

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**

**ДРОГОБИЦЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ПЕДАГОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені ІВАНА ФРАНКА**

**Кафедра технологічної та професійної освіти**

«До захисту допускаю»  
завідувач кафедри технологічної та професійної освіти,  
доктор педагогічних наук, професор  
\_\_\_\_\_ Леонід ОРШАНСЬКИЙ

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2024 р.

**Методичне забезпечення шкільного  
науково-технічного гуртка  
«Термоелектричні матеріали»**

**Спеціальність 014.10 Середня освіта (Трудове навчання та технології)**

**Магістерська робота**

на здобуття професійної кваліфікації – *вчитель трудового навчання,  
технологій та креслення, викладач закладу фахової передвищої,  
вищої освіти, вчитель інформатики*

**Автор роботи:** Сивий Ростислав Михайлович \_\_\_\_\_  
*підпис*

**Науковий керівник:** кандидат фіз.-мат. наук, доцент  
Павловський Юрій Вікторович \_\_\_\_\_  
*підпис*

## Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка

Зав. кафедри

\_\_\_\_\_ 10.10.2023 р.  
(підпис) (дата)

### ЗАВДАННЯ на підготовку магістерської роботи

**1. Тема:** «Методичне забезпечення шкільного науково-технічного гуртка «Термоелектричні матеріали»».

**2. Керівник** – канд. фіз.-мат. наук, доцент Павловський Ю.В.

**3. Студент** – Сивий Ростислав Михайлович.

**4. Перелік питань, що підлягають висвітленню у кваліфікаційній роботі:**

1. Ознайомитися з теоретичними основами роботи термоелектричних генераторів.

2. З'ясувати сучасний стан термоелектричного матеріалознавства та перспективи його розвитку.

3. Розробити методичне забезпечення вивчення термоелектричних матеріалів у шкільному науково-технічному гуртку

**5. Список рекомендованої літератури:**

1. Електричні методи дослідження матеріалів. Лабораторний практикум. / В.О. Аніщенко та ін. Ніжин: 2018. С. 12-18.

2. Бабіч А.В. Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни «Метрологія» для студентів спеціальності 6.050801 «Мікроелектроніка і напівпровідникові прилади» денної й заочної форм навчання. Запоріжжя: ЗНТУ, 2014. С. 30-31.

3. Кругляк Ю.О., Стріха М.В. Термоелектричні явища та пристрої з позицій узагальненої моделі транспорту електронів. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2015. Т. 12, № 4. С. 5-18.

4. Осадчук О.В., Нікешин Ю.І. Методи та засоби вимірювання напівпровідникового опору на основі перетворювачів з частотним виходом. *Наука і Студія*. 2014. Vol. 35. Р. 26.

5. Термоелектричні явища. Ефекти Зеєбека та Пельтьє. URL: <https://www.inforum.in.ua/conferences/24/78/575>

6. Термоелектрика: від Алессандро Вольты до Лук'яна Анатичука. URL: [https://zn.ua/ukr/science/termoelektrika\\_vid\\_alessandro\\_volta\\_do\\_lukyana\\_anatichuka.html](https://zn.ua/ukr/science/termoelektrika_vid_alessandro_volta_do_lukyana_anatichuka.html)

7. Термоелектричні явища. URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Термоелектричні\\_явища](https://uk.wikipedia.org/wiki/Термоелектричні_явища)

8. Термоелектронний перетворювач. URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Термоелектронний\\_перетворювач](https://uk.wikipedia.org/wiki/Термоелектронний_перетворювач)

9. Термоелектрогенератор. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki/Термоелектрогенератор>

10. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Криницький О.С. Досягнення і проблеми термоелектрики. Історичні аспекти (Огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 297-318.

**6. Етапи підготовки роботи:**

№ з/п	Назва етапу	Термін виконання	Термін звіту перед керівником, кафедрою
1.	Вивчення й аналіз психолого-педагогічної та методичної літератури; визначення вихідних положень дослідження (об'єкт, предмет, методи); формування мети; постановка завдань.	до 05.12.2023 р.	14.12.2023 р.
2.	Підготовка 1-го розділу роботи.	до 16.04.2024 р.	25.04.2024 р.
3.	Підготовка 2-го розділу роботи.	до 01.10.2024 р.	10.10.2024 р.
5.	Формування висновків. Оформлення роботи.	до 24.10.2024 р.	31.10.2024 р.
6.	Перевірка роботи на плагіат	до 14.11.2024 р.	22.11.2024 р.
7.	Попередній захист роботи і рецензування.	до 26.11.2024 р.	02.12.2024 р.

7. Дата видачі завдання – 10.10.2023 р.

8. Термін подачі роботи керівнику – 14.11.2024 р.

9. Із вимогами до виконання роботи і завданням ознайомлений \_\_\_\_\_ Ростислав СИВИЙ

10. Керівник \_\_\_\_\_ Юрій ПАВЛОВСЬКИЙ



## АНОТАЦІЯ

**Сивий Р.М.** Методичне забезпечення шкільного науково-технічного гуртка «Термоелектричні матеріали». – Рукопис.

Термоелектрика є актуальною темою, що об'єднує наукові дослідження, екологічні ініціативи та економічні потреби, сприяючи розвитку сучасних технологій та сталого розвитку.

У магістерській роботі систематизовано теоретичні відомості про ефективність термоелектричного перетворення, основи роботи термоелектричних генераторів, сучасний стан термоелектричного матеріалознавства та перспективи його розвитку. Розроблено методичні матеріали для вивчення термоелектричних матеріалів у шкільному науково-технічному гуртку.

**Ключові слова:** термоелектрика, термоелектричне перетворення, термоелектричний генератор, термоелектрична добротність, метод Хармана.

## ANNOTATION

**Syvyu R.M.** Methodical support of the school scientific and technical circle «Thermoelectric materials». – Manuscript.

Thermoelectricity is a hot topic that unites scientific research, environmental initiatives and economic needs, contributing to the development of modern technologies and sustainable development.

The master's work systematizes theoretical information about the efficiency of thermoelectric conversion, the basics of operation of thermoelectric generators, the current state of thermoelectric materials science and prospects for its development. Methodical materials for the study of thermoelectric materials in the school scientific and technical circle have been developed.

**Key words:** thermoelectricity, thermoelectric conversion, thermoelectric generator, thermoelectric factor, Harman's method.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	6
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ.....	9
1.1. Ефективність термоелектричного перетворення.....	9
1.2. Теоретичні основи роботи ТЕГ .....	12
1.2.1. Ефект Зеебека.....	12
1.2.2. Ефект Пельтьє .....	17
1.2.3. Ефект Томсона .....	18
1.3. Термоелектричні матеріали та їх параметри.....	23
1.4. Термоелектричний генераторний модуль на основі кремнію.....	32
1.5. Деякі типи та галузі застосування термоелектричних генераторів.....	34
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ШКІЛЬНОГО НАУКОВО- ТЕХНІЧНОГО ГУРТКА «ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ» .....	38
2.1. Розробка календарно-тематичного планування.....	38
2.2. Методики вимірювання термоелектричних параметрів .....	40
2.2.1. Вимірювання питомої електропровідності.....	40
2.2.2. Вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС .....	43
2.2.3. Методика вимірювання термоелектричної добротності .....	44
2.3. Розробка стенду для вимірювання термоелектричної добротності матеріалів та термоелементів.....	47
ВИСНОВОК.....	56
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	57

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Сучасне суспільство стикається з проблемами зменшення запасів традиційних енергетичних ресурсів, таких як нафта, газ і вугілля. Водночас, значна частина енергії втрачається у вигляді тепла під час промислових процесів, автомобільного транспорту та інших видів діяльності. Термоелектричні системи дозволяють перетворювати цю втрачену теплоту на електроенергію, що підвищує загальну ефективність використання енергії. Наприклад, термоелектричні генератори можуть бути інтегровані в систему охолодження автомобілів, перетворюючи тепло вихлопних газів на електрику, що зменшує навантаження на систему та підвищує економію пального.

У свою чергу, зростання населення і промисловості призводить до збільшення попиту на електроенергію. Уряди та підприємства шукають нові рішення для забезпечення стабільного та стійкого енергопостачання. У цьому контексті термоелектрика може стати важливим компонентом енергетичного міксу, доповнюючи традиційні та відновлювальні джерела енергії. Вона забезпечує можливість генерації електрики не лише у великих масштабах, а й у віддалених або автономних системах, де інші джерела енергії можуть бути недоступні.

Для світової спільноти стають дедалі серйознішими проблемами зміни клімату та забруднення навколишнього середовища. Традиційні методи виробництва електроенергії, такі як спалювання викопного пального, супроводжуються значними викидами парникових газів. Термоелектричні технології, навпаки, працюють на основі різниці температур і не викидають шкідливих газів у атмосферу. Це робить їх ідеальним рішенням для реалізації стратегії переходу до чистих джерел енергії та досягнення цілей сталого розвитку.

Сьогодні розвиток науки і технологій відкриває нові горизонти для термоелектрики. Нанотехнології та нові матеріали, такі як термоелектричні сплави на основі вісмуту, свинцю та інших елементів, демонструють підвищену ефективність. Вчені досліджують нові структури, які можуть підвищити термоелектричний коефіцієнт, що, в свою чергу, веде до створення потужніших

і компактних термоелектричних пристроїв. Це відкриває нові можливості для їх застосування у різних галузях. В автомобілебудуванні вони можуть використовуватися для підвищення паливної економії. У космічних технологіях термоелектричні генератори забезпечують електрику для супутників і космічних апаратів, які не можуть покладатися на сонячні панелі в умовах віддалених місць. У побутовій електроніці термоелектричні системи можуть використовуватися для охолодження або опалення, що робить їх корисними в домашніх умовах. У промисловості вони сприяють зменшенню енергетичних витрат та покращенню екологічної стійкості виробництв.

Таким чином, термоелектрика є актуальною темою, що об'єднує наукові дослідження, екологічні ініціативи та економічні потреби, сприяючи розвитку сучасних технологій та сталого розвитку.

**Мета дослідження:** аналіз сучасного стану розвитку термоелектрики та розробка методичного забезпечення вивчення термоелектричних матеріалів у шкільному науково-технічному гуртку.

**Об'єкт дослідження:** термоелектричні матеріали.

**Предметом дослідження:** особливості вивчення термоелектричних матеріалів у шкільному науково-технічному гуртку.

Відповідно до теми та мети дослідження нами визначено такі **завдання:**

1. Ознайомитися з теоретичними основами роботи термоелектричних генераторів.

2. З'ясувати сучасний стан термоелектричного матеріалознавства та перспективи його розвитку.

3. Розробити методичне забезпечення вивчення термоелектричних матеріалів у шкільному науково-технічному гуртку.

**Теоретичне значення роботи:** Систематизовано теоретичні відомості про ефективність термоелектричного перетворення, основи роботи термоелектричних генераторів, сучасний стан термоелектричного матеріалознавства та перспективи його розвитку.

**Практичне значення роботи:** Розроблено методичні матеріали для вивчення термоелектричних матеріалів у шкільному науково-технічному

гуртку.

**Апробація роботи:** За матеріали магістерської роботи опубліковано статтю у збірнику матеріалів XI-ї Міжнародної науково-практичної конференції студентів та викладачів факультету фізики, математики, економіки та інноваційних технологій «Актуальні проблеми сучасної науки» [1].

**Структура та об'єм роботи:** магістерська робота викладена на 61 сторінці, складається зі вступу, двох розділів, висновків та списку використаних літературних джерел з 47 найменувань.

## РОЗДІЛ 1.

### ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ

#### 1.1. Ефективність термоелектричного перетворення

Дослідження термоелектричних явищ має давню історію. Пристрої перетворення теплової енергії в електричну працюють на основі ефекту Зеебека, згідно з яким у замкнутому ланцюзі, що складається з двох різнорідних провідників, кінці яких підтримуються при різних температурах, виникає термо-ЕРС, величину якої залежить не тільки від температур, але також і від матеріалів провідників. Термоелектричні генератори (ТЕГ) досить давно використовуються в перетворювачах сонячної енергії, безмашинних системах охолодження, радіоізотопних джерелах та інших агрегатах завдяки простоті процесу, великому терміну служби, високій надійності і стабільності параметрів та іншим привабливими експлуатаційними властивостями [2, 3].

До термоелектричних явищ відносять сукупність фізичних явищ, які базуються на взаємозв'язку процесів перенесення теплоти і електричного заряду. Суть явищ полягає в тому, що різниця температур викликає не тільки потік теплоти, але й потік носіїв заряду (електричний струм), а й перенесення теплоти може здійснюватися електричним струмом, а не тільки за рахунок різниці температур. Завдяки термоелектричним явищам можливе перетворення теплової енергії в електричну і термоелектричне охолодження. Причому, що дуже важливо з технічної точки зору, вказані процеси перетворення енергії є прямими, тобто реалізованими в безмашинних пристроях. Найбільш виражений характер термоелектричні явища мають у металах і напівпровідниках. Успіхи сучасної термоелектричної техніки пов'язані, перш за все, з технологіями створення напівпровідникових сполук із заданими властивостями [4].

Термоелектричні перетворювачі енергії мають високу стабільність робочих параметрів і високу надійність. Термоелектричне охолодження в даний час знайшло порівняно широке застосування в різних областях науки і техніки, а термоелектричні охолоджуючі елементи Пельтьє випускаються в

промислових масштабах. Термоелектричні генератори (ТЕГ) застосовуються не так широко як термоелектричні холодильники (елементи Пельтьє), що в значній мірі пов'язано з невисокою ефективністю. Можна сказати, що області їх застосування відносяться до умов, в яких застосування перетворювачів інших типів практично неможливе. Найбільша конкурентоспроможність ТЕГ проявляється, перш за все, в області джерел електроенергії для космічних апаратів, а також у таких областях, як, наприклад, електрохімічний захист магістральних газопроводів у важкодоступних районах, автономне електроживлення радіоапаратури в неелектрифікованих районах тощо [5, 6].

Певні надії пов'язані з можливостями утилізації теплових втрат в енергетиці і на транспорті. Але, оптимізм у цьому напрямку, мабуть, дещо перебільшений, так як зазначені тепловтрати відносяться до так званого низько потенційного тепла, що означає відносно невисоку температуру джерела теплоти. За таких умов неможливо розраховувати на високі значення термодинамічного коефіцієнта корисної дії (ККД) – ККД Карно

$$\eta_T = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.1)$$

де  $T_1$  – температура робочого тіла при підведенні теплоти,  $T_2$  – температура відведення теплоти, які в першому наближенні вважаються рівними температурам джерела теплоти і приймача теплоти, відповідно.

Так, наприклад, при  $T_1 = 450$  К і  $T_2 = 300$  К термодинамічний ККД становить  $\eta_T \approx 30\%$ , проте, якщо врахувати, що через необхідність здійснювати інтенсивну теплопередачу значення температур відрізняються від зазначених вище, скажімо, на 50 К ( $T_1 = 400$  К і  $T_2 = 350$  К), то величина термодинамічної ККД знижується приблизно в два рази і становить вже  $\eta_T \approx 15\%$ . Крім того, підсумковий ККД термоелектричного перетворення в кілька разів нижчий термодинамічного, що призводить до верхньої межі  $\eta$  від 5 до 7% у сучасних низькотемпературних і середньотемпературних термоперетворювачів.

Логічно зробити висновок про необхідність підвищення  $T_1$ . Наприклад, при  $T_1$  від 800 до 1000 К і  $T_2 = 350$  К термодинамічний ККД складе  $\eta_T$  від 55 до 65%, що дозволяє сподіватися на досягнення ефективності ТЕГ на рівні  $\eta$  від 20

до 25%.

На тлі очевидності і нібито простоти рішення проблеми необхідно розуміти, що далеко не у всіх пристроях збільшення робочих температур прийнятно. Розраховувати на позитивний ефект від збільшення верхньої температури  $T_1$ , наприклад, у системі вихлопу ДВЗ, немає підстав. Зміна робочих параметрів у цьому випадку погіршує умови роботи основного агрегату – ДВЗ. Крім того, енергія, що отримується ТЕГ, черпається з того ж джерела, а відповідне збільшення потужності ДВЗ не справджується в порівнянні з витратами на роботу традиційного машинного електрогенератора. Дана проблема ефективності ТЕГ відома як конфлікт теплових машин. Відзначимо, що інтегрування ТЕГ у гібридний двигун привертає серйозну увагу розробників автомобілів [2].

Інша ситуація характерна для високотемпературних енергоустановок, які вже містять джерело високопотенційного тепла. Тому впровадження ТЕГ у теплову схему таких установок не повинно суттєво змінити параметри основного робочого процесу. Але, звичайно, ТЕГ в будь-якому випадку буде виступати як додатковий термічний опір, який вплине на роботу системи охолодження, що напевно пов'язано зі збільшенням витрат енергії на підтримання необхідної інтенсивності охолодження. Тому питання про порівняння виграшу в електроенергії за рахунок ТЕГ вимагає акуратного аналізу змін енергобалансу установки, які спричинить введення ТЕГ в конструкцію.

Якщо орієнтуватися на тенденції в розвитку електроніки початку ХХІ століття, то вимоги до ТЕГ виходять з мініатюризації електронних пристроїв і зниження споживаної ними потужності. Для малопотужних електронних пристроїв ефективність термоелектричних джерел живлення не завжди є визначальним фактором, більш важливими характеристиками є стабільність параметрів, надійність, компактність, можливість інтегрування з існуючою електронікою.

Перспектива застосування ТЕГ у високотемпературних енергоустановках літальних і космічних апаратів визначається необхідністю мати достатньо

потужне джерело електроживлення на борту, можливостями їх інтегрування з силовою установкою і стабільністю і надійністю при високих температурах.

Слід зазначити, що високотемпературні установки відкривають можливість ефективного застосування каскадних ТЕГ. Відомо, що найвища ефективність існуючих термоелектричних матеріалів досягається в певному обмеженому інтервалі температур. Використання каскадного ТЕГ, що включає послідовно (пошарово) встановлені високотемпературний, середньотемпературний і низькотемпературний модулі, розширює робочий діапазон температур, а, отже, дозволяє розраховувати на гранично високі значення ККД.

## **1.2. Теоретичні основи роботи ТЕГ**

До основних термоелектричних явищ відносяться ефекти Зеєбека, Пельтьє і Томсона. Важливу роль в енергобалансі ТЕГ має також джоулеве тепловиділення [2].

### ***1.2.1. Ефект Зеєбека***

У 1821 році німецький учений Т.Й. Зеєбек (1770-1831), який народився в місті Ревель (сучасний Таллінн), відкрив, що при різній температурі спаїв двох різнорідних металів, що формують замкнутий електричний ланцюг, в цьому ланцюзі виникає електричний струм. Зміна знаку температурної різниці між спаями призводить до зміни напрямку струму [2, 7].

Цей факт став основою для створення пристрою, чутливим елементом якого є термопара. Вона складається з двох провідників, виготовлених з різних матеріалів, з'єднаних на одному (робочому) кінці. Інші два (вільні) кінці підключаються до вимірювального ланцюга або безпосередньо до вимірювального приладу, при цьому температура вільних кінців відома заздалегідь. Термопара є пристроєм (або його частиною), що використовує термоелектричний ефект для вимірювання температури. Під термоелектричним ефектом розуміється генерування термоелектрорушійної сили (термоЕРС), що

виникає через різницю температур між двома з'єднаннями різних металів і сплавів (рис. 1.1.), які є частинами одного й того ж ланцюга [8].

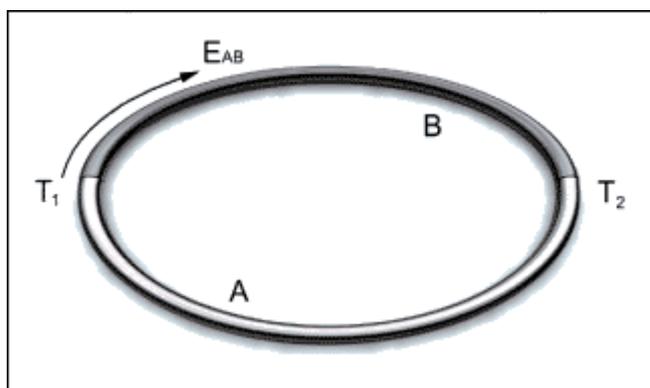


Рис. 1.1. Термопара

ТермоЕРС термопари обумовлена трьома основними факторами. По-перше, рівень Фермі енергії електронів у провіднику залежить від температури, що викликає неоднакові стрибки потенціалу при переході з одного металу в інший у місцях спайки термопари, що перебувають при різних температурах. По-друге, в умовах температурного градієнта електрони в гарячій частині провідника отримують вищу енергію та рухливість. Це призводить до виникнення градієнта концентрації електронів з підвищеними енергіями, що викликає дифузію швидших електронів до холодного кінця, тоді як повільніші залишаються ближче до гарячого. Однак потік швидших електронів буде більшим. Крім того, за наявності температурного градієнта в провіднику виникає дрейф фотонів – квантів енергії коливань кристалічної решітки. Вони, контактуючи з електронами, передають їм напрямлений рух від більш нагрітого кінця до холодного. Ці два процеси призводять до накопичення електронів поблизу холодного кінця і їх нестачі поблизу гарячого. У результаті всередині провідника утворюється електричне поле, яке напрямлене проти градієнту температури. Таким чином, термоЕДС термопари виникає лише внаслідок повздовжнього градієнта температури в провідниках, що утворюють пару.

Нехай температура  $T_0$  в усіх точках однорідного металевого стержня (рис. 1.2) є сталою; отже, в усіх точках однакові концентрації, середні енергії та

швидкості вільних електронів. У цьому випадку через будь-який перетин 1-1 стержня за одиницю часу пройдёт однаковий потік електронів зліва направо і справа наліво.



Рис. 1.2. Однорідний металічний стержень

Нагріємо один кінець стержня та підтримуємо його при постійній температурі  $T > T_0$ , тоді як протилежний кінець будемо постійно охолоджувати, щоб його температура  $T_0$  залишалася незмінною. У результаті в стержні виникне температурний градієнт, через який буде протікати постійний потік теплоти. Перенесення теплоти в металах відбувається переважно за рахунок руху вільних електронів. Електрони, що проходять через перетин 1-1 з області з вищою температурою, несуть більше енергії, ніж електрони, що рухаються в протилежному напрямку через той же перетин. Через різницю швидкостей електронів у зонах з різними температурами також змінюється кількість електронів, які проходять через перетин 1-1 в обох напрямках. Таким чином, в стані рівноваги наявність температурного градієнта в стержні створює постійну різницю потенціалів на його кінцях, величина якої пропорційна градієнту температури [5, 7].

Якщо в одному місці спаяти два різнорідних метали 1 і 2, а потім нагріти спай до температури  $T$ , що перевищує температуру обох кінців  $T_0$  (рис. 1.3, а), то через різницю в падінні потенціалів цих металів та їх електронних концентрацій, потенціали вільних кінців будуть різними, і між металами виникне різниця потенціалів  $U$ . Якщо ж нагріти спай до іншої температури  $T'$  (рис. 1.3, б), то між вільними кінцями встановиться нове значення різниці потенціалів  $U'$  [5].

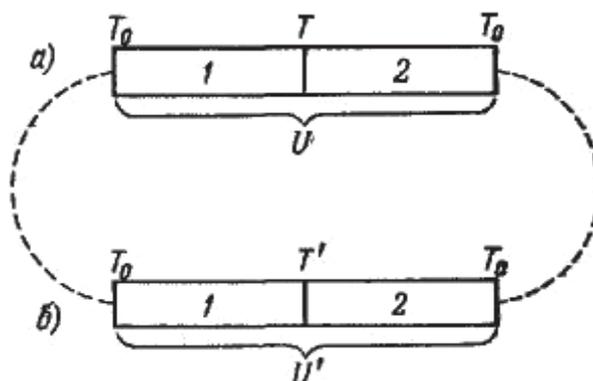


Рис. 1.3. Спай двох різнорідним металів

З'єднуючи вільні кінці однакових металів (як показано на рис. 3 пунктиром), ми бачимо, що в замкнутому контурі з двох різнорідних металів виникає електрорушійна сила

$$\varepsilon_{1,2} = U - U', \quad (1.2)$$

якщо між спаями підтримується постійний перепад температур  $\Delta T = T - T'$ . Ця величина називається термоелектрорушійною силою (термоЕРС) і створює в замкнутому ланцюзі (рис. 1.4) постійний електричний струм [8].

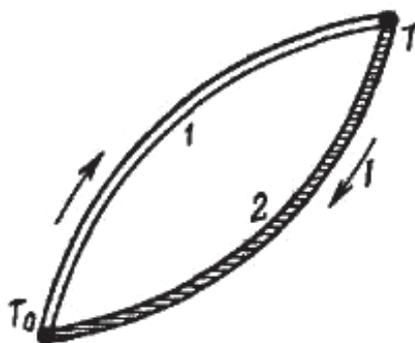


Рис. 1.4. Виникнення термоЕРС

Похідна

$$e_{1,2} = \frac{d\varepsilon_{1,2}}{dT} \quad (1.3)$$

характеризує зростання термоЕРС для даної пари металів при нагріванні одного зі спаїв на  $1^\circ\text{C}$  і зазвичай дуже мала. Для пар залізо-мідь, залізо-константан, які широко застосовуються у техніці при вимірюванні температур,  $e_{1,2}$  має порядок

50 мкВ/град. Для високотемпературної пари платина-платинородієвий сплав цей коефіцієнт приблизно в 10 разів менший [8].

Визначення різниці температур між двома спаями, розміщеними в різних резервуарах, можна здійснити шляхом вимірювання термоелектрорушійної сили (термоЕРС). Для таких застосувань використовуються термопари, у яких коефіцієнт  $e_{1,2}$  залишається майже незмінним у широкому діапазоні температур. У цьому випадку термоЕРС виявляється прямо пропорційною до різниці температур між гарячим і холодним спаями [8]:

$$e_{1,2} = \text{const} \text{ і } \varepsilon_{1,2} = e_{1,2}(T - T_0). \quad (1.4)$$

Слід звернути увагу на принципову відмінність між контактною різницею потенціалів і термоелектричними явищами. Контактні потенціали мають відносно велику величину (близько кількох вольт) і визначають електричне поле між зовнішніми поверхнями провідників. Це статичний ефект, який зберігається навіть при досягненні абсолютного нуля температури. На відміну від цього, термоелектричні явища є кінетичними процесами, що виникають лише за наявності теплових або зарядових потоків (струму). Різниці потенціалів, які при цьому появляються, є незначними (частки мілівольт). При абсолютному нулі термоелектричні явища зникають, оскільки кількість електронів, які відповідають за ці ефекти, дорівнює нулю.

Константа  $e_{1,2}$  та лінійна залежність не завжди зберігаються на всьому діапазоні температур. У багатьох системах термоЕРС змінюється поступово з підвищенням температури гарячого спаю: спочатку збільшується, а потім починає знижуватися, інколи навіть досягаючи нуля в так званій точці інверсії. Також, величина термоЕРС (і коефіцієнта Пельтьє) чутлива до зовнішніх механічних впливів, що викривляє структуру металу і енергетичні рівні електронів. Тому, термопари, які застосовуються в техніці і для наукових досліджень, завжди потребують ретельного індивідуального градуювання [8].

В електричних схемах і приладах завжди присутні спаї або контакти провідників, що відрізняються за складом та обробкою. Через зміни температури навколишнього середовища в цих місцях можуть виникати неконтрольовані блукаючі термоЕРС. Хоча ці термоЕРС мають невелику величину і

зазвичай не впливають на роботу приладів, при проведенні дуже точних вимірювань важливо враховувати та мінімізувати їх можливий вплив [8].

### 1.2.2. Ефект Пельтьє

Під ефектом Пельтьє розуміють термоелектричне явище, внаслідок якого відбувається виділення або поглинання теплоти при протіканні електричного струму в місці контакту (спаювання, зварювання) двох різнорідних провідників (рис. 1.5). Величина теплоти, яка при цьому виділяється та її знак залежать від виду контактуючих речовин, сили струму та напрямку його протікання [9]:

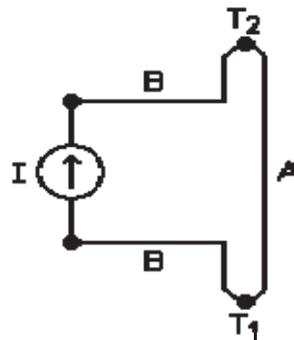


Рис. 1.5. До вивчення ефекту Пельтьє

$$Q = \Pi_{AB}It, \text{ або } q = \Pi_{AB}J, \quad (1.5)$$

де:  $Q$  – кількість виділеної або поглинутої теплоти;

$I$  – сила струму;

$t$  – час протікання струму;

$\Pi_{AB}$  – коефіцієнт Пельтьє для даної пари контактуючих металів;

$q$  – густина теплового потоку;

$J$  – густина струму.

Ефект Пельтьє був відкритий у 1834 році Ж. Пельтьє, а детальніше досліджений Ленцем у 1838 році. Ленц провів експеримент, у якому крапля води, поміщена на стику двох стрижнів з вісмуту і сурми, перетворювалася на лід при пропусканні струму в одному напрямку і танула при зміні напрямку струму. Це дозволило зробити висновок, що, крім Джоулевої теплоти, виділяється або поглинається додаткова теплота, названа теплом Пельтьє. Цей ефект є «оберненим» до ефекту Зеебека [2].

Ефект Пельтьє більш помітний у напівпровідників, це властивість використовується в елементах Пельтьє.

Суть явища Пельтьє пояснюють так. При контакті двох різних матеріалів виникає контактна різниця потенціалів, яка створює внутрішнє електричне поле на межі. Коли через цей контакт проходить електричний струм, це поле може або сприяти його руху, або перешкоджати йому. Якщо струм тече проти напрямку внутрішнього поля, зовнішнє джерело повинно надати додаткову енергію, яка виділяється на контакті та призводить до його нагрівання. Якщо ж струм протікає у напрямку внутрішнього поля, то це поле може підтримувати струм, виконуючи роботу з перенесення зарядів. Енергія, необхідна для цього процесу, відбирається від речовини, що призводить до її охолодження в зоні контакту [10].

### *1.2.3. Ефект Томсона*

Ефект Томсона – це термоелектричне явище, яке проявляється в однорідному провіднику з неоднорідним нагріванням і постійним струмом. Окрім теплоти, яка виділяється згідно із законом Джоуля-Ленца, у провіднику додатково буде виділятися або поглинатися теплота Томсона, яка залежить від напрямку струму. Кількість цієї теплоти визначається силою струму, тривалістю його проходження і різницею температур у провіднику, та змінюється залежно від того, в який бік тече струм [4].

Ефект був відкритий Вільямом Томсоном у 1856 році. Його суть полягає в наступному: якщо у провіднику, через який проходить струм, існує температурний градієнт, то при русі електронів від гарячого кінця до холодного, вони віддають надлишкову енергію атомам у холоднішій частині провідника, що викликає виділення тепла. У зворотному напрямку, при русі електронів з холодної зони в гарячу, вони поглинають енергію від оточуючих атомів. У випадку з напівпровідниками, ключовим є те, що концентрація носіїв заряду в них сильно залежить від температури. Нерівномірне нагрівання напівпровідника призводить до збільшення концентрації носіїв у гарячіших областях, що створює градієнт концентрації і викликає дифузю зарядів. Це

порушує електронейтральність і призводить до утворення електричного поля, яке протидіє поділу зарядів. Таким чином, у напівпровіднику з температурним градієнтом утворюється об'ємне електричне поле [4].

Отже, ефект Томсона – виділення або поглинання теплоти  $q$  при протіканні струму  $J$  в однорідному провіднику, в якому існує градієнт температур  $\partial T/\partial x$

$$q = \tau J \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (1.6)$$

де  $\tau$  – коефіцієнт Томсона, пов'язаний з коефіцієнтами Зеебека  $S$  і Пельтьє  $P$ .

Рівняння термодинаміки термоелектричних систем, отримані Томсоном математично пов'язують теплоту і електричний струм:

$$J = \sigma E_0 - \sigma S \nabla T, \quad (1.7)$$

$$q = -\lambda \left( 1 + \frac{\sigma S^2}{\lambda} T \right) \nabla T + \sigma S T E_0, \quad (1.8)$$

де  $E_0$  – напруженість електричного поля,  $\sigma$  – коефіцієнт електропровідності,  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності, величину

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\lambda} \quad (1.9)$$

називають термоелектричною добротністю [2].

Відзначимо, що часто під добротністю розуміють добуток  $ZT$ .

Коефіцієнти Зеебека і Пельтьє пов'язані співвідношенням

$$P_{1,2} = TS. \quad (1.10)$$

Коефіцієнти Томсона і Пельтьє пов'язані співвідношенням

$$\tau = T \frac{dS}{dT}. \quad (1.11)$$

Схема термоелектричного генератора показана на рис. 1.6. Тепловий потік падає на гарячі кінці елементів через комутаційні пластини, що мають температуру  $T_1$ , і відводиться від холодних кінців через пластину при температурі  $T_2$ . У першому наближенні втрати теплоти з бічних поверхонь приймаються нескінченно малими. Теплотою Томсона також зазвичай нехтують, припускаючи малі зміни коефіцієнта Зеебека в зв'язку з

неоднорідним нагріванням [7].

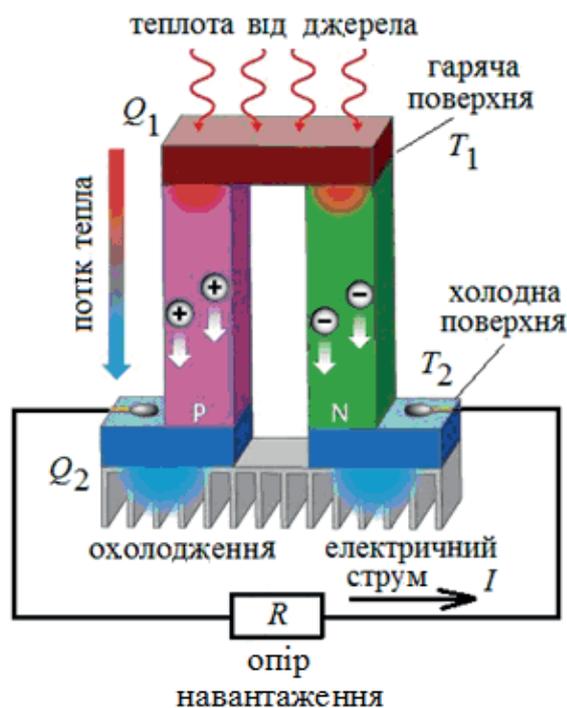


Рис. 1.6. Схема термоелектрогенеруючого елемента

Наближений метод розрахунку термоелемента заснований на таких пропорціях. Гарячий контакт забирає з навколишнього середовища теплоту, що дорівнює сумі теплоти Пельтьє  $Q_1$  і теплоти  $Q_T$ , пов'язаної з теплопровідністю через термоелемент, і повертає частину джоулевої теплоти, що виділяється в термоелементі. Теплота Пельтьє, що забирається гарячим спаєм, становить

$$Q_{\text{П1}} = \Pi_{1,2} I = S_1 T_1 I, \quad (1.12)$$

де  $I$  – сила струму, що протікає через термоелемент [11].

Теплопровідністю передається теплота

$$Q_T = K(T_1 - T_2), \quad (1.13)$$

де  $K = \lambda F/l$ ,  $\lambda$  – коефіцієнт теплопередачі,  $F$  і  $l$  – площа перетину і довжина провідних елементів.

Електрична потужність, яка подається на зовнішнє навантаження, становить

$$W = I^2 R, \quad (1.14)$$

де  $I$  – струм,  $R$  – опір навантаження.

Сила струму становить

$$I = \frac{S(T_1 - T_2)}{R + r}, \quad (1.15)$$

де  $r = l/(F\sigma)$  – внутрішній опір термоелемента,  $S = \frac{1}{2}(S_1 + S_2)$ .

Джоулева теплота становить

$$Q_r = I^2 r. \quad (1.16)$$

Приймається, що половина джоулевої теплоти відводиться через холодний контакт, а половина повертається до гарячого контакту. Теплотою Томсона нехтують. У результаті теплота, що підводиться до гарячої поверхні термоелемента, дорівнює сумі

$$Q_1 = Q_{\text{ПІ}} + Q_r - \frac{1}{2} Q_r. \quad (1.17)$$

Теплота відведена від холодної поверхні

$$Q_2 = Q_1 - W. \quad (1.18)$$

ККД термоелемента становить [11]

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{S^2(T_1 - T_2)^2 R}{(R + r)^2} \frac{1}{ST \frac{S(T_1 - T_2)}{R + r} + K(T_1 - T_2) - \frac{S^2(T_1 - T_2)^2 r}{2(R + r)^2}}, \quad (1.19)$$

де  $T = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$ .

У результаті перетворень рівняння для ККД набуває вигляду

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{m}{1 + \frac{1}{ZT}(m+1)^2 - \frac{1}{2} \frac{T_1 - T_2}{T_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\frac{m}{m+1}}{1 + \frac{1}{ZT}(m+1) - \frac{1}{2} \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{1}{m+1}}, \quad (1.20)$$

де  $m = r/R$ , а перший співмножник являє собою термодинамічний ККД Карно.

Максимальна потужність в термоелементі, як і в інших джерелах струму, виділяється при умові  $R = r$ , тобто при  $m = 1$ . У цьому випадку [11]

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\frac{1}{2}}{1 + \frac{2}{ZT} - \frac{1}{4} \frac{T_1 - T_2}{T_1}} \approx \frac{T_1 - T_2}{T_1} \frac{\frac{1}{2}}{1 + \frac{2}{ZT}}. \quad (1.21)$$

Дослідження виразу (1.20) на екстремум показує, що максимальному ККД відповідає відношення

$$m_{\max} = M = \sqrt{\frac{T_2}{T_1} + \frac{1}{2} ZT}. \quad (1.22)$$

Звернемо увагу на те, що при умові  $ZT \gg 1$  максимальний коефіцієнт корисної дії (ККД) досягається при  $m = M \gg 1$ , що не є оптимальним для досягнення максимальної потужності та негативно впливає на питомі характеристики електрогенератора. З точки зору електротехніки, для термоелектричних генераторів (ТЕГ), як і для інших джерел струму, електрична потужність, що передається зовнішньому навантаженню, є максимальною при  $m = 1$ . У цьому випадку зовнішнє навантаження споживає 50% загальної потужності, тоді як решта 50% витрачається на внутрішні втрати в опорі джерела. Коли значення  $m$  значно відрізняється від одиниці, по-перше, знижується електротехнічна ефективність, а по-друге, зменшується потужність. З формули (1.20) видно, що при  $ZT \gg 1$  і  $m = M \gg 1$  ККД термоелемента наближається до ККД циклу Карно  $\eta_T$ . Відповідно до (22), ККД, що відповідає максимальної потужності при  $ZT \gg 1$  і  $m = 1$ , становить лише  $0,5 \eta_T$ . Це може створити певні проблеми в майбутньому при використанні термоелектричних генераторів. Для сучасних термоелектричних матеріалів граничні значення  $ZT$  приблизно дорівнюють 2, що означає, що різниця між  $M$  і одиницею є незначною. Отже, в подальшому аналізі ми можемо використовувати вираз (1.21) для оптимального значення ККД, що відповідає максимальній потужності [12].

З наведених вище співвідношень можна зробити висновок, що ефективність термоелектричного перетворення визначається двома основними чинниками. По-перше, як і в теплових машинах, для термоелектричних генераторів (ТЕГ) необхідно максимізувати різницю температур між гарячою та холодною поверхнями. Цю різницю можна підвищити в основному традиційними методами, зокрема, шляхом підвищення температури джерела тепла. При цьому важливими обмеженнями є стійкість матеріалів ТЕГ при високих температурах і, звичайно, допустимі робочі температури основного

агрегату, що забезпечує тепло для ТЕГ. По-друге, важливо підвищувати добротність  $ZT$ . Саме в цьому напрямку в даний час зосереджені дослідження та інновації в області термоелектричних матеріалів.

### 1.3. Термоелектричні матеріали та їх параметри

Досягнутий сьогодні рівень добротності термоелектричних матеріалів показаний на рис. 1.7. Параметри матеріалів також наведені в таблиці. Значення  $ZT \approx 2$  є гранично високим для кращих термоелектричних матеріалів. Разом з тим, будь-які принципові обмеження на величину термоелектричної добротності невідомі, тому пошук матеріалів з кращими властивостями триває. Існують матеріали, що демонструють температурний діапазон максимальної добротності в області відносно низьких, середніх і високих температур [13-15].

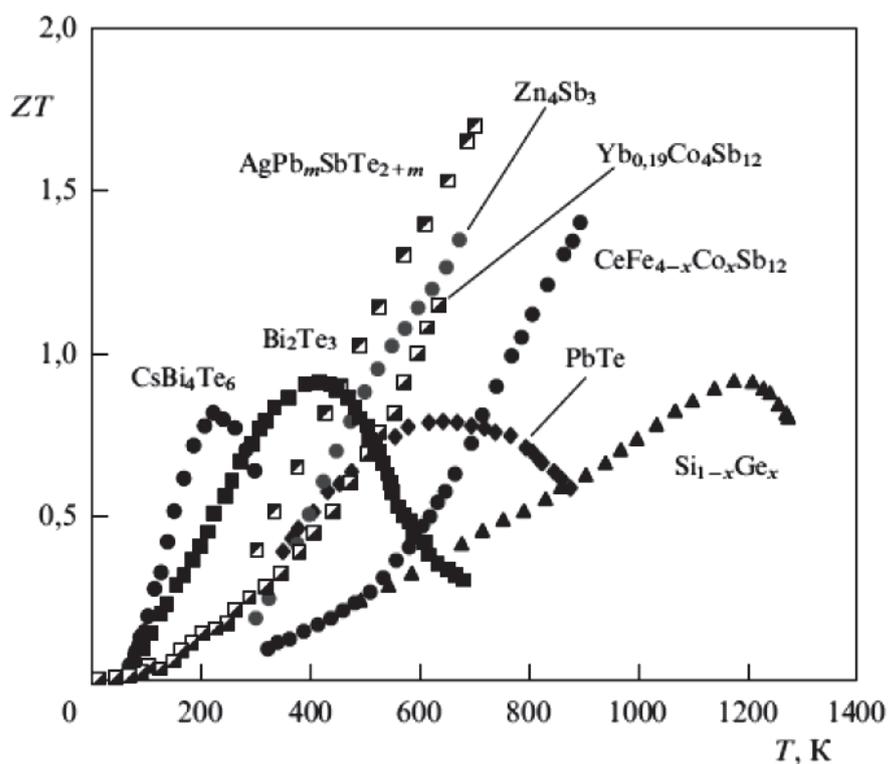


Рис. 1.7. Термоелектрична добротність деяких поширених і перспективних матеріалів

Проаналізуємо проблеми фізики термоелектричних матеріалів, для вирішення яких ведуться інтенсивні дослідження.

Як можна бачити з виразу (1.9), термоелектричний матеріал повинен

одночасно мати високу електропровідність, велику термоЕРС і низьку теплопровідність.

ТермоЕРС і електропровідність визначаються тільки електронними властивостями матеріалу, тому їх часто об'єднують у величину  $P = \sigma S^2$ , яка називається фактором потужності.

Теплопровідність  $\lambda$  включає електронну  $\lambda_e$  і граткову (фононну)  $\lambda_L$  складові:

$$\lambda = \lambda_e + \lambda_L. \quad (1.23)$$

Фактор потужності іноді можна збільшити, змінюючи концентрацію носіїв заряду в матеріалі. Можливості зменшення теплопровідності в матеріалі певного типу більш обмежені, особливо, для граткової складової, яка визначається структурою речовини (характеристиками гратки).

Метали мають високу провідність, але більшу теплопровідність і низьку термоЕРС. Напівпровідники і ізолятори мають, навпаки, високу термоЕРС і невеликий електронний вклад в теплопровідність, але концентрація носіїв заряду і електропровідність у них малі. Кращими відомими термоелектричними матеріалами виявляються сильнолеговані напівпровідники або напівметали з концентрацією електронів порядку  $10^{19} \text{ см}^{-3}$  (табл. 1.1).

За останні півстоліття не було досягнуто значного поліпшення термоелектричних характеристик однорідних матеріалів, використовуваних для перетворення енергії. Як і десятиліття тому, одними з кращих масово продукованих і широко застосовуваних термоелектричних матеріалів залишаються напівпровідникові сплави  $(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_3$ . Значення термоелектричної добротності при кімнатній температурі для них на рівні одиниці [16].

Термоелектрична добротність промислових і перспективних матеріалів, наведених в табл. 1.1 та на рис. 2, 3, у різних температурних діапазонах розташовується в області  $ZT < 2$ , навіть при підвищених температурах. Для лабораторних зразків найкращі досягнуті сьогодні значення  $ZT$  вже лежать в діапазоні 2-3.

Таблиця. 1.1.

Термоелектрична добротність термоелектричних матеріалів [11]

№	Матеріал	$Z, 10^{-3} \text{ K}^{-1}$	$T, \text{ K}$	$ZT$
1	$\text{Bi}_{0.88}\text{Sb}_{0.12}$	6	80	0.48
2	$\text{CsBi}_4\text{Te}_6$	3.86	186	0.72
3	$\text{Bi}_{1.6}\text{Sb}_{0.4}\text{Te}_3$	3.7	200	0.74
4	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.82}\text{Se}_{0.09}\text{S}_{0.09}$	3.2	270	0.86
5	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.75}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.25}$	3.2	280	0.90
6	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Ge}(0.5 \text{ ат. \%})\rangle$	3.3	290	0.96
7	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.74}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.26}\langle\text{Ag.PbCl}_2\rangle$	3.4	290	0.99
8	$\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$	3.5	298	1.04
9	$\text{PbTe}\langle\text{Br.Pb}\rangle$	2	300	0.6
10	$\text{GeBi}_4\text{Te}_7\langle\text{Cu}(0.05 \text{ ат. \%})\rangle$	2	300	0.60
11	$\text{PbTe}_{0.8}\text{Se}_{0.1}\text{S}_{0.1}$	2	300	0.60
12	$\text{Bi}_2\text{Te}_3\langle\text{CuI.AgI}\rangle$	2.6	300	0.78
13	$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.85}\text{Se}_{0.15}\langle\text{Cu}(0.05 \text{ ат. \%})\rangle$	3.4	300	1.02
14	$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$	8	300	2.40
15	$(\text{Pb}_{0.74}\text{Sn}_{0.24}\text{Cd}_{0.02})\text{Te}$	1.9	320	0.61
16	$(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.8}(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_{0.2}\langle\text{CuBr.AgI}\rangle$	2.7	330	0.89
17	$\text{Tl}_2\text{SnTe}_5$	2.1	400	0.84
18	$\text{PbTe}/\text{PbSe}_{0.2}\text{Te}_{0.8}$	2.3	500	1.15
19	$\text{Pb}_{0.9}\text{Ge}_{0.1}\text{Te}$	2.38	500	1.19
20	$\text{AgSbTe}_2$	1.75	650	1.14
21	$(\text{GeTe})_{0.8}(\text{AgSbTe}_2)_{0.2}$	3.2	675	2.16
22	$(\text{GeTe})_{0.97}(\text{AgBiTe}_2)_{0.03}$	1.9	700	1.33
23	$(\text{GeTe})_{0.8}[(\text{Ag}_2\text{Te})_{0.4}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.6}]_{0.2}$	2.4	700	1.70
24	$(\text{GeTe})_{0.95}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.05}$	1.7	750	1.3
25	$\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$	2.63	800	2.10

У твердих тілах, як було зазначено вище, теплота переноситься двома системами – електронами і коливаннями ґратки – фононами. Придушення

граткової теплопровідності завдяки розсіюванню фононів на структурних дефектах ґратки було, і залишається одним з основних напрямків у пошуках більш ефективних термоелектричних матеріалів.

Щоб максимально збільшити термоелектричний добротність, електронна провідність повинна бути якомога більшою при найменшій теплопровідності. Однак закон Відемана-Франца показує, що провідність пов'язана з електронною теплопровідністю:

$$\frac{\lambda_e}{\sigma} = L_0 T, \quad (1.24)$$

де  $L_0$  – константа Лоренца,  $L_0 \sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2/\text{К}^2$ .

Збільшення провідності супроводжується не тільки зростанням електронної теплопровідності, але зазвичай і падінням термоЕРС, так що оптимізувати величину  $ZT$  виявляється не просто. До відпрацьованих, стандартних методів збільшення термоелектричної добротності можна віднести підбір оптимальної концентрації носіїв, добір напівпровідникових матеріалів з оптимальною шириною забороненої зони, модифікацію хімічного складу [15].

Перспективним способом поліпшення термоелектричних властивостей сьогодні представляється використання просторово-неоднорідних матеріалів з неоднорідностями, розміри яких порівнянні з характерними довжинами хвиль електронів або фононів, тобто лежать в нанометровій області. Наноструктурування може виявитися ефективним способом зменшення ґраткової теплопровідності за допомогою зменшення середньої довжини вільного пробігу фононів. В об'ємних наноструктурованих композитах з розподіленими параметрами очікувані значення добротності  $ZT \approx 4$  [16].

Для придушення ґраткової теплопровідності були зроблені спроби дослідження дрібнодисперсних систем з розмірами зерен у кілька мікрометрів. Очікувалося, що мала площа контакту зерен створить ефективний бар'єр для теплопровідності, а для перенесення струму невеликі міжзеренні зазори не створять особливої перешкоди. Для таких умов теоретично передбачалися значення  $ZT \gg 1$  [16], також було показано, що введення діелектрика в простір між частинками може призводити до різкого збільшення потужності

перетворювача теплової енергії в енергію електричного струму. Очікуване зниження теплопровідності за рахунок розсіювання фононів на межах зерен спостерігалось в дрібнодисперсних системах, але одночасно відбувалося збільшення електроопору за рахунок розсіювання носіїв заряду на тих же межах. При цьому вплив меж на термоЕРС практично був відсутнім. Тому спроби використовувати дрібнодисперсні речовини для підвищення термоелектричної ефективності відчутних успіхів не принесли.

Наразі активно досліджуються матеріали типу «електронний кристал – фононне скло» (electron crystal – phonon glass, ECPG). Ці матеріали містять включення та неоднорідності, які суттєво знижують теплопровідність ґратки, але при цьому майже не впливають на електронні властивості. ECPG поєднує електронні властивості кристала з фононними властивостями скла, що дозволяє істотно зменшити ґраткову теплопровідність без значного падіння коефіцієнта потужності. До речовин з низькою теплопровідністю належать клатрати, зокрема, наповнені скутерудити та складні матеріали на основі телуриду вісмуту. Серед матеріалів, які можуть працювати при високих температурах, варто виділити телурид лантану з високою концентрацією вакансій лантану. Ці вакансії ефективно розсіюють фонони, а теплопровідність цього матеріалу становить від 0,5 до 0,9 Вт/(м·К) у температурному діапазоні від 400 до 1400 К. При температурі 1273 К термоелектрична добротність ZT досягає 1,13 [17].

Можна виділити основні термоелектричні матеріали, які сьогодні є найбільш досліджуваними: 1) телуриди; 2) клатрати – матеріали, що мають каркас, побудований з елементів IV групи і так званої гостьової молекули; 3) силіциди перехідних металів; 4) сплави на основі магнію; 5) скутерудити; 6) оксиди; 7) органічні матеріали.

Напівпровідникові матеріали на основі телуриду вісмуту ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) широко використовуються в термоелектричних перетворювачах енергії, холодильниках, термостатах завдяки високим значенням термоелектричної ефективності [12].

Одним із найкращих термоелектричних матеріалів, які використовуються в термоелектричних генераторах при температурах від 400 до 800 К, є РbTe. Сплави РbTe з SnTe і PbSe (потрійні або четверні тверді розчини), а також

аналогічні сплави типу  $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{AgSbTe}_2)_x$ , які отримали назву TAGS (за першими літерами назв елементів), впродовж багатьох років залишаються провідними термоелектричними матеріалами при температурах в околі 700 К.

З погляду термоелектричних застосувань, однією з основних переваг твердих розчинів порівняно з чистими речовинами є їхня нижча теплопровідність ґратки. Це зниження теплопровідності зумовлене розсіюванням фононів на структурному безпорядку. У той же час, цей безпорядок значно менше впливає на електрони, оскільки, завдяки їхній більшій швидкості, теплова довжина хвилі електронів є значно більшою, ніж у фононів.

Для твердих розчинів  $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$  в роботі [18] була досліджена термоелектрична ефективність при температурах від 300 до 550 К, і показано, що найбільшою ефективністю володіє твердий розчин  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,7}\text{Se}_{0,3}$  з абсолютною величиною термоЕРС при 300 К близько 165 мкВ/К, добротність при 410 К становить  $ZT = 1,2$ . Однією з важливих особливостей рідкоземельних твердих розчинів на основі  $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}^{\text{VI}}$  є висока дефектність їх структури. Позитивний вплив самарію на термоелектричну добротність твердих розчинів  $\text{Sm}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$  було показано в роботі [19].

На твердих розчинах на основі GeTe з домішками Bi і Pb отримана висока термоелектрична ефективність  $ZT$  з максимумом для складу  $\text{Ge}_{0,9}\text{Pb}_{0,05}\text{Te}$   $ZT = 1,5$  при  $T$  від 670 до 800 К. Досягненню такого результату сприяли зменшення концентрації дірок, підвищення коефіцієнта термоЕРС і зниження теплопровідності ґратки. Введення в PbTe елементів III групи таблиці Менделєєва (In, Ga, Tl) впливає в основному на його електронні властивості, що призводить до появи резонансних станів на тлі дозволених зон. З точки зору поліпшення термоелектричних властивостей цього матеріалу найцікавішим виявляється додавання Tl. В експериментах із зразками  $\text{Tl}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$  спостерігалось двократне зростання термоелектричної добротності  $\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$  в порівнянні з вихідним PbTe [20]. Теплопровідність  $\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$  не залежить від рівня легування, а провідність збільшується зі зростанням концентрації дірок, і її зростання, що не супроводжується падінням термоЕРС, і приводив до збільшення термоелектричної добротності.

Глибші зміни властивостей вихідного матеріалу спостерігаються в сплавах PbTe та AgSbTe<sub>2</sub>, які відомі під назвою LAST. У цих сплавах атоми Ag і Sb займають місця Pb, утворюючи систему напівпровідникових сполук AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub>, яка є дуже перспективною для високотемпературних термоелектричних застосувань. При  $n = 10$  або  $18$  та оптимальному рівні легування ці напівпровідники  $n$ -типу забезпечують термоелектричну добротність  $ZT = 2,2$  при температурі  $800$  К. Високі термоелектричні властивості матеріалу AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub> пов'язані з його специфічною мікроструктурою: в ньому присутні області, збагачені наночастинками AgSb розміром  $3-5$  нм, а також спостерігається модуляція складу з періодом  $20-30$  нм. Обидва ці фактори сприяють розсіюванню фононів. У цих сполуках при температурі вище  $700$  К теплопровідність становить менше  $1,1$  Вт/(м·К), тоді як лише ґраткова частина теплопровідності PbTe при  $300$  К дорівнює  $2,3$  Вт/(м·К). Дані з наукових джерел свідчать про те, що матеріали AgPb<sub>m</sub>SbTe<sub>2+m</sub> є не класичними твердими розчинами, а унікальними гетерогенними наноструктурованими системами з високим потенціалом для термоелектричних застосувань. На основі телуриду вісмуту було також розроблено ряд складніших сполук [20].

У більшості напівпровідникових сполук і сплавів теплопровідність ґратки має величину не менше  $1$  Вт/(м·К). Слід очікувати, що найбільш низькою теплопровідність будуть володіти сполуки, які характеризуються низькою температурою плавлення, великою середньою масою атомів, які до них входять, і великими розмірами елементарної комірки.

З відносно нових матеріалів можна привести бінарні сплави Mg<sub>2</sub>Si<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub> з електронною провідністю, що мають термоелектричну добротність  $ZT = 1,1$  в температурному інтервалі від  $600$  до  $870$  К, як і у кращих сучасних промислово вироблених матеріалів. Переваги цих сплавів перед широко використовуваними полягають у тому, що вони недорогі, стійкі до підвищених температур, технологічні і не містять отруйних речовин [21].

Посиленню розсіювання фононів і подальшого зменшення ґраткової теплопровідності скутерудитів і клатратів, крім нановключень, можуть сприяти

слабо зв'язані з іншою кристалічною матрицею атоми, молекули або кластери (так звані частки що коливаються, «rattlers»). У наповненому скутерудиті  $\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$   $n$ -типу двовалентний Ва легко заповнює порожнини в структурі скутерудиту і ефективно зменшує його теплопровідність. Введення в такий скутерудит невеликої частки Ні збільшує концентрацію носіїв і фактор потужності і ще сильніше зменшує теплопровідність, що призводить до істотного збільшення термоелектричної добротності в матеріалі типу  $\text{Ba}_{0,3}\text{Ni}_x\text{Co}_{4-x}\text{Sb}_{12}$  з  $x$  від 0 до 0,2. Додавання Ні призводить також до збільшення ролі розсіювання на заряджених домішках в порівнянні з розсіюванням на акустичних фононах. Термоелектрична добротність збільшується від  $ZT = 0,8$  при 800 К для  $\text{Ba}_{0,3}\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  до  $ZT = 1,2$  у зразку з вмістом нікелю  $x = 0,05$ . В ролу частинок що коливаються використовувалися молекули фулерену, введені в зразки скутерудиту  $\text{CoSb}_3$ , що призводило при 350 К до майже дворазового збільшення термоелектричної добротності в порівнянні з чистим  $\text{CoSb}_3$ . Але, цей ефект монотонно зменшується з ростом температури і стає дуже незначним при температурах близько 700 К.

Низька величина теплопровідності характерна і для ряду органічних сполук, але термоелектричні властивості органічних матеріалів поки що вивчені слабо, і способи підвищення їх термоелектричної добротності розроблені недостатньо. Наповнені скутерудити відносяться до матеріалів типу ECPG. Наповнені скутерудити описуються загальною хімічною формулою  $\text{M}_x\text{T}_4\text{E}_{12}$ , де М – лужний, лужноземельний, рідкоземельні метал, індій або олово, Т – перехідний метал VIII або VІV групи і Е – фосфор, миш'як або сурма. Гостьові атоми розміщуються в порожнині великого розміру, що може призводити до ефективного розсіювання фононів. Так як гостьові атоми пов'язані з атомами каркаса іонним зв'язком, то їх вплив на електронні властивості скутерудиту невелика. Серед різних наповнених скутерудитів, найбільш перспективними термоелектричними матеріалами є скутерудити-антимоніди (у порівнянні зі скутерудитами-фосфіду і скутерудитами-арсенідами). Наприклад, в скутерудит  $\text{LnFe}_3\text{CoSb}_{12}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ) термоелектрична добротність  $ZT$  досягає значення 1,4 при температурі 1100 К [21].

Температурні залежності добротності скутерудитів наведені на рис. 1.8.

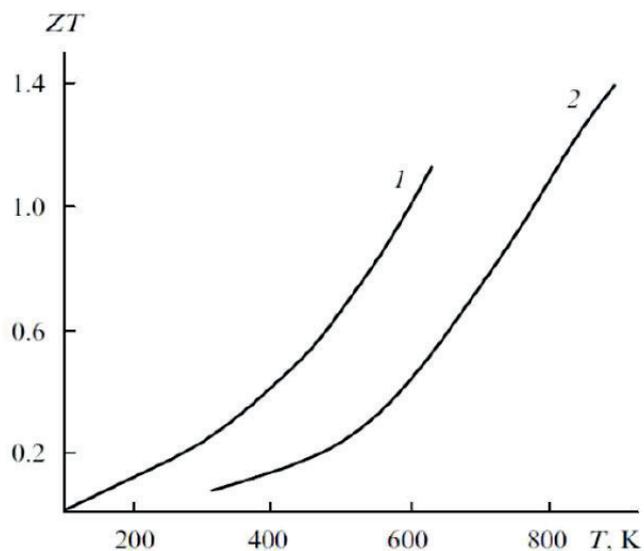


Рис. 1.8. Температурні залежності термоелектричної добротності скутерудитів [21]: 1 –  $\text{Yb}_{0,19}\text{Fe}_4\text{Sb}_{12}$ ; 2 –  $\text{CeFe}_3\text{CoSb}_{12}$

Напівпровідникові клатрати також є перспективними матеріалами ЕСПГ. Незважаючи на низьку теплопровідність, термоелектричні властивості напівпровідникових клатратів досить посередні (оптимальне значення термоелектричної добротності  $ZT = 0,4$  при температурі 300 К досягнуто для  $\text{Eu}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_{30+x}$ ). Термоелектрична добротність розупорядкованих напівпровідників та інтерметалідів приведена на рис. 1.9.

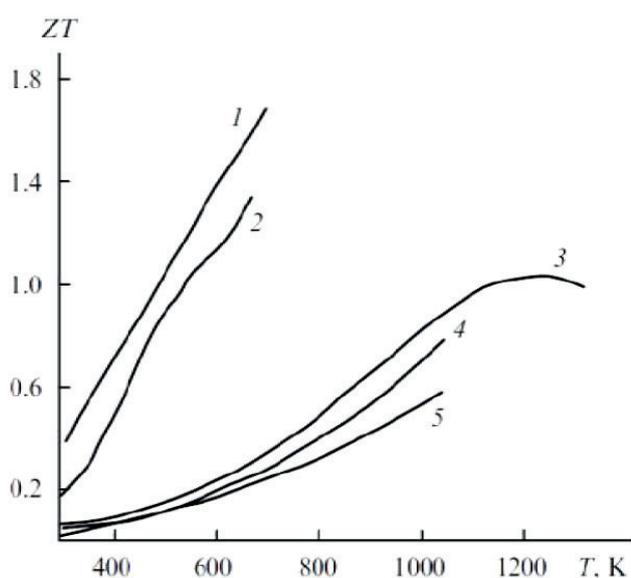


Рис 1.9. Температурні залежності термоелектричної добротності деяких розупорядкованих напівпровідників та інтерметалідів: 1 –  $\text{AgPb}_{18}\text{SbTe}_{20}$ , 2 –  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ , 3 –  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ , 4 –  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,4}\text{Te}_{1,6}$  і  $\text{Mo}_3\text{Sb}_{5,5}\text{Te}_{1,52}$

### 1.4. Термоелектричний генераторний модуль на основі кремнію

Основним елементом будь-якого термоелектричного генератора є термоелектричний генераторний модуль (ТГМ). Принципова схема кремнієвого ТГМ показана на рис. 1.10. Якщо сторони ТГМ підтримуються при різних температурах і до ТГМ підключена зовнішнє навантаження з електричним опором  $R$ , то в такому колі потече деякий струм  $I$ . Для забезпечення різниці температур між сторонами ТГМ до його гарячої сторони необхідно підвести тепловий потік  $Q_1$ , а з холодної сторони відвести тепловий потік  $Q_2$ .

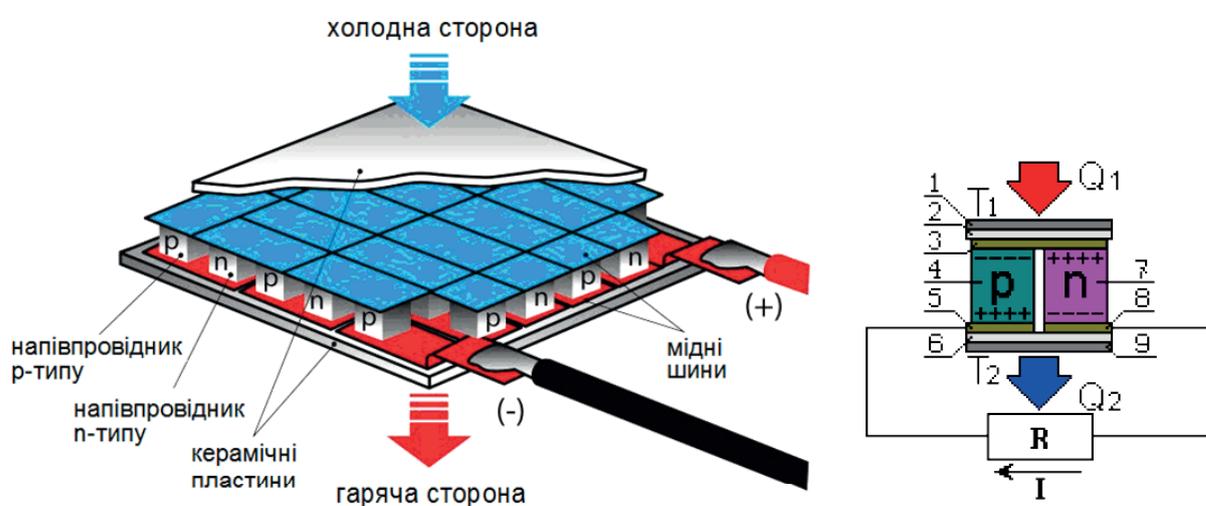


Рис. 1.10. Термоелектричний генераторний модуль: 1 – стінка нагрівача; 2 – керамічна пластина (теплопровідник діелектрик); 3 – металева шина; 4 – шар напівпровідника з дірковою провідністю ( $p$ -тип); 5 – металева пластинка; 6 – керамічна пластина (теплопровідник діелектрик); 7 – шар напівпровідника з електронною провідністю ( $n$ -тип); 8 – металева пластинка; 9 – стінка охолоджувача

Корисна електрична потужність, що виділяється на навантаженні, буде пропорційна квадрату різниці температур  $\Delta T$ , що відображено у формулі:

$$P = Q_1 - Q_2 = I^2 \cdot R \approx \Delta T^2. \quad (.25)$$

При різниці температур у  $100^\circ\text{C}$  один термоелектрогенератор (ТГМ) здатен генерувати електроенергію потужністю до 10 Вт при постійній напрузі до 6 В. Теплота  $Q_1$  надходить до ТГМ через стінку нагрівача 1 за допомогою теплоносія, теплової трубки або шляхом безпосереднього контакту із джерелом

тепла, наприклад, у реакторі. Відведення тепла  $Q_2$  відбувається через стінку холодильника 9, використовуючи випромінювання, теплоносій або теплову трубу. Напівпровідникові термостовпчики 4 і 7 з'єднані металевими шинами 3, 5 і 8, які ізолювані від стінок 1 і 9 за допомогою діелектричних шарів 2 і 6, виготовлених на основі оксидів.

Перетворення енергії супроводжується незворотними (дисипативними) ефектами: передачею теплоти за рахунок теплопровідності матеріалу ТГМ і протікання струму. Матеріали ТГМ з домішковою електронною та дірковою провідністю, одержують введенням легуючих добавок у кристали основного напівпровідника.

У кінцевому вигляді, ТЕГ представляють собою батареї кремній-германієвих термоелектричних генераторних модулів (ТГМ), які за матричним принципом з'єднані в гілках послідовно, а гілки мають між собою паралельні з'єднання. Термогенераторні батареї поміщені в герметичні контейнери, наповнені інертним газом для запобігання окисленню та старінню напівпровідників. Плоскі або циліндричні конструкції термоелектричних генераторів (ТЕЛГ) оснащені пристроями для підведення тепла до гарячих спаїв і відведення його від холодних спаїв напівпровідникових термостовпців. Одним із ключових технічних викликів є розробка силових електровиводів, які мають забезпечувати термощільність та електричну ізоляцію від корпусу контейнера. Зовнішній вигляд ТЕГ представлено на рис. 1.11.



Рис. 1.11. Зовнішній вигляд термоелектричних генераторних модулів

Ефективність термоелектричного генератора (ТЕГ) досягається завдяки

значній різномірності структури гілок 4 і 7. Для створення області з дірковою провідністю (*p*-тип) у сплав кремнію та германію (Si-Ge) додають акцепторні домішки атомарного бору (B). Область з електронною провідністю (*n*-тип) формується шляхом легування Si-Ge донорними домішками фосфору (P). Оскільки напівпровідникові матеріали мають високу хімічну активність і низьку механічну міцність, їх з'єднання з шинами 3, 5 і 8 здійснюється за допомогою прошарків зі сплаву кремнію та бору.

## **1.5. Деякі типи та галузі застосування термоелектричних генераторів**

### ***Генератори серії ГТЕГ***

ГТЕГ є автономним джерелом електроенергії, що працюють на природному газі, пропан або пропан-бутановій суміші.

Застосовується для комплектації автономних джерел електроенергії потужністю від 150 до 5000 Вт.

ГТЕГ використовується для катодного захисту газопроводів від корозії, живлення ізольованих від стаціонарного електропостачання вузлів обліку, живлення засобів радіорелейного зв'язку, засобів автоматики і телемеханіки, входить до складу автономного джерела живлення.

Збільшення ефективності термоелектричного перетворення дозволило досягти вихідної потужності в 300 Вт. При цьому ГТЕГ-220 по настановних і габаритно-приєднувальних розмірів, а так само по витраті палива є повним аналогом ГТЕГ-150. На сьогоднішній день проводиться три версії генератора: ГТЕГ-300, ГТЕГ-220 і ГТЕГ-150, потужністю 300 Вт, 220 Вт і 150 Вт відповідно.

### ***Генератор термоелектричний ТЕГ-15***

Даний термоелектричний генератор працює на газовому паливі, та він створений для генерації електроенергії щоб живити апаратуру газорозподільних пунктів шляхом перетворення теплової енергії в електричну від горіння газового палива.

Генератори термоелектричні газові допомагають вирішити такі завдання:  
– зменшити витрати і позбудеться від необхідності підключення пунктів

розміщення вимірювальних та передавальних пристроїв до ліній електропостачання;

– створити надійний і простий ресурс живлення систем збору і передачі даних, автономну від зовнішніх джерел енергії.

### ***Генератор ТЕГ-5***

Генератор термоелектричний ТЕГ-5 призначений для прямого перетворення теплової енергії пари в електричну енергію і забезпечує безперервну цілодобову роботу без постійного спостереження за його роботою. ТЕГ-5 призначений для живлення апаратури напругою 24 В і струмом до 0,25 А.

Основне застосування ТЕГ-5 знайшов в системах телеметрії параметрів паропроводу (витрата, тиск, властивості пари тощо).

Конструкція може бути адаптована для конкретних рішень електроживлення систем телеметрії на об'єктах замовників.

### ***Універсальний термоелектричний генератор В25-12 (М)***

В універсальному термоелектричному генераторі В25-12 (М) компанії «Кріотерм» використані термогенераторні модулі, які перетворюють теплову енергію в електричну. Виходить альтернативне джерело електроенергії, що дозволяє отримувати до 50 Вт електроенергії.

Обов'язкова умова роботи термогенератора – наявність нагрітої поверхні розмірами 20x25 см. Термогенератор В25-12 (М) забезпечує безперервну цілодобову роботу без постійного спостереження за його роботою. Середній термін служби ТЕГ В25-12 (М) не менше 10 років.

**РІТЕГ (радіоізотопний термоелектричний генератор)** – радіоізотопне джерело електроенергії, що використовує теплову енергію, яка виділяється при природному розпаді радіоактивних ізотопів і перетворює її в електроенергію за допомогою термоелектрогенераторів [25].

РІТЕГ є основним джерелом електроживлення на космічних апаратах, що мають тривалу місію і сильно віддаляються від Сонця (наприклад Вояджер-2 або Кассіні-Гюйгенс), де використання сонячних батарей неефективне або неможливе.

Плутоній-238 в 2006 р при запуску зонда New Horizons до Плутона знайшов своє застосування в якості джерела живлення для апаратури космічного апарату. Радіоізотопний генератор містив 11 кг високочистого діоксиду  $^{238}\text{Pu}$ , що виробляє в середньому 220 Вт електроенергії протягом всього шляху (240 Вт на початку шляху і, за розрахунками, 200 Вт до кінця).

Зонди Галілео і Кассіні були також обладнані джерелами енергії, як паливо для яких служив плутоній. Марсохід Curiosity отримує енергію завдяки плутонію-238. Марсохід використовує останнє покоління РІТЕГ, які називають Multi-Mission Radioisotope Thermoelectric Generator. Цей пристрій виробляє 125 Вт електричної потужності, а після закінчення 14 років – 100 В.

Кілька кілограмів  $^{238}\text{PuO}_2$  використовувалися на деяких місіях Аполлонов для електроживлення приладів ALSEP. Генератор електроенергії SNAP-27 (англ. Systems for Nuclear Auxiliary Power), теплова та електрична потужність якого становила 1480 Вт і 63,5 Вт відповідно, містив 3,735 кг діоксиду плутонію-238.

Японські вчені розробили енергоефективний термоелектричний генератор. Вчені розробили нову конструкцію генератора, котрий виробляє електроенергію на принципах термоенергії. Ефективність нової розробки перевищує в півтора рази попередні варіанти.

Такий термогенератор призначений для отримання енергії з тепла проточної гарячої води. Ефективність такого пристрою складає 12 Вт/л. До цього моменту найвищий рівень ефективності при перетворенні тепла в електричну енергію був досягнутий на рівні 8,2 Вт/л. Таку ефективність досягли термоелектричні генератори компанії Panasonic.

Високі показники ефективності приладу були досягнуті за рахунок щільної унікальної компоновки 10 термоелектричних модулів на основі сплавів вісмут-телур, котрі використовуються як в термоелектричних генераторах, так і в охолоджуючих елементах на основі ефекту Пельтьє.

Кожен термоелектричний генератор має чотири проточні отвори, через котрі по чергово повинна протікати холодна і гаряча вода. Вироблення електричної енергії відбувається при по черговому протіканні гарячої води з

температурою  $95^{\circ}\text{C}$  і холодної з температурою  $10^{\circ}\text{C}$ . В цьому випадку, термоелектричний генератор видає напругу 17 вольт при силі струму 0,6 ампера. Швидкість води – 7 літрів на хвилину.

## РОЗДІЛ 2.

### МЕТОДИЧНЕ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ ШКІЛЬНОГО НАУКОВО-ТЕХНІЧНОГО ГУРТКА «ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ»

#### 2.1. Розробка календарно-тематичного планування

Актуальність розробки календарно-тематичного планування для шкільного науково-технічного гуртка «Термоелектричні матеріали» обумовлена низкою важливих факторів:

**1. Популяризація науки та техніки серед школярів:** Термоелектричні матеріали є актуальною темою в сучасних науці й технологіях. Завдяки вивченню таких матеріалів учні можуть розвивати інтерес до технічних дисциплін, що стимулює їхню зацікавленість у майбутніх інженерних або наукових професіях.

**2. Сучасні технології у реальному житті:** Термоелектричні матеріали широко використовуються в енергетиці, охолоджувальних системах та електроніці. Це дозволяє учням розуміти практичні аспекти застосування наукових знань, а також ознайомлює з інноваційними технологіями, такими як відновлювальні джерела енергії або системи енергозбереження.

**3. Розвиток критичного мислення та дослідницьких навичок:** Робота з термоелектричними матеріалами в гуртку надасть учням можливість виконувати експериментальні завдання, розвиваючи практичні дослідницькі навички. Це дозволить учням поглибити розуміння фізичних процесів та засвоїти методи наукового дослідження.

**4. Підтримка STEM-освіти:** Інтеграція наукових дисциплін (фізика, хімія, математика) у рамках роботи з термоелектричними матеріалами відповідає принципам STEM-освіти, що сьогодні є основою сучасної освітньої стратегії в усьому світі.

**5. Екологічна свідомість:** Термоелектричні технології відіграють важливу роль у зменшенні енергетичних втрат та покращенні енергоефективності. Вивчення таких матеріалів формує екологічну свідомість школярів, що є

критичним аспектом сучасної освіти.

**6. Підготовка до олімпіад та наукових конкурсів:** Тематика термоелектричних матеріалів може бути актуальною для учнів, які готуються до участі в різноманітних олімпіадах, науково-дослідницьких конкурсах та технічних проєктах, що розширює можливості для їх самореалізації.

Таким чином, розробка календарно-тематичного планування для шкільного гуртка «Термоелектричні матеріали» є важливим і перспективним кроком для розвитку учнів та підвищення рівня їхньої технічної та наукової підготовки.

Запропоноване нами календарно-тематичне планування представлено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Календарно-тематичного планування для шкільного науково-технічного гуртка «Термоелектричні матеріали»

Дата	К-сть годин	Зміст навчального матеріалу	Вимоги до рівня загальноосвітньої підготовки учнів
	2	Історія термоелектрики	<p><i>Знає</i> історичні етапи формування термоелектрики, фізику контактних явищ у металах та напівпровідниках, переваги термоелектричного охолодження.</p> <p><i>Називає</i> основні поняття термоелектрики, сучасні термоелектричні матеріали, структурні одиниці ТЕГ.</p> <p><i>Пояснює</i> термоелектричні явища, принцип роботи термоелектрогенератора, ефективність термоелектричного перетворення.</p> <p><i>Наводить</i> приклади комерційних термоелектричних модулів.</p> <p><i>Порівнює</i> особливості роботи ТЕГ різних типів.</p> <p><i>Знає</i> методи вимірювання</p>
	2	Контактні явища у металах та напівпровідниках	
	2	Термоелектричні явища	
	2	Термоелектричний модуль, його конструктивні та фізичні особливості	
	2	Однокаскадні та багатокаскадні термомодулі	
	2	Добротність напівпровідникової речовини, її роль у властивостях термоелектричних модулів	
	2	Визначення максимальної різниці температур термоелектричних модулів	
	2	Методики вимірювання термоелектричних параметрів	
	2	Переваги термоелектричного охолодження	
	2	Ефективність термоелектричного перетворення	
	2	Термоелектричні матеріали	
	2	Наноструктуровані термоелектричні матеріали	
	2	Методи виготовлення термоелектричних модулів	

	2	Термодинамічна працездатність та енергетичний баланс термоелектричного генератора	термоелектричних параметрів, виготовлення ТЕГ.
	2	Прикладні досягнення у термоелектриці	<i>Обґрунтовує</i> перспективність використання
	2	Термоелектричний генераторний модуль на основі кремнію	термоелектрики, новітні виклики для термоелектрики, перспективи розвитку термоелектрики в Україні.
	2	Деякі типи та галузі застосування термоелектричних генераторів	
	2	Комерційні термоелектричні модулі	
	2	Новітні виклики для термоелектрики	
	2	Про перспективи розвитку термоелектрики в Україні	<i>Вміє</i> вимірювати питому електропровідність матеріалів, коефіцієнт термо-ЕРС, термоелектричну добротність.
	8	<b>Лабораторно-практичні роботи.</b> Вивчення характеристик термоелектричних матеріалів. Вимірювання питомої електропровідності матеріалів. Вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС. Вимірювання термоелектричної добротності методом Хармана.	

## 2.2. Методики вимірювання термоелектричних параметрів

### 2.2.1. Вимірювання питомої електропровідності

Для дослідження та визначення питомої електропровідності нами був застосований двозондовий метод [26].

Даний метод використовується для дослідження питомого опору та питомої провідності матеріалів, нами було досліджено тонкі плівки напилені імпульсно-лазерним осадженням, які є прямокутної геометричної форми з певним поперечним перерізом. Суть дослідження питомої електропровідності за допомогою двозондового методу полягає у наступному: електричний струм  $I$  протікає крізь бічні поверхні торця досліджуваного зразка, із нанесеними на них омичними контактами. Два зонди, які знаходяться на відстані  $S$  один від одного та для, яких ми визначаємо різницю потенціалів  $U$ , розташовуються на поверхні зразка уздовж лінії струму [27].

Питому електропровідність тонких плівок визначали з виразу:

$$\sigma = \frac{I_{\sim}}{U_{\sim}} \cdot \frac{l}{S}, \quad (2.1)$$

де  $I_{\sim}$  – величина змінного струму,  $l$  – довжина зразка,  $S$  – його поперечний  $U_{\sim}$  –

різниця потенціалів на контактах за пропускання крізь зразок змінного струму.

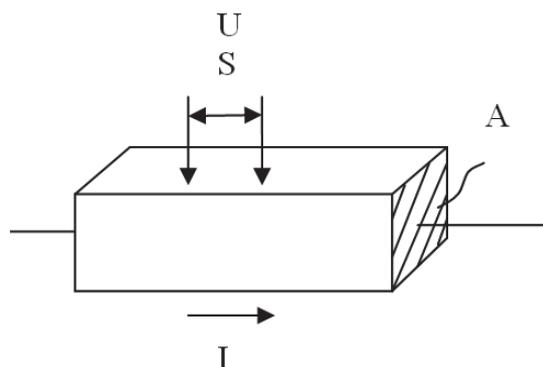


Рис. 2.1. Схема 2-зондового методу вимірювання електропровідності

Похибки, які можуть виникати під час проведення даного методу напряму залежать від значень величин, які були представлені у формулі 2.21. Для того, щоби зменшити спад напруги на контактних опорах потенційних зондів, різницю потенціалів ми вимірюємо за допомогою потенціометра або вольтметра, при цьому варто зазначити, що вхідний опір якого приблизно в  $10^5$  разів більше, а ніж опор досліджуваного зразка. Щоб досягти високоточних результатів вимірювання потрібно здійснювати дослідження у затемненій камері, оскільки результат досліджень залежить від таких параметрів як фотопровідність та фото-ЕРС [28]. Використані нами зразки тонких плівок на основі напівпровідникових матеріалів нагріваються до певної температури, оскільки через них проходить електричний струм, також слід врахувати, що температурний коефіцієнт опору напівпровідників доволі високий, тому якщо температура під час проведення досліджень змінюється, то відповідно змінюється і питома електропровідність тонких плівок. Отже, електричний струм, що проходить крізь поверхню тонкої плівки має мати мінімальне значення, проте за рахунок струму здійснюється висока точність вимірювання напруги, тому він повинен бути у потрібній мірі. Для того, щоб запобігти значному впливу градієнта температур, що зазвичай виникає, оскільки відбувається нерівномірне виділення тепла на випрямляючих струмових контактах (це явище характерне для ефекту Пельтьє), дослідження здійснюються при двох полярностях струму, а питому електропровідність ми

розраховуємо як середнє з двох отриманих значень [29]:

$$\sigma = \frac{(\sigma_+ + \sigma_-)}{2}. \quad (2.2)$$

Для того, щоби електричний струм протікав рівномірно перетинаючи поверхню тонкої плівки в тому місці, де знаходяться потенційні зонди. Зонди знаходяться на певній відстані до найближчого контакту із струмом, дана відстань, не повинна бути більшою в три рази від найбільшої сторони поперечного перерізу поверхні тонкої плівки. Для реалізації двозондового методу нами використовувались протяжні тонкі плівки, які мали практично правильні геометричні форми, також ми використовували омичні контакти, але для нанесення їх на поверхню зразка ми застосовували технологію спаювання, а також можна за рахунок електролітичного нанесення [30].

### ***2.2.2. Вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС***

Ефект Зеебека виявляє напругу між двома кінцями металевого стержня, коли вздовж нього присутній температурний градієнт. Це спостереження надає прямі докази наявності струму обумовленого різницею температур [31]. Різниця температури призводить до того, що носії заряду (електрони чи дірки) в матеріалі дифундують з гарячої сторони до холодної сторони. Рухливі носії заряду мігрують до холодної сторони, залишаючи позаду свої протилежно заряджені і нерухомі ядра на гарячій стороні, що призводить до термо-ЕРС. Накопичення носіїв заряду на холодній стороні зрештою припиняється, коли існує рівна кількість носіїв заряду, що дрейфують назад на гарячу сторону в результаті електричного поля, створюваного в результаті поділу зарядів. В цей момент, матеріал досягає стійкого стану. Тільки збільшення різниці температур може відновити накопичення більшої кількості носіїв заряду на холодній стороні, і, таким чином, привести до збільшення термоелектричної напруги [32-34].

Збільшення коефіцієнта термоелектричної ефективності завжди розуміється як оптимізація всього набору параметрів і не може бути досягнуто за рахунок підвищення або зведення до мінімуму одного із включених змінних.

Високоєфективний термоелектричний матеріал повинен мати високий коефіцієнт Зеєбека, а також високу електричну провідність і теплову провідність. Для отримання матеріалу з максимально можливою ефективною електричною і тепловою провідністю необхідно оптимізувати ці параметри незалежно один від одного [34-37].

Визначення коефіцієнту термо-ЕРС і електропровідності можна лише за допомогою електронної підсистеми ( $P = S^2\sigma$  – коефіцієнт потужності). Теплопровідність можемо розрахувати з урахуванням підсистем електронною і фононною типу. Сучасні традиційні термоелектричні матеріали ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ) мають відносно низький коефіцієнт термоелектричної ефективності  $ZT \sim 0,6$  [38-40].

Серед термоелектричних матеріалів, що вже використовуються для виготовлення генераторів електричної потужності, слід відзначити телурид свинцю.  $\text{PbTe}$  – перспективний напівпровідниковий матеріал, який функціонує у середній області температур (500-750) К. Халькегоніди свинцю являються основою для ефективною роботи термоелектронних тонкоплівкових перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичних пристроїв [40].

Величину електропровідності  $\sigma$  та коефіцієнт Зеєбека  $S$  можна досліджували згідно стандартної методики, схема якої представлена на рис. 2.2.

Тонкі плівки, для досліджень закріплюють між двох електродами та поміщаємо їх у піч  $U_1$ , яка нагріває поверхню тонких плівок до потрібної температури, щоб здійснити вимірювання. На один із електродів намотано піч  $U_2$ , це потрібно, щоб утворити температурний градієнт ( $\approx 10$  К) для досліджуваної тонкої плівки. Для того, щоб отримати температурні показники використовують дві термопари Х-А, які поміщають на поверхню тонкої плівки. Електропровідність отримують згідно досліджень спаду напруги на поверхні тонкої плівки, генерація якої здійснюється від джерела постійної напруги  $U_3$ . Важливим чинником є те, що одна із гілок кожної термопари застосовується як струмовід [41].

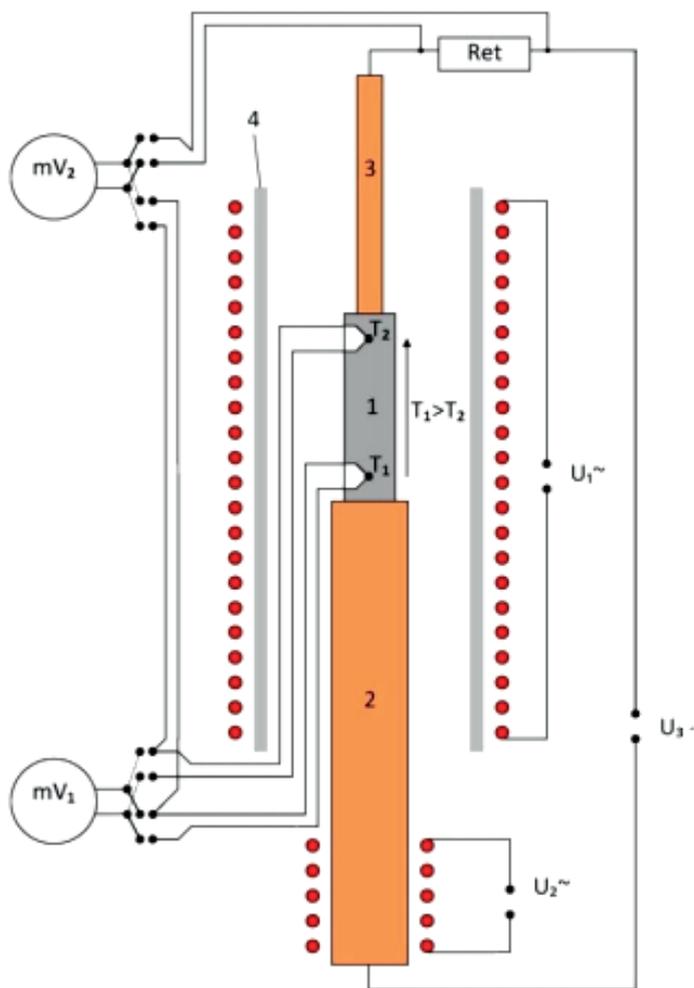


Рис. 2.2. Схема установки для вимірювання коефіцієнта Зеєбека та електропровідності 1 – зразок; 2, 3 – мідні стрижні; 4 – кварцова трубка

Відповідно до представленої схеми на рис. 19, одержують значення коефіцієнта Зеєбека із співвідношення вимірів спаду напруги на зразку  $\Delta U$ , до генерованої різниці температур  $\Delta T$ :

$$\alpha = \frac{\Delta U}{\Delta T}. \quad (2.3)$$

### 2.2.3. Методика вимірювання термоелектричної добротності

Для детального дослідження термоелектричних властивостей та параметрів матеріалів важливо використати найбільш ефективні методи. Важливе значення під час досліджень відіграють методи, за допомогою, яких можна здійснити вимірювання та розрахунки не лише одного, а одразу декількох термоелектричних параметрів матеріалу. Серед дослідження різних

параметрі, доволі складним є визначення теплопровідності, оскільки, щоб отримати її ефективне значення потрібно врахувати багато фізичних та технологічних чинників. Для дослідження теплопровідності застосовують абсолютні та порівняльні, а також стаціонарні та динамічні методики, проте застосовуючи ці методики, ми не можемо уникнути втрати теплоти, що здійснюється за рахунок середовища, в якому перебувають досліджувані матеріали, тому саме ці фактори і впливають на точність результатів досліджень. Але із практичної сторони ефективності матеріалу доволі важливим є визначення величини термоелектричної добротності, тому слід звернути особливу увагу на методи за допомогою яких можна визначити термоелектричну добротність, а також ряд параметрів, які забезпечують ефективність термоелектричних матеріалів [42].

Для роботи термоелектричних пристроїв активно застосовують, наприклад, халькегоніди свинцю, оскільки за рахунок наноструктурування матеріалу є змога збільшувати значення коефіцієнта Зеєбека ( $S$ ) та зменшувати теплопровідність ( $\chi$ ) тонких плівок на основі цих матеріалів. При дослідженні структури надґратки можна підвищити значення  $S$  матеріалу тонких плівок та зменшити  $\chi$ , але без суттєвого зниження електропровідності ( $\sigma$ ) матеріалу. Саме від зміни цих параметрів залежить значення термоелектричної добротності ( $ZT$ ) [43].

Термоелектрична ефективність визначається таким чином:

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\lambda}, \quad (2.4)$$

де  $S$  – коефіцієнт Зеєбека,  $\sigma$  – питома електропровідність,  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності, є доволі вагомою для термоелектричного матеріалу і тому значення даного параметра повинно мати точне значення. Якщо аналізувати дані, щодо середнього значення похибки вимірювання параметрів деяких величин, то воно становить близько 5%, при тому як середнє значення похибки вимірювання  $Z$  буде рівним близько 20%. Тому для дослідження термоелектричної добротності слід застосовувати інші методи [44], за допомогою яких можна проводити вимірювання усіх потрібних параметрів на

одному зразку і визначення параметрів  $S$  і  $\lambda$ , із однаковою температурною різницею за умови однакової геометрії зразка. При цьому середня похибка даного методу становитиме близько 10%.

Для досліджень термоелектричної добротності часто обирають методику Хармана. За допомогою цього методу можна проводити розрахунки потрібних термоелектричних параметрів для температурного діапазону від 100 К до 350 К, але завдяки модифікації цієї методики температурний діапазон можна значно розширити і він становитиме від 77 К до 1000 К [45].

Суть методики Хармана полягає в тому, що через зразок термоелектричного матеріалу протікає постійний електричний струм. Тоді на одному кінці зразка буде поглинатись теплота Пельтьє, а на іншому виділяться.

Враховуючи тепловий баланс, який виникає на кінцях зразка в адіабатичних умовах можемо отримати вираз для розрахунку безрозмірної термоелектричної добротності

$$ZT = \frac{U_S}{IR_S} - 1, \quad (2.5)$$

де  $U_S$  – спад напруги на зразку,  $I$  – сила струму, що проходить через зразок, і  $R_S$  – опір зразка. За допомогою методики Хармана можна розрахувати значення параметра  $ZT$ , при цьому потрібно зняти виміри спаду напруги на зразку при постійному і змінному струмі –  $U_{\sim} = U_S$  і  $U_{\sim} = IR_S$ , відповідно [45].

Якщо розглядати умови застосування адіабатичності, то вони не завжди є ефективними, оскільки при проходженні через зразок струму із доволі низьким значенням, сам зразок нагрівається до високих температур. Тому умови, при яких відбувається даний метод ніколи не є адіабатичними, і це слід враховувати при подальших проведеннях досліджень. У такому разі замість термоелектричної ефективності  $Z$  визначають  $Z_{ef}T = \frac{U_{\sim}}{U_{\sim}} - 1$ . Параметер  $Z_{ef}$  при кімнатній температурі на 5-12% менше, а ніж  $Z$ . Регулярне спостереження за тепловими втратами дає можливість суттєво знизити цю різницю і тому в кінцевому результаті похибка становитиме близько 5%.

За допомогою методики Хармана можна здійснити дослідження

безпосередньо добротності зразків тонких. Для визначення величини  $Z$  потрібно здійснити вимірювання різниці потенціалів  $U_{\sim}$  на контактах при проходженні через зразок тонких плівок змінного струму й різниці потенціалів  $U_{-}$  при проходженні постійного струму. За рахунок того, що величин змінного й постійного струмів  $I$ , можуть бути однаковими:

$$Z = \frac{1}{T} \cdot \frac{U_{-} - U_{\sim}}{U_{\sim}}, \quad (2.6)$$

де  $T$  – середня температура зразка. Окрім цього, за допомогою даної методики можливим є визначення таких величин як  $\alpha$ ,  $\sigma$  і  $\lambda$  на цьому ж зразку [46].

Згідно даного методу коефіцієнт термоЕРС визначають з виразу

$$\alpha = \frac{U_{-} - U_{\sim}}{\Delta T}, \quad (2.7)$$

А значення теплопровідності досліджуваного матеріалу розраховують із закону Фур'є [47]:

$$\lambda = \frac{\alpha I_{\sim} \cdot l}{\Delta T \cdot S}. \quad (2.8)$$

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

### **2.3. Розробка стенду для вимірювання термоелектричної добротності матеріалів та термоелементів**

Для вимірювання добротності матеріалів та термоелементів було розроблено стенд з імпульсним джерелом живлення та вимірювальним приладом Metex ME-22. У якості дослідного зразка використано стандартний термоелемент Пельтьє ТЕС1-12710 рис. 2.2.

Термоелектричні елементи Пельтьє ТЕС1-12710 використовуються у випадках, коли потрібне охолодження з невеликою різницею температур або енергетична ефективність охолоджувача не є критичною. Наприклад, вони підходять для компактних автомобільних холодильників, де застосування компресора неможливе через обмежені розміри та невеликі вимоги до

потужності охолодження. Крім того, елементи Пельтьє використовуються для охолодження ПЗЗ-матриць у цифрових фотокамерах, що знижує тепловий шум під час тривалих експозицій, як у випадку астрофотографії. Багатоступінчасті елементи Пельтьє також застосовуються для охолодження приймачів випромінювання в інфрачервоних сенсорах.



Рис. 2.2. Термоелемент Пельтьє



Рис. 2.3. Радіатор

Елементи Пельтьє досить часто використовують для охолодження і термостабілізації діодних лазерів, з метою стабілізувати довжину хвилі випромінювання. У приладах, при низькій потужності охолодження, елементи Пельтьє часто використовуються, як друга або третя ступінь охолодження. Це дозволяє досягти температур на 30-40 Кельвін нижче, ніж за допомогою звичайних компресорних охолоджувачів (до  $-80$  для одноступеневих холодильників і до  $-120$  для двоступеневих) [11].

Для використання термоелемента Пельтьє потрібно зібрати на його основі макет, підключити живлення в полярності, відповідно до поставлених завдань (нагрів або охолодження). Якщо підключати червоний провідник елемента Пельтьє до позитивного полюса, а чорний до негативного, то сторона з маркуванням буде «холодною», відповідно зворотна сторона – «гарячою». Якщо поміняти полярність живлення, зміниться напрямок «перекачування» теплоти (холоду), тобто можна простим перемикачем перетворити його з холодильника в нагрівач. Чим ефективніше буде відведення теплоти з гарячою боку, тим ефективніше буде охолодження. Для цього використано радіатор

(рис. 2.3). Живлення термоелемента Пельтьє може здійснюватися від будь-якого джерела постійного струму з напругою 12-17,4 В. Максимальна напруга живлення при температурі гарячої сторони 25°C – 15,2 В. Максимальна напруга живлення при температурі гарячої сторони 50°C – 17,4 В. Основні характеристики термоелемента ТЕС1-12710 [48]:

- робоча напруга: 12 В;
- максимальна напруга: 17,4 В (при температурі гарячої сторони 50°C);
- робочий струм: 10,5 А;
- максимальна різниця температур між сторонами: 75°C;
- споживана потужність: 154 Вт;
- максимальна потужність охолодження: 96 Вт;
- розміри: 40x40x3,3 мм;
- довжина проводів: 27 см;
- вага: 23 г;
- кількість термопар: 127.

Для живлення термоелемента Пельтьє нами використано блок ВС 4-12 (рис. 2.4.).



Рис. 2.4. Блок живлення термоелемента Пельтьє

У вимірjuвальній схемі використано мультиметр Metex ME-22 з програмним забезпеченням (рис. 2.5).

Схема сконструйованого стенду приведена на рис. 2.6, а його загальний вигляд на рис. 2.7.



Рис. 2.5. Мультиметр Metex ME-22

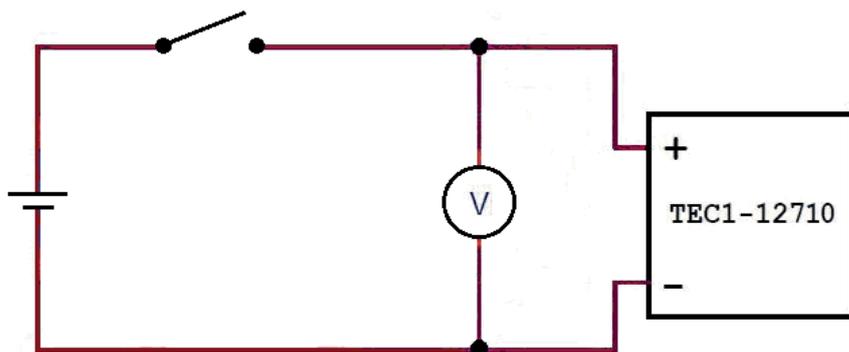


Рис. 2.6. Схема стану для вимірювання добротності матеріалів та термоелементів

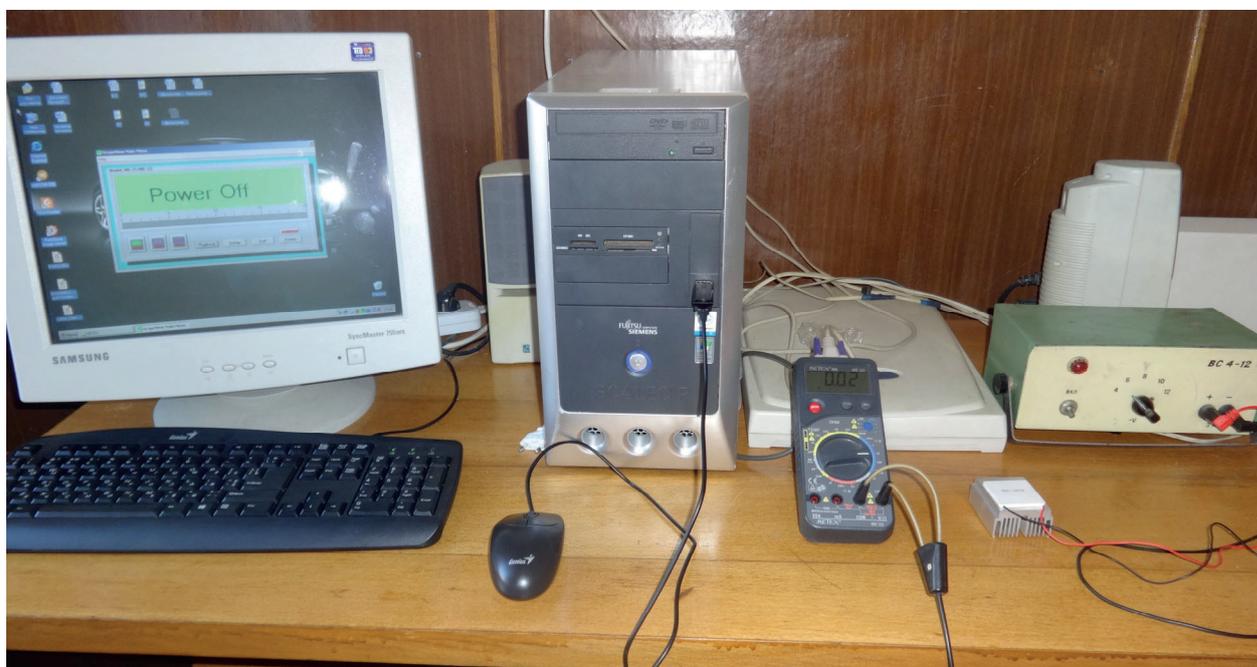


Рис. 2.7. Загальний вигляд стану для вимірювання добротності матеріалів та термоелементів

Дослідження проведено при навантаженнях на термоелемент 6 В та 8 В. Результати представлено на наступних рисунках.

Для аналізу одержаних результатів перебудуємо отриманий сигнал в середовищі Origin (рис. 2.9).

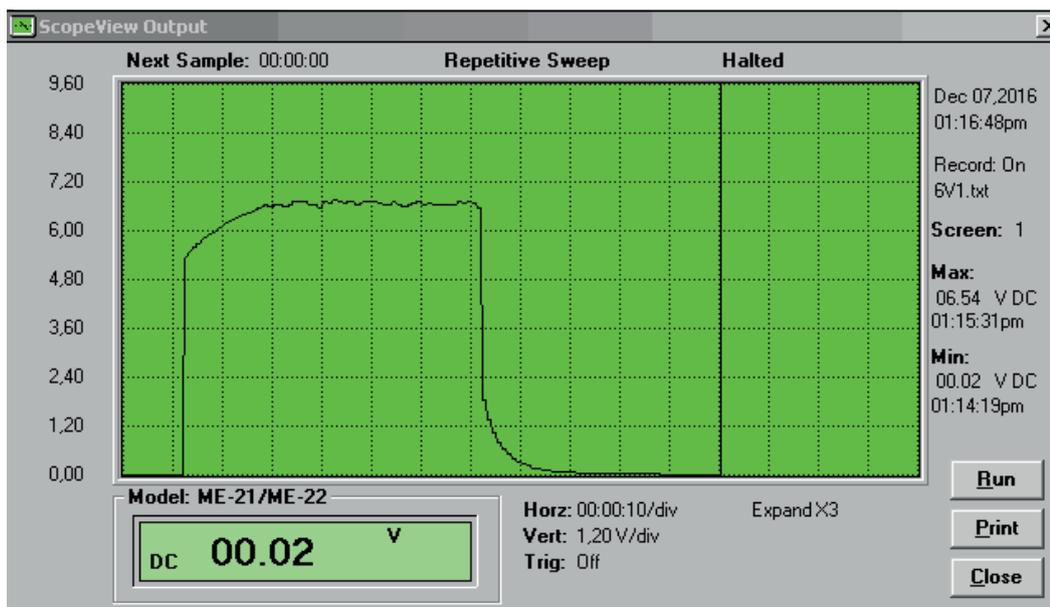


Рис. 2.8. Сигнал термоелемента при навантаженні 6 В

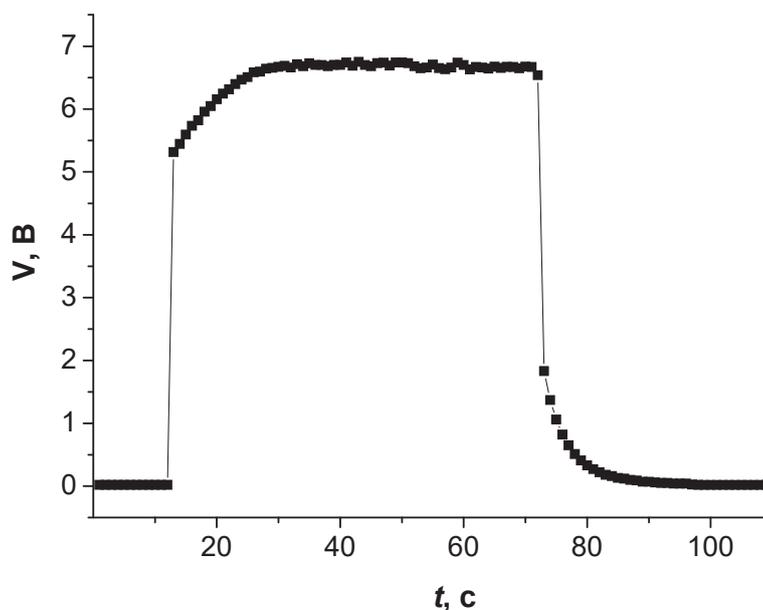


Рис. 2.9. Сигнал термоелемента при навантаженні 6 В побудований у середовищі Origin

Виділимо частину сигналу з моменту виключення живлення (рис. 2.10).

Немонотонне спадання сигналу свідчить про вклад носіїв заряду генерованих різницею температур між гарячою та холодною сторонами термоелектричного перетворювача.

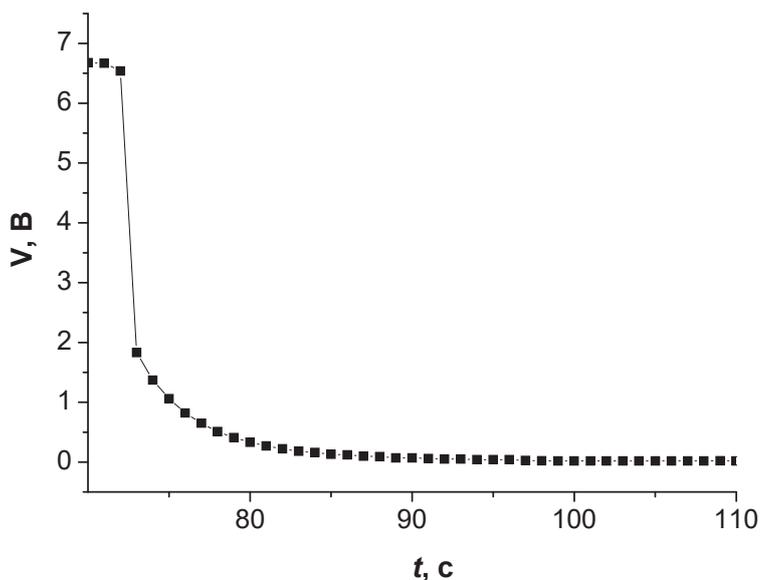


Рис. 2.10. Сигнал термоелемента з моменту виключення живлення

Коефіцієнт корисної дії (ККД) термоелемента можна визначити за формулою

$$\eta_{TE} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \cdot f(ZT), \quad (2.6)$$

де перший множник – це ККД циклу Карно,  $f(ZT) = \frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} + 1}$  – функція термоелектричної добротності.

Тоді

$$\eta_{TE} = \frac{T_H - T_C}{T_H} \cdot \frac{\sqrt{1+ZT} - 1}{\sqrt{1+ZT} + 1}. \quad (2.7)$$

Величину термоелектричної добротності  $ZT$  можна визначити за формулою:

$$ZT = \frac{U_S}{U_R}, \quad (2.8)$$

де  $U_S$  – напруга Зеебека, В;  $U_R$  – спад напруги на термоелементі.

Для більш точного визначення величин  $U_S$  та  $U_R$  перебудуємо графік рис. 2.10 у логарифмічному масштабі (рис. 2.11).

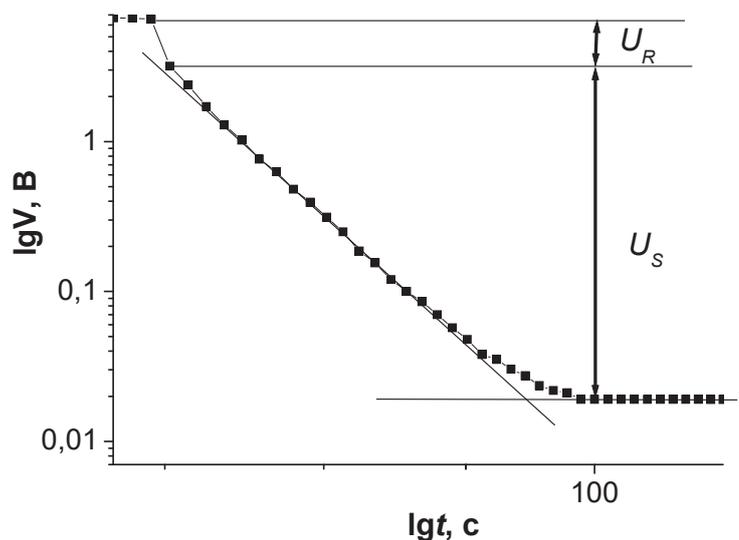


Рис. 2.11. Сигнал термоелемента з моменту виключення живлення у логарифмічному масштабі

Одержимо  $U_S = 3,55$  В;  $U_R = 3,2$  В. Температури  $T_H = 24^\circ\text{C}$ ,  $T_C = 16^\circ\text{C}$ .

$$ZT = \frac{3,55}{3,2} = 1,11.$$

Відповідно, коефіцієнт термоелектричного перетворення

$$T_E = 0,33 \cdot 0,18 = 0,06 = 6\%.$$

Проведемо аналогічні дії при навантаженні на термоелемент напругою 8 В. Результати приведено на рис. 2.12-2.15.

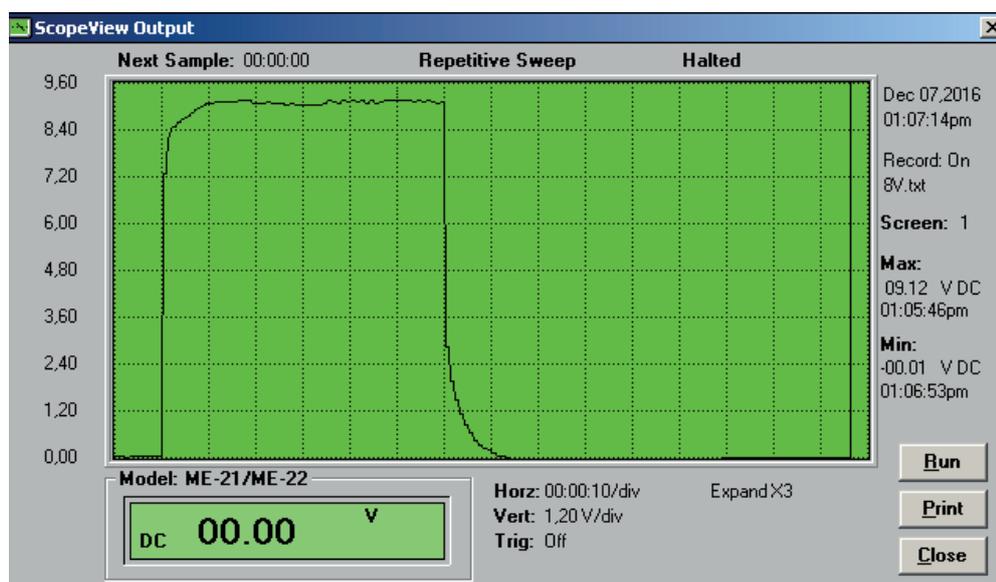


Рис. 2.12. Сигнал термоелемента при навантаженні 8 В

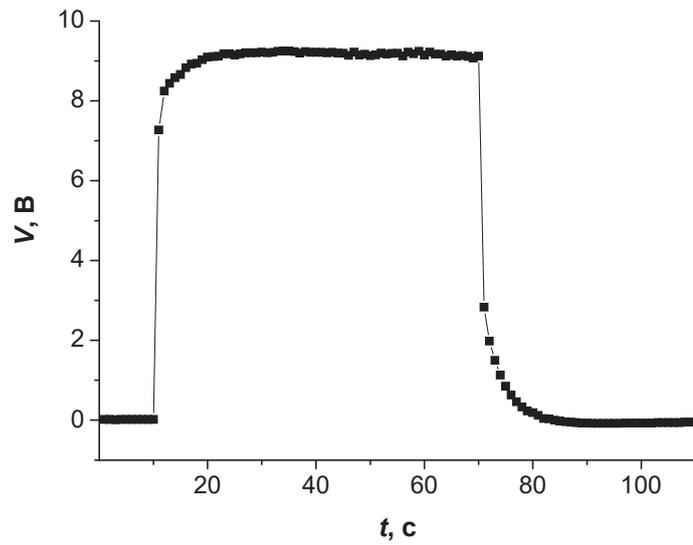


Рис. 2.13. Сигнал термоелемента при навантаженні 8 В побудований в середовищі Origin

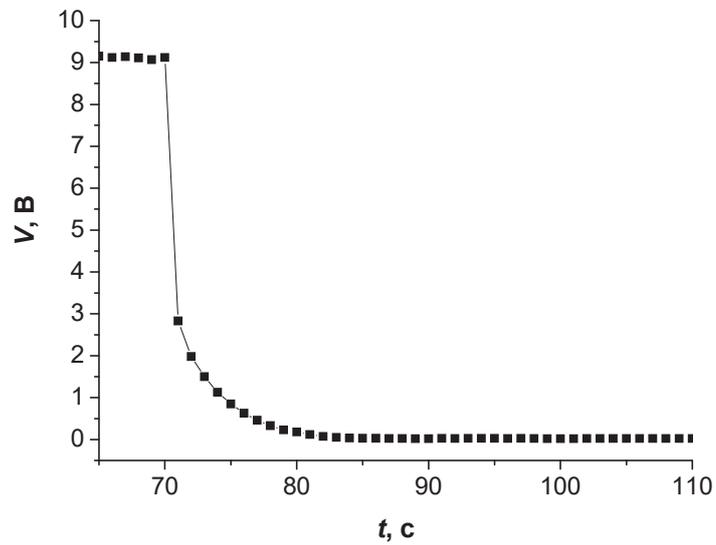


Рис. 2.14. Сигнал термоелемента з моменту виключення живлення

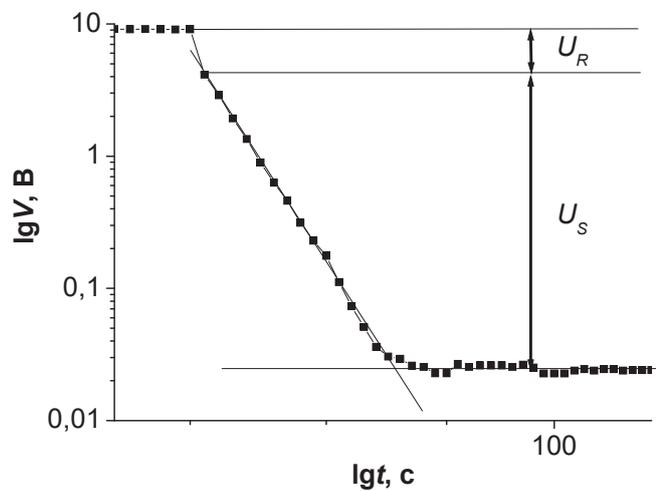


Рис. 2.15. Сигнал термоелемента з моменту виключення живлення у логарифмічному масштабі

З побудованого графіка величин  $U_S$  та  $U_R$  відповідно становлять 4,3 В та 4,25 В. Температури  $T_H = 25^\circ\text{C}$ ,  $T_C = 15^\circ\text{C}$ .

Термоелектрична добротність

$$ZT = \frac{4,3}{4,25} = 1,01.$$

Коефіцієнт термоелектричного перетворення

$$\eta_{TE} = 0,4 \cdot 0,17 = 0,068 = 6,8\%.$$

На основі проведених експериментальних вимірювань на складеному стенді встановлено, що термоелектрична добротність досліджуваного термоелектричного перетворювача марки TEC1-12710 є близькою 1, що задовільно співпадає з номінальними даними.

## ВИСНОВОК

Виходячи з аналізу наукової літератури та результатів досліджень, можна стверджувати, що ефективність термоелектричного перетворення залежить від двох основних факторів. По-перше, для термоелектричних генераторів, як і для теплових машин, критично важливо досягти максимальної температурної різниці між гарячою та холодною поверхнями. Це можна зробити, в основному, традиційними методами, зокрема, шляхом підвищення температури джерела теплоти. Проте слід враховувати обмеження, пов'язані зі стійкістю матеріалів ТЕГ при високих температурах та допустимими робочими температурами основного агрегату, який забезпечує теплоту. По-друге, необхідно підвищувати добротність  $ZT$ . У цьому напрямку нині зосереджено більшість досліджень та інновацій у сфері термоелектричних матеріалів.

Розроблено календарно-тематичне планування вивчення термоелектричних матеріалів у шкільному науково-технічному гуртку та розгорнуті конспекти занять. Сконструйовано стенд для вимірювання термоелектричної добротності матеріалів та термоелектричних перетворювачів.

На основі проведених експериментальних вимірювань встановлено, що термоелектрична добротність досліджуваного термоелектричного перетворювача марки ТЕС1-12710 є близькою до 1, що задовільно співпадає з номінальними даними, а коефіцієнт термоелектричного перетворення становить 6-7%.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ростислав Сивий, Юрій Павловський, Надія Павловська. Нові термоелектричні матеріали та перспективи їх практичного застосування. *Актуальні проблеми сучасної науки*. Матеріали XI-ї Міжнародної науково-практичної конференції студентів та викладачів факультету фізики, математики, економіки та інноваційних технологій. / За редакцією Юрія Матуріна, Ігоря Столярчука. Дрогобич: РВВ ДДПУ ім. І. Франка, 2024. С. 523-526.
2. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Криницький О.С. Досягнення і проблеми термоелектрики. Історичні аспекти (Огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012. Т. 13, № 2. С. 297-318.
3. Термоелектрика: від Алессандро Вольта до Лук'яна Анатичука. URL: [https://zn.ua/ukr/science/termoelektrika\\_vid\\_alessandro\\_volta\\_do\\_lukyana\\_anatichuka.html](https://zn.ua/ukr/science/termoelektrika_vid_alessandro_volta_do_lukyana_anatichuka.html)
4. Термоелектричні явища. URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Термоелектричні\\_явища](https://uk.wikipedia.org/wiki/Термоелектричні_явища)
5. Термоелектронний перетворювач. URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Термоелектронний\\_перетворювач](https://uk.wikipedia.org/wiki/Термоелектронний_перетворювач)
6. Термоелектрогенератор. URL: <https://uk.wikipedia.org/wiki/Термоелектрогенератор>
7. Matteo d'Angelo, Carmen Galassi, Nora Lecis. Thermoelectric Materials and Applications: A Review. *Energies*. 2023. Vol. 16, N. 17. P. 6409. <https://doi.org/10.3390/en16176409>
8. Дослідження термоелектрорушійної сили термопари. URL: <http://physics.zfftt.kpi.ua/repository/coursefilearea/file.php/1/Labs/Lab2-7.pdf>
9. Ефект Пельтьє. [https://uk.wikipedia.org/wiki/Ефект\\_Пельтьє](https://uk.wikipedia.org/wiki/Ефект_Пельтьє)
10. Термоелектричні явища. Ефекти Зеебека та Пельтьє. URL: <https://www.inforum.in.ua/conferences/24/78/575>
11. Кругляк Ю.О., Стріха М.В. Термоелектричні явища та пристрої з позицій узагальненої моделі транспорту електронів. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2015. Т. 12, № 4. С. 5-18.

12. Tritt T.M. Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A. *Materials Science*. 2006. Vol. 31, N 3. P. 188-198.

13. Структура і властивості матеріалів на основі систем Ag-Pb-Sb-Te з високою термоелектричною добротністю / І.В. Горічок та ін. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2016. Т. 17, № 1. С. 114-128.

14. Compromise and synergy in high-efficiency thermoelectric materials / T. Zhu, Y. Liu, C. Fu, J.P. Heremans, J.G. Snyder, X. Zhao. *Adv. Mater.* 2017. Vol. 29 P. 1605884.

15. Криницький О.С., Біліщук В.Б., Середюк О.Є. Дослідження впливу технології отримання термоелектричних матеріалів на їх ефективність. *Перспективні технології та прилади*. Луцьк, 2024. Випуск №24. С. 50-57.

16. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex thermoelectric materials. *Nat. Mater.* 2008. Vol. 7. P.105-114.

17. Горський П.В. Про умови високої добротності й методики пошуку перспективних надграткових термоелектричних матеріалів. *Термоелектрика*. 2015. № 3. С. 5-14.

18. Enhancing thermoelectric performance of n-type  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  through the incorporation of  $\text{MnSb}_2\text{Se}_4$  nano-inclusions / Tao Chen et al. *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 467, N 1. P. 143397.

19. Processing of advanced thermoelectric materials / J. Li, Y. Pan, C. Wu, F. Sun, T. Wei. *Sci. China Technol. Sci.* 2017. Vol. 60. P. 1347-1364.

20. Thermoelectric Properties of Materials. <https://thermoelectrics.matsci.northwestern.edu/thermoelectrics/index.html>

21. Maximum Efficiency of Thermoelectric Heat Conversion. URL: [file:///C:/Users/User/Downloads/Maximum\\_Efficiency\\_of\\_Thermoelectric\\_Heat\\_Conversion.pdf](file:///C:/Users/User/Downloads/Maximum_Efficiency_of_Thermoelectric_Heat_Conversion.pdf)

22. Zabek D., Morini F. Solid state generators and energy harvesters for waste heat recovery and thermal energy harvesting. *Thermal Science and Engineering Progress*. 2019. Vol. 9. P. 235-247.

23. Burkov A.T. Thermoelectric energy conversion: present state and future. Conference: *Frontiers of 21st Century Physics*. 2018.

24. High performance solid-state thermoelectric energy conversion via inorganic metal halide perovskites under tailored mechanical deformation. URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11708-022-0831-y>

25. Багатоцільовий радіоізотопний термоелектричний генератор. URL: [https://uk.wikipedia.org/wiki/Багатоцільовий\\_радіоізотопний\\_термоелектричний\\_генератор](https://uk.wikipedia.org/wiki/Багатоцільовий_радіоізотопний_термоелектричний_генератор)

26. Mechanical behaviour of sintered silver nanoparticles reinforced by SiC microparticles / Long X. Et all. *Materials Science & Engineering A*. 2019. Vol. 744. P. 406-416.

27. On the possibility of reducing the pile-up effect on the Berkovich instrumented indentation tests / C. Chang, M.A. Garrido, J. Ruiz-Hervias, J. Rodríguez. *Int. J. Mech. Sci.* 2017. Vol. 121, N. 2. P. 181-186.

28. Structure and Electrical Properties of thin Films Of pure and Bismuth-Doped Lead Telluride / D.M. Freik et all. *J. Nano- Electron. Phys.* 2012. Vol. 4, N. 2. P. 02012.

29. Бабіч А.В. Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни «Метрологія» для студентів спеціальності 6.050801 «Мікроелектроніка і напівпровідникові прилади» денної й заочної форм навчання. Запоріжжя: ЗНТУ, 2014. С. 30-31.

30. Осадчук О.В., Нікешин Ю.І. Методи та засоби вимірювання напівпровідникового опору на основі перетворювачів з частотним виходом. Наука і Студія. 2014. Vol. 35. P. 26.

31. Електричні методи дослідження матеріалів. Лабораторний практикум. / В.О. Аніщенко та ін. Ніжин: 2018. С. 12-18.

32. Effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / M.S. Dresselhaus et all. *Adv. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 1043-1062.

33. Thermoelectric property features of PbTe monocrystalline and polycrystalline films / Freik D.M. et all. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 1999. Vol. 2, № 3. P. 62-65.

34. Hadjistassou C., Kyriakides E., Georgiou J. Designing high efficiency segmented thermoelectric generators. *Energy Conversion and Management*. 2013.

Vol. 66. P. 165-172.

35. Effect of oxidation on the thermoelectric properties of PbTe and PbS epitaxial films / E.I. Rogacheva et al. *Appl. Phys. Lett.* 2001, V. 78 N.12, p.1661-1663.

36. Nano-crystalline Ag-PbTe thermoelectric thin films by a multi-target PLD system / E. Cappelli et al. *Applied Surface Science.* 2015, Vol. 336. P.283-289.

37. Механізми теплопровідності у пресованих термоелектричних матеріалах на основі сполук  $A_4B_6$  / В.В. Прокопів та ін. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2018. Т. 19, № 3. С. 230-233.

38. Stackhouse S., Stixrude L. Theoretical Methods for Calculating the Lattice Thermal Conductivity of Minerals. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry.* 2010. Vol. 71, P. 253-269.

39. Термоелектричні властивості плюмбуму телуриду легованого сріблом PbTe:Ag / Р.О. Дзумедзей, Л.І. Никируй, Т.П. Гевак, Бандура Ю. В. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2014. Т. 15, № 2, С. 294-296.

40. Ultrafast photoresponse and enhanced photoresponsivity of Indium Nitride based broad band photodetector / S. Krishna et al. *Solar Energy Materials and Solar Cells.* 2017. Vol. 172. P. 376–383 .

41. Тур Ю.В., Вірт І.С. Структура та термоелектричні характеристики тонких композитних плівок на основі телуриду свинцю. *Журнал фізичних досліджень.* 2019. Т. 23, № 4. С. 4702-4707.

42. X-ray Peak Profile Analysis of Nanostructured  $(ZnO)_{1-x}(CuO)_x$  Composite / M.V. Chittan et. all. *Semiconductor Materials Today: Proceedings.* 2018. Vol. 5. P. 21098-21106.

43. Kumar S., Majeed Khan M.A., Husain M. Studies on thin films of lead chalcogenides. *Current Applied Physics.* 2015. Vol. 5, Iss. 6. P. 561-566.

44. Sathyamoorthy R., Dheepa J. Structural characterization of thermally evaporated  $Bi_2Te_3$  thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 2017, Vol. 68, Iss. 1. P. 111-117.

45. Harman C., Cahn J.H., Logan M.J. Методика вимірювання термоелектричних параметрів напівпровідникових матеріалів у широкому

інтервалі температур. *Фізика і хімія твердого тіла*. 2010. Т.11. № 2. С. 121-128.

46. Castillo E.E., Napenciuc C.L., Borca-Tasciuc T. Impact of parasitic thermal effects on thermoelectric property measurements by Harman method. *Review of Scientific Instruments*. 2010, Vol. 81, Iss.4. P. 044902.

47. Tur Y., Pavlovskiy Y., Virt I. Measurement of thermoelectric parameters of thin-film semiconductor materials using the Harman method. *Physics and chemistry of solid state*. 2019. V. 20, № 3. P. 306-310.

48. Термічні елементи Пельтьє TEC1-12710, 15.4В, 10А, 154ВТ. URL: <https://freedelivery.com.ua/ua-arduino-100/ua-moduli-137/ua-termoelement-pelte-tec1-12710-154v-10a-154vt-2739.html>