кристалів з $D_0 = 0.004$.

У стехіометричному випадку добротність $(ZT)_{xx}$ досить низька (рис. 2б, $(ZT)_{xx} \sim 0.1$ при $\varepsilon_F/2w_1 \sim 0.37$). Якщо концентрація провідних дірок зменшується вдвічі, коефіцієнт Зеебека значно зростає, і, навіть якщо електропровідність знизиться, це приведе до істотного підвищення $(ZT)_{xx}$ до ~ 2.9 для кристалів з $D_0 = 0.02$ і до ~ 5 для кристалів з $D_0 = 0.004$ дуже перспективні результати. Таким чином, для збільшення $(ZT)_{xx}$ у кристалах TTT_2I_3 , необхідно зменшити концентрацію дірок і збільшити чистоту кристала.

Кристали $TTT(TCNQ)_2$ n-типу

Кристали $TTT(TCNQ)_2$ n – типу вивчені менше. Тому чистота описуваних кристалів не повинна бути дуже високою. У зв'язку із цим були розглянуті трохи більш високі значення для D_0 , що означає більшу концентрацію домішок і дефектів, ніж в кристалах TTT_2I_3 . Інші параметри взяті з [31].

На рис. 3 представлена а) електропровідність і б) електронна теплопровідність кристалів $TTT(TCNQ)_2$ уздовж молекулярних ланцюжків TCNQ. У стехіометричних кристалах $TTT(TCNQ)_2$, при концентрації провідних електронів $n = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ або $\varepsilon_F = 0.35$, електропровідність досить низька $\sigma_{xx} \approx 0.46 \cdot 10^5 \text{ Ом}^{-1} \text{ м}^{-1}$ (рис. 3.а). Максимуми κ_{xx}^e слабо зміщені у бік більш низьких значень $\varepsilon_F/2w_1$ відносно максимумів σ_{xx} (см. рис. 3. а і б).

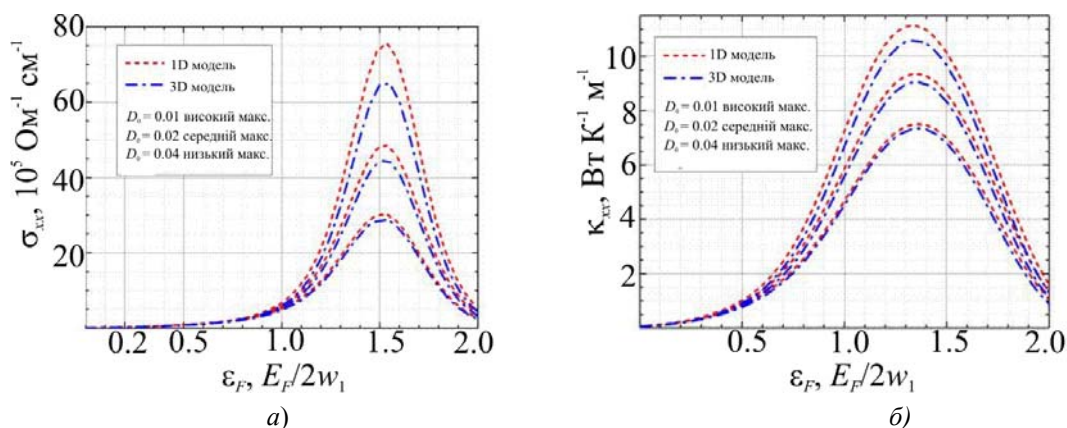


Рис. 3. а) Електропровідність σ_{xx} і б) електронна теплопровідність уздовж напрямку молекулярних ланцюжків як функція безрозмірної енергії Фермі для квазіодномірного органічного кристала $TTT(TCNQ)_2$ n – типу.

У випадку $TTT(TCNQ)_2$ коефіцієнт Зеебека є негативним, оскільки носіями зарядів є електрони (рис. 4а)

У стехіометричних кристалах, $n_e = 1.1 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ (або $\varepsilon_F/2w_1 \sim 0.35$), очікується $S_{xx} \sim 120$ мкВ/К. Якщо концентрація електронів зростає вдвічі ($\varepsilon_F/2w_1 \sim 1.05$) відносно стехіометричного значення, $S_{xx} = -136$ мкВ/К, -160 мкВ/К і -180 мкВ/К очікується для кристалів з $D_0 = 0.04, 0.02$ і 0.01 . Помічено (рис. 4б), що у випадку стехіометричних кристалів термоелектрична добротність ZT досить низька, навіть для кристалів з високим рівнем чистоти. Це пояснюється одночасним підвищенням електро- і теплопровідності зі збільшенням чистоти кристала. Однак якщо концентрація носіїв належним

чином відрегульована, кристал входить в область сильної компенсації вищезгаданих електрон-фононних взаємодій. Після цього, якщо леговані кристали пройдуть додаткове очищення, електропровідність зросте, але теплопровідність буде рости повільніше.

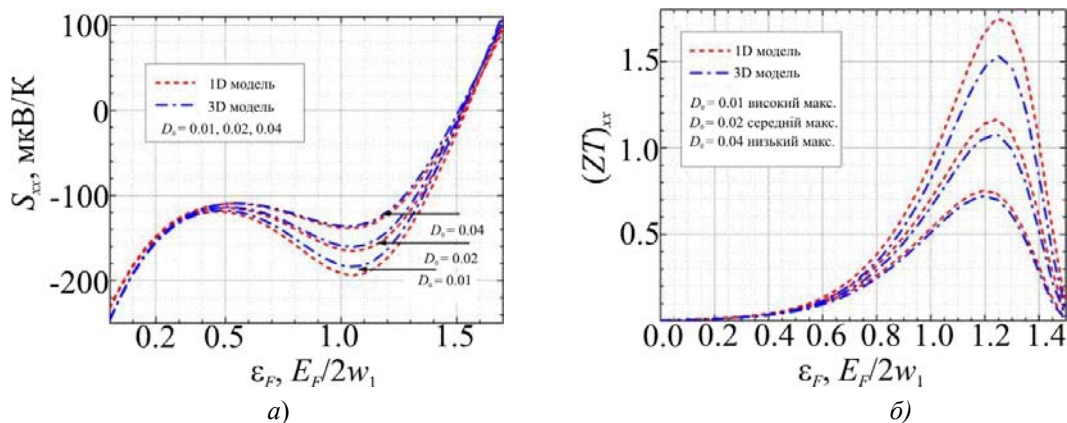


Рис. 4. а) Коефіцієнт Зеебека S_{xx} і б) термоелектрична добротність $(ZT)_{xx}$ уздовж напрямку молекулярних ланцюжків як функція безрозмірної енергії Фермі для квазіоднорічних органічних кристалів $TTT(TCNQ)_2$ n – типу.

У результаті, для $TTT(TCNQ)_2$ n -типу й $D_0 = 0.01$ прогноуються наступні значення: $ZT \sim 0.9$ при $\epsilon_F/2w_1 = 0.35$ і $ZT \sim 1.1$ при $\epsilon_F/2w_1 = 1.05$. Щоб збільшити $(ZT)_{xx}$ у кристалах $TTT(TCNQ)_2$, необхідно збільшити концентрацію електронів і чистоту кристалів.

Висновки

Описано останні досягнення в області органічних термоелектричних матеріалів. Проведена більш детальна оцінка термоелектричних властивостей квазіоднорічних органічних кристалів TTT_2I_3 p – типу й $TTT(TCNQ)_2$ n – типу. Очікується, що кристали даного типу дуже перспективні для термоелектричних застосувань, якщо термоелектричні властивості будуть оптимізовані шляхом точного підбору концентрації носіїв і подальшого очищення кристала. Таким чином, значення термоелектричної добротності $ZT \sim 5$ можуть бути отримані у відносно чистих кристалах TTT_2I_3 , якщо концентрацію провідних дірок зменшити вдвічі відносно стехіометричної. Як відомо, термоелектричні властивості матеріалів n – типу звичайно гірші, ніж p – типу. Однак значення $ZT \sim 1$ прогноуються для надчистих кристалів $TTT(TCNQ)_2$, якщо концентрацію провідних електронів збільшити вдвічі відносно стехіометричної. Отримані результати відкривають нові можливості для реалізації органічних сполук у нових конкурентоспроможних термоелектричних пристроях. Частково результати були реалізовані в рамках проекту H2ESOT [33] за підтримки програми FP7 Європейської Комісії. Для подальшого поліпшення необхідно розробити більш детальну фізичну модель.

Автори виражають вдячність за підтримку роботи Програмою FP7 Європейської Комісії в рамках гранту № 308768 і науковою програмою Академії наук Молдови в рамках проекту № 14.02.116F.

Література

1. <http://www.iea.org/newsroom/news/2016/november/world-energy-outlook-2016.html>
2. Goldsmid H.J. Introduction to Thermoelectricity. *Springer Berlin Heidelberg*, p. 1 – 6 (2010).
3. Goldsmid H.J. Electronic Refrigeration. In: *Pion, London* (1986).

4. Tritt T.M. Thermoelectric Materials: Principles, Structure, Properties and Applications, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, pp. 1 – 11 (2002).
5. Nolas G.S., Sharp J., and Goldsmid H.J., Thermoelectrics: basic principles and new materials developments. *Springer, New York* (2001).
6. Morelli D.T. The future of Thermoelectricity: What are the next big ideas? *Proceedings of ICT & ECT. 2015* (Dresden, Germany, 2015).
7. Taroni P.J., Hoces I., Stingelin N., Heeney M., Bilotti E. Thermoelectric Materials: A Brief Historical Survey from Metal Junctions and Inorganic Semiconductors to Organic Polymers, *Israel Journal of Chemistry* **54** (5-6), 534 – 552 (2014).
8. Tripathi M.N. Thermal and Thermoelectric Properties of Low-Dimensional emiconductors, *Scholars' Press* (2013).
9. Lee H.S. Thermoelectrics: Design and Materials, *John Wiley & Sons*, 440 pp. (2016).
10. Mao J. Size Effect in Thermoelectric Materials, *Quantum Materials* **1**, 16028 (2016).
11. Brinzari V.I., Cocemasov A.I., Nica D.L. and Korotchenkov G.S. Ultra-Low Thermal Conductivity of Nanogranular Indium Tin Oxide Films Deposited by Spray Pyrolysis, *Appl. Phys. Lett.* **110**, 071904 (2017).
12. Korotchenkov G. V.Brinzari, and B.K.Cho, In₂O₃-based Multicomponent Metal Oxide Films and Their Prospects for Thermoelectric Applications, *Solid State Sci.* **52**, 141 – 148 (2016).
13. Dubey N., Leclerc M. Conducting Polymers: Efficient Thermoelectric Materials, *J. Polym. Sci.Part B: Polym. Phys.* **49**, 467 – 475 (2011).
14. Wang C., Dong H., Hu W, Liu Y. and Zhu D. Semiconducting π -Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: a Material Odyssey of Organic Electronics, *Chem. Rev.* **112**, 2208-2267 (2011).
15. H.Yan, N.Sada, and N.Toshima, Thermal Transporting Properties of Electrically Conductive Polyaniline Films as Organic Thermoelectric Materials, *J. Therm. Anal. Calorim.* **69**, 881-887 (2002).
16. Kim G-H., Shao L., Zhang K. and Pipe K.P. Engineered Doping of Organic Semiconductors for Enhanced Thermoelectric Efficiency, *Nat. Mater.* **12**, 719 (2013).
17. Zhang K., Qiud J. and Wang S. Thermoelectric Properties of PEDOT Nanowire/ PEDOT Hybrids, *Nanoscale* **8**, 8033 (2016).
18. Zhang L., Goto T., Imae I., Sakurai Y. and Harima Y. Thermoelectric Properties of PEDOT Films Prepared by Electrochemical Polymerization, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **55**(6), 524 – 531, (2017).
19. Li Ch., Ma H. and Tian Z. Thermoelectric Properties of Crystalline and Amorphous Polypyrrole: A Computational Study, *Applied Thermal Engineering* **111**, 1441-1447 (2017).
20. Zhao T., Wang D. and Shuai Z. Doping Optimization of Organic-Inorganic Hybrid Perovskite CH₃NH₃PbI₃ for High Thermoelectric Efficiency. *Synthetic Metals*.
21. Ashby S.P., Garcia-Canadas J., Min G. and Chao Y. Measurement of Thermoelectric Properties of Phenylacetylene-Capped Silicon Nanoparticles and Their Potential in Fabrication of Thermoelectric Materials. *J.of Electronic Materials* **42**, 1495 (2013).
22. Sun Y., Xu W., Di C. and Zhu D. Metal-Organic Complexes – Towards Promising Organic Thermoelectric Materials. *Synth. Met.*
23. Jérôme R. Organic Conductors: From Charge Density Wave TTF – TCNQ to Superconducting (TMTSF)₂PF₆. *Chem. Rev* **104** (11), 5565 – 5592 (2004).
24. Буравов Л., Еременко О., Любовский Р., Ягубский Е. Структура и электромагнитные свойства нового высокопроводящего комплекса TTT(TCNQ)₂, *ЖЭТФ*. 1974. **20** (7), С. 208 – 209.

25. B.Hilti, C.W.Mayer, Electrical Properties of the Organic Metallic Compound bis (Tetrathiotetracene)-Triiodide, $(TTT)_2I_3$, *Helvetica Chimica Acta*. 1978. **61** (40), p. 501 – 511.
26. Casian A., Sanduleac I. Organic Thermoelectric Materials: New Opportunities. *Journal of Thermoelectricity* **3**, 11 – 20 (2013).
27. Casian A., Sanduleac I. Effect of Interchain Interaction on Electrical Conductivity in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals of Tetrathiotetracene-Iodide. *Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics* **7**(7), 706 – 711 (2012).
28. Casian A., Sanduleac I. Thermoelectric Properties of Tetrathiotetracene Iodide Crystals: Modeling and Experiment. *Journal of Electronic Materials* **43**(10), 3740 – 3745 (2014).
28. Sanduleac I., Casian A. Nanostructured $TTT(TCNQ)_2$ Organic Crystals as Promising Thermoelectric *n*-type Materials: 3D Modeling. *Journal of Electronic Materials* **45**(3), p. 1316 – 1320 (2015).
29. Casian A., Pflaum J., Sanduleac I. Prospects of Low Dimensional Organic Materials for Thermoelectric Applications. *Journal of Thermoelectricity*. 2015. **1**. P. 16 – 26.
30. Casian A., Sanduleac I. Thermoelectric Properties of Nanostructured Tetrathiotetracene Iodide Crystals: 3D Modeling. *Materials Today: Proceedings* **2**(2), 504 – 509 (2015).
31. Casian A. Violation of Wiedemann-Franz Law in Quasi-One-Dimensional Organic Crystals, *Phys. Rev. B* **81**, 155415 (2010), ISSN 1098 – 0121.
32. <http://www.h2esot.com/>

Надійшла до редакції 09.11.2016

Ромака В. А.^{1,2}, Ромака Л. П.³, Стадник Ю. В.³,
Крайовський В. Я.², Горинь А. М.³

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

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

³Львівський національний університет ім. І. Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, Львів, 79005, Україна;

ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛУ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$

Досліджено кристалічну структуру, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термоЕРС та магнітної сприйнятливості термоелектричного матеріалу $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ у діапазонах: $T = 80 - 400$ К, $x = 0.005 - 0.10$. Встановлено механізм генерування структурних дефектів донорної природи при заміщенні атомів Ni на Cu, які зменшують ступінь компенсації і визначають механізми електропровідності $TiNi_{1-x}Cu_xSn$. Показано, що значення коефіцієнта термоелектричної потужності Z^ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ досягають максимальних значень за концентрацій $x \approx 0.01$ при перетині рівнем Фермі ε_F рівня протікання зони провідності. Досліджений напівпровідник $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ є перспективним термоелектричним матеріалом, а упорядкованість кристалічної структури є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик.*

Ключові слова: електроопір, коефіцієнт термоЕРС, термоелектричний матеріал.

Досліджено кристалічну структуру, температурні і концентраційні залежності питомого електроопору, коефіцієнта термо-ерс та магнітної сприйнятливості термоелектричного матеріалу $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ у діапазонах: $T=80-400$ К, $x=0.005-0.10$. Встановлено механізм генерування структурних дефектів донорної природи при заміщенні атомів Ni на Cu, які зменшують ступінь компенсації і визначають механізми електропровідності $TiNi_{1-x}Cu_xSn$. Показано, що значення коефіцієнта термоелектричної потужності Z^ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ досягають максимальних значень за концентрацій $x \approx 0.01$ при перетині рівнем Фермі ε_F рівня протікання зони провідності. Досліджений напівпровідник $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ є перспективним термоелектричним матеріалом, а упорядкованість кристалічної структури є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик.*

Key words: resistivity, Seebeck coefficient, thermoelectric material

Вступ

Термоелектричні матеріали, отримані шляхом сильного легування інтерметалічних напівпровідників $n-TiNiSn$, $n-ZrNiSn$, $n-HfNiSn$ та $p-TiCoSb$ акцепторними та/або донорними домішками, володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [1]. У роботі [2] показано, що максимальні значення термоелектричної добротності [3] досягаються у термоелектричних напівпровідникових матеріалах n -типу провідності за умови їхнього легування

донорними домішками, а в матеріалах p -типу – акцепторними. Таке легування дозволяє за найменших концентрацій домішки наблизити рівень Фермі ε_F на відстань $k_B T$ відповідно до рівнів протікання зони провідності та валентної зони, що забезпечує, з одного боку, високі значення питомої електропровідності, а з іншого – високі значення коефіцієнта термоЕРС. У той же час легування, наприклад, інтерметалічного напівпровідника p - $TiCoSb$ донорною домішкою Ni ($3d^8 4s^2$) шляхом заміщення атомів Co ($3d^7 4s^2$) (Co володіє меншим числом $3d$ -електронів, ніж Ni) не супроводжувалося ростом ефективності перетворення теплової енергії в електричну [4]. Тут забезпечення умови наближення рівня Фермі ε_F до рівня протікання зони провідності вимагало перекомпенсації напівпровідника з діркового на електронний і дрейфу рівня Фермі від валентної зони до краю зони провідності, що можливе за умови значних концентрацій домішки, які суттєво зменшували значення коефіцієнта термоЕРС.

Однак недавні результати комплексного дослідження кристалічної та електронної структур, кінетичних та магнітних характеристик термоелектричних матеріалів $TiNiSn_{1-x}Ga_x$ [5] та $ZrNiSn_{1-x}Ga_x$ [6] дозволили уточнити умови отримання матеріалів з максимальною ефективністю перетворення теплової енергії в електричну [2]. Так, при легуванні n - $TiNiSn$ та n - $ZrNiSn$ акцепторною домішкою Ga ($4s^2 4p^1$) шляхом заміщення Sn ($5s^2 5p^2$) виявлено механізми одночасного генерування у кристалі структурних дефектів як акцепторної природи (Ga володіє меншим числом p -електронів, ніж Sn), так і донорів шляхом появи та збільшення числа вакансій у позиції $4b$ атомів Sn . Виявилось, що одночасне утворення у термоелектричному матеріалі донорно-акцепторних пар сприяє збільшенню значень термоелектричної добротності.

У запропонованій роботі досліджено термоелектричний матеріал $TiNi_{1-x}Cu_xSn$, отриманий шляхом заміщення атомів Ni ($3d^8 4s^2$) на Cu ($3d^{10} 4s^1$), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи (Cu володіє більшим числом $3d$ -електронів, ніж Ni). Синтезований термоелектричний матеріал $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ у відповідності до умов [2] повинен володіти високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. З іншого боку, результати дослідження подібного термоелектричного матеріалу $ZrNi_{1-x}Cu_xSn$ [1] підтвердили сформульовані умови [2] отримання максимальних значень термоелектричної добротності.

Методики досліджень

Досліджувалися структурні, енергетичні, кінетичні та магнітні характеристики термоелектричного матеріалу $TiNi_{1-x}Cu_xSn$. Зразки синтезовано шляхом сплавлення шихти вихідних компонентів в електродуговій печі в інертній атмосфері з наступним гомогенізуючим відпалюванням впродовж 720 год за температури 1073 К. Методом рентгеноструктурного аналізу отримані масиви даних (дифрактометр Guinier-Huber image plate system, $CuK_{\alpha 1}$), а за допомогою програми Fullprof [7] розраховано структурні характеристики. Хімічний та фазовий склади зразків контролювали мікрозондовим аналізатором (EPMA, energy-dispersive X-ray analyzer). Вимірювалися температурні і концентраційні залежності питомого електроопору (ρ), коефіцієнта термоЕРС (α) стосовно міді та магнітної сприйнятливості (χ) (метод Фарадея) зразків $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ у діапазонах: $T = 80-400$ К, $N_D^{Cu} \approx 3.8 \cdot 10^{19}$ см⁻³ ($x = 0.005$) – $1.9 \cdot 10^{21}$ см⁻³ ($x = 0.10$) і напруженості магнітного поля $H \leq 10$ кЕ.

Дослідження структурних особливостей $TiNi_{1-x}Cu_xSn$

Мікрозондовий аналіз концентрації атомів на поверхні зразків $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ включно до складу $x=0-0.10$ встановив їхню відповідність вихідним складам шихти, а рентгенівські

фазовий та структурний аналізи показали відсутність слідів сторонніх фаз на дифрактограмах окрім основної фази, яка індексується у структурному типі $MgAgAs$ [8] (гранецентрована кубічна ґратка, просторова група $F\bar{4}3m$ (№ 216), символ Пірсона $cF12$).

Враховуючи більший атомний радіус Cu ($r_{Cu}=0.128\text{нм}$) у порівнянні з Ni ($r_{Ni} = 0.124\text{нм}$) логічним виглядало би монотонне збільшення значень періоду елементарної комірки $a(x)$ у $TiNi_{1-x}Cu_xSn$. Саме такий результат зміни значень $a(x)$ отримано при комп'ютерному моделюванні кристалічної структури $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ (рис. 1, залежність 2). Однак, рентгеноструктурні дослідження $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ показали, що уведення атомів Cu у структуру сполуки $TiNiSn$ шляхом заміщення атомів Ni на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.01$ не супроводжується монотонним збільшенням значень періоду $a(x)$ (рис. 1, залежність 1), вказуючи на більш складні структурні зміни у кристалі, ніж просто заміщення атомів Ni на Cu . З рис. 1 видно, що на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.005$ значення періоду елементарної комірки $a(x)$ стрімко збільшуються, однак на ділянці $x = 0.005 - 0.01$ так само стрімко зменшуються, а за концентрацій $x \geq 0.01$ відбувається практично монотонне збільшення значень $a(x)$, яке близьке до результатів комп'ютерного моделювання структури $TiNi_{1-x}Cu_xSn$. Зрозуміло, що структурні зміни у $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ на ділянці концентрацій $0 \leq x \leq 0.01$ приведуть до непередбачуваних змін в електронній структурі термоелектричного матеріалу та визначатимуть його властивості. Спробуємо ідентифікувати структурні зміни у $TiNi_{1-x}Cu_xSn$, які спричинили таку, на перший погляд, непрогнозовану поведінку періоду елементарної комірки $a(x)$.

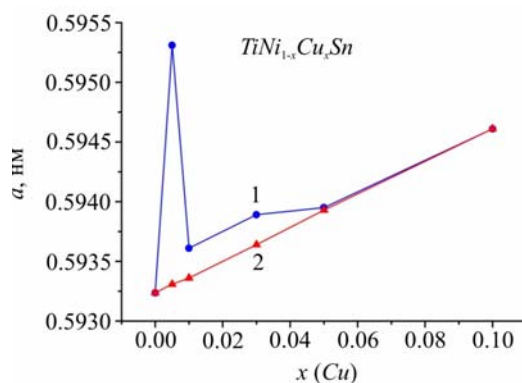


Рис. 1. Зміна значень періоду елементарної комірки $a(x)$ напівпровідникового твердого розчину $TiNi_{1-x}Cu_xSn$: 1 – експериментальні результати; 2 – результати моделювання твердого розчину заміщення.

У роботі [9] нами показано, що кристалічна структура $n-TiNiSn$ є неупорядкованою (локальна аморфізація) внаслідок часткового, до $\sim 1\%$ ($z \approx 0.01$), зайняття атомами Ni позиції $4a$ атомів Ti ($3d^25s^2$), що генерує у кристалі структурні дефекти донорної природи («априорне легування»), оскільки у Ni більше $3d$ -електронів, а формула сполуки набирає вигляду $(Ti_{1-z}Ni_z)NiSn$. У забороненій зоні $n-TiNiSn$ на відстані 16.9 меВ від рівня протікання зони провідності з'являється домішковий донорний рівень ε_D^1 , породжений генерованими у кристалі структурними дефектами

У той же час уточнення кристалічної структури $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ методом порошку з одночасним уточненням ізотропних параметрів атомного зміщення та зайнятості кристалографічної позиції Ti ($4a$) показало, що найменше значення коефіцієнта невідповідності моделі кристалічної структури та масиву брегівських відбиттів у рамках структурного типу $MgAgAs$ отримано для моделі, в якій зайнятість позиції атомів Ti для $x \geq 0.01$ становить 100% . Іншими словами, на ділянці концентрацій домішкових атомів Cu $0 \leq x \leq 0.01$ відбувається

витіснення з позиції $4a$ невеликих атомів Ni більшими атомами Ti ($r_{Ti} = 0.146$ нм), що упорядковує кристалічну структуру $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ та «заліковує» структурні дефекти донорної природи.

Поряд із витісненням атомів Ni з позиції $4a$ одночасно відбувається процес заміщення у позиції $4c$ атомів Ni на більші атоми Cu . Враховуючи, що різниця атомних радіусів Ti та Ni становить $(r_{Ti} - r_{Ni}) = 0.022$ нм, а Ni та Cu ($r_{Cu} - r_{Ni}) = 0.004$ нм, то зміну значень $a(x)$ на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.005$ буде визначати саме процес витіснення Ni з позиції $4a$ великими атомами Ti , оскільки внесок такого заміщення у сумарну зміну значення $a(x)$ у 5 разів більший, ніж внесок при заміщенні атомів Ni на Cu . Саме такі структурні зміни у $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ на ділянці концентрацій $x = 0 - 0.005$ зумовлять стрімкий ріст значень періоду елементарної комірки $a(x)$ (рис. 1, залежність 1). Після витіснення основної частини атомів Ni з позиції Ti ($4a$) (упорядкування структури) зміну значень $a(x)$ визначатиме зайняття атомами Cu позиції Ni ($4c$), що лише тепер приведе до монотонного збільшення значень $a(x)$, як і прогнозувалося при моделюванні структури $TiNi_{1-x}Cu_xSn$. Принагідно зауважимо, що упорядкування кристалічної структури $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ робить її стійкою до температурних та часових змін, створюючи передумови для отримання матеріалу зі стабільними характеристиками.

Зміни у кристалічній структурі $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ при її упорядкуванні неодмінно приведуть до відповідної трансформації електронної структури. Зрозуміло, що наявний у $n-TiNiSn$ домішковий донорний рівень ε_D^1 , сформований у результаті витіснення ~ 1 % атомів Ti атомами Ni [9], повинен зникнути за концентрацій $x > 0.01$. З іншого боку, оскільки атом Cu володіє більшим числом $3d$ -електронів, ніж Ni , то заміщення атома Ni на Cu генерує у позиції $4c$ структурний дефект донорної природи, що спричинить появу у забороненій зоні іншого домішкового донорного рівня ε_D^2 . Наявність значного числа донорів ε_D^2 визначатиме кінетичні характеристики $TiNi_{1-x}Cu_xSn$, що повинно проявитися при дослідженні залежностей питомого опору та коефіцієнта термоЕРС.

Дослідження кінетичних, енергетичних та магнітних характеристик $TiNi_{1-x}Cu_xSn$

Температурні та концентраційні залежності питомого електроопору ρ та коефіцієнта термоЕРС α $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ наведені на рис. 2 – 4. Залежності $\ln(\rho(1/T))$ та $\alpha(1/T)$ для $n-TiNiSn$ (рис. 2) є типовими для сильнолегованих та компенсованих напівпровідників [10], а високотемпературні активаційні ділянки свідчать, що рівень Фермі ε_F розташований у забороненій зоні, з якого відбувається термічна активація електронів на рівень протікання зони провідності. Отриманий результат для $n-TiNiSn$ повністю узгоджується з результатами роботи [10], де показано, що у напівпровіднику рівень Фермі ε_F розташовується на відстані 16.9 меВ від дна зони провідності ε_C .

Легування напівпровідника $n-TiNiSn$ найменшою концентрацією донорної домішки Cu , $x = 0.005$, приводить, як показує залежність $\ln(\rho(1/T))$ $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ (рис. 2, вставка), до металізації провідності у температурному діапазоні $T = 80-360$ К (рис. 3а, крива 1). Це означає, що за концентрацій домішки $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ та температур $T = 80-360$ К рівень Фермі ε_F перетнув рівень протікання зони провідності. З цього можна зробити висновок, що стрімке наближення рівня Фермі ε_F до рівня протікання зони провідності показує, що генерований домішковий донорний рівень ε_D^2 розташовується на відстані $k_B T$ біля дна зони провідності, а температур $80 \leq T \leq 360$ К достатньо для перетину рівнів Фермі ε_F та протікання зони провідності.

Однак подальше підвищення температури за $T > 360$ К неочікувано супроводжується зворотнім переходом провідності метал-діелектрик [10], а значення питомого електроопору $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ зменшуються з ростом температури (рис. 2, вставка).

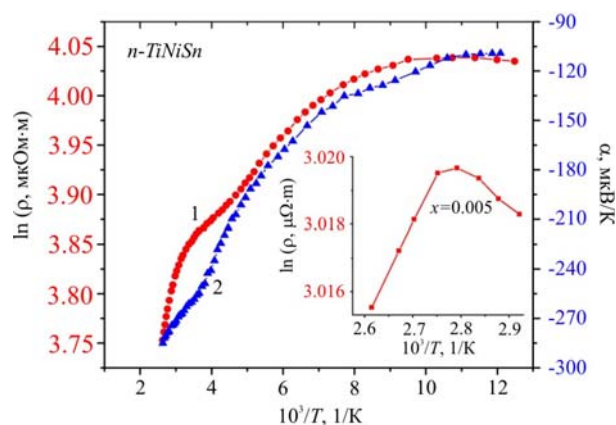


Рис. 2. Температурні залежності питомого електроопору $\ln(\rho(1/T))$ (1) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ (2) $n-TiNiSn$. Вставка: залежність $\ln(\rho(1/T))$ $TiNi_{x0.995}Cu_{0.005}Sn$.

Така поведінка залежності $\ln(\rho(1/T))$ $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ однозначно свідчить, що за температур $T > 360$ К рівень Фермі ϵ_F виходить із зони неперервних енергій у заборонену зону. Зазначимо, що знак коефіцієнта термоЕРС $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ за усіх температур залишався від'ємним (рис. 3б), що дає нам право ідентифікувати переходи «діелектрик-метал» та «метал-діелектрик» з перетином рівнем Фермі ϵ_F рівня протікання зони провідності.

Така, на перший погляд, неочікувана поведінка рівня Фермі ϵ_F $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ у температурному діапазоні $80 \leq T \leq 360$ К насправді має доволі просте пояснення. Дійсно, концентрація донорів домішкового донорного рівня ϵ_D^1 ($z = 0.01$) [9] переважає концентрацію донорів ϵ_D^2 , генерованих у напівпровіднику за найменшої концентрації донорної домішки Cu , $x = 0.005$. У той же час, як показують результати експерименту, глибина залягання донорного рівня ϵ_D^1 [9] є набагато більшою, ніж ϵ_D^2 . Зворотній перехід провідності метал-діелектрик зумовлений виснаженням домішкового донорного рівня ϵ_D^2 за температур $T \geq 360$ К [10]. Оскільки концентрація донорів на донорному рівні ϵ_D^1 є більшою, ніж ϵ_D^2 , а після температур $T \geq 360$ К відбувається термічна активація електронів з глибшого донорного рівня ϵ_D^1 , це і знаходить своє відображення в появі активаційної ділянки на залежності $\ln(\rho(1/T))$ $TiNi_{0.995}Cu_{0.005}Sn$ (рис. 2, вставка).

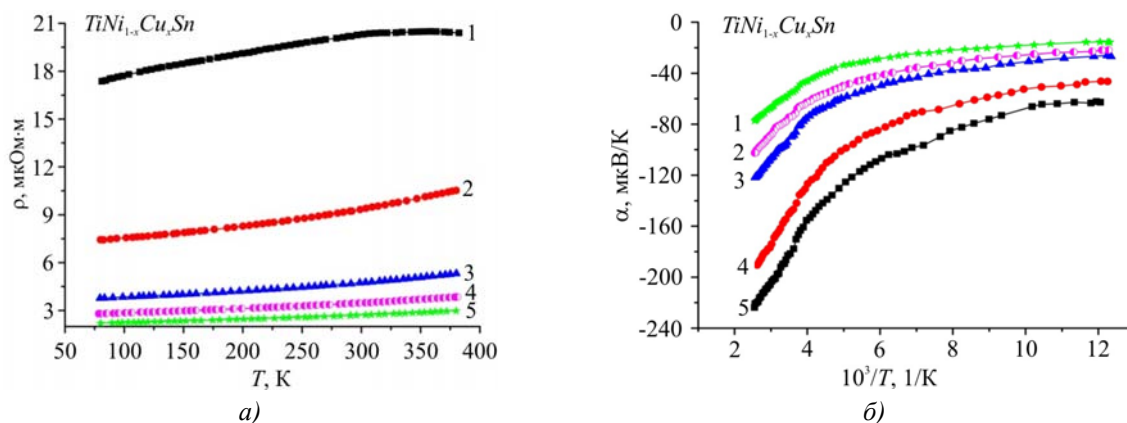


Рис. 3. Температурні залежності питомого електроопору $\rho(T)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(1/T)$ (б) $TiNi_{1-x}Cu_xSn$: 1 – $x = 0.005$; 2 – $x = 0.01$; 3 – $x = 0.03$; 4 – $x = 0.05$; 5 – $x = 0.10$.

Те, що атоми Cu , уведені в $n-TiNiSn$, генерують структурні дефекти донорної природи також показують залежності зміни значень питомого опору $\rho(x, T)$ та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x, T)$ в усьому концентраційному та температурному діапазонах (рис. 4).

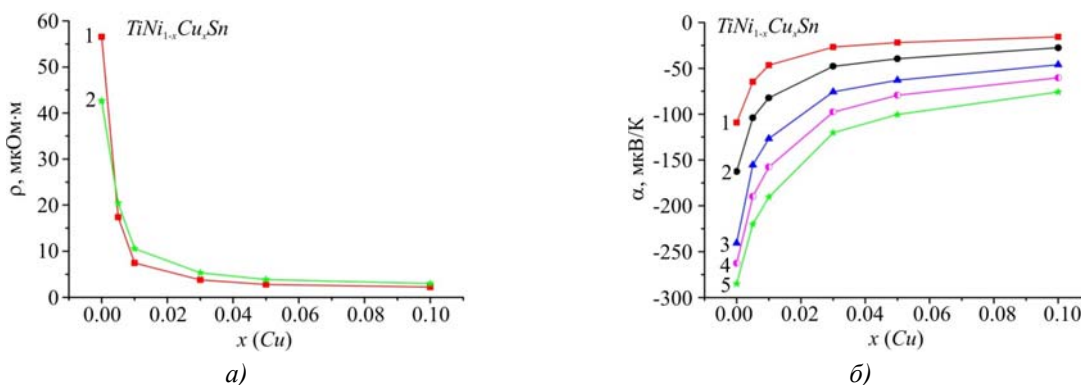


Рис. 4. Зміна значень електроопору $\rho(x)$ (а) та коефіцієнта термоЕРС $\alpha(x)$ (б) $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ за різних температур; а: 1 – $T = 80$, 2 – $T = 380$; б: 1 – $T = 80$, 2 – $T = 160$, 3 – $T = 250$, 4 – $T = 300$, 5 – $T = 380$ К.

Так, введення найменших з досліджених в експерименті концентрацій Cu стрімко зменшує значення питомого опору $\rho(x)$ за $T = 80$ К від значень $\rho(x = 0) = 56.5$ мкОм·м до $\rho(x = 0.005) = 17.4$ мкОм·м та $\rho(x = 0.01) = 7.4$ мкОм·м, що зумовлено збільшенням числа вільних електронів в результаті іонізації генерованих у кристалі донорів. При цьому знак коефіцієнта термоЕРС $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ залишається від’ємним для усіх концентрацій, а електрони є основними носіями струму.

Наведені результати кінетичних досліджень $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ узгоджуються з результатами експериментальних вимірювань магнітної сприйнятливості χ за температури $T = 300$ К (рис. 5). Дослідження показали, що всі зразки $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ є парамагнетиками Паулі, в яких магнітна сприйнятливість визначається виключно електронним газом і пропорційна густині станів на рівні Фермі $g(\epsilon_F)$. Як можна бачити з рис. 5, залежність $\chi(x)$ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ при $x > 0$ монотонно зростає, а значить зростає і густина станів на рівні Фермі, що є можливим лише за умови генерування у напівпровідниковому термоелектричному матеріалі структурних дефектів донорної природи. Саме такий результат прогнозували дослідження структури та кінетичних характеристик $TiNi_{1-x}Cu_xSn$.

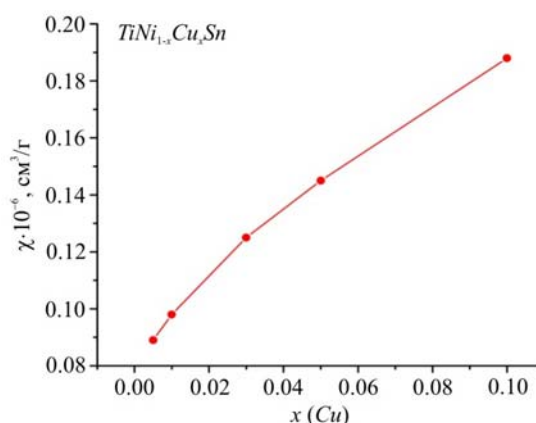


Рис. 5. Зміна значень магнітної сприйнятливості $\chi(x)$ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ за температури $T = 300$ К.

Максимальні значення фактору потужності ($Z^* = \alpha^2 \cdot \sigma$, де α – коефіцієнт термоЕРС, σ – питома електропровідність) досягаються за умови, коли ще високими є значення коефіцієнта термоЕРС і ще більшими стали значення питомої електропровідності напівпровідникового твердого розчину $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ [2]. За цих умов на залежностях $Z^*(x)$ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ при усіх досліджених температурах з’являється екстремум за концентрації

домішкових атомів Cu $x \approx 0.01$. На рис. 6 наведена залежність $P(x)$ за температури $T = 380$ К, з якої слідує, що значення $Z^*(x)$ є більшими, ніж у нелегованому напівпровіднику $n-TiNiSn$.

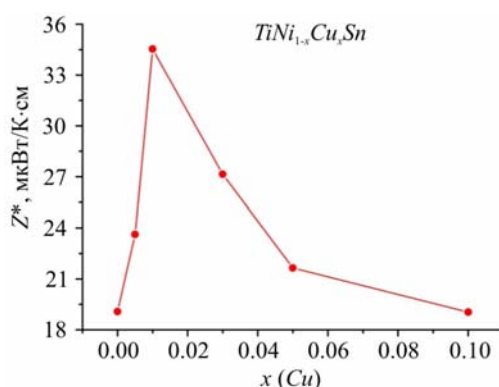


Рис. 6. Зміна значень коефіцієнта термоелектричної потужності $Z^*(x)$ $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ за температури $T=380$ К.

Поява максимуму на залежності $Z^*(x)$ за концентрації домішкових атомів $TiNi_{1-x}Cu_xSn$, $x \approx 0.01$, є очікуваною, оскільки, як показали дослідження кінетичних характеристик, саме за цих концентрацій рівень Фермі ϵ_F знаходиться на відстані $k_B T$ від рівня протікання зони провідності, що забезпечує, з одного боку, високі значення питомої електропровідності, а з іншого – ще високі значення коефіцієнта термоЕРС. Враховуючи, що розрахунки показують незначне (на $\sim 3\%$) зростання коефіцієнта теплопровідності κ для $TiNi_{1-x}Cu_xSn$, $x = 0.01$, значення термоелектричної добротності Z також будуть вищими, ніж у нелегованому напівпровіднику $n-TiNiSn$, що робить досліджений напівпровідниковий твердий розчин перспективним термоелектричним матеріалом.

Висновки

Таким чином, у результаті комплексного дослідження кристалічної структури, кінетичних та магнітних характеристик напівпровідникового термоелектричного матеріалу $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ встановлено механізм генерування структурних дефектів донорної природи при заміщенні атомів Ni на Cu , які зменшують ступінь компенсації і визначають механізми електропровідності матеріалу. Досліджений напівпровідник $TiNi_{1-x}Cu_xSn$ є перспективним термоелектричним матеріалом, а упорядкованість кристалічної структури є запорукою стабільності та відтворюваності характеристик.

Робота виконана у рамках грантів МОН України, № 0115U003257 і № 0114U005464.

Література

1. Ромака В.А., Стадник Ю.В. Інтерметалічні напівпровідники: властивості та застосування. Львів. 2011. 488 с.
2. Romaka V.A., Frushart D., Stadnyk Yu.V., Tobola J., Gorelenko Yu. K., Shelyapina M.G., Romaka L.P., Chekurin V.F. A condition of maximum power characteristic to intermetallic semi-conductors of the $MgAgAs$ structure tupe. *Semiconductors*. 2008. Vol. 40, № 11. P. 1289 – 1395.
3. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев. 1979. 768 с.
4. Stadnyk Yu.V., Romaka V.A., Shelyapina M.G., Fruchart D., Gorelenko Yu.K., Romaka L.P., Tkachuk A.V., Chekurin V.F. Impurity band effect on $TiCo_{1-x}Ni_xSb$ conduction. Do-

- por impurities. *Journal of Alloys and Compounds*. 2006. Vol. 421. P. 19 – 23
5. Ромака В.А., Рогль П., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., Качаровський Д., Горинь А.М. Особливості структурних, енергетичних та кінетичних характеристик термоелектричного матеріалу $TiNiSn_{1-x}Ga_x$. *Термоелектрика*. 2016. № 3. С. 24 – 33.
 6. Ромака В.А., Ромака Л.П., Стадник Ю.В., Крайовський В.Я., В.В. Ромака, Горинь А.М. Дослідження механізмів електропровідності термоелектричного матеріалу на основі $n-ZrNiSn$, легованого Ga . *Термоелектрика*. 2016. № 4. С. 44 – 58.
 7. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum*. Proc. EPDIC7. 2001. Vol. 378 – 381. P. 118 – 123.
 8. Ромака В.В., Ромака Л.П., Крайовський В.Я., Стадник Ю.В. Станіди рідкісноземельних та перехідних металів. Львів. 2015. 224 с.
 9. 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*. 2011. Vol. 45. № 7. P. 879 – 885.
 10. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Переход от металлической проводимости к активационной в компенсированных полупроводниках. *ЖЭТФ*. 1971. Т. 61. вып. 2. С. 816 – 825.

Надійшла до редакції 18.01.2017

УДК 537.32

Анатичук Л. І.^{1,2}, Кобилянський Р. Р.^{1,2}, Константинович І. А.^{1,2}, Кузь Р. В.^{1,2},
Маник О. М.², Ніцович О. В.^{1,2}, Черкез Р. Г.^{1,2}

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

²Чернівецький національний університет ім. Юрія Федьковича,
вул. Коцюбинського 2, Чернівці, 58012, Україна

ТЕХНОЛОГІЯ ВИГОТОВЛЕННЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ МІКРОБАТАРЕЙ

У роботі наведено результати розробки технології виготовлення термоелектричних мікробатарей, що значно спрощує та механізує методику виготовлення термоелектричних сенсорів теплового потоку та мікрогенераторів для живлення малопотужної медичної апаратури. Встановлено, що запропонована технологія знижує відсоток браку пластин термоелектричного матеріалу і, таким чином, знижує собівартість термоелектричних мікробатарей. Експериментально підтверджено ефективність використання такої технології для виготовлення термоелектричних мікробатарей з вітками малого перерізу від 0.02×0.02 мм до 1.0×1.0 мм та довжиною віток до 30 мм.

Ключові слова: технологія виготовлення, термоелектрична мікробатарея, сенсор теплового потоку, термоелектричний мікрогенератор.

The present paper gives the results of development of technology for manufacturing thermoelectric microthermopiles which simplifies considerably and mechanizes the method for manufacturing thermoelectric heat flux sensors and microgenerators for power supply to low-power medical equipment. It was established that proposed technology reduces the percentage of rejected thermoelectric material plates and thus reduces the cost of thermoelectric microthermopiles. The efficiency of using such technology for manufacturing thermoelectric microthermopiles with the legs of small cross-section from 0.02×0.02 mm to 1.0×1.0 mm and the length up to 30 mm was experimentally confirmed.

Key words: manufacturing technology, thermoelectric microthermopile, heat flux sensor, thermoelectric microgenerator.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Відомо, що ще на перших етапах проектування термоелектричних мікрогенераторів (наприклад для живлення малопотужних електронних пристроїв, систем телеметрії, навігації, ІЧ-детекторів, а також для живлення військової та медичної техніки) було встановлено, що термоелектричні батареї для них повинні мати незвичайну конструкцію, яка суттєво відрізняється від традиційних генераторних модулів [1 – 3]. Наприклад для ізотопних термоелектричних мікрогенераторів з електричною потужністю у діапазоні $0.05 \div 2.5$ Вт, перепадом температур на модулі $100 \div 200$ К і робочою напругою $5 \div 15$ В необхідно використовувати вітки батарей довжиною до $10 \div 20$ мм з

перерізом від 0.2×0.2 мм до 0.5×0.5 мм. Однак для живлення малопотужної медичної апаратури при малих перепадах температур на модулі до 10 К та електричній потужності у діапазоні $0.05 \div 5$ мВт необхідно використовувати вітки батарей з перерізом від 0.02×0.02 мм до 1×1 мм. При цьому кількість віток у термоелектричній батареї має бути від кількох сотень до кількох тисяч і більше. Виконання таких вимог – досить складна технологічна задача [4 – 8].

Спроби створення таких мікробатарей зводились до використання плівкових технологій [9]. Були створені плівкові термобатареї у вигляді стрічок, які потім можна згорнути у компактний рулон. Для виготовлення таких батарей використовувались магнетронне напилення та інші технології в сукупності з методами фотолітографії. У термобатареях було використано термоелектричні матеріали на основі *Bi-Te*. Однак результати випробувань плівкових термобатарей виявили низку їх суттєвих недоліків: підкладки, на яких формувалися термобатареї, шунтували тепловий потік, що призводило до зниження ККД; різний коефіцієнт лінійного розширення плівок і підкладки (зазвичай поліамід 5 мкм) призводив до виникнення термічних напружень у термобатареях, що сприяло відмовам під час їх роботи; процеси рекристалізації у плівках призводили до деградації батарей і погіршення їх термоелектричних властивостей; створення надійних теплових контактів між термобатареєю, джерелом тепла і корпусом викликало труднощі, що призводило до додаткових втрат різниці температур на гранях термоелектричної батареї. Сукупність перерахованих вище проблем врешті призвела до відмови від застосування плівкових батарей у термоелектричних мікрогенераторах.

Тому метою даної роботи є розробка спеціальної технології виготовлення термоелектричних мікробатарей з підвищеною щільністю елементів (до декількох тисяч віток малого перерізу від 0.02×0.02 мм до 1.0×1.0 мм і довжиною до 30 мм) для виготовлення термоелектричних сенсорів теплового потоку та мікрогенераторів для живлення малопотужної медичної апаратури.

Технологія виготовлення термоелектричних мікробатарей з підвищеною щільністю елементів [10, 11]

За основу було взято технологію виготовлення термоелектричних мікробатарей, описану у праці [10]. Запропонована в даній статті технологія виготовлення термоелектричної мікробатарей [11] включає підготовку пластин *n*- і *p*-типу провідності з нанесенням на торцеві поверхні антидифузійних шарів, виготовлення прорізів у цих пластинах, покриття внутрішніх поверхонь пластин з прорізами електроізоляційним компаундом та з'єднання пластин таким чином, щоб між ними утворився зазор $10 \div 30$ мкм, заповнений компаундом; після полімеризації компаунду зовнішні частини пластин видаляють до утворення пластини, яка складається з віток *n*- і *p*-типу провідності, з'єднаних між собою; пластини з віток *n*- і *p*-типу провідності розташовують одна над одною та з'єднують компаундом для формування термоелектричної мікробатарей, комутацію гілок якої здійснюють металізованими антидифузійними шарами; теплопереходи на гарячій і холодній поверхнях термоелектричної мікробатарей створюють високотемпературним компаундом з теплопровідними наповнювачами.

На рис. 1 наведено схему, яка демонструє ідею запропонованої технології виготовлення термоелектричних мікробатарей з підвищеною щільністю елементів [11]. Така технологія полягає в наступному. Спочатку виготовляють прямокутні пластини *n*- і *p*-типу провідності з нанесенням на торцеві поверхні антидифузійних шарів 1–4 (рис. 1а). На спеціально розробленому обладнанні (наприклад багатострунному розрізувальному верстаті) у пластинках

роблять прорізи необхідних розмірів 5 – 6 (рис. 1б). Внутрішні поверхні пластин покривають високотемпературними компаундами з робочою температурою $300 \div 400$ °С, після чого пластини з'єднують таким чином, щоб між ними утворився зазор $10 \div 30$ мкм, заповнений компаундом 7 (рис. 1в). Після полімеризації компаунду зовнішні частини пластин видаляють до утворення пластини 8, яка складається з гілок *n*- і *p*-типу провідності, з'єднаних між собою (рис. 1г). Потім пластини з гілок *n*- і *p*-типу провідності розташовують одна над одною та з'єднують компаундом для формування термоелектричної мікробатарей (рис. 1д). Комутацію гілок здійснюють металізованими антидифузійними шарами. Теплопереходи на гарячій і холодній поверхнях батарей створюють високотемпературним компаундом з теплопровідними наповнювачами – алмазними або корундовими порошками.

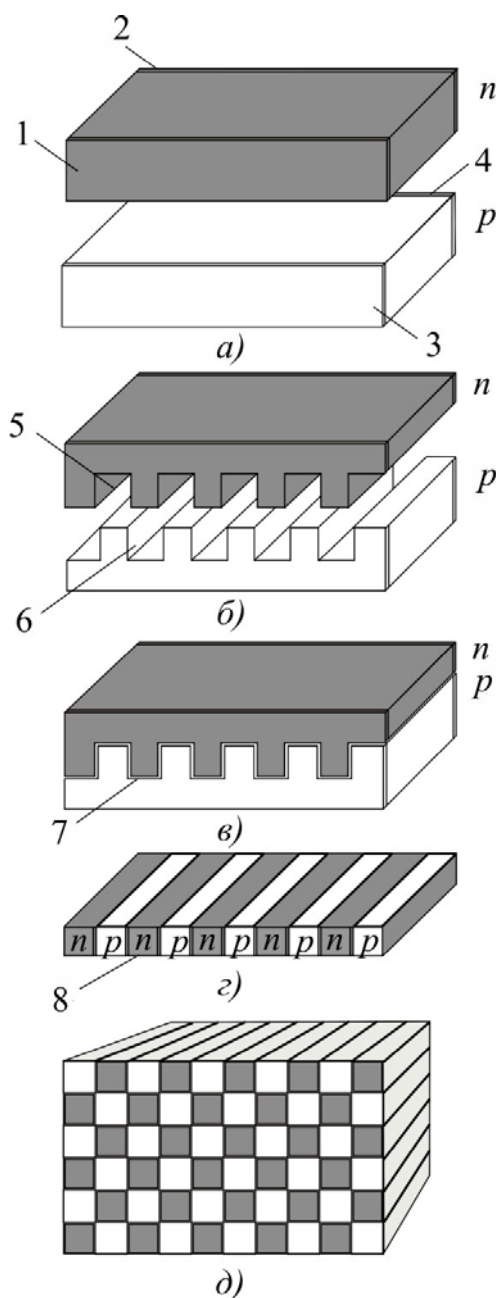


Рис. 1. Схема технології виготовлення термоелектричних мікробатарей з підвищеною щільністю елементів [11]

Випробування запропонованої технології підтвердили ефективність її використання для виготовлення термоелектричних мікробатарей з вітками малого перерізу від 0.02×0.02 мм до 1.0×1.0 мм. Така технологія значно спрощує та механізує методику виготовлення термоелектричних мікробатарей з великою кількістю віток *n*- і *p*-типу провідності.

Вдосконалення технології виготовлення термоелектричних мікробатарей [12]

Недоліком вказаної вище технології виготовлення термоелектричних мікробатарей є значний відсоток браку пластин термоелектричного матеріалу внаслідок мікротріщин, що можуть виникати у процесі їх шліфування.

Вказана проблема вирішується при використанні вдосконаленої технології виготовлення термоелектричних мікробатарей [12], яка полягає в тому, що видалення зовнішніх частин з'єднаних пластин відбувається у три етапи: шліфування пластин з однієї сторони, склеювання таких пластин шліфованими сторонами між собою та шліфування обох зовнішніх сторін новоутворених подвійних пластин.

Запропонована технологія дає можливість спільно формувати гілки малого перерізу від 0.01×0.01 мм до 1.0×1.0 мм та їх компонувати у термоелектричні мікробатареї з довжиною віток до 30 мм.

На рис. 2 наведено схему, яка демонструє ідею запропонованої технології виготовлення термоелектричної мікробатареї [12]. Така технологія полягає в наступному. Спочатку виготовляють прямокутні пластини *n*- і *p*-типу провідності з нанесенням на торцеві поверхні антидифузійних шарів 1 – 4 (рис. 2а). На спеціально розробленому обладнанні (наприклад багатострунному розрізувальному верстаті) у пластинках роблять прорізи необхідних розмірів 5 – 6 (рис. 2б). Внутрішні поверхні пластин покривають високотемпературними компаундами з робочою температурою 300-400 °С, після чого пластини з'єднують таким чином, щоб між ними утворився зазор 10-30 мкм, заповнений компаундом 7 (рис. 2в). Після полімеризації компаунду видаляють зовнішні частини з'єднаних пластин у три етапи: шліфування пластин з однієї сторони до утворення пластини 8 (рис. 2г), склеювання таких пластин шліфованими сторонами між собою до утворення пластини 9 (рис. 2д) та шліфування обох зовнішніх сторін новоутворених подвійних пластин 9 до утворення пластини 10, яка складається з віток *n*- і *p*-типу провідності, з'єднаних між собою (рис. 2е). Потім пластини з гілок *n*- і *p*-типу провідності розташовують одну над одною та з'єднують компаундом для формування термоелектричної мікробатареї 11 (рис. 2ж). Комутацію гілок здійснюють металізованими антидифузійними шарами. Теплопереходи на гарячій і холодній поверхнях батарей створюють високотемпературним компаундом з теплопровідними наповнювачами – діамантовими або корундовими порошками.

Експериментальні випробування запропонованої технології підтвердили ефективність її використання для виготовлення термоелектричних мікробатарей з вітками малого перерізу від 0.01×0.01 мм до 1.0×1.0 мм. Така технологія значно знижує відсоток браку пластин термоелектричного матеріалу внаслідок зменшення кількості мікротріщин, що можуть виникати під час їх шліфування, і, отже, знижує собівартість термоелектричних мікробатарей. Це, в свою чергу, підвищує надійність виготовлених термоелектричних сенсорів теплового потоку та мікрогенераторів для живлення малопотужної медичної апаратури.

На рис.3 представлено зовнішній вигляд виготовленої за вказаною вище технологією термоелектричної мікробатареї розміром $(10 \times 10 \times 2)$ мм з перерізом віток 0.02×0.02 мм.

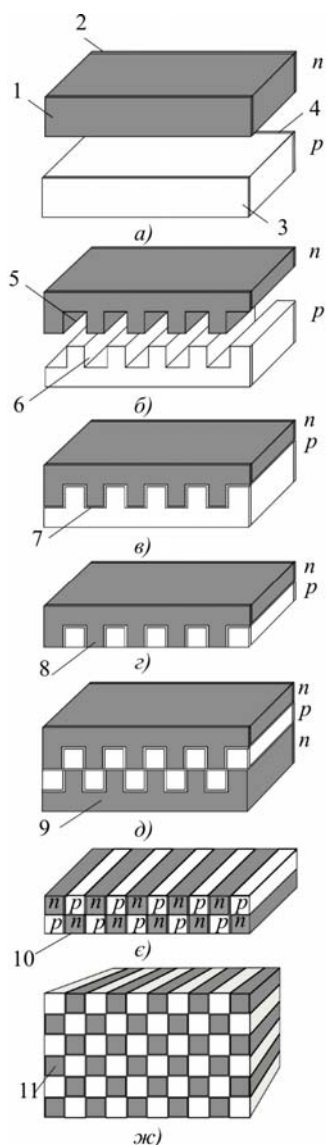


Рис. 2. Схема технології виготовлення термоелектричних мікробатарей [12]

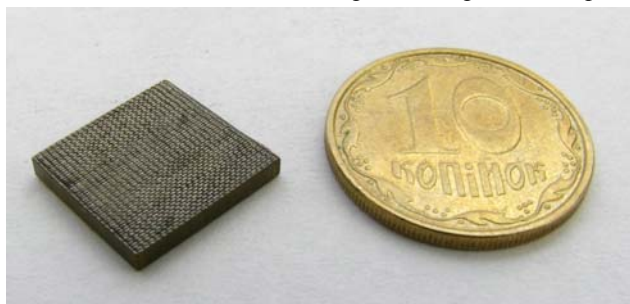


Рис.3. Зовнішній вигляд виготовленої за вказаною технологією термоелектричної мікробатарей розміром $(10 \times 10 \times 2)$ мм з перерізом віток 0.02×0.02 мм

На основі вказаної вище технології було виготовлено серію термоелектричних мікробатарей розміром $(10 \times 10 \times 2)$ мм з вітками малого перерізу від 0.02×0.02 мм до 1.0×1.0 мм. Таким чином, було експериментально підтверджено ефективність використання запропонованої технології для виготовлення термоелектричних мікробатарей з підвищеною щільністю елементів.

Висновки

1. Розроблено спеціальну технологію виготовлення термоелектричних мікробатарей з підвищеною щільністю елементів (до декількох тисяч) на основі високоефективних напівпровідникових матеріалів, що значно спрощує та механізує методику виготовлення термоелектричних сенсорів теплового потоку та мікрогенераторів для живлення малопотужної медичної апаратури.
2. Експериментально підтверджено ефективність використання запропонованої технології для виготовлення термоелектричних мікробатарей з вітками малого перерізу від 0.02×0.02 мм до 1.0×1.0 мм та довжиною віток до 30 мм.
3. Встановлено, що запропонована технологія знижує відсоток браку пластин термоелектричного матеріалу внаслідок зменшення кількості мікротріщин, що можуть виникати при їх шліфовці і, таким чином, знижує собівартість термоелектричних мікробатарей.

Література

1. Анатичук Л.І. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. – Киев, 1979. 768 с.
2. L.I.Anatychuk, *Thermoelectricity, Vol.1, Physics of Thermoelectricity* (Kyiv, Chernivtsi: Institute of Thermoelectricity, 1998), 376 p.
3. Анатичук Л.І. Термоэлектричество. Т. 2. Термоэлектрические преобразователи энергии. – Киев, Черновцы: Институт термоэлектричества, 2003. 376 с.
4. Геращенко О.А. Основы теплотриии. Кисв, 1971. 192 с.
5. Геращенко О.А., Грищенко Т.Г., Декуша Л.В. Методика конструирования оптимальных преобразователей теплового потока *Проблемы энергосбережения*. 1990. Вып.3. С. 36 – 42.
6. Демчук Б.М. Підвищення надійності багатоелементних мініатюрних термобатарей методом пасивного резервування *Термоелектрика*. 2003. № 1. С. 60 – 63.
7. Демчук Б.М., Лусте О.Я. Інформаційно-енергетичний опис термоелектричних багатоелементних термобатарей *Термоелектрика*. 2003. № 2. С. 54 – 56.
8. Патент № 67369А. Термоелектрична батарея Анатичук Л.І., Демчук Б.М., Лусте О.Я. –2004.
9. Б.М. Гольцман, З.М. Дашевский, В.И. Кайданов, Н.В. Коломоец Пленочные термоэлементы: физика и применение отв. ред. Н.С. Лидоренко. Москва, 1985. 232 с.
10. Демчук Б.Н., Лусте О.Я. Способ сборки термоэлектрической батареи Авторское свидетельство СССР № 1145857. 1984.
11. Спосіб виготовлення термоелектричної мікробатарей пат. 93217 Україна, МПК H01L 35/00. № u201403210; заявл. 31.03.14; опубл. 25.09.14, Бюл. № 18.
12. Заявка на корисну модель № u201612914 від 19.12.2016 р. Спосіб виготовлення термоелектричної мікробатарей // Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. – Інститут термоелектрики; Чернівецький національний університет ім. Ю.Федьковича. – 2016.

Надійшла до редакції 23.01.2017

Дзундза Б. С., Костюк О. Б., Маковишин В. І., Перегінчук М. Ю.

Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ ЧИСТОГО І ЛЕГОВАНОГО ПЛЮМБУМ ТЕЛУРИДУ

Досліджено вплив технологічних факторів отримання: часу та температур осадження на морфологію поверхні та термоелектричні властивості тонких плівок на основі чистого і легovanого бісмутом плюмбум телуриду $PbTe:Bi$ з вмістом бісмуту 1 ат. % (n-тип) та сполук $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ (p-тип), отриманих у відкритому вакуумі при різних температурах осадження на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт. Встановлено, що максимальну термоелектричну потужність мають зразки $PbTe:Bi$ товщиною близько 0.3 – 0.5 мкм, яка досягає 25 мкВт/К²см що є значно більше ніж у чистому плюмбум телуриді. Для плівок p-типу на основі сполук $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ термоелектрична потужність незважаючи на високі значення коефіцієнта Зеєбека є значно нижчою через невеликі значення провідності.

Ключові слова: тонкі плівки, плюмбум телурид, легування, термоелектричні властивості.

The influence of technological factors of production, namely the time and temperature of deposition, on the surface morphology and the thermoelectric properties of thin films based on pure lead telluride and bismuth-doped $PbTe:Bi$ with the content of bismuth 1 at. % (n-type) and $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ (p-type) compounds is investigated. The films were obtained in vacuum at different temperatures on fresh chips (0001) of mica-muscovite. It has been established that samples of $PbTe:Bi$ with thickness of 0.3-0.5 μm have maximum thermoelectric power. It reaches 25 $\mu W/K^2 cm$, which is much higher than that of pure lead telluride. For p-type films based on $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ compounds the thermoelectric power is much lower, despite the high values of the Seebeck coefficient, due to low conductivity values.

Keywords: thin film, lead telluride, doping, thermoelectric properties.

Вступ

Плівки на основі плюмбум телуриду є перспективними для створення на їх основі активних елементів мікро- і оптоелектроніки: детекторів і джерел інфрачервоного випромінювання оптичного спектру [1], термоелектричних перетворювачів енергії [2, 3]. Властивості тонких полікристалічних плівок у значній мірі залежать від морфології поверхні, електронних процесів, що відбуваються на міжфазних межах [4 – 7]. Ще дотепер залишається актуальною і до кінця нерозв'язаною задача отримання плівок із наперед заданими властивостями і забезпечення стабільності у часі їх електричних параметрів. Крім того, у процесі витримки плівок на повітрі завдяки акцепторній дії кисню, на поверхні утворюється шар збагачений носіями p-типу провідності, що перешкоджає отриманню стабільного матеріалу n-типу на основі чистого телуриду свинцю [8, 9].

Легування донорними домішками основної матриці дозволяє отримати стабільний у часі матеріал n-типу на основі телуриду свинцю [8]. Для матеріалу p-типу провідності можна

використовувати складні сполуки на основі $PbAgTe$.

Метою роботи є отримання стабільних у часі плівок на основі $PbTe$ осаджених на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт та дослідження впливу технологічних факторів отримання на морфологію поверхні та їх термоелектричні властивості

Методика експерименту

Плівки для дослідження отримували осадженням пари заздалегідь синтезованого матеріалу $PbTe$, $PbTe:Bi$, $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ у вакуумі на підкладки із свіжих сколів (0001) слюди-мусковіт. Температура випарника складала $T_g = 600$ °С, а температура підкладок змінювали в діапазоні $T_n = 150-250$ °С. Товщину плівок задавали часом осадження в межах (20-2100)с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МІІ-4.

Вимірювання електричних і термоелектричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях на розробленій автоматизованій установці, яка забезпечує як процеси вимірювання електричних параметрів, так і реєстрацію і первинну обробку даних, з можливістю побудови графіків часових і температурних залежностей. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти. В якості омичних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ≈ 1 мА. Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1.5 Тл.

Отримані зразки досліджувалися методами атомно-силової мікроскопії (АСМ) Nanoscope 3a Dimension 3000 (Digital Instruments USA) у режимі періодичного контакту. Вимірювання проведені в центральній частині зразків з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія). За результатами АСМ досліджень крім морфології поверхні за допомогою програми Gwyddion методом водорозділу визначені розміри окремих нанокристалів у латеральному напрямку та їх висоту.

Морфологія поверхні плівок

Аналіз результатів АСМ-досліджень (рис. 1 – 3) дає можливість встановити певні закономірності у формуванні епітаксійних наноструктур, залежно від температури підкладки та їх товщини. Так, зокрема, низькі температури осадження $T_n = 150$ °С сприяють формуванню нанокристалів із переважанням швидкості росту у тангенціальному напрямку до поверхні підкладки. На це вказує те, що їх лінійні розміри у площині підкладки по азимуту значно переважають розміри у нормальному до поверхні напрямку. Підвищення температури росту до $T_n = 200$ °С призводить до формування більш однорідних нанокристалів як за формою, так і за лінійними розмірами в латеральному та нормальному напрямках до поверхні підкладки (рис. 1, табл. 1). Так для плівок на основі чистого телуриду свинцю розміри кристалітів в латеральному та нормальному напрямках є співмірними, для легованих Bi плівок зберігається переважання латеральних розмірів хоча і значно менш виражене. Для плівок $PbAgTe$ спостерігається велика кількість крупних зерен з пологими вершинами (рис. 3). Подальше підвищення температури осадження призводить до формування на нанокристалах нових сходинок росту.

Цікавою є залежність морфології епітаксійних структур від їх товщини. Для тонких плівок на основі чистого $PbTe$ характерним є формування наноструктур із округленими гранями та без чіткої огранки (рис. 1а). Із збільшення часу осадження і, відповідно, товщини конденсату до ~ 1 мкм, має місце ріст добре сформованих нанокристалів різної висоти (20-80) нм (рис. 1б) з лінійними розмірами в основі до 100 нм.

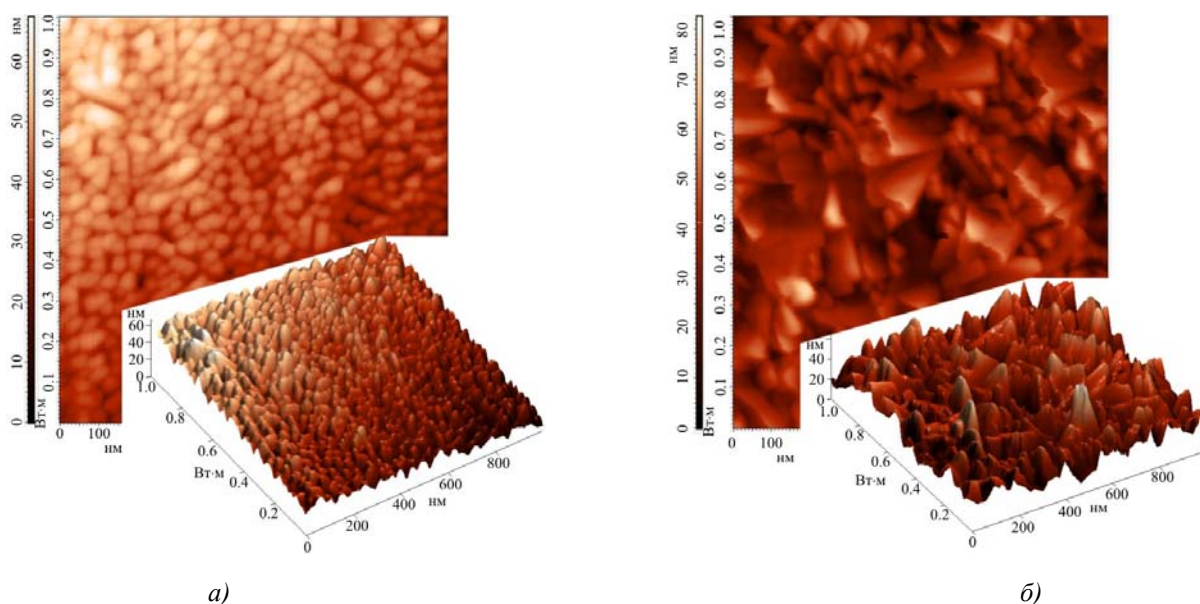


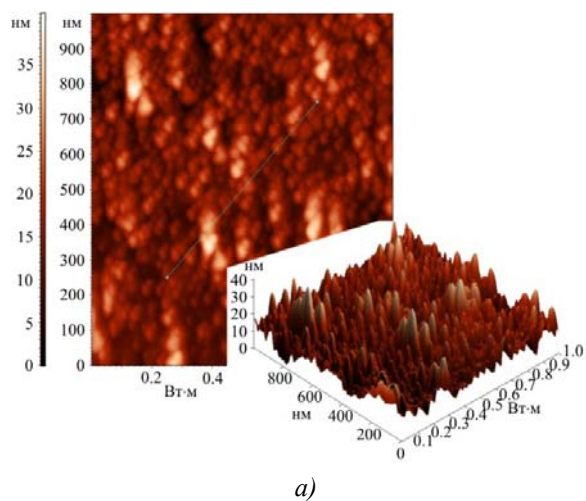
Рис. 1. АСМ-зображення поверхні плівок PbTe на сколах (0001) слюди-мусковіт, товщина d : нм – 270 (а), 810 (б).

Для плівок $PbTe:Bi$ одержані структури складаються з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Середні розміри кристалітів у перпендикулярному до поверхні напрямку складають ~ 50 нм, а у латеральному ~ 100 нм (рис. 2, табл. 1). Тонкі плівки на основі сполук $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ характеризуються достатньо однорідними кристалітами, округленими гранями і пологими вершинами, розміри у нормальному напрямку є досить малими ~ 14 нм, при зростанні товщини плівки до ~ 0.5 мкм структура плівок стає неоднорідною, з переважанням зерен у формі плоских зрізаних пірамід з висотою ~ 5 нм з основою 300-500 нм, на фоні яких наявні поодинокі зерна висотою ~ 20 нм з гострими вершинами і основою 80-100 нм. Середня шорсткість поверхні при цьому є в кілька разів меншою ніж для плівок на основі чистого $PbTe$ і складає 1-2 нм.

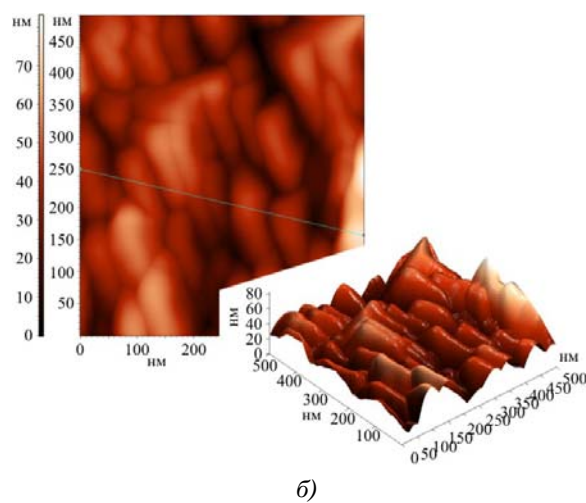
Таблиця 1

Технологічні умови осадження та основні морфологічні характеристики отриманих плівок. Температура випаровування – 600 °С, Температура осадження – 200 °С.

Сполука	Час наплення, с	Товщина (d), нм	Горизонтальний діаметр зерен (D), нм	Середня висота зерен (H), нм	Середня шорсткість (Sa), нм
$PbTe$	600	810	39	51.5	8.43
$PbTe$	445	540	24	26.2	5.57
$PbTe$	150	270	31	39.3	3.79
$PbTe:Bi$	300	320	45	16.2	1.81
$PbTe:Bi$	900	670	97	47.1	2.21
$PbTe:Bi$	1800	1620	107	60.3	3.12
$Pb_{17}Ag_2Te_{20}$	60	405	150	13.7	1.23
$Pb_{17}Ag_2Te_{20}$	35	270	100	14.1	1.86

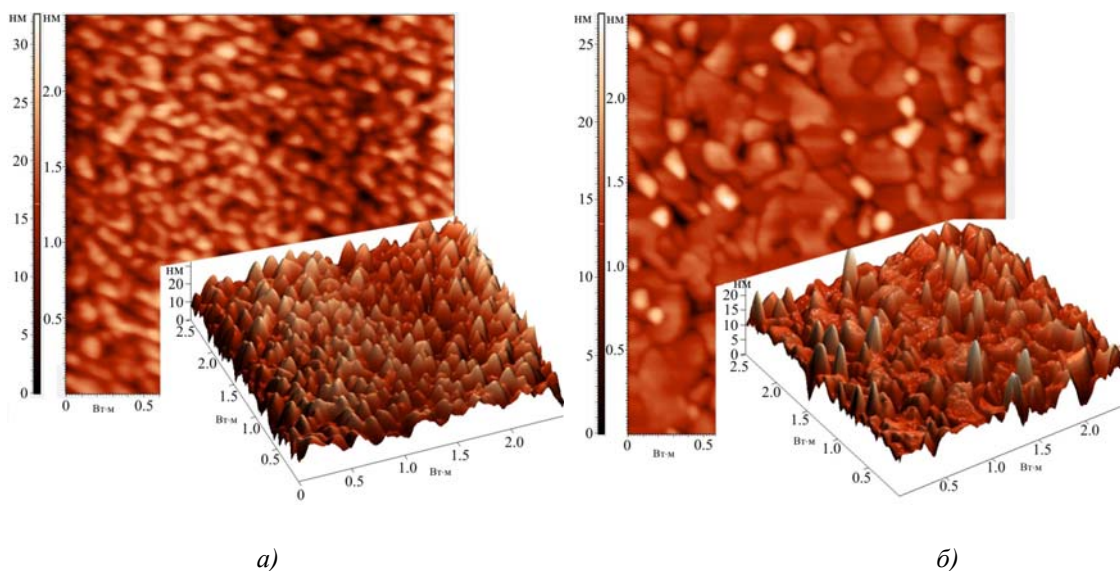


а)



б)

Рис. 2. АСМ-зображення поверхні плівок $PbTe:Bi$ на сколах (0001) слюди-мусковіт, товщина d : нм – 320 (а), 1620 (б).



а)

б)

Рис. 3. АСМ-зображення поверхні плівок $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ на сколах (0001) слюди-мусковіт, товщина d : нм – 270 (а), 405 (б).

Аналіз термоелектричних властивостей плівок

Отримані в результаті досліджень залежності питомої електропровідності σ і холлівської концентрації носіїв струму n_H , коефіцієнта Зеебека S та фактору потужності $S^2\sigma$ від товщини плівки представлені на рис.4.

З попередніх праць [1-9] можна зробити висновок що температура осадження досить суттєво впливає на термоелектричні параметри досліджуваного матеріалу. Для плівок на основі чистого телуриду свинцю питома електропровідність, холлівська концентрація носіїв заряду та фактор потужності зростають з підвищенням температури осадження, а термоЕРС має чіткий максимум при температурі осадження 200°C. За подальшого підвищення температури підкладки швидкість росту зростає більш ніж удвічі до 2.25 нм/с (рис. 2), а термоелектричні параметри матеріалу дещо погіршуються. Фактор потужності плівок на основі чистого телуриду свинцю є відносно невисоким і досягає максимуму в 6.2 мкВт/К²см при товщинах близько 400 нм. Для підвищення фактору потужності в пльомбум телурид вводили 1 ат. % легуючої домішки бісмуту. Враховуючи чіткий максимум термоЕРС подальші дослідження від товщини легovanого конденсату проводили для зразків отриманих при $T_n = 200^\circ\text{C}$.

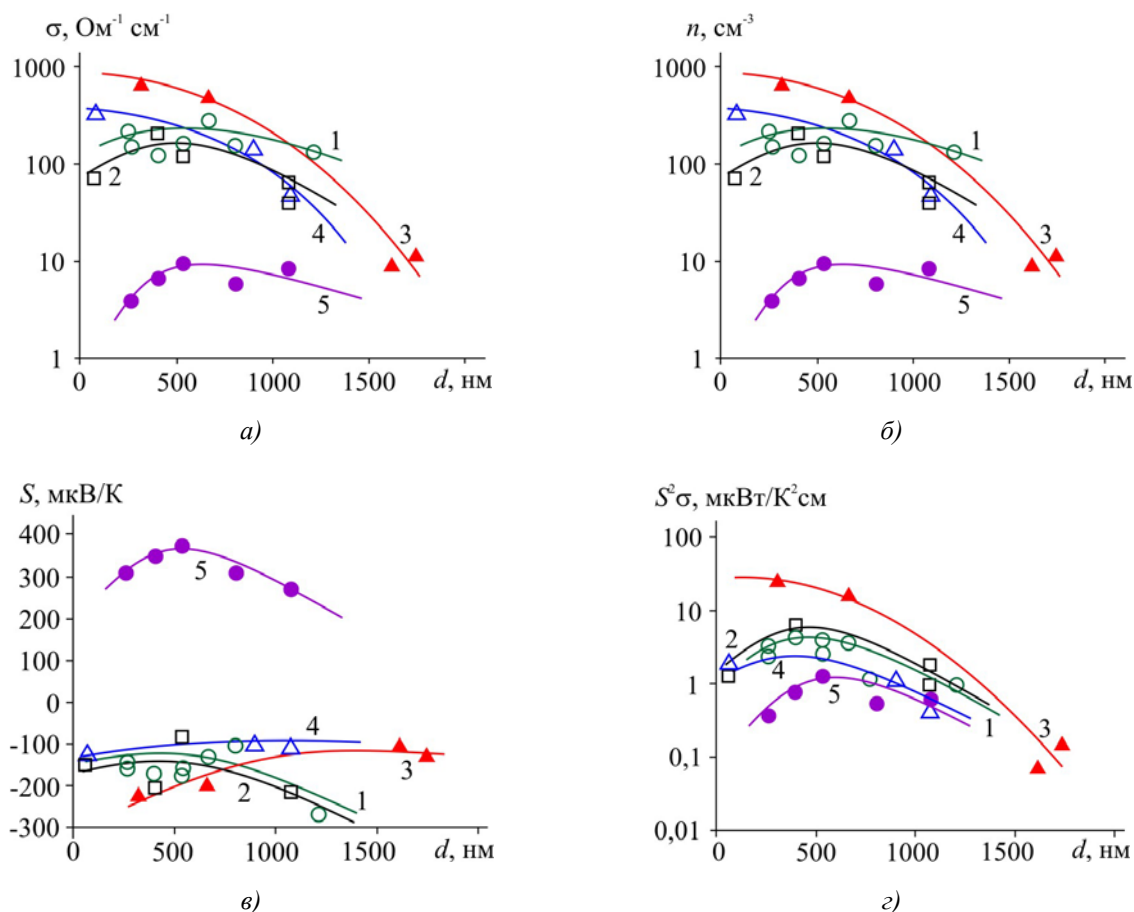


Рис 4. Залежності питомої провідності (а), холлівської концентрації n (б), коефіцієнта Зеебека (в) та термоелектричної потужності $S^2\sigma$ (г) від товщини плівок отриманих на свіжих сколах слюди. 1, \circ – плівки PbTe отримані при $T_n = 200^\circ\text{C}$; 2, \square – плівки PbTe отримані при $T_n = 250^\circ\text{C}$; 3, \blacktriangle – плівки PbTe:Bi отримані при $T_n = 200^\circ\text{C}$; 4, \triangle – плівки PbTe:Bi отримані при $T_n = 150^\circ\text{C}$; 5, \bullet – плівки Pb₁₇Ag₂Te₂₀ отримані при $T_n = 200^\circ\text{C}$.

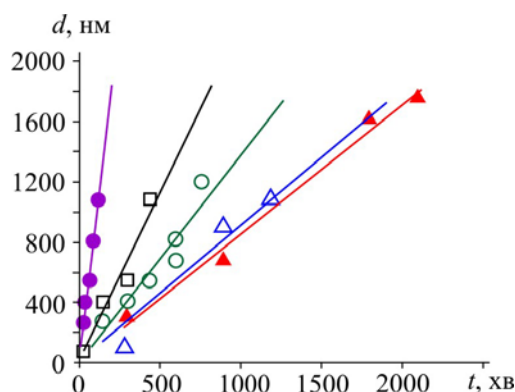


Рис. 5 – Залежність товщини плівки від часу осадження. \circ – плівки PbTe отримані при $T_n = 200$ °C; \square – плівки PbTe отримані при $T_n = 250$ °C; \blacktriangle – плівки PbTe:Bi отримані при $T_n = 200$ °C; \triangle – плівки PbTe:Bi отримані при $T_n = 150$ °C; \bullet – плівки $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ отримані при $T_n = 200$ °C.

Введення легуючої домішки вісмуту дещо зменшило швидкість осадження до 0.85 нм/с, але термоелектричні параметри таких зразків значно кращі. Зокрема легування вісмутом призвело до збільшення холлівської концентрації носіїв заряду більш ніж на порядок, зростання питомої електропровідності більш ніж утричі при практично незмінній термоЕРС, що дозволило досягнути суттєвого підвищення термоЕРС до 25 мкВ/К. Також слід звернути увагу на товщинну залежність термоЕРС, яка демонструє чіткий максимум при товщина близько 320–400 нм. Зростання фактору потужності пов'язане з покращенням структурної досконалості плівок (рис. 5), що призводить до зменшення впливу розсіювання на межах зерен, і значного підвищення питомої електропровідності. За досить малих товщин зростає роль розсіювання носіїв на поверхні плівки і провідність значно зменшується.

Для плівок на основі $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ p-типу провідності досягнути таких високих значень фактору потужності не вдалося, незважаючи на достатньо високі значення коефіцієнта Зеєбека 300–400 мкВ/К, через невисоку питому електропровідність до $10 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Товщинна залежність термоелектричної потужності також демонструє чіткий максимум при товщина близько 500 нм, що пов'язано з суттєвою зміною структури плівок при даних товщинах.

Висновки

1. Досліджено вплив технологічних факторів на структуру, морфологію поверхні і термоелектричні властивості парофазних тонких плівок на основі чистого і легovanого бісмуту пльомбум телуриду $PbTe:Bi$ та сполук $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ отриманих парофазними методами на підкладках слюди.
2. Встановлено, що максимальну термоелектричну потужність мають зразки $PbTe:Bi$ при вмісті Bi 1 ат. % товщиною близько 320–400 нм, яка досягає $25 \text{ мкВт/К}^2\text{см}$ що є значно кращою ніж у чистому стану телуриді. Для плівок на основі $Pb_{17}Ag_2Te_{20}$ максимум термоелектричних характеристик спостерігається при дещо більшій товщині – близько 500 нм.
3. Показано, що тонкі плівки на основі PbTe мають покращені термоелектричні параметри у порівнянні із масивними зразками.

Робота частково виконана згідно наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0117U002407) та проекту ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0117U003188).

Література

1. V.M.Shperun, D.M.Freik, and R.I.Zapukhliak, *Thermoelectricity of Lead Telluride and its Analogs* (Ivano-Frankivsk: Plai, 2000), 250 p.
2. E.P.Sabo, Technology of Chalcogenide Thermoelements. Physical Fundamentals. Structure and Properties of Materials, *J.Thermoelectricity* 1, 61 (2002).
3. T.Kajikawa, Current Status of Research and Dvelopments in Technology of Thermoelectric Generation in Japan, *J.Thermoelectricity* 1, 18-30 (2009).
4. M.Green, *Surface Properties of Solids* (Moscow: Mir, 1972).
5. Y.P. Saliy, D.M. Freik, I.K. Yurchyshyn, and I.M. Freik, Periodicity of the Distribution of Intrinsic Defects in Epitaxial PbTe Films, *J. Nano- and Electronic Physics* 5(3), 03038-1 (2013).
6. D.M. Freik, Y.P. Saliy, I.M. Lishchynskyy, V.V. Bachuk, and N.Y. Stefaniv, Evolution of Growth Processes of Paraphase Nanostructures of Lead Telluride, *J.Nano- and Electronic Physics* 4(2), 02011-1 (2012).
7. L.I.Anatychuk, *Thermoelements and Thermoelectric Devices: Reference Book* (Kyiv: Naukova Dumka, 1979), 768 p.
8. D.M.Freik, I.V.Horichok, N.I.Dykun, and Yu.V. Lysiuk, Influence of Manufacturing Technology on the Thermoelectric Properties of Nonstoichiometric and Doped Lead Telluride and Solid Solutions on its Basis, *J.Thermoelectricity* 2, 43 (2011).
9. D.M.Freik, M.A.Galushchak, and L.I.Mezhilovskaya, *Physics and Technology of Thin Films* (Lviv: Vyshcha Shkola, 1988), 182p.

Надійшла до редакції 12.11.2016

УДК 621.315.592

Джелайлі Абдель Бакі, Корті Абдель Іллах Набіль

Енергетична й прикладна теплова лабораторія (ЕТАР), Факультет
машинобудування, Університет Тлемсена, Алжир

**ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІБРИДНОЇ СОНЯЧНОЇ СТІНИ,
ІНТЕГРОВАНОЇ В ПІВДЕННИЙ ФАСАД ДЛЯ ПАСИВНОГО
ОПАЛЕННЯ БУДИНКІВ**

Сьогодні будівельники повинні думати про нові стратегії для досягнення найкращих проектів екологічно безпечних і енергоефективних будівель. Добре сплановані стратегії пасивного опалення при проектуванні будівлі можуть значно знизити її енергоспоживання. У даній статті досліджено запропоновану конструкцію південного фасаду приміщення, що об'єднує гібридну сонячну стіну й вікно для пасивного опалення приміщення. Моделювання для тривимірної моделі вбудованої фотоелектричної стіни Тромба було виконано 10 грудня 2015 року. Розподіл температури й швидкості повітря в приміщенні впливає із результатів моделювання. Отримані результати показують, що різниця температур між входом і виходом із сонячної стіни може досягти 9 °С. Тривимірний аналіз запропонованої моделі чітко показує, що тепловим впливом вікна на пасивне нагрівання нехтувати не можна. Між тим, моделювання щоденного електричного ККД перетворення й середньої температури повітря в приміщенні з даною системою свідчить, що ці параметри можуть досягати 18 % і 28 °С, відповідно, за максимального потоку енергії сонячного випромінювання, рівного 470 Вт/м².

Ключові слова: природна вентиляція, стіна Тромба, фотоелектричні елементи, гібридна сонячна стіна

Actually building designers have to think about new strategies to achieve the best sustainable building designs. Well-planned passive heating strategies in building design may reduce significantly building's energy consumption. In this, paper a proposed design of south façade of a room by integrating a hybrid solar wall and a window in case to heat passively a room is studied. The simulations for three-dimensional model of BIPV Trombe wall system have been carried out for December 10th, 2015. The temperature and velocity distribution of indoor air in different position inside the room are obtained from the simulation results. The obtained results show that the temperature difference between the inlet and the outlet of the solar wall can reach 9 °C. The 3D analysis of the proposed model show clearly that the window's thermal effect on the passive heating can't be neglected. Meanwhile, the simulation daily electrical efficiency conversion and average indoor air temperature of this system can reach 18 % and 28 °C respectively for maximum solar radiation of 470 W/m².

Key words: natural ventilation, Trombe wall, photovoltaic cells, hybrid solar wall

Вступ

Контроль природної вентиляції дозволяє вирішити численні питання. По-перше, він

дозволяє забезпечити достатню якість повітря в приміщенні для здоров'я мешканців, замінюючи повітря, зіпсоване різними джерелами забруднення (кухні, ванні кімнати, майстерні, і т.д.) на свіже повітря. По-друге, він сприяє цілісності будівель за рахунок видалення вологи, яка може викликати пошкодження.

Будь-яке рішення з вентиляції повинно бути адаптоване до місцевого контексту: кліматичного, міст, технічного й економічного. Наш прототип забезпечує пасивне опалення приміщення на основі явища природної конвекції. Використання сонячної енергії в середовищі проживання для зменшення споживаної енергії було предметом декількох досліджень. Метод опалення, заснований на сонячній системі збору, акумулювання й рекуперації тепла, був розроблений у Французькому національному центрі наукових досліджень професором Тромбом [1].

Ramadan Bassiouny зі співавторами [2] також досліджував (2008) вплив певних параметрів на термічні характеристики сонячної витяжної труби з метою оптимізації її конструкції. З отриманих результатів випливає, що ширина витяжної труби має дуже важливий вплив на кратність обміну повітря у порівнянні із шириною впускної секції. Результати показують, що існує оптимальна секція всмоктування, за межами якої кратність обміну повітря починає знижуватися. Був зроблений висновок, що збільшення розмірів впускного отвору всього в три рази, збільшує кратність обміну повітря майже на 11%. Однак збільшення ширини впускної труби в три рази покращує кратність обміну повітря майже на 25%, при збереженні постійної секції всмоктування. Ті ж учені дослідили в 2009 році [3] сонячну витяжну трубу, встановлену на похилому даху, щоб побачити вплив нахилу на термічні характеристики витяжної труби. Результати показують, що нахил суттєво впливає на інтенсивність вентиляції й повітряного потоку, що проходить через витяжну трубу. У даному дослідженні показано, що оптимальний кут нахилу витяжної труби становить від $45 - 75^\circ$ до 28.4 широти.

Guohua Gan зі співавторами [4] займався чисельними дослідженнями природної вентиляції через вертикальну сонячну витяжну трубу, використовуючи CFD-модель. Моделювання виконується із застосуванням двох полів: перше (s) ідентично розмірам порожнини витяжної труби, а друге (L) розширено. Показано, що використання двох зон ефективно для моделювання при різноманітній вентиляції, однак використання одного поля, ідентичного розмірам порожнини витяжної труби, сприятливе для довгих витяжних труб, де домінуючою є міцність стіни. Фотоелектричні елементи адаптовані для генерування електричної потужності з використанням гібридної сонячної стіни. Basak Kundakci і Zerrin Yilmaz [5] досліджують розрахункові параметри, що впливають на теплову ефективність сонячної стіни, такої як південний фасад.

Чисельне моделювання, що проведене Bourdeau і Jaffrin [6], а також Bourdeau зі співавторами [7] показало, що застосування сонячної стіни товщиною 3.5 см може замінити бетонну стіну товщиною 15 см. Застосування матеріалу, що міняє агрегатний стан (PCM) знижує на 90 % масу стіни, що акумулює енергію, і підвищує її ефективність на 20 % [8].

Zlaweski зі співавторами [9] дійшов висновку, що сонячна енергія, яка проходить через заклену поверхню, складає приблизно $78 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$; стіна з PCM абсорбує $37.7 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$, що складає 49 % додаткової енергії. Стіна з PCM генерує $23.5 \text{ кВт}\cdot\text{год}/\text{м}^2$ у відкритій порожнині, і це складає 68 % поглинутої енергії. Таким чином, ефективність цієї стіни не перевищує 30 %. Мета даної роботи – створити тривимірну чисельну модель пасивного опалення приміщення з гібридною сонячною стіною. Даний прототип розроблений для охолодження фотоелектричного елемента й забезпечення пасивного опалення нашого будинку в холодний період року.

Фізична модель

На рис. 1 показана схема фізичної області з приєднаною до неї гібридною сонячною стіною довжиною L і шириною d . Розглянута область має вікно (1м X 1м), і знаходиться на висоті 1 м від підлоги. Розміри приміщення 3.5м x 3м x 3м (рис. 1), гібридна сонячна стіна має довжину 1.8 м і ширину 1.2 м, а повітряний зазор складає 0.5 м.

Система стіни Тромба - фотоелектричного елемента, як показано на рис.1, складається з напівпрозорої панелі фотоелектричного елемента, теплоакумуючої стіни, що виконує роль абсорбера тепла й повітропроводу між ними. Є також два повітропроводи для зимового опалення. Система фотоелектричного елемента-стіни Тромба працює як оригінальна стіна Тромба і її докладний опис можна знайти в роботі [10].

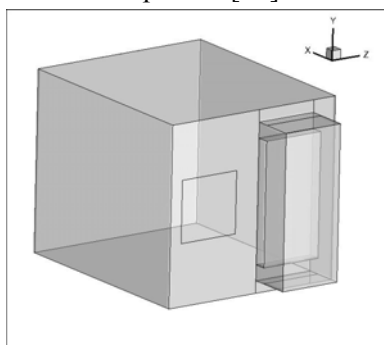


Рис. 1. Загальна схема фізичної області.

Граничні умови

Розглянута нами область являє собою тривимірне приміщення (рис. 2), у якому є гібридна сонячна стіна й вікно на південному фасаді. Усі стіни досліджуваних приміщень адіабатичні, за винятком південної стіни. На південній стіні й в залізобетонному покритті створюється додатковий ефект конвекційного й радіаційного теплового потоку.

Значення потоку енергії сонячного випромінювання взяті з реальних кліматичних даних типового дня в Тлемсені. Конвективний коефіцієнт теплопередачі, зумовлений вітром, визначається рівнянням (1), рекомендованим McAdams [11]:

$$h = 5.67 + 3.86V_g \quad (1)$$

де V_g – швидкість вітру.

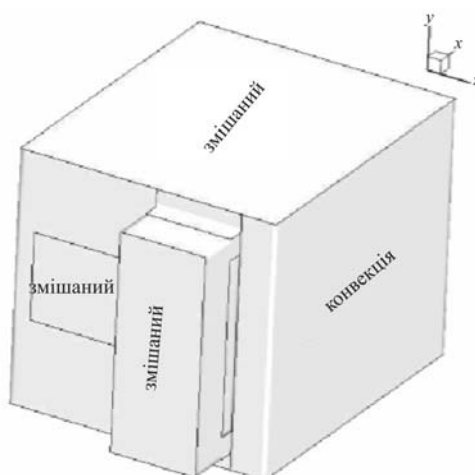


Рис. 2. Граничні умови, адаптовані в моделі CFD.

Повітря всередині гібридної сонячної стіни нагрівається за рахунок парникового ефекту. Тепле повітря, яке має меншу густину ніж холодне, піднімається, у результаті чого відбувається всмоктування свіжого повітря. Циркуляція повітря відбувається природним шляхом без механіки; ця циркуляція забезпечує також охолодження нашого фотоелектричного елемента. Випуск у верхній частині сонячної стіни відбувається в напрямку, протилежному впуску (у нижній частині сонячної стіни). Розміри вхідної секції сонячної стіни аналогічні розмірам вихідної секції. Моделювання здійснюється в ламінарному режимі, і потік повітря від самого початку вважається стабільним.

Обговорення результатів

У наступних розділах представлені числові результати, отримані при тривимірному нестационарному турбулентному моделюванні з використанням стандартної моделі $k-\epsilon$ з посиленою функцією стіни для приєднаної моделі сонячної витяжної труби.

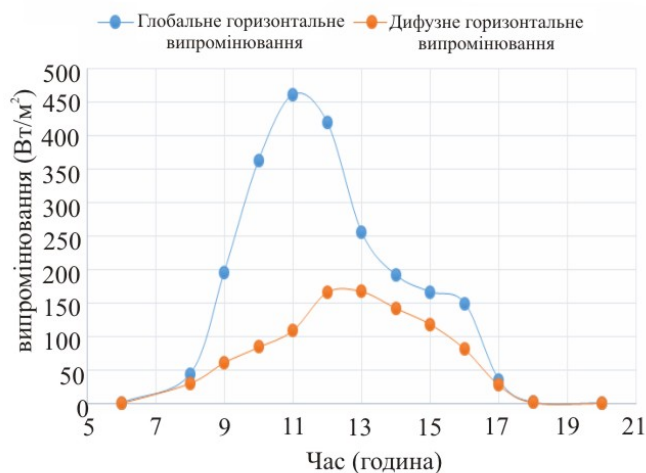


Рис. 3. Погодинне сонячне випромінювання в Тлемсені впродовж 10 грудня.

Моделювання виконувалося на основі даних одного зимового дня (10 грудня) у Тлемсені (висота 750 м, широта $35^{\circ}28'N$ і довгота $17^{\circ}1'W$). Погодинна зміна глобального й дифузійного горизонтального сонячного випромінювання впродовж 24 годин обраного дня показане на рис.3.

Після проектування моделей за допомогою програм Gambit, їх мережеву конфігурацію утворюють організовані мережі. Граничні умови моделей визначаються моделлю на основі рис. 2, хоча ці умови можуть змінюватися програмою FLUENT на наступних етапах аналізу.

Комерційний CFD-пакет, FLUENT, заснований на методі скінчених елементів, був використаний для тривимірного моделювання за допомогою сегрегованого розв'язувача.

На другому етапі моделі використовуються в програмному забезпеченні FLUENT (FLUENT 6.3.26), умова розв'язку описана таким чином:

- Розв'язувач: на основі стискання.
- Простір: 3D.
- Формулювання: неявне.
- Час: нестационарний.
- Робочий тиск: 101325Па.
- Критерій збіжності був установлений на рівні 10^{-6} для всіх параметрів.

Для перевірки точності розробленої чисельної моделі ми пропонуємо порівняти отримані результати з експериментальними, отриманими Basak Kundakci і Zerrin Yilmaz [4], які вивчали систему стіни Тромба з одношаровою скляною, двошаровою скляною й фотоелектричною панелями. На рис. 4 представлена погодинна зміна температури поверхні фотоелектричного елемента, зареєстрована протягом двох днів підряд. Порівняння показує, що наші результати, представлені пунктирною чорною кривою, добре узгоджуються з наведеними в літературі [4]. Це підтверджує достатню точність методу, запропонованого в даній роботі.

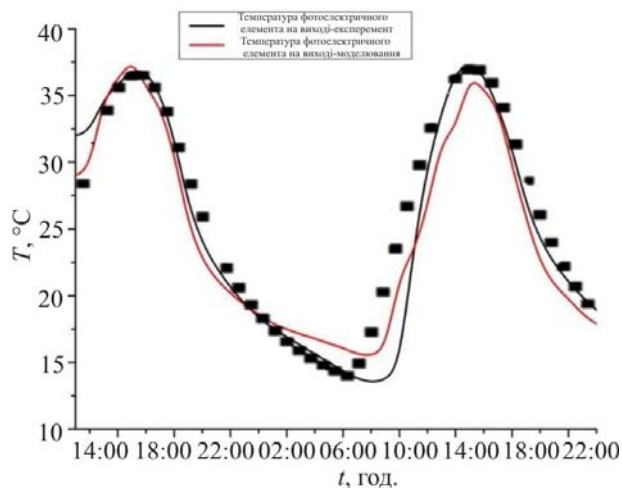


Рис. 4. Підтвердження результатів.

На рис. 5 і рис. 6 показано температурний профіль, що реєструвався через кожні дві години, починаючи з 07:00. Більш високі значення інтенсивності сонячного випромінювання підвищують температуру повітря у витяжній трубі, і різниця температур повітря на вході й виході з гібридної сонячної стіни також зростає (рис. 5).

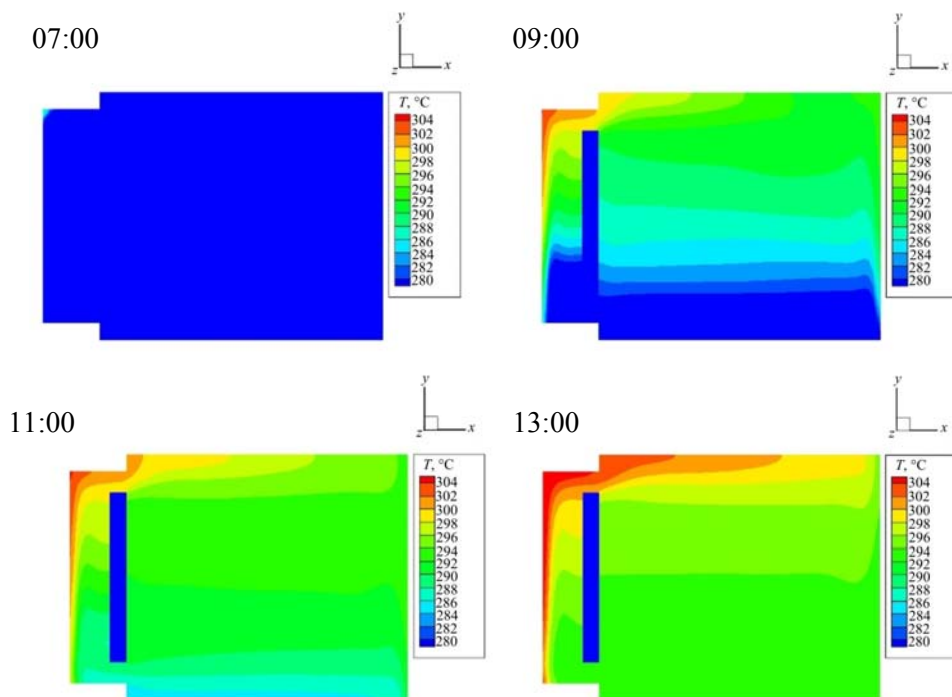


Рис. 5. Температурний профіль, що реєструвався через кожні дві години ($z = 2.4\text{м}$).

Підвищення температури повітря в пропонуваній моделі пропорційне до інтенсивності сонячного випромінювання. Збільшення цієї інтенсивності підвищує температуру фотоелектричного елемента й, отже, підвищує температуру повітря усередині гібридної сонячної стіни. Чітко видно, що важливі значення температури реєструються поблизу фотоелектричного елемента й вікна. Повітря в приміщенні нагрівається природним шляхом за рахунок ефекту сонячної витяжної труби, який пояснюється нижче.

На рис. 4 показано, що вікно більш суттєво впливає на пасивне нагрівання повітря в приміщенні. Тепловим ефектом, зумовленим наявністю вікна в південній стіні, нехтувати не можна, що підтверджується тривимірним аналізом цієї проблеми.

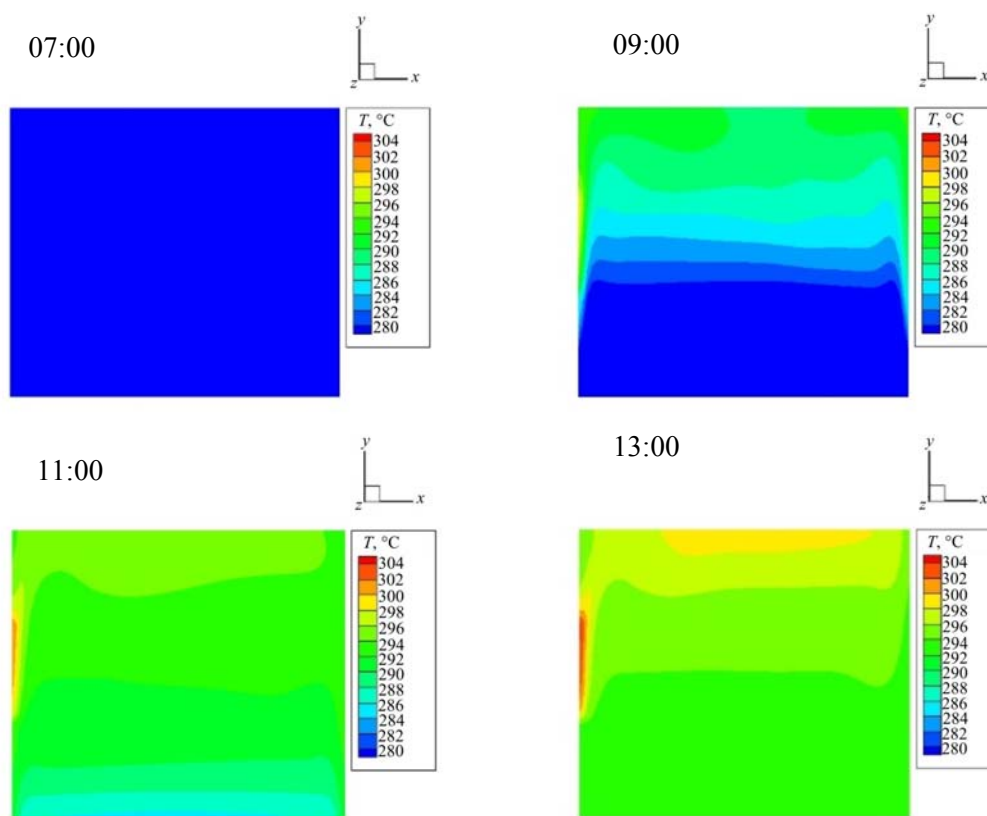


Рис. 6. Температурний профіль, що реєструвався через кожні дві години ($z = 1\text{м}$).

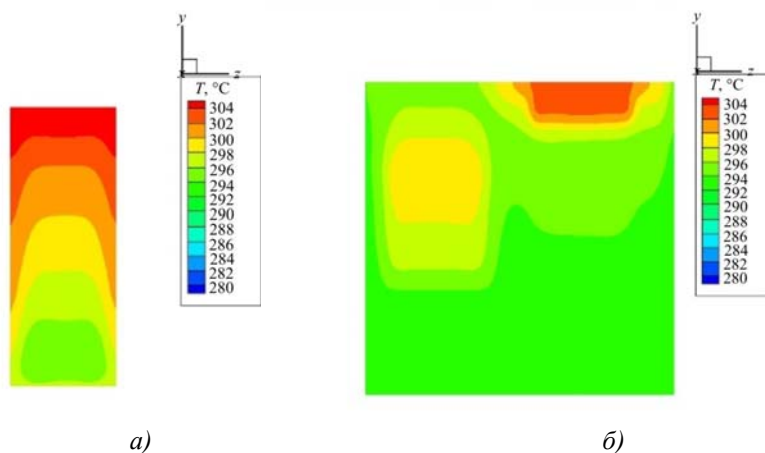


Рис. 7. Температурний профіль поблизу фотоелектричного елемента (а) і вікна (б).

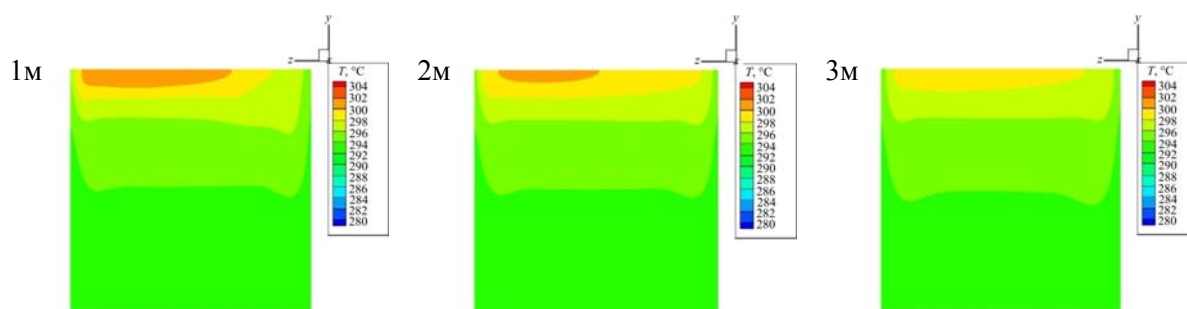


Рис. 8: Температурний профіль через 1, 2 і 3 м уздовж осі X від південного фасаду, відповідно.

На рис. 7 показано розподіл температури повітря усередині гібридної сонячної стіни поблизу фотоелектричного елемента (а) і розподіл температури повітря в приміщенні поблизу вікна (б). На рисунку показані значні зміни температури відповідно до коливань інтенсивності сонячного випромінювання. Зростання інтенсивності обумовлює збільшення всіх температур. Протягом усього дня ми відзначаємо, що фотоелектричний елемент реєструє найбільшу температуру. Як видно з рис. 7, температура досягає 304К поблизу фотоелектричного елемента й 300К поблизу вікна.

На рис. 8 показана еволюція температурних полів усередині контрольного приміщення. Тепло, що генерується на рівні фотоелектричного елемента й вікна, значно впливає на розподіл температур у приміщенні, як видно на рис.8. Усередині приміщення зафіксовані високі температури біля стелі (≤ 302 K).

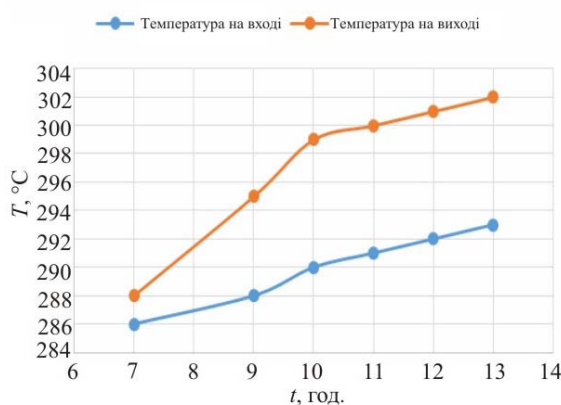


Рис. 9. Зміна температури на вході й виході з гібридної сонячної стіни.

Як видно з рис.9, порівнюються температури на вході й виході з гібридної сонячної стіни. Свіже повітря в приміщенні замінюється повітрям, нагрітим природним шляхом за рахунок парникового ефекту в гібридній сонячній стіні протягом дня. Температура повітря на вході й виході з гібридної сонячної стіни досягає максимального значення о 13⁰⁰ і становить, відповідно, 302 K і 293 K.

На рис. 10 показана погодинна зміна електричного ККД з температурою поверхні фотоелектричного елемента протягом обраного дня 10 грудня. Тут ККД перетворення фотоелектричного елемента пов'язаний з температурою елемента як:

$$\eta_{\phi} = \eta_0 (1 - 0.0045(T - 298.15)) \quad (2)$$

η_0 – електричний ККД у стандартних умовах (Вт/м², 25 °C) [12].

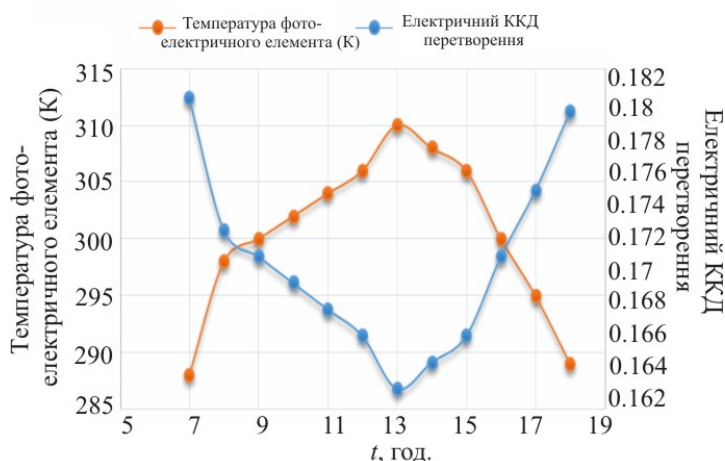


Рис. 10. Погодинна зміна ККД і температури фотоелектричного елемента в обох моделях.

Фотоелектричний елемент може виробляти електрику протягом дня під впливом сонячного випромінювання. Як видно на рис. 14, максимальне значення електричного ККД перетворення зафіксовано в 06⁰⁰ і становить 18.02 %, тоді як мінімальне значення температури поверхні фотоелектричних елементів становить 14 °С. Електричний ККД падає до свого мінімального значення протягом дня в 13⁰⁰, що складає 16.3 %, коли температура поверхні фотоелектричних елементів підвищується до свого максимального значення 37 °С. Потім електричний ККД перетворення зростає до 17.94 % в 18⁰⁰, коли температура поверхні фотоелектричних елементів знижується до 16°С.

Висновки

Мета даної роботи – представити теплові характеристики гібридної сонячної стіни, інтегрованої в будівлю з пасивною системою сонячного опалення в Тлемсені. Для чисельного моделювання застосовується ізольований розв’язувач з даними про реальні кліматичні умови міста Тлемсен.

По-перше, у даному дослідженні показано, що сонячна стіна є ефективним рішенням для пасивного опалення будівель. При використанні сонячної стіни температура повітря в приміщенні може досягати 28 °С, коли температура навколишнього середовища нижче 21 °С.

По-друге, отримані результати показують, що наша гібридна сонячна стіна забезпечує гарне охолодження фотоелектричного елемента, що дозволило нам досягти більш високої електричної потужності.

Цікаво відзначити, що надлишкове тепло, виділене фотоелектричним елементом, використовується для пасивного опалення нашого приміщення, незважаючи на те, що фотоелектричний елемент охолоджується свіжим повітрям, що надходить із приміщення.

Існує декілька способів підвищити ефективність нашої сонячної стіни, наприклад, покращити ізоляцію навколишньої стіни, щоб обмежити втрати тепла назовні, або інтегрувати рст-матеріал (що міняє агрегатний стан), щоб продовжити термін служби нашої стіни.

Література

1. Utzinger D. M., Analysis of Building Components Related to Direct Solar Heating of Building, M.S. Thesis, University of Winconsin, Madison (1979).

2. Bassiouny Ramadan, Koura Nader S.A.. An Analytical and Numerical Study of Solar Chimney Use for Room Natural Ventilation. *Energy and Buildings* (2008) 40, p. 865 – 873.
3. Bassiouny Ramadan, Korah Nader S.A.. Effect of Solar Chimney Inclination Angle on Space Flow Pattern and Ventilation Rate, *Energy and Buildings* (2009) 41, p. 190–196.
4. Gan Guohui. Simulation of Buoyancy-Driven Natural Ventilation of Buildings-Impact of Computational Domain. *Energy and Buildings*. (2010) 42, p. 1290–1300.
5. Koyunbaba Basak Kundakci, Yilmaz Zerrin. The Comparison of Trombe Wall Systems with Single Glass, Double Glass and PV Panels, *Renewable Energy* (2012) 45, p. 111–118.
6. Bourdeau L., Jaffrin A.. Actual Performance of a Latent Heat Diode Wall. In: *Proceedings of Izmir International Symposium II on Solar Energy Fundamentals and Applications*, (Izmir, Turkey, 1979).
7. Bourdeau L.. Study of Two Passive Solar Systems Containing Phase Change Materials for Thermal Storage. In: Hayes, J., Snyder, R. (Eds.), *Proceedings of the Fifth National Passive Solar Conference* (19 – 26 October, Amherst, Newark, DE, American Solar Energy Society, p. 297, 1980).
8. Knowles T.. Proportioning Composites for Efficient Thermal Storage Walls, *Solar Energy* (1983) **31** (3), p. 319–326.
9. Zalewski Laurent, Joulin Annabelle, el Lassue Steten, Dutil Yvan, Rouse Daniel. Experimental Study of Small-Scale Solar Wall Integrating Phase Change Material. *Solar Energy* (2012) 86, p. 208–219.
10. Jie Ji, Hua Yi, Wei He, Gang Pei, Jianping Lu, Bin Jiang. Modeling of a Novel Trombe Wall with PV Cells. *Building and Environment*, in press.
11. McAdams W. H.. *Heat Transmission, third edition* (Mcgraw-hill, New York, 1954).
12. Zondag H. A., Vries D.W. de. Helden W. G. J.van, Zolingen R. J. C. van, Steenhoven A. A.. The Thermal and Electrical Yield of a PV-thermal Collector, *Sol Energy* (2002) **72**(2), 113–28.

Надійшла до редакції 10.01.2017

УДК 621.315.592

Гурам Бокучава¹, Карло Барбакадзе¹, Гіоргій Дарсавелідзе¹,
Борис Широков²

¹Сухумський Фізико-Технічний Інститут ім. І. Векуа
вул. Мінделі 7, Тбілісі, 0186, Грузія;

²Національний науковий центр «Харківський фізико-технічний інститут»
вул. Академічна 1, Харків, 61108, Україна

ДОСЯГНЕННЯ СУХУМСЬКОГО ФІЗИКО-ТЕХНІЧНОГО
ІНСТИТУТУ ІМ. І. ВЕКУА В ОБЛАСТІ
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
Й ПРИЛАДОБУДУВАННЯ

У статті висвітлено етапи розробки й виготовлення термоелектричних генераторів різного призначення в Сухумському фізико-технічному інституті ім. Іллі Векуа. Аналітичні і експериментальні дослідження, проведені в СФТІ наприкінці 1950-х років, виявили великі перспективи для створення високоефективних термоелектричних генераторів для ядерних енергетичних установок (ЯЕУ) наземного й космічного призначення. В 1964 році в СФТІ був створений термоелектричний перетворювач для першої у світі ядерної енергетичної установки «Ромашка». В 1965 році був створений однокаскадний термоелектричний перетворювач «БУК», а в 1969 році створений двокаскадний ТЕГ «БУК» з електричною потужністю 2,8 кВт. З початку 2000 року в інституті були відновлені роботи зі створення високотемпературних термоелектричних матеріалів і пристроїв на основі SiGe. Був проаналізований вплив реакторного випромінювання на термоелектричні характеристики SiGe і інших матеріалів. Для розробки радіаційно-стійких матеріалів високотемпературних термоелектричних елементів були відібрані B₄C р-типу й Si_{0,7}Ge_{0,3} n-типу. Ведуться розробки нових термоелектричних перетворювачів на основі відносно недороговартісних сплавів SiGe, що містять 5 – 10 ат. % Ge.

Ключові слова: термоелектрогенератор, сплави SiGe, «Ромашка», «Бук», радіоізотопне паливо, карбід бору.

The paper presents the stages of the development and manufacture of various-purpose thermoelectric generators at Sukhumi Ilia Vekua Institute of Physics and Technology (SIPT). Analytical and experimental studies conducted at SIPT in the late 1950s revealed great prospects for the creation of high-efficiency thermoelectric generators for nuclear power plants of terrestrial and space application. In 1964, a thermoelectric converter for the world's first nuclear power plant, "Romashka," was built at SIPT. In 1966, a single-stage thermoelectric converter "Buk" was created, followed in 1969 by a two-stage TEG "Buk" with an electric power of 2.8 kW. Since the beginning of 2000, the institute has resumed work on the development of high-temperature thermoelectric materials and devices based on SiGe. The effect of reactor radiation on the thermoelectric characteristics of SiGe and other materials was analyzed. To develop radiation – resistant materials for high-temperature thermoelements, p-type B₄C and n-type Si_{0,7}Ge_{0,3} were

chosen. New thermoelectric converters are being developed on the basis of relatively inexpensive SiGe alloys containing 5 – 10 at. % Ge.

Key words: thermoelectric generator, SiGe alloys, “Romashka”, “Buk”, radioisotope fuel, boron carbide.

Вступ

У хронологічній послідовності викладено основні досягнення СФТІ в області термоелектричного матеріалознавства й приладобудування: одержання об'ємних кристалів Ge, Si і SiGe (1955 – 1958 рр.), синтез термоелектричних сплавів, розробка технології одержання високотемпературних комутаційних переходів, створення високотемпературних термоелектричних батарей разом з Інститутом Ядерної енергії ім. І. Курчатова, Подольським Науково-Дослідним Інститутом і Харківським Фізико-Технічним Інститутом, розробка й створення ядерно-енергетичної установки «Ромашка» (1964 р.), створення експериментального зразка однокаскадного термоелектричного генератора «Бук» (1966 р.). Успішно вирішена проблема розробки низькоомних і стабільних комутаційних переходів до телуридів Pb і Ge, одержання термостійких гілок термоелементів і створення високоефективної термоелектричної батареї з антисублімаційним покриттям. Результати проведених робіт були використані при створенні двокаскадного термоелектричного генератора для ядерної енергетичної установки (ЯЕУ) космічного призначення «Бук».

В 70-х роках у СФТІ створений цілий ряд ТЕГ, що працюють на радіоізотопному паливі в різних діапазонах температур.

В 80-х роках ХХ сторіччя розроблені малопотужні ТЕГ для використання в мікроелектроніці, медицині й військовій сфері. Розроблені також ТЕГ «Гамма» для роботи в глибоководних умовах, екологічно чисті охолоджувальні пристрої, мікроохолоджувачі, які забезпечують стабілізацію температури фотоприймачів з високою чутливістю.

В 2003-2013 роках виконаний ряд міжнародних проектів, що стосуються проблем термоелектричного приладобудування й оптоелектронних пристроїв на базі SiGe.

У даний час розробляються термоелектричні батареї й генератори на базі сплавів SiGe з відносно низьким вмістом Ge (5 – 10 ат. %) у ТЕГ-ах, призначених для застосування в опалювальних печах у системах центрального газового опалення, а також катодного захисту магістральних трубопроводів енергоносіїв; ведеться розробка спільного проекту по створенню трьохкаскадного термоелектричного генератора за участю СФТІ ім. І. Векуа, Інституту Термоелектрики НАН України й Національного Наукового Центру «Харківський Фізико-Технічний Інститут» НАН України.

На початку 1950-х років Сухумський фізико-технічний інститут (СФТІ) почав дослідження в області фізики й технології напівпровідникових матеріалів. Це було обумовлено необхідністю створення нових високочистих матеріалів – германію та кремнію – для напівпровідникової електроніки, що швидко розвивається.

SiGe сплави, як термоелектричні матеріали, уперше було запропоновано А. Ф. Іоффе в 1954 році [1]. В 1956 році вперше в СФТІ розпочаті дослідження в технології для виробництва сплавів Ge-Si. Роботи були продовжено декількома дослідниками СРСР і США.

В 1958 році, у зв'язку з необхідністю освоєння космічного простору, Інституту було доручено розробити термоелектричний перетворювач енергії, що працює на ядерному паливі. Вибір СФТІ для виконання цього завдання був обумовлений його успіхами й досягненнями в одержанні германію й кремнію напівпровідникової чистоти та германій-кремнієвих сплавів,

одержанням уперше в СРСР монокристалу германію в 1954 році й монокристалу кремнію в 1956 році. В 1958 – 1960 рр. було розроблено та виготовлено пристрої та устаткування для синтезу та дослідження сплавів $SiGe$; отримані ефективні термоелектричні сплави $Si_{0.93}Ge_{0.07}$ n- та p-типу провідності; розроблено технологію одержання високотемпературних комутаційних переходів (~ 1000 °C) та виготовлено високотемпературні термоелектричні батареї. У 1964 році вперше в світі під керівництвом І. Гвердцители було розроблено та виготовлено термоелектричний генератор для ядерної енергетичної установки «Ромашка» (рис. 1).

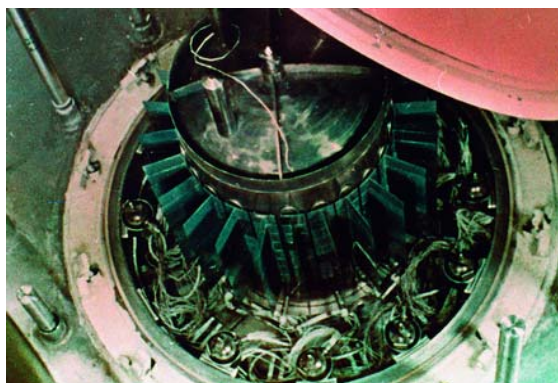


Рис. 1. «Ромашка».

У створенні «Ромашки» разом зі СФТІ брали участь: Інститут ядерної енергії ім. І. Курчатова, Подольський Науково-дослідний інститут і Харківський фізико-технічний інститут.

Джерелом теплової енергії установки «Ромашка» був ядерний реактор, який працює на швидких нейтронах. Теплова енергія, яка виділялась, за допомогою термоелементів перетворювалась в електричну енергію. Випробування установки «Ромашка» підтвердили високу надійність усієї системи та стабільність основних робочих параметрів. У 1964 році результати цих робіт були представлені в Женеві на III Міжнародному симпозиумі з мирного використання атомної енергії (Доповідь №873) і викликали великий інтерес відомих у світі фахівців. Ці матеріали були опубліковані у відомому науковому журналі [2].

Термоелектричне матеріалознавство й приладобудування в СФТІ розвивалося у двох напрямках. Перший – створення потужних ТЕГ космічного призначення для ядерних енергетичних установок та їх серійне виробництво. Друге – виготовлення ТЕГ середньої та низької потужності, які працюють на теплі ізотопів, для потреб різних секторів економіки.

У 1962 році почалися дослідження зі створення термоелектричного генератора для космічного енергетичного пристрою «БУК». Були розроблені високоефективні сплави $Si_{0.68}Ge_{0.32}$ n- і p-типу провідності, низькоомні комутаційні переходи та термоелектричні батареї з високою механічною міцністю. На їх основі в 1966 році був створений і успішно випробуваний однокаскадний експериментальний термоелектричний генератор «БУК» (рис. 2).

Після його випробування було вирішено створити більш ефективний двокаскадний ТЕГ для «БУК». Його перший каскад повинен був бути виконаний зі сплавів $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ n- і p-типу провідності, а другий каскад – на основі термоелектричних сплавів $PbTe$ (n) і $GeTe$ (p). Проблема полягала в розробці низькоомних і стабільних комутаційних переходів до сплавів $PbTe$ і $GeTe$, одержанні термостійких гілок термоелементів і в створенні на їх основі високоефективної термоелектричної батареї з антисублімаційним покриттям. Цю проблему було успішно розв'язано, і у 1968 році було створено високоефективний двокаскадний ТЕГ для установки «БУК», потужністю 2.8 кВт. Його перший каскад працював у діапазоні температур

715-530 °С, а другий – 530 – 350 °С. На відміну від «Ромашки», в установці «БУК» реактор був відокремлений від ТЕГ і пов'язаний з ним двоконтурним теплоносієм (теплоподаючим і тепловідвідним) на основі *Li-K*. Це дозволило практично виключити вплив радіаційного випромінювання на структурні вузли ТЕГ.

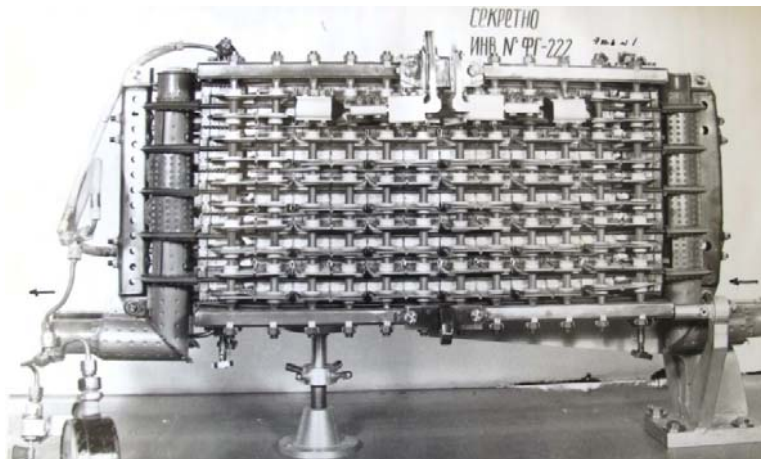


Рис. 2. «БУК».

У 1975 після багаторічних комплексних досліджень «БУК» був введений у серійне виробництво й більше 30 зразків успішно працювали в космічних апаратах серії «Космос».

У 1972 році в СФТІ було розроблено технологію виробництва низькотемпературних термоелектричних матеріалів (Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 *n*-типу й Bi_2Te_3 - Sb_2Te_3 *p*-типу) для виготовлення термоелектричних батарей на їх основі, що значно розширило діапазон робочих температур ТЕГ, розроблених у СФТІ. В 1975 році був створений цілий ряд ТЕГ («Лимон», «Бета», «Реут», «Гонг», «Горн» і т.д.), що працюють на радіоізотопному паливі в різних температурних діапазонах, з вихідною потужністю 8 – 70 Вт.

В 80-х роках СФТІ займався роботами зі створення малопотужних ТЕГ «Гермес», «Сигнал» і т.д. для використання в мікроелектроніці, медицині й військовій області.

В 1989 році в Інституті був завершений і введений у серійне виробництво модернізований ТЕГ «БУК» з подвоєним ресурсом експлуатації, за рахунок поліпшення комутаційних переходів.

У термоелектричному приладобудуванні значним етапом була розробка ТЕГ «Гама» на основі низькотемпературних термоелектричних матеріалів для роботи в глибоководних умовах. У ньому використовувався розроблений в Інституті термоелектричний кільцевий модуль. Наприкінці 80-х років СФТІ, у співробітництві з іншими інститутами, почав розробку програми, аналогічної американській SP-100. Програма включала створення ТЕГ з потужністю ~ 100 кВт, з 7-річним ресурсом. В результаті роботи у цьому напрямку було створено блоковий ТЕГ «Глорія», здатний генерувати різні потужності при тиражуванні. Роботи було припинено через конверсію.

Наприкінці 1980-х років СФТІ приступив до розробки екологічно чистих охолоджувальних пристроїв, заснованих на ефекті Пельтьє, із застосуванням вискоелективних низькотемпературних термоелектричних батарей. Було розроблено та виготовлено мікроохолоджувальні пристрої, що містять до 100 термопар, які забезпечують стабілізацію температури фотоприймачів за їх високої чутливості.

У роботі [3] викладено основні результати реакторних випробувань сплавів $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ за температур у діапазоні 773...973 К з набором флюенса по швидких нейтронах до $\sim 4 \cdot 10^{20}$ см⁻². Дослідження проводилися на водо-водяному енергетичному реакторі (ВВР-М) Інституту Ядерних Досліджень (ІЯД) Академії Наук України в умовах, максимально наближених до реальних умов роботи ядерних енергетичних установок. У якості донорної домішки зразків сильнолегованого сплаву $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ з електронною провідністю (*n*-типу) застосовувався фосфор (*P*), а сплав з дірковою провідністю (*p*-типу) був легований бором (*B*).

Підсумовуючи отримані експериментальні результати, можна зробити наступні практично важливі висновки. Граничні значення флюенсів швидких нейтронів, за досягнення яких у кремній-германієвих сплавах починається різке зростання електроопору та термоелектрорушійної сили, становлять $\Phi = 6 \cdot 10^{18}$ см⁻² для електронного матеріалу й $\Phi = 1 \cdot 10^{18}$ см⁻² – для діркового. Уперше для сплавів $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ спостерігався вихід на насичення дозових залежностей $\alpha = f(\Phi)$ і $\rho = f(\Phi)$ при флюенсах $\Phi \approx 1 \cdot 10^{20}$ см⁻² в електронному матеріалі й $\Phi \approx 2 \cdot 10^{19}$ см⁻² – у дірковому. До кінця реакторного опромінення коефіцієнти термоелектрорушійної сили збільшилися у ~ 1.8 -2 рази в електронному в 1.4-1.7 рази – у дірковому матеріалі, у порівнянні з початковим значенням; електроопір в електронному матеріалі збільшився в 20-23 рази, а в дірковому – в 6-8 разів. Радіаційну стійкість діркового сплаву $Si_{0.7}Ge_{0.3}$, легованого бором, можна значно підвищити шляхом заміни ізотопу ¹⁰B на ізотоп ¹¹B. Можна припустити, що термоелектричні модулі зі сплаву $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ у полі радіації реактора будуть відрізнятися ресурсоспроможністю, яку можна додатково збільшити шляхом програмованих внутрішньозонних відновлюючих відпалів.

Відомо [4], що карбід бору (B_4C) являє собою перспективний високотемпературний термоелектричний матеріал з хорошими властивостями переносу. Біполярони є носіями заряду в B_4C і їх концентрація становить $\sim 10^{21}$ см⁻³. Електропровідність активується з температурою. Передача тепла здійснюється фононами й сильно залежить від локалізації атомів бору й вуглецю (стехіометрія). Для зменшення концентрація бору була збільшена до $B_{6.5}C$. Коефіцієнт Зеебека для карбіду бору вже досягає ~ 180 мкВ/°С при температурі 300 К, а σ збільшується зі збільшенням температури.

Можна зробити висновок, що термоелемент, створений на базі ¹¹B₄C, буде не лише більш ефективним, але, можливо, буде стійким і до радіації. Крім того, B_4C має електронну дефектну структуру й характеризується як напівпровідник акцепторного типу із забороненою зоною $\Delta E = 1.2$ еВ без погіршення термоелектричних параметрів.

Беручи до уваги все вищевикладене, стає можливим створення високоефективних високотемпературних (≥ 1000 °С) радіаційно-стійких ТЕГ на основі ¹¹B₄C *p*-типу й *SiGe* *n*-типу шляхом зміни параметрів робочих умов. Зрозуміло, що проблема зв'язку між термоелементами повинна бути вирішена. З метою реалізації пропозицій були проведені дослідження теплової ефективності (*ZT*), отриманих на основі ізотопу ¹¹B при високих температурах B_4C . Були досліджені всі термоелектричні параметри (ρ , *S*, κ). Було показано можливість створення високотемпературного термоелектричного генератора на основі матеріалів B_4C і *SiGe* [5].

Основна проблема, з якою зустрічаються дослідники під час досліджень та розробок термоелектричних перетворювачів з ядерним джерелом тепла, полягає в поліпшенні або створенні високоякісних матеріалів як з високою ефективністю перетворення *Z* при високих температурах, так і з високою радіаційною стійкістю. Виробництво матеріалів здійснювалося за допомогою двох методів: гарячого пресування у вакуумі й кристалізації, викликаної CVD. Для

p-гілок термоелектричного перетворювача був використаний карбід бору, а для *n*-гілок термоелектричного перетворювача – радіаційно-стійкий *Si-Ge* сплав, легований фосфором.

Ця ідея була реалізована двома інститутами: Національним Науковим Центром - «Харківський фізико-технічний інститут» (ННЦ-ХФТІ) і Сухумським фізико-технічним інститутом (СФТІ) у рамках проекту УНТЦ № *Gr-20j* «Розробка радіаційно-стійких термоелектричних елементів на основі карбиду бору (B_4C) і кремній-германієвих ($SiGe$) сплавів» (2003 – 2005, колаборатор – проф. Фернанд Д.С. Маркіз, США).

ННЦ ХФТІ провадив роботи з розробки процесів одержання карбиду бору й кремній-германієвих сплавів газофазним і плазмохімічним методами, СФТІ – по одержанню карбиду бору й кремній-германієвих сплавів гарячим пресуванням у вакуумі, а також по дослідженню тепло- і електрофізичних властивостей отриманих матеріалів. Вивчався вплив вмісту бору на термоелектричні властивості зразків карбиду бору, отриманих методом гарячого пресування й газофазним (у тому числі й плазмохімічним) методом.

За результатами вимірів термоелектричних характеристик розраховувалася добротність Z матеріалів зразків, отриманих методами гарячого пресування, а також методами газофазного й плазмохімічного осадження. У всьому дослідженому діапазоні температур (300 – 1300 К) добротність зразків карбиду бору, отриманих CVD-методами, перевищує добротність гарячепресованих зразків, причому з підвищенням температури відмінність трохи збільшується. Зразки, отримані CVD-методами, мають близькі значення Z , однак добротність плазмохімічних зразків на 10 – 15 % вище добротності зразків, отриманих газофазним методом.

Встановлено, що для сполуки $B_{6.5}C$ добротність *p*-вітки досягає $1 \cdot 10^{-4}$ 1/град для газофазного методу одержання й $1.3 \cdot 10^{-4}$ 1/град – для плазмохімічного. Добротність пари $(Si_{0.7}Ge_{0.3} + 0.3 \% P)_{газ} - (B_{6.5}C)_{газ}$ становить $2.2 \cdot 10^{-4}$ 1/град, а ККД – 4.4%. При виконанні *p*-вітки із плазмохімічного $B_{6.5}C$ добротність такої пари становить $2.5 \cdot 10^{-4}$ 1/град, а ККД – 5.0 % [6].

З метою визначення термоелектричної сумісності проведений розрахунок термоелектричної ефективності сплаву $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ *n*-типу й карбиду бору B_4C і $B_{6.5}C$ *p*-типу різної густини. Найбільш оптимальним за сумісністю з $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ *n*-типу по Z є зразок карбиду бору (*p*-типу), виготовлений на основі ^{11}B з більшим вмістом бору, тобто B_xC , де $x \geq 6.3$. Ізотоп ^{11}B в зразках карбиду бору забезпечує також високу радіаційну стійкість, що має істотне значення у випадку їх застосування в якості джерела тепла ядерного реактора.

В 2008 – 2010 роках був виконаний міжнародний проект STCU/GNSF №4655 «Розробка технології й створення дослідного зразка високотемпературного геліотермоелектрогенератора». Було розроблено експериментальний геліотермоелектрогенератор (НТЕГ). НТЕГ (до 1000 °С) для одержання електричної енергії було створено на основі сильноконцентруючої оптичної системи «Кассегрен» та термоелектричного генератора на базі сплавів $Si_{1-x}Ge_x$ ($x = 0.05 - 0.10$).

Термоелектричні батареї з 32 вітками було виготовлені методом колективної комутації. Вивчено їх енергетичні й термомеханічні властивості.

Було виготовлені двоступінчасті оптичні печі типу «Кассегрен» та було вивчено їх енергетичні та термомеханічні характеристики.

В 2009-2010 роках було виконано проект STCU/GNSF № 4996 «Розробка наноструктурних сплавів *Si-Ge* методом вибухового компактування й створення на їх основі енергоефективних термоелектричних батарей». У якості вихідних матеріалів використовувалися порошки стандартного наноструктурованого *Si* і *Ge*, отримані подрібнюванням.

Створено експериментальні термоелементи та батареї. Досліджено їх структурні й термоелектричні параметри.

У даний час Інститут розробляє термоелектричні сплави $SiGe$ n - і p -типу з низьким вмістом Ge (5-10 ат. %). Відомо [7], що тепловий опір сплавів $Si-Ge$, що містять до 10 ат. % Ge , різко зростає зі збільшенням вмісту Ge . Цей матеріал є перспективним для створення термоелектричних генераторів, де відпрацьоване ТЕГом тепло використовується за прямим призначенням, в опалювальних печах і в системах центрального газового опалення. Такий термоелектричний генератор може працювати на відкритому повітрі й виробляти електричну потужність ~ 1 Вт із робочої площі 1см^2 . Генерована електрична енергія може використовуватися для експлуатації цих систем, а також для індивідуальних потреб споживачів.

Зазначені сплави отримано шляхом спільного подрібнення вихідних компонентів до стану ультрадисперсного порошку та гарячого пресування у вакуумі 10Па за $1250 - 1370^\circ\text{C}$ під тиском 480атм протягом 20-40 хв. У якості основних компонентів сплавів використані полікристалічні Si і Ge , а легуючими компонентами для сплаву p -типу був аморфний B , а для сплаву n -типу – аморфний фосфор і полікристалічний GaP . Гомогенізуючий ізотермічний відпал зразків проводили при $1200 - 1360^\circ\text{C}$ протягом 20-100 годин у вакуумі й на відкритому повітрі.

На рис. 3 показані рентгенівські профілі дифракційного максимуму (444) зразків сплаву $Si_{0.95}Ge_{0.05}$ до й після відпалу при 1360°C протягом 34 годин. Сплав пресували при 1355°C протягом 40 хв. Пористість матеріалу становить 2 %. Перед відпалом дифракційний максимум зразка відповідає сплаву $Si-Ge$ зі вмістом Ge 6 ат. % і чистому Si . Після відпалу зразок є гомогенним сплавом $Si-Ge$ зі вмістом Ge 4.6 ат. %. У результаті високотемпературного пресування дрібні частки порошку збираються разом і утворюють більші зерна сплавів з розмірами до $10\ \mu\text{м}$.

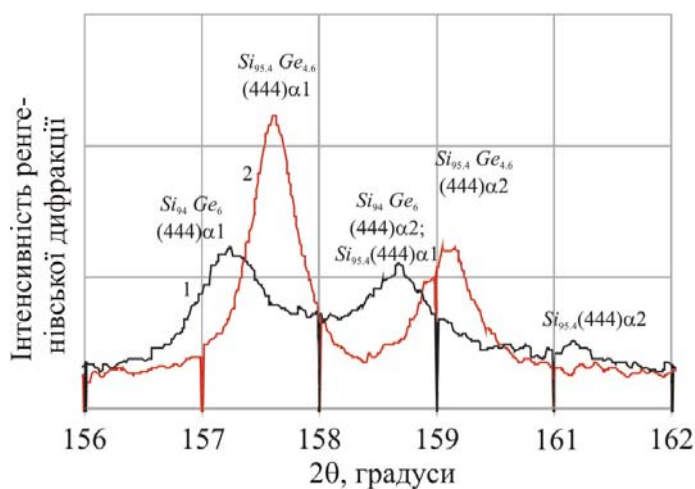


Рис. 3. Рентгенівські профілі дифракційних максимумів (444) зразка:
1 – до відпалу; 2 – після відпалу.

Мікротвердість цього зразка змінюється в межах $10.64 - 11.86$ ГПа (середнє значення 11.29 ГПа), а мікротвердість розплавленого сплаву $Si_{0.95}Ge_{0.05}$ становить 11.30 ГПа [8]. Відповідно до мікротвердості, цей матеріал є сплавом з високим ступенем гомогенності.

На рис. 4 показана мікроструктура сплаву $Si_{0.95}Ge_{0.05} + GaP$ 3 %, пресованого при 1290°C протягом 30 хв, до й після відпалу при 1350°C протягом 25 годин. Поруватість матеріалу становить 17 %. Перед відпалом зразок містить дрібні частки й пори. Навколо більших пор

розташовано великі однорідні області, збагачені германієм. Після відпалу структура матеріалів є однорідною й містить пори діаметром до 20 мкм.

У табл. 1 наведені результати дослідження концентрації n та рухливості μ носіїв струму й електропровідності σ сплавів $Si_{0.95}Ge_{0.05}$, легованих B , P або GaP . Сплави пресували при $1335^\circ C$ протягом 30 хв. Поруватість матеріалу становить 3%. З отриманих результатів випливає, що під час пресування порошок відбувається глибоке розчинення домішок. Значення вимірюваних параметрів відповідають результатам відомих досліджень, але рухливість дірок у зразку p -типу в 3 рази більша [9]. У результаті ізотермічного відпалу при $1300^\circ C$ протягом 30 годин значення n , μ і σ досліджених зразків суттєво не змінилися.



100 мкм

а)



100 мкм

б)

Рис. 4. Мікроструктура зразків: а) до відпалу; б) після відпалу

Таблиця 1

Електрофізичні характеристики сплавів Si-Ge

Сплави	Тип	n , 10^{20}см^{-3}	μ , $\text{см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	σ , $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$
$Si_{0.95}Ge_{0.05} + B$ 0.2 в. %	p	0.6	250	1725
$Si_{0.95}Ge_{0.05} + P$ 0.5 в. %	n	2.0	74	2000
$Si_{0.95}Ge_{0.05} + GaP$ 2 в. %	n	1.6	67	1400

Температурні залежності α , σ , λ і Z були виміряні для трьох зразків кожного з отриманих сплавів $Si_{0.95}Ge_{0.05} + Ga$ 3w. % і $Si_{0.95}Ge_{0.05} + B$ 0.2w. %, пресованих при 1325 °C протягом 30 хв. Поруватість матеріалу становить 7%. Дані, отримані від одного зразка сплаву n -типу й одного зразка сплаву p -типу, показано на рис. 5 і 6. Ефективність Z розраховується по наступній формулі $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$.

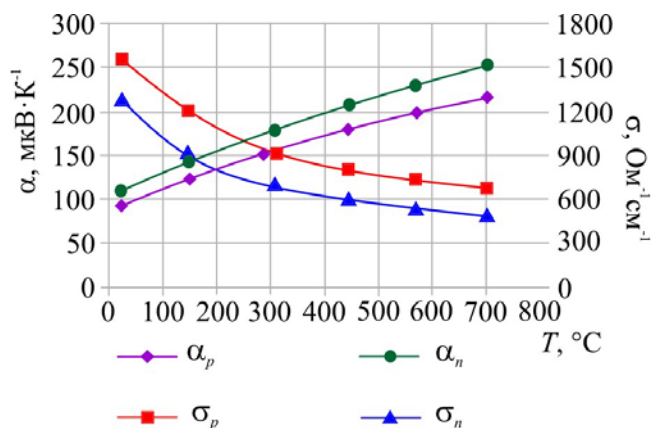


Рис. 5. Температурна залежність σ і α зразків n - і p -типу.

Характер змін вимірюваних параметрів, що залежать від температури досліджуваних матеріалів, аналогічний до характеру таких змін тих же параметрів усіх інших термоелектричних сплавів $Si-Ge$. Ефективність досліджених сплавів на 20 % нижча, ніж у сплавів $Si_{0.68}Ge_{0.32}$ n - і p -типу, що містять в 6.4 рази більше германію. Значення α і λ розглянутого сплаву n -типу близькі до наноструктурного сплаву $Si_{0.95}Ge_{0.05}$ n -типу [10], але його електропровідність в 1.8 рази менше. Причиною цього є окислення отриманого ультратонкого порошку, оскільки його виготовлення й використання здійснювалися на повітрі.

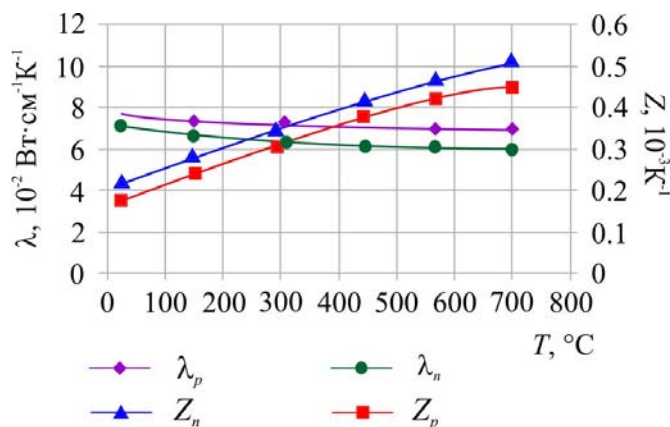


Рис. 6. Температурна залежність λ і Z зразків n - і p -типу.

Подальша оптимізація концентрації носіїв струму й технологічних режимів отримання досліджуваних сплавів підвищить їхню ефективність. Описаний спосіб отримання сплавів не вимагає дороговартісного устаткування й легко реалізується. Термоелектричний сплав $SiGe$, синтезований цим методом, підходить як для прямого використання (створення термоелектричних перетворювачів), так і для виробництва наноструктурованих матеріалів.

В Інституті проводяться дослідження з одержання полікристалічних і монокристалічних сплавів $SiGe$ з вмістом до 10 ат. % Ge , призначених для термоелектричних перетворювачів і оптоелектронних пристроїв, методом Чохральського.

З врахуванням нових теоретичних розробок [11] і накопиченого багатого досвіду створення двокаскадних термоелектричних генераторів у наш час розробляється спільний проект трьохкаскадного термоелектричного генератора на базі високоефективних термоелектричних матеріалів за участю Сухумського Фізико-Технічного Інституту ім. І. Векуа, Інституту Термоелектрики НАН та МОН України та Національного Наукового Центру «Харківський Фізико-Технічний Інститут» НАН України.

Висновки

У роботі дається огляд результатів досліджень в області матеріалознавства й термоелектричного приладобудування, проведених у СФТІ ім. І. Векуа з 50-х років минулого сторіччя до нинішнього часу.

З початку 50-х років ХХ сторіччя сконструйовано технологічні пристрої й отримано напівпровідникові об'ємні кристали Ge , Si і $SiGe$, розроблено методи синтезу та наступного гарячого пресування термоелектричних сплавів $SiGe$, використовуваних надалі при створенні високотемпературних термоелектричних генераторів для ядерної енергетичної установки «Ромашка» (1964 р.), а також для конструювання однокаскадного (1966 р.) і двокаскадного (1972 р.) термоелектрогенераторів для ядерної енергетичної установки «Бук».

Протягом тривалого часу (1970 – 1990 рр.) розроблені й створені різноманітні термоелектричні перетворювачі, що працюють у низькій, середній й високотемпературній областях та мають різні застосування.

У перші роки нашого сторіччя разом з Харківським Фізико-Технічним Інститутом показана принципова можливість створення високотемпературних термоелектричних перетворювачів з p - і n -вітками, виготовленими з карбіду бору й сплавів $SiGe$, отриманих різними методами.

Разом з Інститутом Ядерних Досліджень НАН України проведені реакторні випробування сплавів $Si_{0.7}Ge_{0.3}$ у діапазоні температур від 773 до 973 К з набором флюенса по швидких нейтронах до $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-2}$ і визначені порогові значення флюенсів для p - і n -віток термоелектричних перетворювачів. Оцінені можливості підвищення їх радіаційної стійкості й ресурсоздатності.

В останні роки розроблена технологія для створення високотемпературного геліотермоелектрогенератора на основі сильноконцентрованої оптичної системи Кассагрена й термоелектричних сплавів $Si_{1-x}Ge_x$ ($x = 0.05-0.10$).

Методом вибухового компактування розроблені наноструктурні сплави $SiGe$ і на їхній основі створені енергоефективні термоелектричні батареї. Досліджені їхні структурні й термоелектричні параметри.

Література

1. Ioffe A. V. and Ioffe A. F., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 98, 5(1954), P. 757.
2. Millionshikov M.L., Abramov A.S., Gverdtsiteli I.G., Gorlov L.V. and etc. Hightemperature reactor-converter “Romashka” *J. Nuclear Energy*, vol.17, 35, 1964, 329-335 (In Russian).
3. Bokuchava G., Murgulia G., Kashia V.. Study of Reactor Irradiation on Thermoelectric Properties of Highly Doped n - and p - $Si_{0.7}Ge_{0.3}$. *Atomic Science and Engineering Issues, Series “Radiation defects physics and radiational material science”* 86, Ukraine, NSC “Kharkiv Institute of Physics and Technology”. 3 (2005), 68-72.

4. Ch. Wood. Proceedings of the 9th International Symposium on Boron, Borides and Related Compounds, Duisburg, 3, 236-248, 1987.
5. G. Bokuchava, G. Karumidze, B. Shirokov. To the Problem of Creation of High Temperature Thermoelectric Generator. *Georgian International Journal of Science and Technology*, 1, 3, (2008), 19-24.
6. Журавлёв А., Широков Б., Шиян А., Бокучава Г., Дарсавелідзе Г.. Газофазные методы в разработках термоэлектрических преобразователей и гетероэпитаксиальных структур. Сборник Докладов Международной Конференции «Современные Материалы и Технологии», стр. 115-119, Октябрь 21-23, 2015, Тбилиси, Грузия.
7. J. P. Dismukes, L. Ekstrom, E. F. Steigmeier, I. Kudman, and D. S. Beers, *J. Appl. Phys.* 35 (1964), 2899.
8. M.Kekua, E.Khutsishvili, *Semiconducting Solutions of Ge-Si System*, Tbilisi, "Metsniereba" 1985, 156.
9. O. Golikova, E.Iordanishvili, A. Petrov. *Fiz.Tverd.Tela* 8(1956), 500 [*Sov. Phys. Solid State* 8(1966), 397] (in Russian).
10. G.Zhu, H. Lee, Y.Lan, X.Wang, G. Joshi, D.Wang, J. Yang, D. Vashace, H. Guilbert, Pillitteri, M. Dresselhaus, G. Chen, and Z. Ren. *PRL*, 102 (2009), 196803.
11. Анатычук Л. И., Вихор Л. Н.. Функционально-градиентные термоэлектрические материалы. Издательство «Букрек», г. Черновцы. Украина. 2012. 180 с.

Надійшла до редакції 29.11.2016



Кадирова Д.К.

Кадирова Д. К., Євдулов О. В.

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



Євдулов О.В.

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИЙ ІНТЕНСИФІКАТОР ТЕПЛОПЕРЕДАЧІ ПРОТОЧНОГО ТИПУ

Запропоновано конструкцію термоелектричного інтенсифікатора теплопередачі, у якій для збільшення коефіцієнта теплообміну між спаями термоелементів в середовищах, що рухаються в транспортних зонах, використаний примусовий продув повітряного потоку у відповідних зазорах за допомогою вентиляторних агрегатів. Розглянута модель приладу, побудована на основі розв'язку рівнянь теплового балансу по потоках середовищ у транспортних зонах, поверхнях термоелектричної батареї, зазорах між транспортними зонами й поверхнями батареї для умов прямопотоку. Проведені теоретичні дослідження інтенсифікатора теплопередачі відповідно до розробленої моделі.

Ключові слова: термоелектричний інтенсифікатор теплопередачі, термоелектрична батарея, температура, модель, рухоме середовище, коефіцієнт теплообміну.

The design of a thermoelectric heat transfer intensifier is proposed in which a forced airflow in the respective gaps by means of fan assemblies is used to increase the coefficient of heat transfer between the thermoelement junctions and the media moving in transport zones. The model of the device based on the solution of heat balance equations for media flows in transport zones, thermopile surfaces, the gaps between transport zones and thermopile surfaces for direct flow conditions is considered. Theoretical studies of the heat transfer intensifier according to the developed model have been carried out.

Key words: thermoelectric heat transfer intensifier, thermopile, temperature, model, moving medium, coefficient of heat exchange.

Вступ

У наш час актуальними стають задачі дослідження спеціальних технічних засобів для забезпечення інтенсивної теплопередачі від джерел з високими тепловими навантаженнями до приймачів теплоти з метою вирівнювання температурних рівнів об'єктів. Дані питання особливо актуальні для утилізації теплоти, яка виділяється при виконанні тих або інших технологічних процесів на виробництві, відведенні теплоти від охолоджуючих рідин твелів ядерних реакторів і т.п. [1].

Одним з перспективних напрямків при створенні систем подібного типу є використання термоелектричних перетворювачів енергії, що забезпечують створення економічних, малогабаритних теплообмінних апаратів із широкими функціональними можливостями

підтримки заданого теплового режиму. Так, у цій області можна виділити роботи [2-4], де досліджено можливості застосування термоелектричних перетворювачів енергії для інтенсифікації теплообміну між потоками двох рідких або газоподібних середовищ. Однак, незважаючи на наявність теоретичних і експериментальних досліджень у даній області, усе ще залишається актуальним питання про підвищення інтенсивності теплообміну між середовищами та оптимізацію енергетичних та масогабаритних показників приладів.

Метою роботи є теоретичне дослідження термоелектричного інтенсифікатора теплопередачі, у якому за рахунок використання примусового продуву повітряного потоку уздовж спаїв термоелементів забезпечується більш високий коефіцієнт теплообміну між останніми та середовищами, що рухаються в транспортних зонах, температура яких підлягає зміні.

Конструкція термоелектричного інтенсифікатора теплопередачі.

Розроблено конструкцію приладу для інтенсифікації процесу теплопередачі між потоками двох середовищ, структурна схема якого зображена на рис. 1, а зовнішній вигляд – на рис. 2. Апарат складається з термоелектричної батареї (ТЕБ) 1, складеної з ідентичних за розмірами та фізичними властивостями термоелементів, які живляться від джерела електричної енергії (на рис. 1 не показане), обидві поверхні якої перебувають на деякій відстані від стінок 2 транспортних зон 3 із середовищами, що рухаються в них, 4. На початку й кінці транспортних зон 3 у напрямку, перпендикулярному руху середовищ 4 встановлюються вентиляторні агрегати 5, які живляться від того ж джерела електричної енергії, що й ТЕБ 1. Вентиляторні агрегати 5 здійснюють продув повітря в зазорі між стінками 2 транспортних зон 3 і поверхнями ТЕБ 1, причому один вентиляторний агрегат працює на вдування повітряного потоку, а другий на його видування. ТЕБ 1, транспортні зони 3 і вентиляторні агрегати 5 утворюють жорстку механічну конструкцію завдяки кріпильним пристосуванням 6.

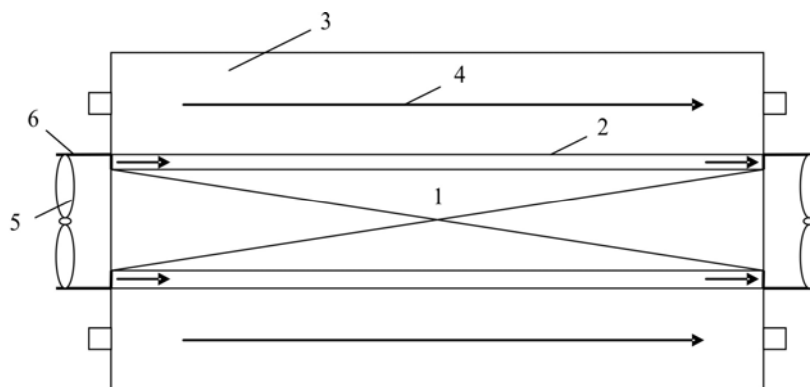


Рис. 1. Структурна схема термоелектричного інтенсифікатора теплопередачі.



Рис. 2. Зовнішній вигляд термоелектричного інтенсифікатора теплопередачі.

Термоелектричний інтенсифікатор теплопередачі функціонує в такий спосіб. При пропусканні через ТЕБ 1 постійного електричного струму від джерела енергії на одних спаях термоелементів буде поглинатися теплота Пельтьє, а на інших – виділятися. Якщо холодні спаї термоелементів будуть перебувати в безпосередній близькості зі стінкою 2 транспортної зони 3 з гарячим рухомих середовищем, 4, а гарячі спаї термоелементів – зі стінкою транспортної зони з холодним рухомих середовищем, то за рахунок наявного перепаду температур буде відбуватися інтенсифікація обміну тепловою енергією між двома потоками середовищ. При цьому продув повітря в зазорах між стінками 2 транспортних зон 3 і поверхнями ТЕБ 1 за допомогою повітряних агрегатів 5 дасть можливість підвищити коефіцієнт теплопередачі між середовищами за рахунок забезпечення режиму вимушеної конвекції, при якому значення даного коефіцієнта вище, ніж у випадку теплообміну виключно за рахунок теплопровідності.

Модель термоелектричного інтенсифікатора теплопередачі.

Для розглянутої конструкції розроблено математичну модель, яка описує електро- і теплофізичні процеси, що протікають у приладі. Модель побудовано на основі рівнянь теплового балансу по потоках середовищ у транспортних зонах, на поверхнях ТЕБ, у зазорах між транспортними зонами й поверхнями ТЕБ [5]. Розглядається умова прямопотоку.

Рівняння теплового балансу в зазорах між стінками транспортних зон і спаями ТЕБ для наведеної схеми виглядають так:

$$W' \frac{dT_1}{dx} = \alpha' L (T_{1ТЕБ} - T_1') \quad (1)$$

$$W' \frac{dT_2}{dx} = \alpha' L (T_{2ТЕБ} - T_2') \quad (2)$$

де $T_{1ТЕБ, 2ТЕБ}$ – температури відповідно холодних і гарячих спаїв ТЕБ, $T_{1,2}$ – температури повітряного потоку в зазорах, W' – добуток теплоємності повітряного середовища, що протікає уздовж спаїв ТЕБ (у зазорах) на його масову витрату на питому теплоємність середовища, L – довжина транспортних зон, α' – коефіцієнт теплообміну між спаями ТЕБ і повітряним середовищем у зазорі.

Рівняння теплового балансу по потоках середовищ у транспортних зонах мають вигляд:

$$W_1 \frac{dT_1}{dx} = \alpha_1 L (T_1' - T_1) \quad (3)$$

$$W_2 \frac{dT_2}{dx} = \alpha_2 L (T_2' - T_2) \quad (4)$$

де $T_{1,2}$ – температури середовищ, що охолоджуються й нагріваються, W_1 – повна теплоємність середовища, що протікає уздовж холодних спаїв ТЕБ в одиницю часу, W_2 – повна теплоємність середовища, що протікає уздовж гарячих спаїв ТЕБ в одиницю часу, α' – коефіцієнт теплообміну між охолоджуваним повітряним середовищем у зазорі й охолоджуваним середовищем у транспортній зоні, α_1 – коефіцієнт теплообміну між повітряним середовищем, що нагрівається, у зазорі, й середовищем, яке нагрівається у транспортній зоні.

Рівняння теплового балансу на спаях ТЕБ з боку термоелементів мають вигляд:

$$\alpha'(T_1' - T_{1ТЕБ}) = \bar{e}jT_{1ТЕБ} - \frac{1}{2}j^2\rho d - \frac{\lambda}{d}(T_{2ТЕБ} - T_{1ТЕБ}), \quad (5)$$

$$\alpha'(T_{2\text{ТЕБ}} - T_2') = \bar{e}jT_{2\text{ТЕБ}} + \frac{1}{2}j^2\rho d - \frac{\lambda}{d}(T_{2\text{ТЕБ}} - T_{1\text{ТЕБ}}), \quad (6)$$

де \bar{e} – коефіцієнт термоЕРС термоелементів, j – густина електричного струму, ρ – питомий електричний опір віток термоелементів, λ – коефіцієнт теплопровідності віток термоелемента, d – висота віток термоелементів.

Розв'язок системи рівнянь (1)–(6) знайдено чисельно методом кінцевих елементів. Результати розрахунків представлено на рис.3. У якості середовищ виступала вода, характеристики термоелементів наступні: $\lambda = 1.5 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, $\rho = 1.065 \cdot 10^{-7} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, $\bar{e} = 200 \text{ мкВ/К}$, $d = 3 \text{ мм}$. Коефіцієнти теплообміну: $\alpha_1 = \alpha_2 = 100 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$, величини $W' = 90 \text{ Вт/К}$, $W_1 = W_2 = 120 \text{ Вт/К}$.

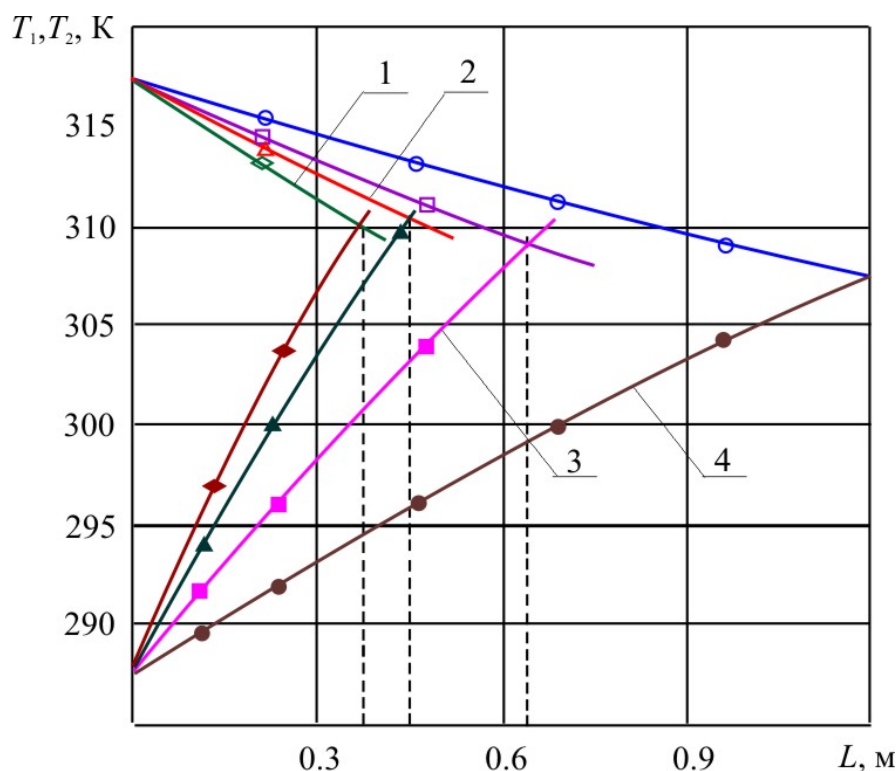


Рис. 3. Зміна температури середовищ на виході з інтенсифікатора теплопередачі в залежності від довжини при різних величинах α' ($1 - \alpha' = 90$; $2 - \alpha' = 80$; $3 - \alpha' = 70$; $4 - \alpha' = 60 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$).

Отримані залежності зміни температури середовищ на виході інтенсифікатора теплопередачі від величини коефіцієнта теплообміну між спаями ТЕБ і повітряним середовищем у зазорі при фіксованій величині струму живлення ТЕБ, рівній 5 А, представлено на рис. 3. У відповідності з отриманими результатами збільшення значення α' дає можливість зменшити (збільшити) їх температуру на виході з теплообмінного апарата за незмінної його довжини. Так зміна α' на $10 \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К)}$ у середньому змінює температуру середовища, що охолоджується, на 2 К, а, що нагрівається – на 3 К.

На рис. 4 представлені графіки зміни граничних довжин ТЕБ залежно від значення α' , тобто тих довжин, при яких температури рідин на виході з інтенсифікатора теплопередачі рівні між собою. Як випливає з наведених результатів, чим більша різниця температур теплоносіїв на

вході в пристрій, тим більша довжина ТЕБ, необхідна для втримання режиму інтенсифікації. Графіки носять монотонно спадний характер, залежно від коефіцієнта теплообміну між спаями ТЕБ та повітряним середовищем у зазорі. Чим більша різниця температур середовищ на вході, тим різкіше спадають функції $L = L(\alpha')$ при постійному струмі живлення $I = 5 \text{ A}$.

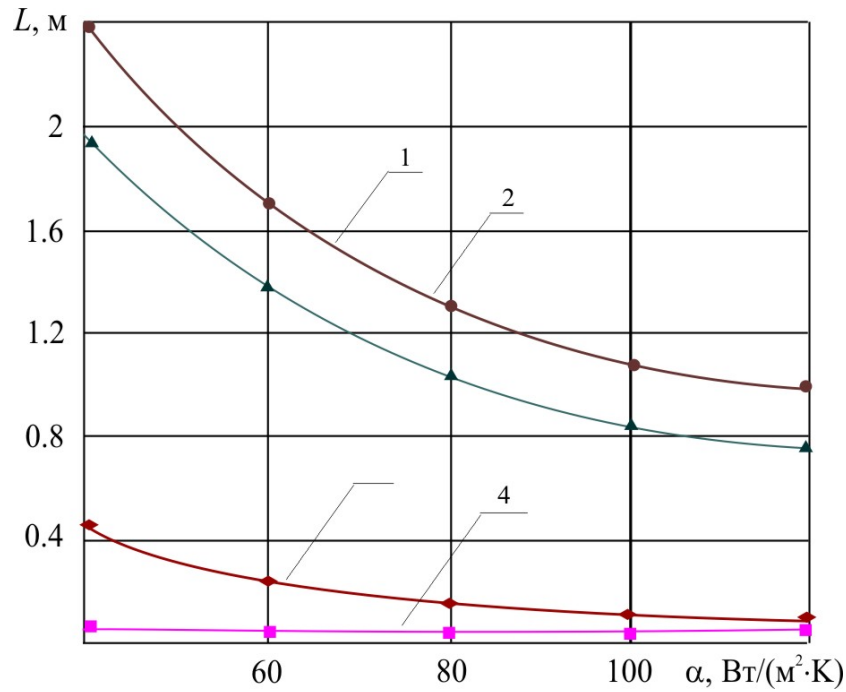


Рис. 4. Залежності граничних довжин ТЕБ в режимі інтенсифікації від коефіцієнта заповнення при різних значеннях перепаду температури на вході в інтенсифікатор теплопередачі (1 – $\Delta T = 40$; 2 – $\Delta T = 30$; 3 – $\Delta T = 10$; 4 – $\Delta T = 5 \text{ K}$; $I = 5 \text{ A}$).

Висновки

1. Запропоновано конструкцію термоелектричного інтенсифікатора теплопередачі, у якій для збільшення коефіцієнта теплообміну між спаями термоелементів та рухомих в транспортних зонах середовищ використаний примусовий продув повітряного потоку у відповідних зазорах за допомогою вентиляторних агрегатів.
2. Розроблено модель термоелектричного інтенсифікатора теплопередачі, побудовану на основі розв'язку рівнянь теплового балансу по потоках середовищ у транспортних зонах, поверхнях ТЕБ, зазорах між транспортними зонами й поверхнями ТЕБ для умов прямопотоку.
3. Встановлено, що збільшення значення коефіцієнта теплообміну між спаями ТЕБ і повітряним середовищем у зазорі дає можливість зменшити (збільшити) їх температуру на виході з теплообмінного апарата за незмінної його довжини, при цьому зміна α' на $10 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ у середньому змінює температуру середовища, що охолоджується, на 2 K , а, що нагрівається – на 3 K .
4. Встановлено, що збільшення різниці температур середовищ на вході сприяє більш різкому спаданню функцій залежності граничних довжин ТЕБ від коефіцієнта теплообміну між спаями ТЕБ і повітряним середовищем у зазорі при постійному струмі живлення.

Література

1. Исмаилов Т.А. Термоэлектрические полупроводниковые устройства и интенсификаторы теплопередачи. Санкт-Петербург. 2005. 534 с.
2. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев. 1979. 768 с.
3. Булат Л.П. Прикладные исследования и разработки в области термоэлектрического охлаждения в России. *Холодильная техника*. 2009. №7. С. 34-37.
4. Малкович Б.Е.-Ш. Термоэлектрические модули на основе сплавов теллурида висмута. *Доклады XI Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение»*. Санкт-Петербург. 2008. С. 462 – 468.
5. Каганов М.А., Привин М.Р. Термоэлектрические тепловые насосы. Ленинград. 1970. 176 с.

Надійшла до редакції 19.11.2016

Анатичук Л. І.^{1,2}, Прибила А. В.¹



Анатичук Л.І.

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



Прибила А.В.

КОНДИЦІОНЕР ДЛЯ ЛЮДИНИ З ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИМ ДАВАЧЕМ ТЕПЛОВОГО ПОТОКУ

У статті наведено результати розробки кондиціонера для людини з термоелектричним давачем теплового потоку. Розроблено фізичну, математичну та комп'ютерну моделі кондиціонера. Визначено його ефективність для різних значень тепловиділень з тіла людини. Підтверджено ефективність використання термоелектричного давача для контролю температури та тепловиділень з тіла людини.

Ключові слова: термоелектричний тепломір, комп'ютерне моделювання, кондиціонер для людини.

The paper presents the results of development of air conditioner for humans with a thermoelectric heat flux sensor. Physical, mathematical and computer models of air conditioner have been developed. Its efficiency for different values of heat release from human body has been determined. The efficiency of using thermoelectric sensor for control of temperature and heat release from human body has been confirmed.

Key words: thermoelectric heat flux meter, computer simulation, air conditioner for humans.

Вступ

Загальна характеристика проблеми. Використання індивідуальних кондиціонерів для людини, що розміщені у одязі, є перспективним засобом забезпечення її комфортних умов [1]. Це особливо актуально для людей, які перебувають у несприятливих температурних умовах протягом тривалого часу, виконуючи свої професійні обов'язки (військовослужбовці, робітники в гарячих цехах, спортсмени, лікарі, тощо) [2].

У праці [1] описані фізичні моделі індивідуальних кондиціонерів для людини, що засновані на різних фізичних методах охолодження та нагріву, зокрема, використанні акумуляторів тепла, обдуві навколишнім повітрям, фазовому переході речовини, термоелектричному та компресійному перетворенні енергії. Найбільш простою є фізична модель кондиціонера, що використовує примусовий відвід тепла від тіла людини оточуючим повітрям.

Відомі конструкції таких кондиціонерів [3 – 6]. Для забезпечення відводу тепла потоком повітря в них використовуються малопотужні вентилятори, що забезпечують циркуляцію потоку повітря у своєрідних каналах, створених одягом. Така конструкція має недоліки,

зумовлені низькою ефективністю теплообміну між тілом людини і потоком повітря, пов'язаною із наявністю додаткового прошарку одягу. Це, в свою чергу, погіршує і відвід тепла потовиділенням. У даній статті пропонується вдосконалення кондиціонера для людини, що забезпечує значне підвищення його ефективності шляхом використання теплообміну безпосередньо між тілом людини і потоком повітря. Це усуває недоліки попередніх варіантів кондиціонерів (погіршення теплообміну через наявність проміжних прошарків тканини на тілі), а також забезпечує додатковий теплообмін шляхом інтенсифікації природного процесу теплообміну тіла людини випаровуванням рідини (потовиділення).

Крім того, важливим елементом кондиціонера для людини є пристрій контролю роботи вентиляторів, що забезпечує необхідний для них режим роботи при різних рівнях тепловиділень з тіла людини [7]. З метою контролю температури тіла і його тепловиділень запропоновано використовувати спеціальний біотепломір [8, 9]. Його особливістю є наявність каналів, через які потовиділення переносяться на вільну поверхню тепломіра. Останнє дозволяє визначити відвід тепла не тільки за рахунок конвективного теплообміну, а і випаровуванням з поверхні людини.

Отже, метою даної роботи є підвищення ефективності кондиціонера для людини із термоелектричним давачем теплового потоку.

Фізична модель термоелектричного кондиціонера для одягу

Для проведення розрахунків кондиціонера було використано фізичну модель, представлену на рис. 1.

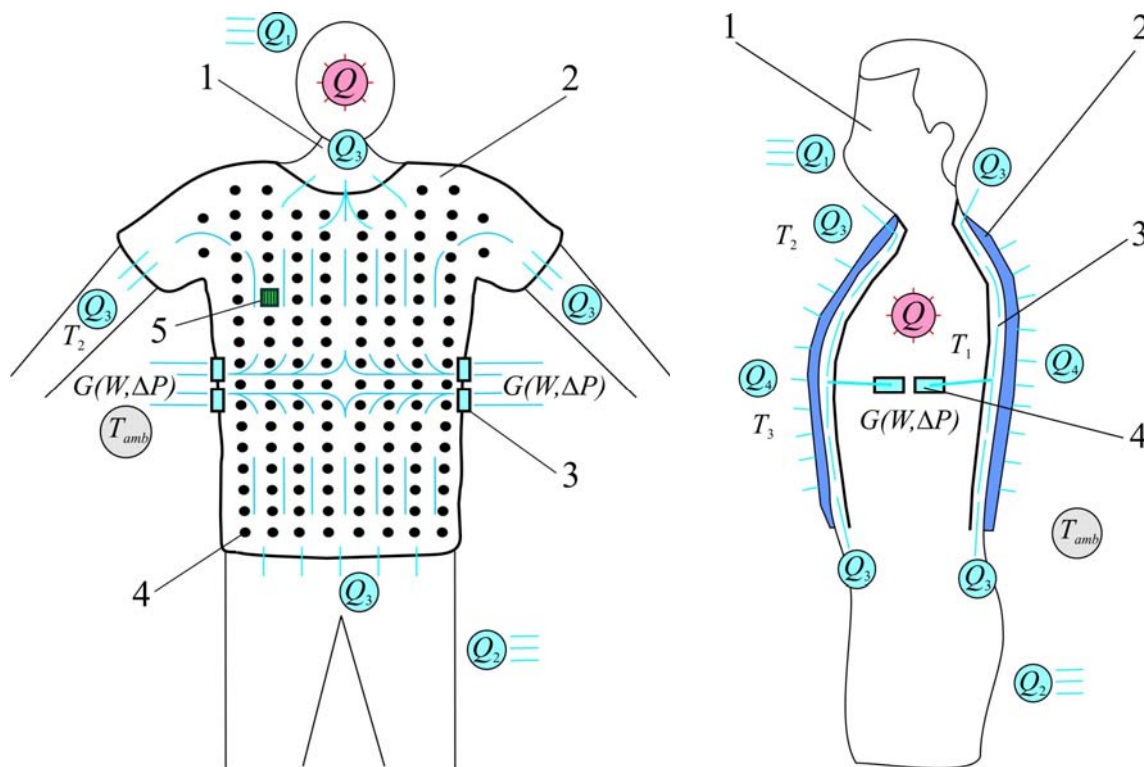


Рис. 1. Фізична модель кондиціонера для людини: 1 – тіло людини; 2 – еластична білизна; 3 – вентилятори; 4 – розпорки на внутрішній поверхні одягу, що формують повітряні проміжки, 5 – термоелектричний давач температури і теплового потоку.

Фізична модель кондиціонера для людини складається з тіла людини 1, яке виділяє тепловий потік потужністю Q і має температуру $T_1 = 36.6$ °С. Еластична білизна 2 одягається безпосередньо на тіло людини 1. На білизні 2 закріплені плоскі вентилятори 3, що створюють потік повітря між білизною і тілом людини. Створений вентиляторами потік повітря переноситься через щілини, що утворені розпорками 4, закріпленими на внутрішній поверхні білизни.

В залежності від стану, в якому перебуває організм (спокій, фізичні навантаження різної інтенсивності, тощо), він віділяє тепловий потік потужністю $Q = 100 - 800$ Вт [7]. Частина теплової потужності від тіла Q_1 відводиться через дихання, частина шляхом теплообміну інших ділянок тіла, що не закриті білизною 2, з навколишнім середовищем Q_2 , а частина через механізми теплообміну з поверхні білизни 2 Q_4 . Створений вентиляторами 3 потік повітря з витратою G , що залежить від електричної потужності живлення вентиляторів W та перепаду тиску ΔP (створеному всередині одягу потоком повітря), відводить теплову потужність Q_3 . Потік повітря, що нагрівається у одязі до температури T_2 , відводиться у навколишнє середовище з температурою T_{amb} через отвори у одязі (як показано на рис. 1).

Зрозуміло, що для забезпечення необхідного тепловідводу важливою є інформація про розміри і розміщення розпорок на одязі, а також про потужності живлення електричних вентиляторів.

Математична та комп'ютерна моделі кондиціонера для людини

Для розрахунку енергетичних характеристик кондиціонера для людини на основі фізичної моделі, представленої на рис. 1, було використане об'єктно-орієнтоване комп'ютерне моделювання у середовищі Comsol Multiphysics. Математичний опис моделі представлено нижче.

Процеси тепло-масообміну теплоносія у повітряних проміжках в одязі, що створені розпорками, у стаціонарному випадку описується рівняннями (1-3):

$$-\Delta p - f_D \frac{\rho}{2d_h} v|\vec{v}| + \vec{F} = 0 \quad (1)$$

$$\nabla(A\rho\vec{v}) = 0 \quad (2)$$

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

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

$$Q_{wall} = h \cdot Z \cdot (T_1 - T_2), \quad (4)$$

де h – коефіцієнт тепловіддачі, який визначається з рівняння

$$h = \frac{Nu \cdot k_2}{d} \quad (5)$$

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

$$Nu = \frac{\left(\frac{f_d}{8}\right)(Re - 1000)Pr}{1 + 12.7\left(\frac{f_d}{8}\right)^{\frac{1}{2}}\left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1\right)} \quad (6)$$

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

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

$$f_D = 8 \left[\frac{8}{Re}^{12} + (A + B)^{-1.5} \right]^{1/12} \quad (7)$$

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

Розв'язуючи рівняння (1) – (3) ми отримуємо розподіл швидкостей та тиску для теплоносія.

Для визначення електричної потужності вентиляторів були використані їх реальні характеристики [11] у вигляді поліномів.

Термоелектричний давач температури і теплового потоку

На рис. 2 представлена фізична модель термоелектричного датчика температури і теплового потоку, що складається із тіла людини 1, що виділяє тепловий потік Q , термоелектричного давача, що містить ланцюги з гілок термоелектричного матеріалу 2 та повітряні проміжки 3.

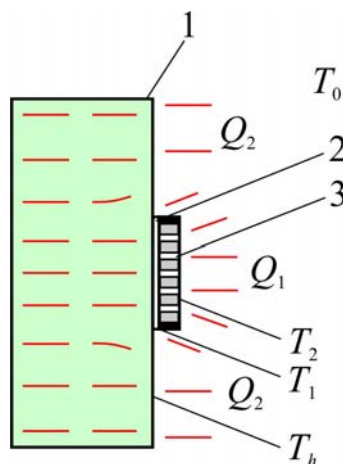


Рис. 2. Фізична модель термоелектричного датчика температури та теплового потоку:
1 – тіло людини; 2 – матеріал датчика; 3 – повітряні проміжки.

Термоелектричний давач, використаний у даній роботі, складається з 50 пар віток матеріалу на основі *Bi-Te* *n*- та *p*-типу провідності, з'єднаних між собою припоєм в послідовний ланцюг, рядами по 10 пар, між якими розміщені повітряні проміжки. Його зовнішній вигляд зображено на рис. 3.



Рис. 3. Зовнішній вигляд термоелектричного давача температури та теплового потоку.

Використання такого давача температури дозволяє точно контролювати теплові виділення з тіла людини та його температуру за мінімального впливу самого давача на теплообмін організму.

Визначення впливу такого давача на тепловиділення з організму, а також його оптимізація для досягнення найвищої точності вимірювання температури та теплового потоку були предметом окремого дослідження, результати якого наведено у праці [10].

Результати моделювання

Отже, вхідними параметрами моделі є: тепла потужність, яку необхідно відвести від організму людини через термоелектричні модулі і яка є функцією від температури навколишнього середовища і фізіологічного стану організму; температура навколишнього середовища $T_1 = 20, 25, 30$ °С; площа зовнішньої поверхні жилета, з якого відбувається теплообмін $S = 0.5$ м²; розміри і розміщення розпорок на внутрішній поверхні білизни – радіус розпорки $r = 5$ мм, її висота $h = 5$ мм, кількість розпорок $n = 136$; повітряні вентилятори розміщені відповідно до рис. 1.

В результаті моделювання розраховано залежність витрати теплоносія, що необхідний для забезпечення постійної температури тіла людини ($T = 36.6$ °С), від перепаду температур між тілом і оточуючим середовищем і тепловиділень з організму (рис. 4).

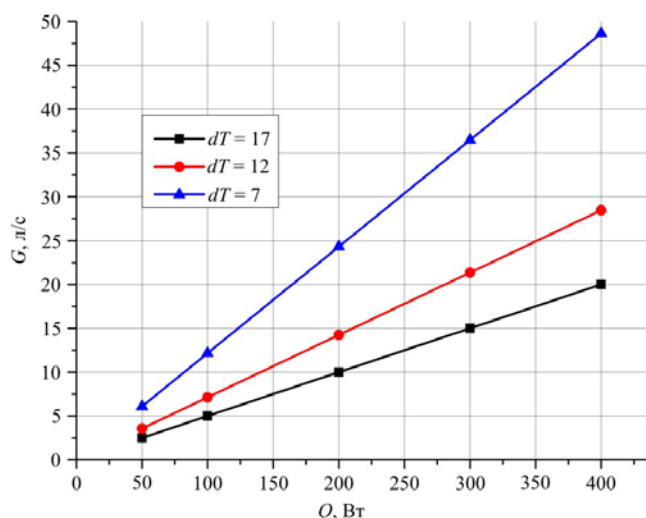


Рис. 4. Залежність витрати теплоносія, що необхідний для забезпечення постійної температури тіла людини ($T = 36.6$ °С), від перепаду температур між тілом і оточуючим середовищем і тепловиділень з організму.

Крім того, для визначення електричної потужності живлення вентиляторів, що забезпечують необхідний відвід тепла від тіла при його постійній температурі, проведено розрахунок перепаду тиску, створеного потоком повітря від вентиляторів, в залежності від витрати повітря (рис. 5). Порівняння цих результатів із реальними характеристиками вентиляторів [11], дозволило визначити реальну електричну потужність живлення такого кондиціонера для людини.

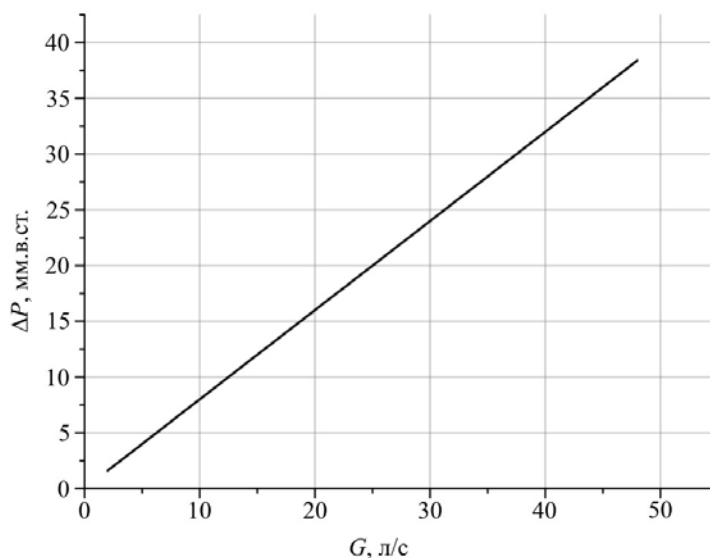


Рис. 5. Залежність перепаду тиску, створеного потоком повітря від вентиляторів, від витрати повітря.

Таким чином, для забезпечення відводу тепла від тіла людини за допомогою вентилятора, з характеристиками описаними в [11], необхідна електрична потужність 5 Вт (для тепловиділень в спокійному стані (100 Вт) і перепаді температур між тілом людини та навколишнім середовищем $\Delta T = 7$ К), що відповідає 4 вентиляторам потужністю $W = 1.25$ Вт. Для тепловиділень з тіла людини, що відповідають сильному фізичному навантаженню (800 Вт), необхідна електрична потужність зростає до 35 Вт (за перепаду температур $\Delta T = 7$ К). Збільшення перепаду температур між тілом людини та навколишнім середовищем до $\Delta T = 12$ К призводить до зменшення необхідної для відводу тепла електричної потужності в ≈ 1.7 рази, до $\Delta T = 17$ К – в ≈ 3 рази.

Таким чином, описана конструкція кондиціонера для тіла людини з термоелектричним давачем теплового потоку підтвердила свою ефективність за температур, нижчих ніж температура тіла людини.

Висновки

1. Підтверджено можливість створення кондиціонера для людини з термоелектричним давачем теплового потоку.
2. Розраховано, що для забезпечення відводу тепла від тіла людини за допомогою вентиляторів необхідна електрична потужність 5 Вт (для тепловиділень в спокійному стані (100 Вт) і перепаді температур між тілом людини і навколишнім середовищем $\Delta T = 7$ К).
3. Для тепловиділень з тіла людини, що відповідають сильному фізичному навантаженню (800 Вт), необхідна електрична потужність для забезпечення відводу тепла зростає до 35 Вт (за перепаду температур $\Delta T = 7$ К).
4. Збільшення перепаду температур між тілом людини і оточуючим середовищем до $\Delta T = 12$ К

призводить до зменшення необхідної для відводу тепла електричної потужності в ≈ 1.7 рази, до $\Delta T = 17 \text{ K}$ – в ≈ 3 рази.

Література

1. Прибила А.В. Фізичні моделі індивідуальних кондиціонерів для людини (частина перша) *Термоелектрика*. 2016. № 1. С. 16 – 41.
2. Белов С.В., Ильницкая А.В., Козьяков А.Ф. и др. Безопасность жизнедеятельности. Учебник для вузов /; Под общ. ред. С.В. Белова. – М.: Высш. шк., 1999. 616 с.
3. Pat. CN 203633537 U.– Fan type cooling human body air conditioning clothes *Tian Weiguo*. Pub. Date: 2014. June, 11.
4. Pat. US 20060191270 A1.– Air conditioning system for a garment *Ray Warren*. Pub. Date: 2006. Aug, 31.
5. <https://www.empa.ch>.
6. <http://www.kuchofuku-products.com/>.
7. Витте Н.К. Тепловой обмен человека и его гигиеническое значение. Киев. 1956. 148 с.
8. Термоелектричний сенсор для вимірювання температури і теплового потоку: пат. 72032 Україна: МПК: 2012.01. опубл. 10.08.12, бюл. № 15.
9. Гищук В.С. Електронний реєстратор сигналів сенсорів теплового потоку людини *Термоелектрика*. 2012. №4. С. 105 – 108.
10. Анатичук Л.І., Кобилянський Р.Р. Дослідження впливу термоелектричного тепломіра на визначення тепловиділення людини *Термоелектрика*. 2012. №4. С. 60 – 66.
11. <http://www.tme.eu/ru/Document/e4930a557195603a5ebe01cef0c36163/GB1205PHV1-8AY.pdf>.

Надійшла до редакції 20.01.2017

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ СТАТТІ

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

В редакцію направляють електронну версію статі.

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

Параметри сторінки: «зеркальні поля» верхнє поле – 2.5 см, нижнє поле – 2.0 см, всередині – 2,0 см, ззовні – 3,0 см, від краю до колонтитула верхнього – 1.27 см, нижнього – 1.27 см.

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

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

Для пришвидшення публікації статті просимо просимо дотримуватись наступних правил:

- У верхньому лівому куті першої сторінки статті – індекс УДК;
 - ініціали та прізвище авторів – з нового рядка шрифтом Times New Roman розміром 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру;
 - назва організації, адреса (вулиця, місто, індекс, країна) - з нового рядка на 1 см нижче ініціалів та прізвища авторів шрифтом Times New Roman розміром 11 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру; назва статті розміщується на 1 см нижче назви організації, заголовними буквами полужирним шрифтом New Roman розмір 12 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по центру. Назва статті має бути конкретним і в теж час по можливості коротким;
 - анотація розміщується на 1 см нижче назви статті шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, курсивом, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині російською та англійською мовами;
 - ключові слова розміщуються нижче анотації шрифтом Times New Roman розміром 10 пт, міжрядковий інтервал 1.2 вирівнювання по ширині. Мова ключових слів відповідає мові анотації. Заголовок «Ключові слова» - шрифт Times New Roman, розмір 10 пт, напівжирний;
 - основний текст статті розміщується на 1 см нижче анотації з абзацу 1 см, шрифт Times New Roman, розмір 11 пт, міжрядковий інтервал 1,2 вирівнювання по ширині;
- формули набирають у редакторі формул шрифтами: Symbol, Times New Roman. Розмір шрифтів: «звичайний» - 12 пт, «крупний індекс» - 7 пт, «дрібний індекс» - 5 пт, «крупний символ» - 18 пт, «дрібний символ» - 12 пт). Формула розміщується по тексту, вирівнюється по центру і не повинна займати більше 5/6 ширини рядка, нумерація формул у круглих дужках справа;

- розмірності всіх величин, що використовуються в статті, подаються в системі СІ, а використовувані символи повинні бути пояснені;

- рисунки розміщуються по тексту. Рисунки та фотографії повинні бути чіткими і контрастними, осі графіків - паралельними краям листа, усуваючи тим самим можливість появи зрушення кутів при масштабуванні;

- таблиці розміщують по тексту. Ширина таблиці повинна бути на 1 см менша ширини рядка. Над таблицею вказують її порядковий номер, вирівнювання по правому краю. Нумерація таблиць по всьому тексту статті наскрізна. Назва таблиці розміщується під її номером, вирівнювання по центру;

- список літератури наводять у кінці статті. Посилання на літературу вказують за текстом в квадратних дужках. Послідовність джерел у списку літератури має відповідати порядку їх згадування в тексті. Нижче наведені приклади різних типів посилань на літературу.

- Журнальна стаття: автор (спочатку прізвище, потім ініціали), назва статті, назва журналу, номер випуску, рік, номер сторінки (першої та останньої сторінок статті).

- Книга: автор (спочатку прізвище, потім ініціали), назва книги, номер тому або видання, місто, де видавалася, видавництво, рік, число сторінок.

- Патент: Bengen M.E., German Patent Appl. OZ 123, 438, 1940; German Patent 869,070, 1953, Tech. Oil Mission Reel, 143,135, 1946.

- Якщо в джерелі більше одного автора, то вказують всі прізвища та ініціали. Не використовуйте скорочення "і інші".

До статті додається:

- лист з клопотанням про публікацію (від організації, де виконувалась робота, або від авторів статті);

- відомості про автора (авторів): прізвище, ім'я, по батькові російською та англійською мовами; повна назва та поштова адреса установи, де працює автор, науковий ступінь, посада, номер телефону, електронна пошта;

- кольорова або, як виняток, чорно-біла фотографія автора (авторів). При числі авторів більше двох їх фотографії не наводяться;

- заява автора такого змісту:

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