

Д.М. Фреїк¹, Л.І. Никируй¹, М.О. Галушак², Г.Д. Матеїк²

Досягнення і проблеми термоелектрики II. Основні положення теорії термоелектричних явищ (огляд)

¹Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: fcss@pu.if.ua

²Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, вул. Карпатська, 15,
Івано-Франківськ, 76001, Україна

Зроблено огляд класичних термоелектричних ефектів, викладено основи їх теорії та реалізації для об'ємних однорідних і неоднорідних матеріалів. Визначено параметри якості термоелектричного матеріалу та вказано на шляхи їх оптимізації. Наведені характеристики ефективності термоелектричних перетворювачів енергії.

Ключові слова: термоелектрика, термоелектричні ефекти, термоелектричні матеріали

Стаття постуила до редакції 11.04.2012; прийнята до друку 15.06.2012.

Зміст

Вступ

I. Термоелектричні явища в однорідних матеріалах

1.1. Ефект Зеебека

1.2. Ефект Пельтьє

1.3. Ефект Томсона

II. Об'ємні термоелектричні ефекти у неоднорідних матеріалах

III. Параметри термоелектричних матеріалів

IV. Ефективність термоелектричного перетворення енергії

Висновки

Література

Вступ

Однією із найбільш актуальних проблем нашого часу є пошук екологічно чистих альтернативних джерел енергії. Термоелектрика описує процеси перетворення теплової енергії в електричну та навпаки. Вона ґрунтується на трьох важливих ефектах: Зеебека, Пельтьє та Томсона. При цьому основною задачею є виробництво "чистої" електроенергії, а також виконання функції охолодження. До інших переваг термоелектричних пристроїв слід віднести безшумну роботу (відсутність рухомих частин) та багаторічну стабільність функціонування. Енергетична ефективність термоелектричних пристроїв визначається якістю термоелектричних матеріалів.

Пропонована робота є логічним продовженням нашої першої статті [1], присвяченій розкриттю

історичних етапів розвитку термоелектрики як науки так і її предметних сторін.

I. Термоелектричні явища в однорідних матеріалах

1.1. Ефект Зеебека

У 1821 р. німецький фізик Томас Йоган Зеебек вперше виявив виникнення напруги між двома кінцями металевого стержня при наявності градієнта температури вздовж нього [11]. Пізніше було показано, що стрілка компаса відхиляється, якщо вона розміщена близько від замкнутого кола, яке складається із двох різновідних металів з різницею температур між контактами. Це свідчить про те, що струм, який протіає по замкнутому колу, зумовлений різницею температур. Різниця температур викликає рух носіїв заряду (електронів чи дірок) в матеріалі від

гарячої сторони до холодної (рис. 1).

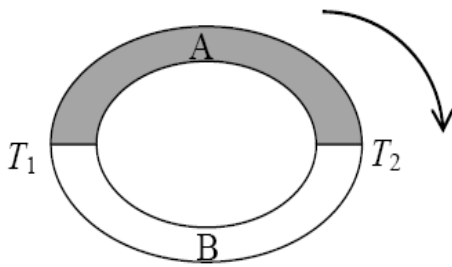


Рис. 1. Ефект Зеебека у замкнутому контурі. А, В – два провідники, T_1 та T_2 – температури у місцях їх з’єднання.

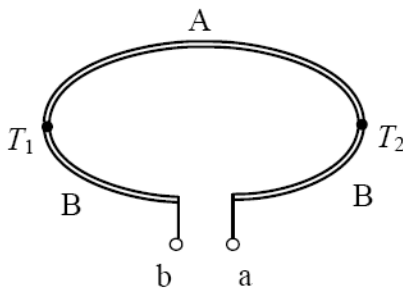


Рис. 2. Ефект Зеебека у розімкненому колі. а і b – два розімкнуті кінці кола.

Рухомі носії заряду переміщуються на холодну сторону та створюють там надлишок відповідного заряду відносно нерухомих носіїв на гарячій стороні, що породжує виникнення термоелектричної різниці потенціалів ΔV . Накопичення заряду на холодній стороні припиняється, коли така ж кількість носіїв

заряду почне дрейфувати до гарячої сторони внаслідок дії електричного поля, створеного цим розподілом зарядів. При цьому матеріал переходить до стабільного стану. Лише збільшення різниці температур може відновити ріст кількості носіїв заряду на холодній стороні і, таким чином, призвести до зростання термоелектричної напруги. Така різниця потенціалів називається термо-ЕРС та створюється різницею температур між двома різномірними матеріалами (металами чи напівпровідниками). При цьому виникає постійний струм, який протікає через провідники, якщо їх спай знаходиться при різних температурах T_1 і T_2 (рис. 1).

Якщо диференціальний коефіцієнт Зеебека між А і В (S_{AB}) позитивний, через спай 1 до 2 по провіднику А (за годинниковою стрілкою) протікає струм I ($S_{AB} > 0; T_1 > T_2$). У випадку розімкнутого кола, як показано на рис. 2, створюється напруга (ΔU) між а і b:

$$\Delta V = V_a - V_b = \int_{T_2}^{T_1} S_{AB} dT - \int_{T_2}^{T_1} (S_A - S_B) dT. \quad (1)$$

Тут S_A та S_B – коефіцієнти Зеебека (абсолютні) матеріалу А і В, відповідно, а T_1 і T_2 – температури на спаях 1 і 2.

1.2 Ефект Пельтьє

Процес перетворення електричної енергії в теплову вперше виявив у 1834 р. Жан Пельтьє [12]. Його можна розглядати, як зворотний до ефекту Зеебека. Ефект Пельтьє є основною термоелектричного охолодження.

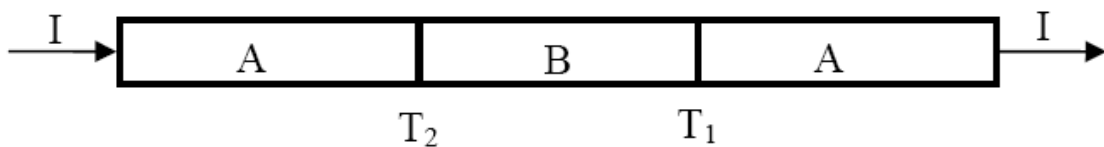


Рис. 3. Приклад реалізації ефекту Пельтьє.

Коли електричний струм проходить через два різномірні матеріали (метали або напівпровідники), один з яких має два спаї (рис. 3), то на одному спай тепло буде поглинатися, а на іншому – виділятися. При цьому один спай охолоджується, а другий нагрівається, залежно від напрямку струму.

Нагрівання (охолодження) контакту можна розглядати з точки зору поглинання чи випромінювання енергії (рис. 4), або ж задавати як потік електронів, що рухаються із напівпровідника в металічні електроди (і навпаки) на їх контакт (рис. 5).

Цей процес є оборотним: електричний струм може подаватися через контакт для створення градієнта температури (а отже і теплового потоку), або ж градієнт температури може використовуватися для генерування електричного струму (рис. 6).

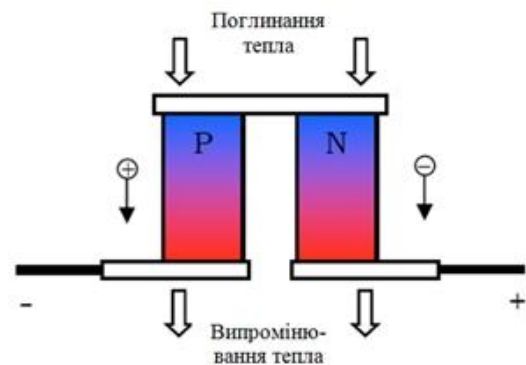


Рис. 4. Схема поглинання і випромінювання енергії на контактах двох напівпровідників.

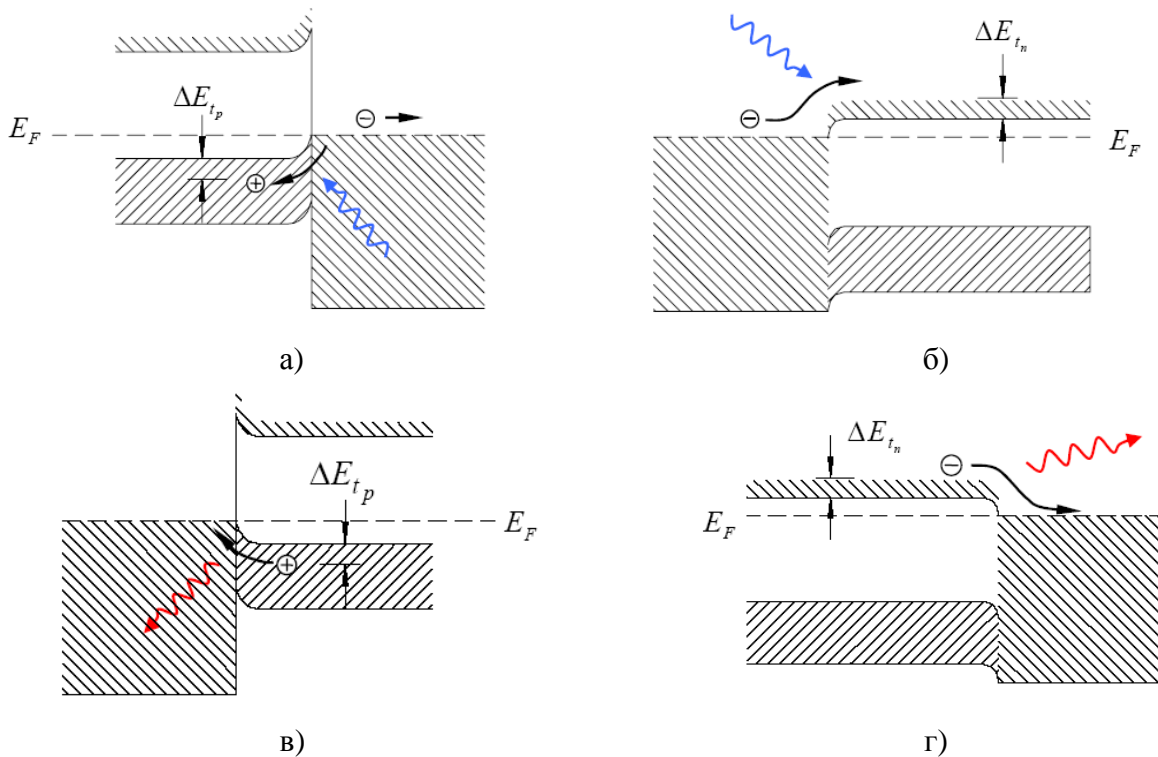


Рис. 5. Схема процесів поглинання (а), (б) та випромінювання (в), (г) теплової енергії з точки зору переходу електронів (б), (г) та дірок (а), (в) через контакти між напівпровідником і металом. E_F – енергія Фермі, $\Delta E_{t,p}$ – зміщення енергії Фермі на контакті «метал-напівпровідник», відносно енергії Фермі у металі [13].

Коли струм проходить через коло, тепло поглинається на контакті T_2 і виділяється на контакті T_1 , якщо диференційний коефіцієнт Пельтьє Π_{AB} – негативний. Теплота Пельтьє (Q), яка поглинається на холодному спаю в одиницю часу визначається згідно виразу:

$$\frac{dQ}{dt} = \Pi_{AB} I = (\Pi_A - \Pi_B) I, \quad (2)$$

де Π_A та Π_B – коефіцієнти Пельтьє матеріалів А і В, відповідно.

1.3 Ефект Томсона

Ефект названо на честь Вільяма Томсона, пізніше відомого, як лорд Кельвін. Він визначає тепло, що виділяється або поглинається у провіднику зі струмом, вздовж якого прикладено градієнт температури [14].

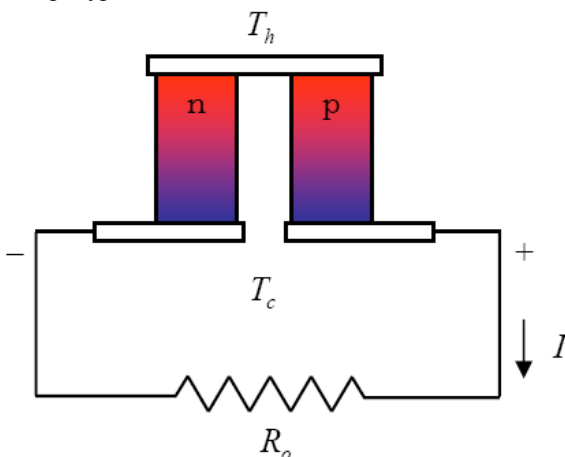


Рис. 6. Термоелектричний модуль, який перетворює тепловий потік у електричний струм.

Такі метали, наприклад, як цинк та мідь мають більш високий потенціал на гарячому кінці та значно нижчий на холодному. Коли струм протікає від гарячого кінця до холодного, то він при цьому проходить від високого до низького потенціалу, тобто, спостерігається виділення тепла. Це називається позитивним ефектом Томсона. Такі ж метали, як кобальт, нікель, залізо, навпаки, мають більш високий потенціал на холодному спаї та нижчий на гарячому. Тому, якщо струм протікає від гарячого кінця до холодного, то він проходить від низького до високого потенціалу, що супроводжується поглинанням тепла. Це називається негативним ефектом Томсона. Для деяких матеріалів, наприклад, свинцю, ефект Томсона є приблизно нульовим [15].

Якщо через однорідний провідник протікає струм, густиною J то в одиниці об'єму виділяється тепло Q :

$$Q = \rho J^2 - \mu J \frac{dT}{dx}, \quad (3)$$

де ρ – опір матеріалу, dT/dx – градієнт температури вздовж провідника, а μ – коефіцієнт Томсона.

Перший доданок у формулі (3) $\rho J^2 = RI^2/V$ є тепло Джоуля на одиницю об'єму. Воно не може мати негативного знаку. Другий доданок $\mu J \frac{dT}{dx}$ – тепло Томсона, яке може змінювати свій знак, якщо J змінює напрям. Коефіцієнт Зеебека S , коефіцієнт Пельтьє Π та коефіцієнт Томсона μ пов'язані один із одним співвідношеннями Томсона [14]:

$$S = \frac{\Pi}{T}, \quad (4)$$

$$\frac{dS}{dT} = \frac{\mu}{T}. \quad (5)$$

II. Об'ємно-градієнтні термоелектричні ефекти у неоднорідних матеріалах

Об'ємно-градієнтні термоелектричні ефекти Зеебека і Пельтьє виникають всередині неоднорідних середовищ. Так, за наявності на ділянці dx градієнта температури dT , в об'ємі dN виникає об'ємно-градієнтна термо-ЕРС ($dE = dS \cdot dT$), зумовлена зміною коефіцієнта термо-ЕРС dS на цій ділянці (рис. 7)

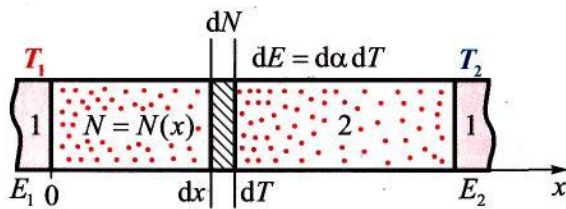


Рис. 7. Об'ємна термо-ЕРС в неоднорідній вітці термоелемента: 1 – електричний контакт, 2 – неоднорідний термоелектричний матеріал.

Об'ємний, або так званий розподілений ефект Пельтьє, виникає в неоднорідній вітці при пропусканні через неї електричного струму густиною j . У цьому випадку в об'ємі dV поглинається або виділяється тепло Пельтьє dQ_p , яке призводить до виникнення градієнту температур ΔT на цій ділянці (рис. 8). Об'ємні термо-ЕРС або тепло Пельтьє можуть підсилювати звичайні контактні ефекти, підвищуючи тим самим ефективність термоелектричного перетворення енергії.

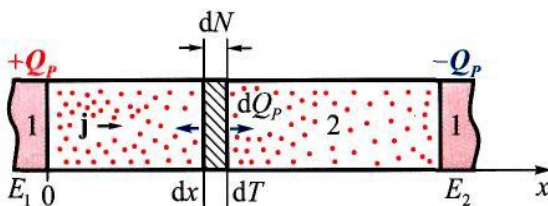


Рис. 8. Об'ємний ефект Пельтьє в неоднорідній вітці термоелемента: 1 – електричний контакт, 2 – неоднорідний термоелектричний матеріал.

Теоретичні основи термоелектричних ефектів на неоднорідностях матеріалів відносяться до початку 50-х років двадцятого століття [16–19]. Зокрема, автори [16] з позицій термодинаміки незворотних процесів описали термоелектричні явища у термопарах. А.Г. Самойлович і Л.Л. Коренбліт у своєму огляді [17] вивели закон збереження енергії ϵ для термоелектричного середовища із врахуванням того, що коефіцієнт Пельтьє Π залежить як від координат, так і температури [17]:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \text{div}(\kappa \nabla T) + \frac{e^2 j^2}{\sigma} - e(\nabla \Pi, j) - e \left(\frac{d\Pi}{dT} - \alpha \right) (j \nabla T), \quad (6)$$

(e – заряд електрона). Тут перший доданок визначає виділення енергії внаслідок теплопровідності; другий – тепло Джоуля; третій – тепло Пельтьє, а останній, четвертий – тепло Томсона. У цьому законі (6) множник

$$Q_p = -(\nabla \Pi, j) \quad (7)$$

визначає об'ємний ефект Пельтьє.

У роботі [18] узагальнено закони термодинаміки незворотних процесів на термоелектричні ефекти в неоднорідних і анізотропних середовищах. Зазначимо, що якщо середовище неоднорідне, то існує об'ємний ефект Пельтьє, який описується виразом

$$Q_p = -\frac{1}{e} T j_j \left(\frac{\partial L_{ij}}{\partial x_i} \right)_T, \quad (8)$$

де L_{ij} – матриця переносу ентропії, яка відповідає матриці коефіцієнтів термо-ЕРС

$$S_{ij} = \frac{L_{ij}}{e}. \quad (9)$$

Вираз (8) для тепла Пельтьє еквівалентний виразу (7) в аналогічному законі (6) для більш загальних нестационарних умов.

Об'ємний ефект Пельтьє ще прийнято називати неперервним [16] або розподіленим ефектом. Об'ємне тепло Пельтьє Q_{Π} пропорційне зміні коефіцієнта термо-ЕРС. Таким чином, цей ефект зумовлює будь-яка неоднорідність, яка призводить до залежності коефіцієнта термо-ЕРС від координати.

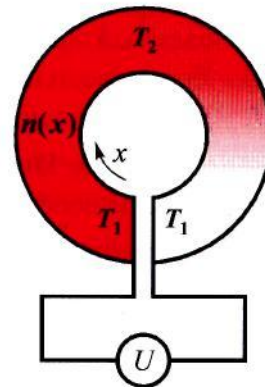


Рис. 9. Кільце з неоднорідного напівпровідника. x – координата, $n(x)$ – зміна концентрації носіїв струму, $(T_2 - T_1)$ – перепад температури, U – термоелектрорушійна сила [4].

Ефект Зеебека у неоднорідному напівпровіднику вперше розглянуто у роботі [19], термо-ЕРС U неоднорідного кільця може визначатися виразами:

$$\varepsilon = -\frac{1}{e} \int_T^S \frac{S}{T} dT, \quad (10)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{e} \int_T^S \frac{d}{dx} \left(\frac{S}{T} \right) dx, \quad (11)$$

тут S – коефіцієнт термо-ЕРС. На основі цих виразів зроблено висновок, що термо-ЕРС відмінна від нуля лише у випадку, коли у напівпровіднику наявний перепад температур і зміна величини S / T залежить від x.

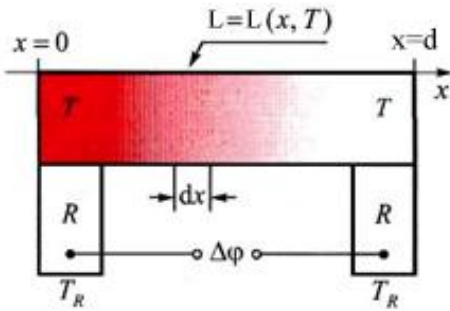


Рис. 10. Різниця потенціалів Δφ у хімічно неоднорідному напівпровіднику [5]. R – однорідний провідник, x – неоднорідний провідник, L – перенесення ентропії, (T_R - T) – різниця температур.

У роботі [19] також розглядається ефект Пельтьє, який виникає в неоднорідному напівпровіднику. Диференціал теплоти dQ, яка генерується в елементі з різницею потенціалу Δφ неоднорідного напівпровідника визначається співвідношенням:

$$dQ = \frac{1}{e} T \frac{d}{dx} \left(\frac{S}{T} \right) dx. \quad (12)$$

Пізніше авторами [47] розглянуто різницю потенціалів у ізотропній дротині із неоднорідного матеріалу (рис. 10), визначивши її як:

$$\Delta\phi = -\frac{1}{e} \int_0^L L(x, T) \frac{dT}{dx} dx, \quad (13)$$

де перенесення ентропії L залежить від координати і температури. Враховуючи, що ентропія L відповідає коефіцієнту Зеебека S (9), формула (13), по суті, визначає об'ємно-градієнтну термо-ЕРС, яка виникає у неоднорідному середовищі внаслідок об'ємного ефекту Зеебека.

III. Параметри термоелектричних матеріалів

Показник добротності термоелектричного матеріалу визначається виразом [21]:

$$Z = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa}, \quad (14)$$

де S – коефіцієнт Зеебека, σ – електропровідність, κ – коефіцієнт теплопровідності. Оскільки Z має розмірність K⁻¹, часто використовують безрозмірну

добротність ZT. Добротність ZT є стандартною мірою термоелектричної ефективності матеріалу. ZT безпосередньо пов'язана із ефективністю перетворення теплової енергії η: вищі значення ZT призводять до більш ефективного перетворення енергії.

Для спрощеної теоретичної моделі, яка враховує параболічні зони та одну сферичну долину напівпровідників, ZT можна записати у вигляді [16–20]:

$$ZT = \frac{\left(\left(r + \frac{5}{2} \right) - \xi \right)^2}{\left(r + \frac{5}{2} \right) + (\beta \exp(\xi))^{-1}}, \quad (15)$$

де β визначається згідно виразу:

$$\beta = 5,74 \cdot 10^{-6} T^{3/2} \left(\frac{m^*}{m_0} \right)^{3/2} \frac{\mu_0}{\mu_L}.$$

Тут ξ – енергії Фермі в одиницях k_BT (E_F/k_BT), r – параметр розсіювання; m*, m₀, μ₀, μ_L, k_B – ефективна маса, маса вільного електрона, рухливість носіїв заряду, граткова складова теплопровідності та стала Больцмана, відповідно. β також використовують в якості індикатора ефективності термоелектричного матеріалу. При строгих теоретичних розрахунках Z приймає досить складну математичну форму, яка враховує еквівалентні долини, можливі міждолинні механізми розсіювання та розсіювання всередині самої долини, непараболічну природу енергетичних зон носіїв заряду, а також можливий внесок неосновних носіїв.

Таким чином, добрі термоелектричні матеріали володіють високим коефіцієнтом термоелектричної потужності (S²σ) та низькою теплопровідністю. Існуючі теоретичні дослідження та експериментальні результати показали, що деякі напівпровідники добре відповідають поставленим до термоелектричних матеріалів вимогам [22–23]. Недавні дослідження в термоелектриці в основному були зосереджені на оптимізації роботи цих термоелектричних матеріалів. Одним із способів збільшення електропровідності є легування матеріалів. Однак, сильне легування зменшує термо-ЕРС, оскільки рівень Фермі зміщується ближче до краю відповідної зони. Важливим є знаходження рівня легування, що відповідає оптимізованому коефіцієнту термоелектричної потужності S²σ. Ефективне легування дозволяє збільшити коефіцієнт потужності S²σ, що необхідно для підтримки високої рухливості носіїв.

Для зменшення теплопровідності поширеним підходом є введення додаткових розупорядкувань кристалічної структури. З іншої сторони, таке розупорядкування ускладнює перенесення заряду, що призводить до зменшення електропровідності. Щоб мінімізувати розсіювання носіїв, формують матеріали шляхом заміщення атомів на ізоелектронні елементи. Через різні розміри та маси, атоми заміщення ефективно розсіюють короткохвильові

фонони, тим самим понижуючи теплопровідність твердих тіл. Для збільшення ZT були запропоновані кілька ідей. Однієї із них є так звана концепція «електронний кристал – фононне скло» (ECPG) [24]. Це означає, що ідеальні термоелектричні матеріали повинні володіти чудовими електронними властивостями, але водночас, вести себе, як скло з точки зору передачі тепла.

Теплопровідність ґратки можна зменшити без

різкого пониження коефіцієнта термоелектричної потужності. Інший підхід полягає в збільшенні коефіцієнта потужності через регулювання густини електронних станів (DOS) з використанням низькорозмірних ефектів квантових обмежень у таких матеріалах, як надґратки квантових точок, нанонитки та квантові ями [25–26].

Таблиця 1

Значення ширини забороненої зони, ґраткової теплопровідності та параметра термоелектричного матеріалу δ при кімнатних температурах [28].

Матеріал	Ширина забороненої зони, E_g , eV	ґраткова теплопровідність, κ , Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	δ , eV ^{1/2} Вт ⁻¹ м
GaSb	0,67	27	0,101
Bi ₂ Te ₃	0,15	1,6	0,81
Sb ₂ Te ₃	0,30	2,4	0,76
PbTe	0,32	2,0	0,94
PbSe	0,25	1,7	0,98
CdTe	1,50	7,5	0,54
InAs	0,35	29	0,068
InSb	0,17	15	0,092
ZnSb	0,6	17	0,16
InP	1,25	80	0,047
Ge	0,65	63	0,043
Si	1,15	113	0,032
Si-Ge1	0,97	7,6	0,0432
Si-Ge2	0,97	3,3	0,99
Mg ₂ Ge	0,60	13	0,20
Mg ₂ Si	0,70	10,5	0,26
Mg ₂ Sn	0,30	16	0,114
AgPb ₁₈ SbTe ₂₀	0,30	1,99	0,92
GaAs	1,42	37	0,107

Сучасні дослідження поазали, що завдяки включенню наночастинок у сплави на основі халькогенідів свинцю можна суттєво понизити теплопровідність, що призводить до покращення ZT цих сполук. Серед інших термоелектричних матеріалів виділяються також, і так звані, скуттерудіти, типу як CoSb₃, у яких подвійне заповнення «рухливими» атомами призводить до такої ж мети [27]. Кліткоподібна структура скуттерудитів призводить до низької теплопровідності, так само, як це відбувається у рідкісноземельних сполуках на основі рутенію. Ці матеріали теж можуть вважатися потенційно добрими для термоелектрики.

Якщо акцентувати увагу на матеріалах, то до трьох найвідоміших груп термоелектричних матеріалів відносяться телуриди вісмуту, телурид свинцю, а також сплави на основі кремнію чи германію. Однак, ці всі матеріали суттєво відрізняються за величиною показника їх термоелектричної добротності для різних

температурних діапазонів. Матеріали на основі телуриду вісмуту мають найвищі значення Z при кімнатній температурі, а сполуки на основі кремнію (германію) найвище значення мають при 1300 К. Для проміжного інтервалу температур (400–800 К) найкращими термоелектриками вважаються матеріали на основі телуриду свинцю. Однак, коли виражати ефективність матеріалу у безрозмірній добротності ZT, то їх значення будуть приблизно однаковими. Таким чином, безрозмірна добротність являє собою уніфіковану величину, яка виражає якість термоелектричного матеріалу.

Однак, для виявлення потенційних термоелектричних матеріалів, часто у літературі відсутня необхідна інформація для всіх трьох параметрів α , σ та λ . У цьому випадку доцільно використовувати інше просте співвідношення $\sqrt{E_g / \mu}$ для попереднього аналізу якості термоелектричного матеріалу. При цьому необхідно знати ширину забороненої зони E_g .

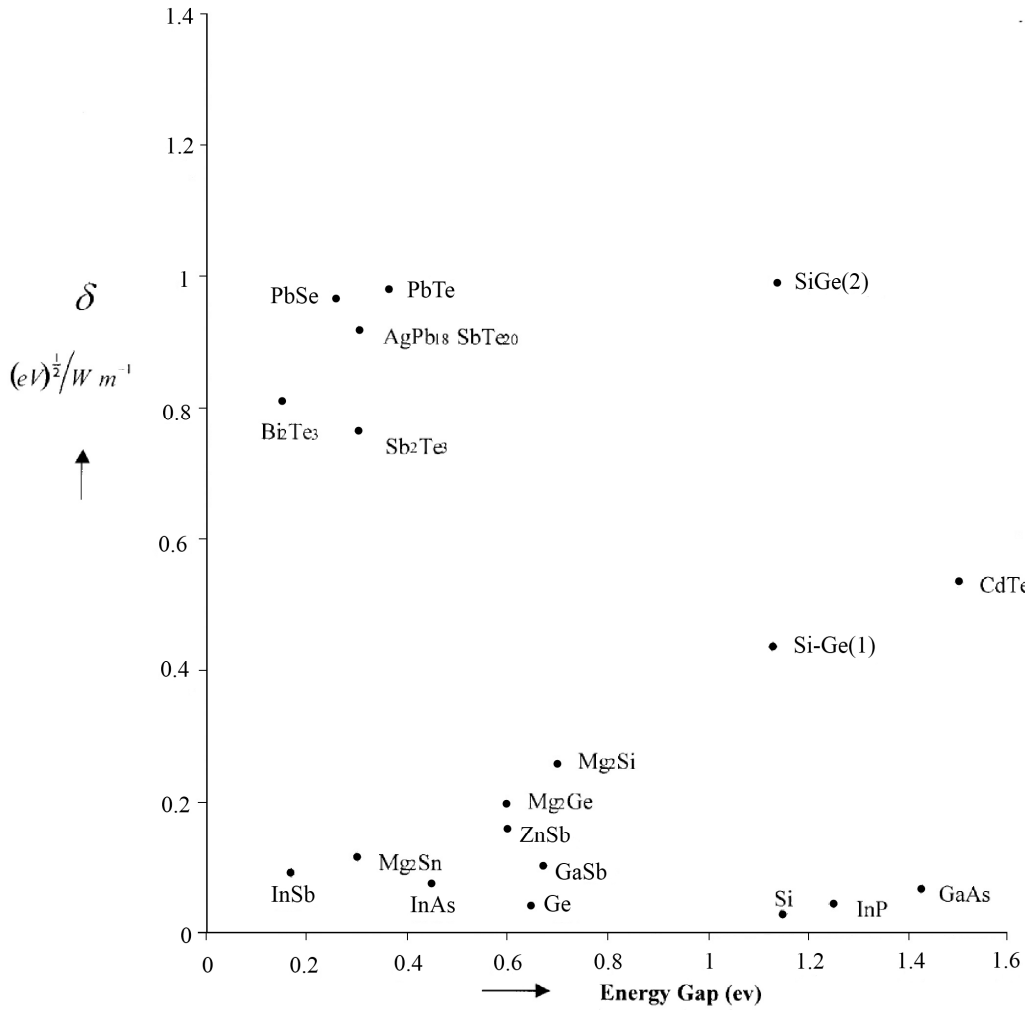


Рис. 11. Залежність параметру матеріалу δ від ширини забороненої зони деяких напівпровідників [28].

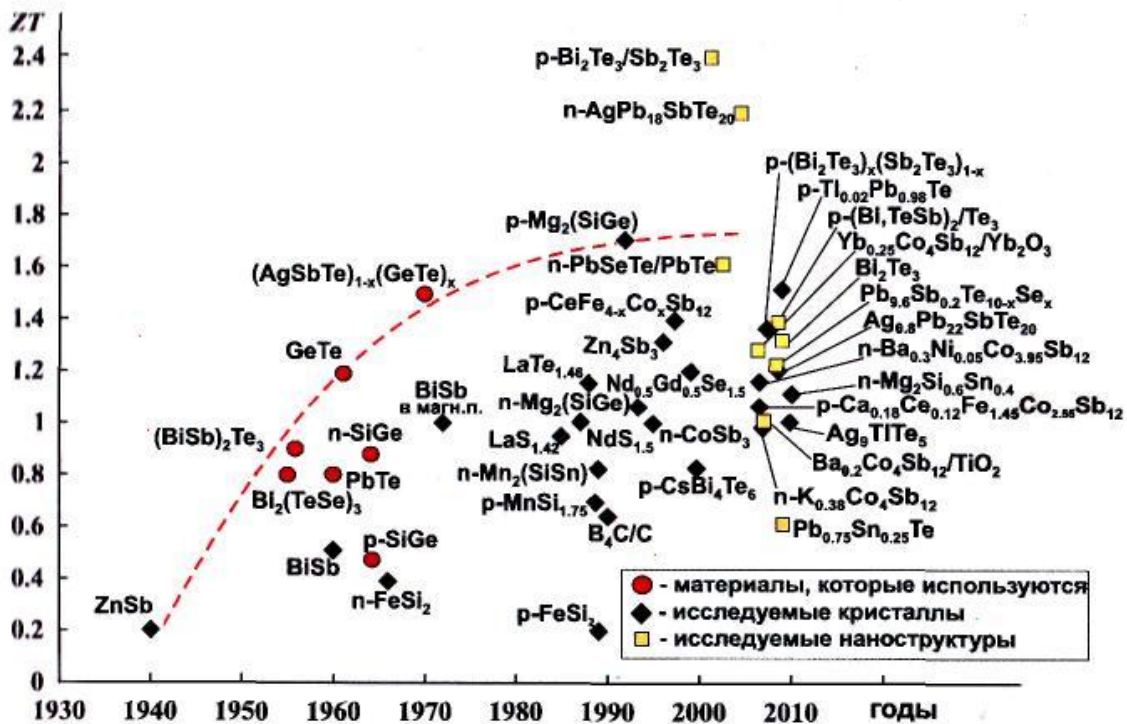


Рис. 12. Безрозмірна добротність термоелектричних матеріалів [8].

Якщо виразити ρ у Вт/м·К, а E_g в електрон-вольтах (еВ), вказане співвідношення набуває майже однакове значення для сплавів на основі Bi_2Te_3 , $PbTe$ та $SiGe$. Припускаючи, що ґраткова теплопровідність при кімнатній та вищих температурах змінюється як T^{-1} та нехтуючи зміною E_g із температурою, кращим параметром щодо вибору термоелектричного матеріалу може бути величина $\delta = (\sqrt{E_g} / \lambda_L T) \cdot 10^3$, яка практично не залежить від температури [28]. Більше того, параметр δ для кращих термоелектричних матеріалів наближається до одиниці знизу та дає добре узгодження із максимальними значеннями ZT для цих матеріалів. У таблиці 1 наведено значення E_g , λ_L та δ для деяких напівпровідників [4-7]. На рис. 11, б наведено залежність δ від E_g для різних матеріалів. Високими, близькими до одиниці значення δ , як правило, володіють якісні термоелектричні матеріали.

На рис. 12 наведено результати підвищення ZT , отримані за останні 70 років. Слідуює, що ще у 50-70 роках минулого століття вдалося значно збільшити безрозмірну термоелектричну добротність кристалічних напівпровідників, використовуючи для цього класичні методи створення оптимальних концентрацій носіїв струму та збільшення внеску фононного розсіювання. Були досягнуті значення параметрів $ZT \sim 1.6 - 1.7$, однак, надалі темп підвищення добротності помітно знизився. Промислове застосування знайшли матеріали на основі систем $Bi-Te$, $Pb-Te$, $Ge-Si$, у яких значення добротності ZT дещо нижче, ніж отримані в лабораторіях.

Виникає природне запитання – які перспективи подальшого підвищення ZT ? Результати аналізу добротності однорідних кристалічних напівпровідникових структур, викладені в [29], приводять до висновку про те, що найбільше значення термоелектричної добротності ZT , яке відповідає ідеальному поєднанню параметрів матеріалу, має межу в околі $(ZT)_{\max} < 3$. І, оскільки в реальних матеріалах таке ідеальне поєднання в повній мірі не реалізується, то межі покращення ZT , наведені на рис. 12, слід сприймати як близькі до максимально можливих для кристалічних матеріалів.

У зв'язку із цим, в останні десятиліття все більше уваги приділяється термоелектричним матеріалам, структура яких відрізняється від кристалічної [29–31]. До них відносяться композити, порошкові матеріали, структури на основі надґраток, матеріали з квантовими ямами, органічні напівпровідники та ін.

Особливі надії покладають на наноструктурні матеріали – наноплівки, нанодротини, наноккомпозити [31]. Представлені на рис. 12 дані підтверджують, що значення добротності окремих наноструктурних матеріалів справді перевершують ZT об'ємних кристалів.

Підвищення добротності наноструктур зумовлено двома основними факторами. Перший пов'язаний із зменшенням теплопровідності внаслідок зростання фононного розсіювання на границях шарів у наноплівці чи нанодроті або на

межах зерен в об'ємних наноккомпозитах. Другий фактор зумовлений підвищенням значення термо-ЕРС квантово-розмірних наноструктур (наноструктур з квантовими ямами), яка залежить від зростання густини станів носіїв заряду [32] у 2D-надґратках з квантовими ямами, в 1D-квантових дротах та у наноккомпозитах з 0D-квантовими точками. Незважаючи на значну кількість досліджень таких структур, спроби практичного використання цих матеріалів поки не дають очікуваних результатів.

Проте, є й інший шлях підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії. Він заснований на включенні додаткових фізичних ефектів, які виникають в неоднорідних термоелектричних матеріалах. Це об'ємні ефекти Зеебека і Пельтьє. При правильному виборі неоднорідності у вітках, ці об'ємні ефекти можуть покращити ККД термоелектричного перетворення енергії. На таку можливість вказував ще А.Ф. Іоффе [33].

Очевидно, що така неоднорідність не може бути довільною. Для раціонального використання неоднорідних матеріалів слід знати, яка функція неоднорідності призводить до досягнення найкращих результатів. У термоелементах із однорідних матеріалів, об'єктом оптимізації є числа – величини концентрації носіїв струму чи ізовалентних атомів. У неоднорідних матеріалах об'єктом оптимізації стають функції, які описують зміни коефіцієнтів термо-ЕРС, електропровідності та теплопровідності вздовж напрямку векторів електричного струму і теплового потоку. Такі зміни можуть досягатися як відповідним розподілом концентрації домішок чи складу матеріалу, так і впливом на матеріал зовнішніх фізичних полів – магнітних, силових чи інших. Отримані таким чином матеріали прийнято називати функціонально-градієнтними (ФГТМ).

Залежно від конкретних завдань (досягнення максимального ККД, мінімальної температури охолодження, максимальної швидкодії, тощо), оптимальні функції неоднорідності матеріалів або зовнішніх впливів можуть бути різними. У [34] наведено класифікацію таких оптимізаційних задач та встановлено, що їх число сягає 150.

Пошуки оптимальних функцій є складними математичними завданнями. Вони вирішуються різними методами. Серед них ефективним є математичний метод оптимального керування [34,35].

IV. Ефективність термоелектричного перетворення енергії

Термоелектричний генератор працює на різниці двох температур, і так само, як тепла машина, перетворює тепло в електричну енергію. Коефіцієнт перетворення приладу (відношення електроенергії, що виробляється, до тепла, поглинутого на гарячому спау) можна виразити у термінах ефективності Карно:

$$\eta = P_0 / Q_h, \quad (16)$$

де електрична потужність задається, як $P_0 = I^2 R_0$ (R_0 – опір навантаження).

Тепловий потік на гарячій стороні складається із трьох компонентів: тепловий потік через термоелектричний матеріал, який визначається теплопровідністю матеріалу $\kappa \Delta T$, поглинене тепла на гарячій стороні переходу, що визначається через коефіцієнт Пельтьє $\Pi = S \cdot T_h$, та тепло, яке надходить

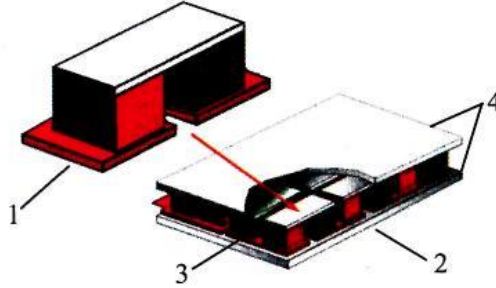


Рис. 13. Напівпровідникова термопара 1 та термоелектричний модуль 2, сформований із цих термопар; 3 – металічні комутаційні пластини, 4 – керамічні електроізолюючі та теплопровідні пластини [37].

Ще в середині ХХ-го століття академік А.Ф. Іоффе [33] показав, що для термоелемента (рис. 13), який складається з двох гілок, виготовлених із однорідних термоелектричних матеріалів, властивості яких не залежать від температури, коефіцієнт корисної дії (ККД) визначається згідно виразу:

$$\eta = \frac{1}{4} \frac{T_1 - T_2}{T_1} Z \bar{T}, \quad (18)$$

де T_1 – температура гарячої сторонни термоелемента, T_2 – температура холодної сторони, $\bar{T} = (T_1 + T_2) / 2$. Величина Z залежить від властивостей матеріалу віток термоелемента:

$$\sqrt{Z} = \frac{S_p - S_n}{\frac{S_p}{\sqrt{Z_p}} + \frac{|S_n|}{\sqrt{Z_n}}}, \quad (19)$$

$$Z_n = \frac{S_n^2 \sigma_n}{\kappa_n}, \quad Z_p = \frac{S_p^2 \sigma_p}{\kappa_p} \quad (20)$$

У цих виразах S_n, S_p – коефіцієнти термо-Е.Р.С. матеріалів n- та p-типу провідності, σ_n, σ_p – їх коефіцієнти електропровідності κ_n, κ_p – коефіцієнти теплопровідності.

Таким чином, ККД в (24) окрім традиційного ККД циклу Карно $\eta_k = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, визначається, добротністю термоелектричних матеріалів Z_n та Z_p .

Результати перших теоретичних досліджень секційних термоелементів для генераторів наведено у роботах [30-34]. Метод розрахунку секційного термоелемента запропоновано у [30, 31], яка потім ввійшла до збірки статей [31]. У цих роботах наведено чисельний метод послідовних наближень для розрахунку максимального ККД та оптимальних співвідношень геометричних розмірів секцій термоелемента. Алгоритм методу базується на

на гарячу сторону у вигляді тепла Джоуля $I^2 R$, термоелектричного матеріалу (17) з припущенням, що половина цього тепла йде на гарячу сторону, а половина на холодну сторону модуля. Опір самих термоелектричних матеріалів тут R .

$$Q_h = \kappa \Delta T + S T_h I - \frac{1}{2} I^2 R. \quad (17)$$

розв'язанні системи алгебраїчних рівнянь теплового балансу між секціями із врахуванням усереднених по температурі значень параметрів матеріалів кожної секції та контактних опорів між ними. В об'ємі секцій враховували тепло Томсона та тепло Пельтьє на межі між ними.

Якщо термоелемент складається з різних матеріалів, то для кожної секції струм I може відрізнитися від оптимального внаслідок стрибкоподібної зміни властивостей матеріалу від секції до секції. У цьому випадку, як показано в [35], ККД η_v термоелектричної вітки можна визначити за формулою

$$\eta_v = 1 - \exp \left(- \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T} \frac{M-1}{M+1} \frac{d\eta}{d\eta_{\max}} \right), \quad (21)$$

де втрата ефективності через неузгодження матеріалів секцій враховується поправкою

$$\frac{d\eta}{d\eta_{\max}} = \frac{\zeta(M+1) - \zeta^2}{1 + \zeta(M-1)}. \quad (22)$$

у (28) $\zeta = \frac{I}{I_{\text{opt}}}$, $M = \sqrt{1 + Z \bar{T}}$, Z – середне

значення абсолютної добротності матеріалу вітки, \bar{T} – середня температура вітки.

Оптимальне значення струму I_{opt} для ділянки вітки термоелемента dX враховує взаємозв'язок градієнта температури dT/dX [33] з властивостями матеріалу:

$$I_{\text{opt}} = \frac{\kappa \bar{Z}_0}{\delta T} \frac{dT}{dX} (M-1), \quad (23)$$

\bar{Z}_0 – де переріз вітки.

У секційному термоелементі струм, що протікає у його вітках, повинен бути однаковим для всіх секцій, а потік тепла на межах секцій – неперервним. Виконання цих двох умов при збереженні оптимального режиму роботи кожної секції є

найбільш складним завданням. Якщо врахувати ще одне наближення, а саме, що теплоти, зумовлені теплопровідністю Q_i^k , у суміжних секціях відрізняються незначно, тобто $Q_i^k \approx \text{const}$, то струм, який протікає у кожній із секцій буде близьким до оптимальної величини

$$I_i^{\text{opt}} = \frac{Z_i Q_i^k}{(1 + M_i^{\text{opt}}) S_i} \quad (24)$$

лише у тому випадку, якщо відношення добротності Z , до коефіцієнта термо-Е.Р.С. S матеріалів секцій практично однакове:

$$Z_i / S_i \approx \text{const}, \quad (25)$$

де $M_i^{\text{opt}} = \sqrt{1 + Z_i \bar{T}_i}$ – оптимальний коефіцієнт відносного навантаження секції.

Слід зауважити, що для режиму максимального ККД секційного генератора більш точною умовою узгодження матеріалів секцій є рівність для кожної секції величини

$$\frac{Z_i}{(1 + \sqrt{1 + Z_i \bar{T}_i}) S_i}.$$

Очевидно, що саме така умова слідує із (30) у наближенні

$$Q_i^k \approx \text{const}. \quad (26)$$

Робочі температури між секціями для матеріалів, які узгоджені умовою (25), повинні вибиратися на перетині температурних залежностей $Z_i(T)$. Однак у ряді випадків така міжсекційна температура визначається із максимальної робочої температури низькотемпературної секції за умови, що при цій температурі добротність низькотемпературного матеріалу вища, ніж високотемпературного.

Після визначення всіх температурних інтервалів та середніх термоелектричних параметрів матеріалів в цих інтервалах, можна обчислити розміри секцій термоелемента (зокрема, довжину l при заданому поперечному перерізі \bar{Z}). При заданому тепловому потоці джерела тепла q_h , довжина l_i найбільш високотемпературної секції визначається за формулою

$$l_i = \frac{\Delta T_i k_i}{q_h \bar{Z}_i} \left[1 + \frac{Z_i T_h}{1 + M_i} - \frac{Z_i \Delta T_i}{2(1 + M_i)^2} \right]. \quad (27)$$

Довжини всіх інших секцій l_i визначаються із умови неперервності теплового потоку на межі секцій:

$$\frac{l_i}{l_i + 1} = \frac{S_i \Delta T_i \lambda_i \left[1 + \frac{Z_i T_i^c}{1 + M_i} - \frac{Z_i \Delta T_i}{2(1 + M_i)^2} \right]}{S_{i+1} \Delta T_{i+1} \lambda_{i+1} \left[1 + \frac{Z_{i+1} T_{i+1}^h}{1 + M_{i+1}} - \frac{Z_{i+1} \Delta T_{i+1}}{2(1 + M_{i+1})^2} \right]} \quad (28)$$

Метод уточнених теплових балансів [34] дозволяє наближено врахувати температурні залежності основних параметрів термоелектричних матеріалів секцій. Він полягає в більш точному визначенні розподілу теплоти Джоуля і Томсона між

гарячим і холодним спаями секцій.

Описані в [9, 10, 34] методи розрахунку генераторних термоелементів із дискретно-неоднорідних матеріалів мають загальну основу, а саме – систему алгебраїчних рівнянь теплового балансу при заданих температурах на межі між секціями. Незважаючи на ряд обмежень, ці наближені методи до цього часу використовуються при проектуванні секційних генераторних термоелементів.

При виборі матеріалів з характеристиками, придатними для двосекційного термоелемента, запропоновано скористатися наближеною теоретичною залежністю $ZT = f(\delta)$ для вивірених напівпровідників

$$ZT = \frac{S_0^2}{\frac{1}{\beta} \Gamma(r + 3/2) + L_0} F_{r+1/2}(\xi), \quad (29)$$

де $S_0 = Se / k_0$ – безрозмірний коефіцієнт термо-ЕРС, β – безрозмірний параметр, що залежить від основного складу матеріалу, e – абсолютна величина заряду електрона, k_0 – постійна Больцмана, ξ – приведений потенціал Фермі, r – параметр розсіювання, $F_s(\xi)$, $\Gamma(S)$, $L_0 \sim$ інтеграл Фермі-Дірака, гама-функція, безрозмірне число Лоренца відповідно [10].

Результати перших досліджень охолоджуючих термоелементів, отримані на секційних гілках, продемонстрували можливості покращення характеристик охолодження за рахунок використання об'ємного ефекту Пельтьє. Однак, таке покращення можливе лише при певній зміні термоелектричних параметрів матеріалу вздовж висоти гілок. Очевидно, що для досягнення максимального ефекту охолодження необхідно шукати оптимальні функції розподілу параметрів матеріалу вздовж віток термоелемента.

Висновки

1. Представлено елементи теорії основних термоелектричних ефектів (Зебека, Пелет'є, Томсона) для однорідних та функціонально-градієнтних матеріалів.

2. Наведено основні характеристики для термоелектричних матеріалів, що визначають практичну їх цінність.

3. Дана характеристика ефективності претворення теплової енергії в електричну односекційних та багатосекційних термоелектричних модулів.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;

Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Галушак М.О. – доктор фізико-математичних наук, проректор;

Матеїк Г.Д. – кандидат фізико-математичних наук, доцент.

- [1] Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Криницький О.С. Досягнення і проблеми термоелектрики. І. Історичні аспекти (огляд) // *Фізика і хімія твердого тіла*, **13**(2), сс. (2012).
- [2] Sakai Y., Yokohama I., Kano G., Sudo S. Frequency stabilized laser diode locked to acetylene gas absorption lines using fiber-pigtail-type acoustic optical modulator // *Photonics Technology Letters, IEEE*, **4**(1), pp. 96-98 (1992).
- [3] Hee Jin Lee, Joon Shik Yoon and Charn-Jung Kim. Numerical analysis on the cooling of a laser diode package with a thermoelectric cooler // *Heat Transfer—Asian Research*, **30**(5), pp. 357–370 (2001).
- [4] Pipe K.P., Ram R.J., Shakouri A. Internal cooling in a semiconductor laser diode // *Photonics Technology Letters, IEEE*, **14**(4), pp. 453-455 (2002).
- [5] J.H. Seely, R.C. Chu. *Heat transfer in microelectronic equipment*. M. Dekker: Michigan University, 350 p. (1972).
- [6] *US Patent N 5 712 448*. Cooling device featuring thermoelectric and diamond materials for temperature control of heat-dissipating devices. I.W. Vandersande, R. Ewell, J.-P. Fleurial, H.B. Lyon. USA (1998).
- [7] G. Maltezos, M. Johnston, A. Scherer. Thermal management in microfluidics using micro-Peltier junctions // *Appl. Phys. Lett.*, **87**, p. 154105 (2005).
- [8] Goldsmid HJ. *Electronic refrigeration*. London: Pion, 1986.
- [9] Баранський П.І. *Неоднорідності напівпровідників і актуальні задачі міждефектної взаємодії в радіаційній фізиці і нанотехнології*. Луцьк: Надстир'я, 315 с. (2006).
- [10] Ананичук Л.І., Вихор Л.С. *Функціонально градієнтні термоелектричні матеріали*. Чернівці, (2012).
- [11] Seebeck Th.J. *Magnetische Polarisation der Metalle und Erze Durch Temperatur-Differenz* (1822-23) in Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 70. Seebeck Biography 1. Seebeck Biography 2 (1895).
- [12] Peltier J.C. Nouvelles experiences sur la calorificite des courans electrique // *Ann. Phys. Chim.*, **LV1**, p. 371 (1834).
- [13] Hogan T. "Thermoelectricity" in the *Encyclopedia of Physical Science and Technology. Third Edition*, R.A. Meyers, editor-in-chief, San Diego: Academic Press, CA (2001).
- [14] Pollock D.D., *Thermoelectricity: theory, thermometry, tool*. ASTM (1985).
- [15] Jean-Charles-Athanase Peltier. Encyclopædia Britannica Online. Web: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/449420/Jean-Charles-Athanase-Peltier>
- [16] Де Гроот С.Р. *Термодинамика необратимых процессов*. Москва: Гос. Изд. Техничко-теоретической литературы, 280 с. (1956).
- [17] Самойлович А.Г., Коренблит Л.Л. Современное состояние теории термоэлектрических и термомагнитных явлений в полупроводниках // *УФК*, **49**(2), сс. 243-272, 1953; **49**(3), сс. 337-383 (1953).
- [18] Domenicali C.A. Irreversible thermodynamics of thermoelectric effects in inhomogeneous anisotropic media // *Phys. Rev.*, **92**(4), pp. 877-881 (1953).
- [19] Tauc J. The theory of the thermal EMF of semi-conductor // *Czechosl. Journ. Phys.*, **2**(4), pp. 282-302, (1953).
- [20] Domenicali C.A. Irreversible thermodynamics of thermoelectricity // *Rev. Mod Phys.*, **26**(2), pp. 237-275, (1954).
- [21] Altenkirch E. *Physikalische Zeitschrift*, **10**, 560–580 (1909); *Physikalische Zeitschrift*, **12**, 920 (1911).
- [22] Баранский П.И. Объемный эффект Пельтье в германии // *ЖТФ*, **28**(2), сс. 225-230, (1958).
- [23] Баранский П.И., Комухаев Э.И. Объемно-градиентная ЭДС при наличии тока в германии, *ЖТФ*, **28**(9), сс. 1896-1904 (1958).
- [24] Баранский П.И. Объемно-градиентный эффект Томсона // *ФТТ*, **2**(3), сс. 445-462, (1960).
- [25] Баранский П.И., Коноплясова Н.С. Изучение объемно-градиентной термоЭДС и теплопроводности в монокристаллах германия известной кристаллографической ориентации // *ФТТ*, **28**(8), сс. 1621-1630 (1958).
- [26] Баранський П.І., Федосов А.В., Гайдар Г.П. *Неоднорідності напівпровідників і актуальні задачі міждефектної взаємодії в радіаційній фізиці і нанотехнології*, Київ-Луцьк, 204 с. (2006).
- [27] Zheng J.-C. Recent advances on thermoelectric materials // *Front. Phys. China*, **3**(3), pp. 269–279 (2008).
- [28] Tripathi M.N., Bhandari C.M. Material parameters for thermoelectric performance // *PRAMANA: Journal of Physics*, **65**(3), pp. 469-479 (2005).

- [29] Bulat L.P., Zakordonets V.S. The theoretical analysis of the thermoelectric semiconducting crystalline materials figure of merit, *Proc. of the XVth International Conf. on Thermoelectrics*, Pasadena (USA), p. 201-203 (1996).
- [30] Анатичук Л.И. *Композитные термоэлектрические материалы*, Прогрессивт Матеріалу і технологи, Том 2, Кшв: Видавничий дім "Академперюдика", с. 104-127 (2003).
- [31] *Thermoelectric Handbook. Macro to Nano I* Edited by D.M. Rowe, N.Y.: CRC Press, (2006).
- [32] Hicks L.D., Dresselhaus M.S. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit // *Phys. Rev. B*, **47**(19), p. 12727-12731 (1993).
- [33] Иоффе А.Ф. *Полупроводниковые термоэлементы*, М.-Л.: АН СССР, 188 с. (1960).
- [34] Анатичук Л.И., Семенюк В.А. *Оптимальное управление свойствами термоэлектрических материалов и приборов*, Черновцы: Прут, 263 с. (1992).
- [35] Мойжес Б.Я. *Физические процессы в оксидном катоде*. М.: Наука, 479 с. (1969).
- [36] Семенюк В.А. Реальные пределы понижения температуры при использовании неоднородных термоэлементов, *Тез. Док. Всесоюзная конференция "Совершенствование процессов, машин и аппаратов холодильной и криогенной техники и кондиционирования воздуха"*, Ташкент, с. 25-27 (1977); Ташкент, ТАШПИ, 4, с. 42-44 (1977).

D.M. Freik¹, L.I. Nykyruy¹, M.O. Galuschak², G.D. Mateik²

Achievements and Challenges Thermoelectricity II. Basics State of the Theory of Thermoelectric Phenomena (Review)

¹*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, E-mail: fcss@pu.if.ua*
²*Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas, 15, Carpathian Str.,
Ivano-Frankivsk, 76001, Ukraine*

An overview of classical thermoelectric effects, Fundamentals of the theory and its implementation for the bulk of homogeneous and heterogeneous materials. The parameters as a thermoelectric material and indicated on ways to optimize them. These characteristics thermoelectric efficiency power converters.

Key words: Thermoelectricity, thermoelectric effects, thermoelectric materials.