ДОСЯГНЕННЯ І ПРОБЛЕМИ ТЕРМОЕЛЕКТРИКИ

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ЯВИЩ

Щорічне світове споживання енергії еквівалентно 13 ТВт (TW). До кінця цього століття, прогнозована чисельність населення та економічне зростання підвищиться більше ніж у три рази, що призведе до відповідного збільшення світового споживання енергії. Термоелектрична генерація є одним із перспективних, а в деяких випадках єдино доступним джерелом перетворення теплової енергії в електричну. Генератори, створені на основі термоелектричного ефекту, використовують не лише для перетворення сонячного тепла в електрику, але й тепла, яке виділяється від багатьох інших джерел, як наприклад, автомобільних відпрацьованих газів, термальних вод, промислових процесів агрегатів, навіть людського тіла чи окремих його органів. З іншого боку, термоелектричні модулі можуть бути використані для систем охолодження, в тому числі, холодильників. Враховуючи вкрай високу надійність термоелектричних пристроїв (твердотільні пристрої без рухомих частин), вони мають широке застосування в якості охолоджувачів інфрачервоних датчиків, комп'ютерних процесорів, тощо.

ВСТУП

I. Термоелектричні явища

1.1. Ефект Зеєбека в однорідних матеріалах

1.2. Ефект Пельтьє

1.3. Ефект Томсона

II. Об'ємні термоелектричні ефекти

III. Параметри термоелектричних матеріалів

IV. Ефективність термоелектричного перетворення енергії

V. Нанодроти.

VI. Надгратки квантових точок.

VII. Нанокомпозити.

ВИСНОВКИ

ВСТУП

Однією із найбільш актуальних проблем нашого часу є пошук екологічно чистих альтернативних джерел енергії. Термоелектрика – це явище, яке описує перетворення теплової енергії в електричну, та навпаки. Вона заснована на трьох найважливіших транспортних ефектах: ефект Зеєбека, ефект Пельтьє та ефект Томсона. Основним принципом термоелектрики є виробництво "чистої" електроенергії, а також виконання функції охолодження. Серед інших переваг, термоелектричні пристрої відзначаються безшумною роботою (відсутність рухомих частин) та багаторічним стабільним функціонуванням. Енергетична ефективність термоелектричних пристроїв визначається якістю термоелектричних матеріалів, з яких вони виготовлені.

Мініатюризація та зменшення енергозатрат сучасної електроніки сприяють підвищенню інтересу до новітніх технологій відновлювальної енергетики, які зможуть забезпечити роботу повністю автономних датчиків та мікросистем.

Тим не менш, термоелектричні технології дуже рідко використовується для великих масштабів кондиціонування чи охолодження повітря. Це, в основному, зумовлено їх відносно низькою ефективністю у порівнянні із традиційними компресорними системами. З іншої сторони, термоелектричні системи мають всі передумови стати більш економічно конкурентоздатними та являються повністю екологічно безпечними.

Часто також використовують так звані «гібридні» чи «інтегровані» системи, які для підвищення ефективності поєднують у собі як традиційні, так і термоелектричні пристрої. Перевага тут у тому, що ефективність термоелектричних систем визначають певними режимами роботи, наприклад, при необхідності створення малих потужностей. В інших випадках здійснюється додаткове підключення традиційних джерел енергії. Очікується найвища продуктивність таких гібридних систем з метою їх застосування для кондиціонування чи охолодження приміщень великих об’ємів.

Термоелектричний генератор, який працює на основі ефекту Зеєбека, забезпечує пряме перетворення теплової енергії (тепла) за рахунок градієнта

температур в електричну. Робота таких термогенераторів базується на основі переносу носіїв заряду (електронів), який описується фундаментальними законам термодинаміки та дещо нагадує цикл звичайного теплового двигуна.

Основним недоліком термоелектричних генераторів потужності є їх відносно низька ефективність перетворення (зазвичай ~ 5-8 %). Це була основна причина обмеження їх масового практичного використання на сьогодні. Однак, за останні десятиліття термоелектричні генератори стали ключовими елементами для пристроїв військової, медичної та аерокосмічної техніки. Також, сучасні дослідження вказують, що величезна кількість тепла викидається в навколишнє середовище Землі, причому більша частина його має занадто низькі температури для відновлення цієї енергії за допомогою звичайних електричних генераторів. Важливою для екології та зменшення використання видобувного палива є можливість відбору тепла відпрацьованих газів транспортних засобів, які працюють на двигунах внурішнього згорання (автомобілі, морський та авіа транспорт).

В останні роки виник новий напрям покращення термоелектричних характеристик матеріалів, в якому було досягнуто прогресу і який дав новий імпульс відповідним дослідженням у цій області. Даний підхід полягає у використанні просторово-неоднорідних структур із включеннями, розміри яких порівняльні з характерними довжинами хвиль електронів і фононів, тобто знаходяться у нанометровій області. Зменшення розмірів системи до нанометрового масштабу викликає різкі відмінності в густині електронних станів, що створює нові можливості для варіації S, σ і k квазінезалежно. Складові нанометрового розміру спричинюють квантово-розмірний ефект (КРЕ), який підвищує коефіцієнт потужності $S^2\sigma$, а компонування внутрішніх границь в наноструктурі дозволяє зменшити теплопровідність в порівнянні з електропровідністю, що базується на відмінностях між фононною і електронною довжинами розсіювання. На цій основі створюють системи з квантовими ямами, дротами, точками та різноманітні композити з невпорядкованими включеннями нанометрового розміру.

За останні десятиліття в різних промислово розвинених країнах були розроблені, випробувані і поставлені на серійне виробництво термоелектричні генератори (ТЕГ) потужністю від декількох мікроват до десятків кіловат. Більшість ТЕГ призначені для так званої «малої енергетики». Вони володіють такими унікальними якостями, як повна автономність, висока надійність, простота експлуатації, безшумність та довговічність. ТЕГ використовуються для енергопостачання об'єктів, віддалених від ліній електропередачі, а також при цілому ряді умов, коли вони є єдино можливим джерелом електричної енергії.

ТЕГ можна застосовувати при різних перепадах температур, хоча часто вважають, генератор буде економічно ефективним, якщо різниця температур буде не нижчою за 50 градусів. Але для важко доступних місць цей критерій є далеко не визначальним. Зовсім недавно практичне застосування отримали пристрої, які утилізують енергію теплових потоків при перепаді температур менше 10°С. Використання ж невисоких різниць температур стає актуальним, якщо врахувати, що до 90 % теплової енергії виділяється на промислових об'єктах та устаткуванні при температурі поверхонь до 300°С (рис. 1).

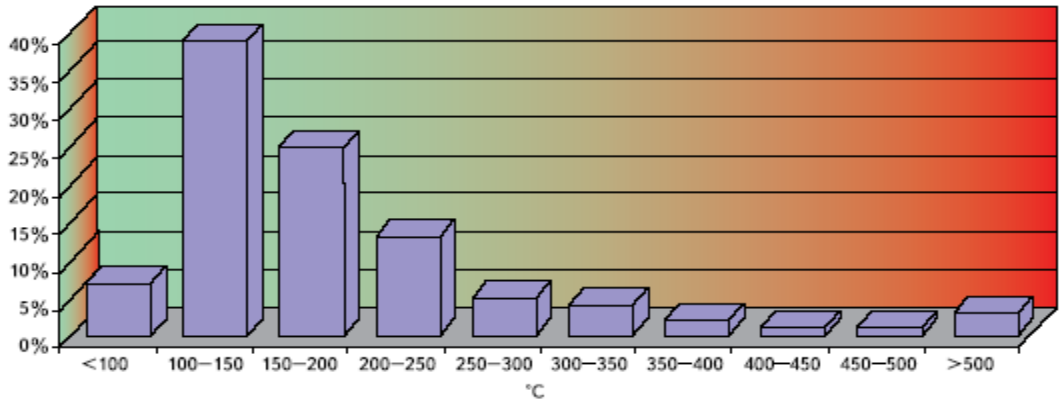


Рис. 1. Розподіл температур на поверхні промислових агрегатів.

Таким чином, для вироблення достатньої кількості електричної енергії потрібна значна різниця температур (великі ΔТ). Необхідну температуру гарячої сторони термоелемента може забезпечити використання інфрачервоної області сонячного спектра. Це важливе по тій причині, що ІЧ-випромінювання може виробляти тепло у звичайному напівпровіднику на основі сонячних фотоелементів.

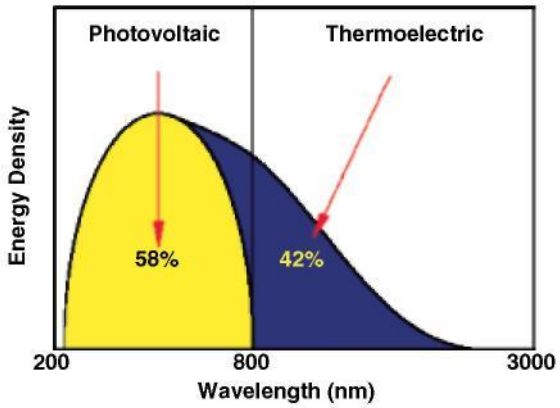


Рис. 2. Енергія сонячного випромінювання при 6000°C для абсолютно чорної батареї із розділенням частин енергії в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектру.

Таблиця 1.

Співвідношення між фотоелектричною та термоелектричною частинами (у %) випромінюваного сонячного тепла.

	Довжина хвилі	Спектр	%
Фотоелектричне перетворення	~200-800 нм	Ультрафіолетове та видиме світло	58
Термоелектричне перетворення	~800-3000 нм	Інфрачервоний діапазон	42

Слід зазначити, що існують області, де термоелектрика є необхідною та незамінимою. Такі перетворювачі використовуються як джерела електрики на космічних апаратах, застосовуються в портативних холодильних агрегатах у побуті, в електронному, медичному й науковому устаткуванні, зокрема для охолодження інфрачервоних приймачів і оптоелектронних обладнань, для отримання корисної енергії за рахунок відпрацьованих газів в автомобілях. Однак для нових та економічно вигідних промислових застосувань термоелектричних перетворювачів енергії необхідно істотне підвищення їх ефективності.

Узагальнений перелік практичного використання термоелектричних перетворювачів:

- використання відпрацьованого тепла двигунів (автомобільних, корабельних та ін.);

- автономні джерела електроенергії для забезпечення роботи котелень, установок з переробки відходів та ін.;
- джерела живлення для катодного захисту нафто-і газопроводів;
- перетворення тепла природних джерел (наприклад, геотермальних вод) в електричну енергію;
- вимірювання теплових потоків (теплоти);
- забезпечення автономним живленням малопотужних електронних пристроїв (бездротові датчики) за рахунок накопичуваної енергії, яка збирається за наявності мінімальних перепадів температур (менше 10°С);
- отримання електричної енергії на сонячних концентраторах за рахунок різниці температур гарячого і охолодженого теплоносія в контурі.

I. Термоелектричні явища

1.1. Ефект Зеєбека

Як сьогодні добре відомо, існують три важливі ефекти, які закладені в основу термоелектричних явищ: Зеєбека, Пельтьє та Томсона. У 1821 році Зеєбек провів досліди, за результатами яких у 1822 р. опублікував у доповідях Прусської академії наук свої наукові результати, де було відзначено, що при замиканні кола, яке складалося із двох різнорідних металічних провідників, що підтримувалися при різних температурах, магнітна стрілка поводить себе так само, як і за наявності магніту. Зеєбек розрахував, що кут, на який повертається стрілка, пов'язаний із величиною різниці температур у колі. Це явище отримало назву «ефекту Зеєбека» і математично його можна записати у вигляді:

$$E_{AB} = S_{AB} \cdot \Delta T \qquad (1)$$

де S_{AB} – коефіцієнт термо-ЕРС (коефіцієнт Зеєбека), ΔT – градієнт температури.

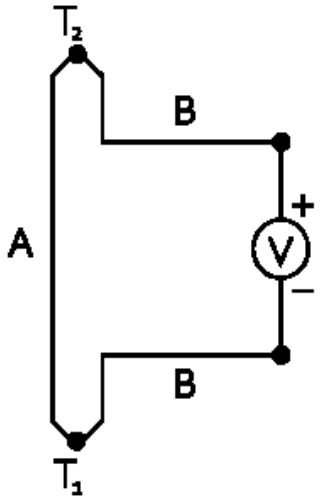
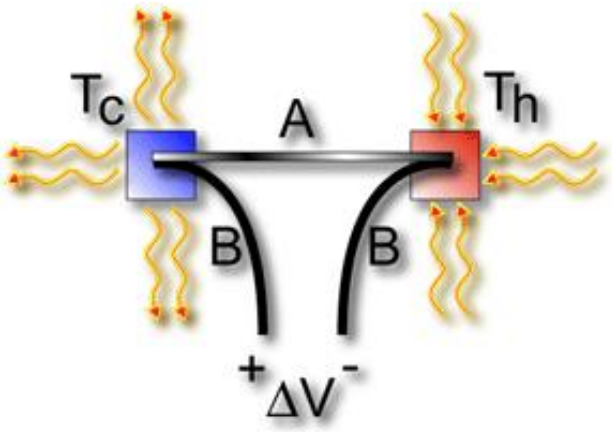


Рис. 3. Принципова схема ефекту Зеєбека.

Однак, сам вчений не погоджувався поєднати до цього явища виникнення струму. У статті «До питання про магнітну поляризацію деяких металів та руд, яка виникає за наявності різниці температур» було наведено пояснення, згідно якого, різниця температур викликала намагнічування матеріалів. Відповідно, він ввів термін «термомагнетизм». Термін «термоелектрика» вперше ввів датський фізик Ганс Крістіан Ерстед, який крім того також створив перший термоелемент та винайшов першу термоелектричну батарею (генератор) на основі пари металів плюмбум-бісмут.

Вироблена напруга в ефекті Зеєбека є пропорційною до різниці температур між двома переходами. Коефіцієнт пропорційності (S або α) відомий як коефіцієнт Зеєбека. Часто його називають термо-Е.Р.С., хоча більше він відноситься до потенціалу, ніж сили. У 1851 році Густав Магнус відкрив, що напруга Зеєбека не залежить від розподілу температури між контактами металів, що свідчило про те, що термо-Е.Р.С. є термодинамічною функцією стану (рис. 4). Це стало фізичною основою для створення термопар, які активно використовують для вимірювання температури.



$$V = \alpha\,(Th - Tc) \qquad (2)$$

Рис. 4. Різниця потенціалів, V, яка виникає на розімкнутому кінці кола, що складається із двох різнорідних металів A і B, місця контакту яких знаходяться при різних температурах, прямо пропорційна різниці між гарячою та холодною температурами переходу Th - Tc.

Якщо диференційний коефіцієнт Зеєбека між A і B (S_{AB}) позитивний, через спай 1 до 2 по провіднику A (за годинниковою стрілкою) протікає струм $I(S_{AB} > 0; T_1 > T_2)$. У випадку розімкнутого кола, як показано на рис. 5, виробляється напруга (ΔV) між a і b.

$$\Delta V = V_a - V_b = \int_{T_2}^{T_1} S_{AB}\,dT - \int_{T_2}^{T_1} (S_A - S_B)\,dT \qquad (3)$$

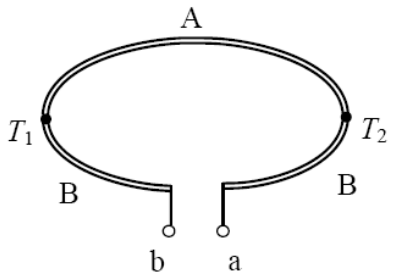


Рис. 5. Ефект Зеєбека у розімкнутому колі. a і b – два розімкнуті кінці кола.

Тут S_A та S_B –коефіцієнти Зеєбека (абсолютні) матеріалу A і B, відповідно, а T_1 і T_2 – температури на спаях 1 і 2.

1.2. Ефект Пельтьє

Протилежним до ефекту Зеєбека є «ефект Пельтьє», відкритий французом Жаном-Шарлем Пельтьє (1785-1845 р.) у 1834 році. При проведенні одного із експериментів він пропустив електричний струм через вісмут з приєднаними до нього мідними провідниками (Рис. 6). В ході експерименту було виявлено, що один спай вісмут-мідь нагрівається, тоді як інший – охолоджується. Природу цього явища пояснив у 1838 р. російський фізик Еміль Ленц, який експериментував з краплею води, поміщеною на межі двох провідників – вісмуту та сурми. При пропусканні струму в одному напрямку крапля води замерзала, а в іншому напрямку струму – випаровувалася. Тим самим було встановлено поглинання чи виділення тепла при проходженні струму через контакт двох провідників. Це явище було названо «ефектом Пельтьє».

Класична теорія пояснює «ефект Пельтьє» тим, що при переході електронів провідності із одного металу в інший їх рух прискорюється або сповільнюється через наявність внутрішньої контактної різниці потенціалів між металами. У випадку прискорення, кінетична енергія електронів збільшується, що проявляється у вигляді тепла. У протилежному випадку кінетична енергія зменшується, при цьому енергія поповнюється за рахунок енергії теплових коливань атомів другого провідника і починається процес охолодження. При більш повному розгляді враховується зміна не тільки потенціальної, але й повної енергії.

Уже в XX столітті було показано, що ефект Пельтьє значно сильніше проявляється на спаях різних типів напівпровідників. Залежно від напрямку протікання електричного струму через p-n-переходи внаслідок взаємодії електронів (n) і дірок (p), а також їх рекомбінацію, енергія або поглинається, або виділяється, в зв'язку із чим поглинається або виділяється тепло. Системи напівпровідникових пар p- та n-типу дозволяють створювати охолоджуючі елементи – термоелектричні модулі Пельтьє достатньо великої потужності. У 1938 році Еміль Ленц на ефекті Пельтьє досліджував поглинання та виділення тепла при пропусканні струму через контакт двох матеріалів.

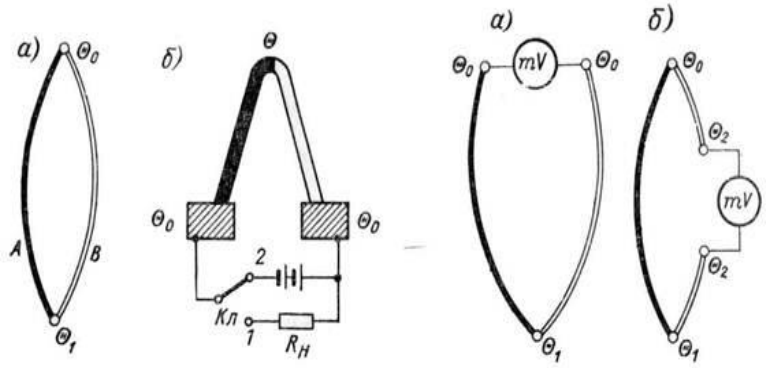


Рис. 6. Демонстрація термоелектричного охолодження (ефект Пельтьє, 1834 р.).

На відміну від тепла Джоуля-Ленца, яке пропорційно квадрату сили струму ($Q = I^2Rt$), тепло Пельтьє пропорційне силі струму і може бути виражене формулою:

$$Q_P = P \cdot q, \tag{4}$$

де q – заряд, який проходить через контакт, P – коефіцієнт Пельтьє, який визначається природою матеріалів на контакті та їх температурами.

Нагрівання (охолодження) контакту можна розглядати з точки зору поглиння енергії (рис. 6) або задавати як потік електронів, що рухаються із напівпровідника в металічні електроди (і навпаки) у кожен такий контакт, як показано на рис. 7.

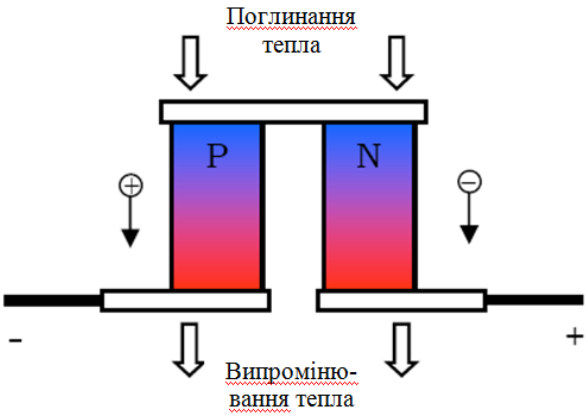


Рис. 7. Схема поглинання і випромінювання енергії на контактах двох напівпровідників.

1.3. Ефект Томсона

Ефект Томсона названо на честь Вільяма Томсона, пізніше відомого, як лорд Кельвін. Він визначає тепло, що виділяється або поглинається у провіднику зі струмом, вздовж якого прикладено градієнт температури. Такі метали, наприклад, як цинк та мідь мають більш високий потенціал на гарячому кінці та значно нижчий на холодному. Коли струм протікає від гарячого кінця до холодного, то він при цьому проходить від високого до низького потенціалу, тобто, спостерігається виділення тепла. Це називається позитивним ефектом Томсона. Такі ж метали, як кобальт, нікель, залізо, навпаки, мають більш високий потенціал на холодному спаї та нижчий на гарячому. Тому, якщо струм протікає від гарячого кінця до холодного, то він проходить від низького до високого потенціалу, що супроводжується поглинанням тепла. Це називається негативним ефектом Томсона. Для деяких матеріалів, наприклад, свинцю, ефект Томсона є приблизно нульовим.

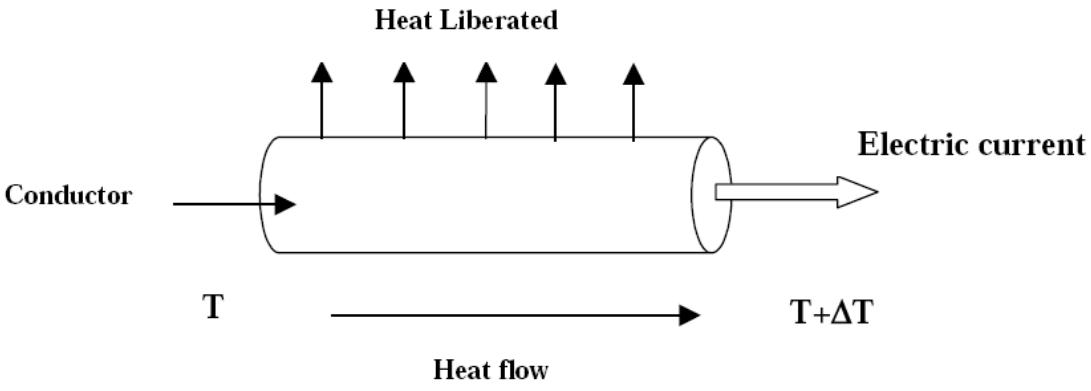


Рис. 8. Схема досліду, який демонструє ефект Томсона.

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

$$Q = \rho J^2 - \mu J \frac{dT}{dx} \tag{5}$$

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

Перший доданок у формулі (5) $\rho J^2 = RI^2 / V$ є теплом Джоуля на одиницю об'єму. Воно не може мати негативного знаку. Другий доданок $\mu J \frac{dT}{dx}$ – тепло Томсона, яке може змінювати свій знак, якщо J змінює напрям.

Абсолютний коефіцієнт Зеєбека S, коефіцієнт Пельтье П та коефіцієнт Томсона μ пов'язані один із одним співвідношеннями Томсона:

$$S = \frac{П}{T}, \tag{6}$$

$$\frac{dS}{dT} = \frac{\mu}{T}. \tag{7}$$

II. Об’ємні термоелектричні ефекти

Класичні термоелектричні ефекти Зеєбека і Пельтьє виникають на контактах різних однорідних середовищ. Об’ємно-градієнтні термоелектричні ефекти Зеєбека і Пельтьє виникають всередині неоднорідних середовищ. Так, за наявності на ділянці dx градієнта температури dT, в об’ємі dN виникає об’ємно-градієнтна термо-ЕРС (dE = dS·dT), зумовлена зміною коефіцієнта термо-ЕРС dS на цій ділянці (рис. 9)

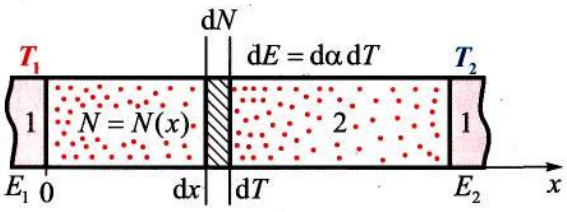


Рис. 9. Об’ємна термо-ЕРС в неоднорідній вітці термоелемента: 1 – електричний контакт, 2 – неоднорідний термоелектричний матеріал.

Об’ємний, або так званий розподілений ефект Пельтьє, виникає в неоднорідній вітці при пропусканні через неї електричного струму густиною j. У цьому випадку в об’ємі dV поглинається або виділяється тепло Пельтьє $dQ_П$, яке призводить до виникнення градієнту температур ΔT на цій ділянці (рис. 9). Об’ємні термо-ЕРС або тепло Пельтьє можуть підсилювати звичайні контактні ефекти, підвищуючи тим самим ефективність термоелектричного перетворення енергії.

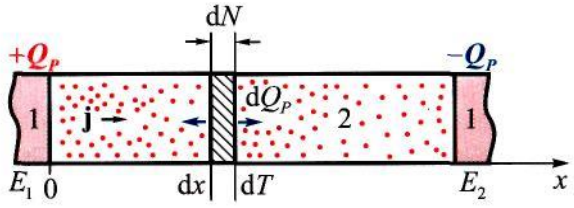


Рис. 10. Об’ємний ефект Пельтьє в неоднорідній вітці термоелемента: 1 – електричний контакт, 2 – неоднорідний термоелектричний матеріал.

Теоретичні основи термоелектричних ефектів на неоднорідностях матеріалів відносяться до початку 50-х років двадцятого століття. А.Г. Самойлович і Л.Л. Коренбліт у своєму огляді вивели закон збереження енергії ε для термоелектричного середовища із врахуванням того, що коефіцієнт Пельтьє П залежить як від координат, так і від температури:

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = \mathrm{div}\left(\kappa \nabla T\right) + \frac{e^2 j^2}{\sigma} - e\left(\nabla \Pi_T j\right) - e\left(\frac{d\Pi}{dT} - \alpha\right)\left(j \nabla T\right), \qquad (8)$$

(e – заряд електрона). Тут перший доданок визначає виділення енергії внаслідок теплопровідності; другий – тепло Джоуля; третій – тепло Пельтьє, а останній, четвертий – тепло Томсона. У цьому законі (8) множник

$$Q_p = -\left(\nabla \Pi_T j\right) \qquad (9)$$

визначає об'ємний ефект Пельтьє.

Об'ємний ефект Пельтьє ще прийнято називати неперервним або розподіленим ефектом Пельтьє. Об'ємне тепло Пельтьє $Q_П$ пропорційне зміні коефіцієнта термо-ЕРС. Таким чином, цей ефект зумовлює будь-яка неоднорідність, яка призводить до залежності коефіцієнта термо-ЕРС від координати,

Ефект Зеєбека у неоднорідному напівпровіднику вперше розглянув Таук:

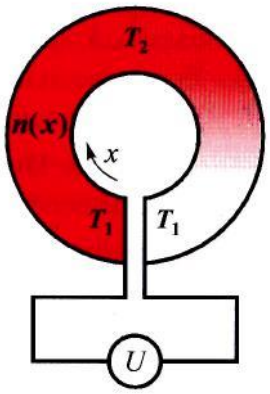


Рис. 11. Кільце з неоднорідного напівпровідника. x – координата, n(x) – зміна концентрації носіїв струму, (T_2 – T_1) – перепад температури, U – термоелектрорушійна сила.

Таук визначає неоднорідний напівпровідник як такий, в якому концентрація носіїв струму n(x) залежить від координати x безпосередньо, а не лише внаслідок її залежності від температури. Термо-ЕРС U неоднорідного кільця може визначатися виразами:

$$\varepsilon = -\frac{1}{e}\int \frac{S}{T} dT, \qquad (10)$$

$$\varepsilon = \frac{1}{e}\int T \frac{d}{dx}\left(\frac{S}{T}\right) dx \qquad (11)$$

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

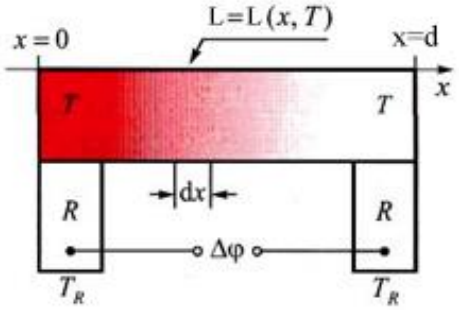


Рис. 12. Різниця потенціалів Δφ у хімічно неоднорідному напівпровіднику. R – однорідний провідник, x – неоднорідний провідник, L – перенесення ентропії, (T_R - T) –різниця температур.

Пізніше було розглянуто різницю потенціалів в ізотропній дротині із неоднорідного матеріалу (рис. 10), визначивши її як:

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{e}\int_{o}^{L} L(x,T)\frac{dT}{dx}dx\,, \qquad (12)$$

де перенесення ентропії L залежить від координати і температури. Враховуючи, що ентропія L відповідає коефіцієнту Зеєбека S, формула (12), по суті, визначає об’ємно-градієнтну термо-ЕРС, яка виникає у неоднорідному середовищі внаслідок об’ємного ефекту Зеєбека.

III. Параметри термоелектричних матеріалів

Показник добротності термоелектричного матеріалу визначається виразом:

$$Z = \frac{S^2 \cdot \sigma}{\kappa} \tag{13}$$

де S – коефіцієнт Зеєбека, σ – електропровідність, κ – коефіцієнт теплопровідності. Оскільки Z має розмірність K^{-1}, часто використовують безрозмірну добротність ZT. Добротність ZT є стандартною мірою термоелектричної ефективності матеріалу. ZT безпосередньо пов'язана із ефективністю перетворення енергії η: вищі значення ZT призводять до більш ефективного перетворення енергії.

Добротність Z вказує на можливості визначення потенційно ефективних термоелектричних матеріалів. Зручною для практичного використання є безрозмірна добротність ZT, де T – температура. Для спрощеної теоретичної моделі, яка враховує параболічні зони та одну сферичну долину, ZT можна записати у вигляді:

$$ZT = \frac{\left(\left(s+\frac{5}{2}\right)-\xi\right)^2}{\left(s+\frac{5}{2}\right)+\left(\beta\exp\left(\xi\right)\right)^{-1}}, \tag{14}$$

де β визначається згідно виразу:

$$\beta = 5{,}74\cdot 10^{-6} T^{3/2}\left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2}\frac{\mu}{\lambda_L}, \tag{15}$$

ξ – енергії Фермі в одиницях k_BT (E_F/k_BT), s – параметр розсіювання; m^*, m_0, μ , λ_L, k_B – ефективна маса, маса вільного електрона, рухливіст носіїв заряду, граткова складова теплопровідності та стала Больцмана, відповідно. β також використовують в якості індикатора ефективності термоелектричного матеріалу.

Таким чином, добрі термоелектричні матеріали володіють високим коефіцієнтом термоелектричної потужності ($S^2\sigma$) та низькою теплопровідністю. Існуючі теоретичні дослідження та експериментальні результати показали, що деякі напівпровідники добре відповідають поставленим до термоелектричних матеріалів вимогам.

У порівнянні із металами, напівпровідниками мають вищі термо-ЕРС S, але нижчі значення електропровідності σ. Одним із способів збільшення електропровідності є легування матеріалів. Однак, сильне легування зменшує термо-ЕРС, оскільки рівень Фермі зміщується ближче до краю відповідної зони. Важливим є знаходження рівня легування, що відповідає оптимізованому коефіцієнту термоелектричної потужності $S^2\sigma$. Ефективне легування дозволяє збільшити коефіцієнт потужності $S^2\sigma$, що необхідно для підтримки високої рухливістю носіїв.

Для зменшення теплопровідності поширеним підходом є введення додаткових розупорядкувань кристалічної структури. З іншої сторони, таке розупорядкування спричинює ускладнює у перенесенні заряду, що призводить до зменшення електропровідності. Щоб мінімізувати розсіювання носіїв, формують сполуки шляхом заміщення атомів на ізоелектронні елементи. Через різні розміри та маси, атоми заміщення ефективно розсіюють короткохвильові фонони, тим самим понижуючи теплопровідність твердих тіл. Однією із основних завдань підвищення ZT є зменшення теплопровідності за межу розсплаву. Для збільшення ZT були запропоновані кілька ідей. Однієї із них є так звана концепція «електронний кристал – фононне скло» (ECPG). Це означає, що ідеальні термоелектричні матеріали повинні володіти чудовими електронними властивостями, але водночас, вести себе, як скло з точки зору передачі тепла.

Теплопровідність гратки можна зменшити без різкого пониження коефіцієнта термоелектричної потужності. Інший підхід полягає в збільшенні коефіцієнта потужності через регулювання густини електронних станів (DOS) з використанням низькорозмірних ефектів квантових обмежень у таких матеріалах, як надгратки квантових точок, нанонитки та квантові ями.

Сучасні дослідження показали, що завдяки включенню наночастинок у сплави на основі халькогенідів свинцю можна суттєво понизити теплопровідність, що призводить до покращення ZT цих сполук. Серед інших термоелектричних матеріалів виділяються також і так звані скуттерудіти, такі як $CoSb_3$, у яких подвійне заповнення «шумними» атомами призводить до такої ж

мети. Кліткоподібна структура скутерудитів призводить до низької теплопровідності, так само, як це відбувається у рідкісноземельних сполуках на основі рутенію та германію. Ці матеріали теж можуть вважатися потенційно добрими для термоелектрики.

Якщо акцентувати увагу на матеріалах, то до трьох найвідоміших груп термоелектричних матеріалів відносяться телуриди вісмуту, телуриду свинцю, а також сплави на основі кремнію чи германію. Однак, ці всі матеріалми суттєво відрізняються за величиною показника їх термоелектричної добротності для різних температурних діапазонів. Матеріали на основі телуриду вісмуту мають найвищі значення Z при кімнатній температурі, а сполуки на основі кремнію (германію) найвище значення мають при 1300 K. Для проміжного інтервалу температур (400–800 K) найкращими термоелетиками вважаються матеріали на основі телуриду свинцю. Однак, коли виражати ефективність матеріалу у безрозмірній добротності ZT, то їх значення будуть приблизно однаковими. Таким чином, безрозмірна добротність являє собою уніфіковану величину, яка виражає якість термоелектричного матеріалу.

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

Якщо виразити λ_L у Вт / м·К, а і E_g в електрон-вольтах (еВ), вказане співвідношення набуває майже однакове значення для сплавів на основі Bi_2Te_3, PbTe та SiGe. Припускаючи, що граткова теплопровідність при кімнатній та вищих температурах змінюється як T^{-1} та нехтуючи зміною E_g із температурою, кращим параметром щодо вибору термоелектричного матеріалу може бути вибором може бути $\delta = \left(\sqrt{E_g} / \lambda_L T\right) \cdot 10^3$, який практично не залежить від температури. Більше того, параметр δ для кращих термоелектричних матеріалів наближається до одиниці знизу та дає добре узгодження із максимальними значеннями ZT для цих матеріалів. У таблиці 1 наведено значення Eg, λ_L та δ для

деяких напівпровідників. Високими, близькими до одиниці значення δ, як правило, володіють якісні термоелектричні матеріали.

Таблиця 2.

Значення ширини забороненої зони, граткової теплопровідності та параметра термоелектричного матеріалу δ при кімнатних температурах.

Матеріал	Ширина забороненої зони, еВ	Граткова теплопровідність, $Вт \cdot м^{-1} \cdot К^{-1}$	δ, $еВ^{1/2}Вт^{-1}м$
GaSb	0,67	27	0,101
Bi_2Te_3	0,15	1,6	0,81
Sb_2Te_3	0,30	2,4	0,76
PbTe	0,32	2,0	0,94
PbSe	0,25	1,7	0,98
CdTe	1,50	7,5	0,54
InAs	0,35	29	0,068
InSb	0,17	15	0,092
ZnSb	0,6	17	0,16
InP	1,25	80	0,047
Ge	0,65	63	0,043
Si	1,15	113	0,032
$Si\text{-}Ge_1$	0,97	7,6	0,0432
$Si\text{-}Ge_2$	0,97	3,3	0,99
Mg_2Ge	0,60	13	0,20
Mg_2Si	0,70	10,5	0,26
Mg_2Sn	0,30	16	0,114
$AgPb_{18}SbTe_{20}$	0,30	1,99	0,92
GaAs	1,42	37	0,107

Для простої теоретичної моделі, яка враховує параболічні енергетичні зони та описується сферичною одно долинною моделлю, зв'язок між коефіцієнтом Зеєбека та електропровідністю можна виразити у вигляді:

$$\alpha = m\left(b - \ln\sigma\right) \tag{16}$$

де $m = k_B / e$, $b \approx s + \ln\left[T^{3/2}(m^*/m_0)^{3/2}\mu\right]$, m та m_b являють собою нахил та точку перетину по α точок lnσ.

Було показано, що максимум коефіцієнта термоелектричної потужності залежить як від m, так і від b. Для побудови залежності α від ln σ потрібно мати лише експериментальні дані звичайного вимірювання α та σ замість m* and μ, які необхідні для отримання ZT згідно (16).

Непараболічності енергетичних зон дають значний внесок у величину m, яка суттєво залежить від ширини забороненої зони. Енергетичну залежність ефективної маси задають виразом:

$$m^* = m_0^*(1 + 2\beta_g\eta) \tag{17}$$

де $\beta_g = k_B T / E_g$ та $\eta = E / k_B T$. E та E_g – енергія носіїв та ширина забороненої зони, відповідно. Коефіцієнти переносу можуть бути виражені через узагальнені інтеграли Фермі.

Зменшення електропровідності σ задається виразом:

$$\sigma' = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \frac{T}{\lambda_l} = KN_V^0 L_{-2}^1 \frac{T}{\left[m_C^*\lambda_l\right]},$$

де Nv – число еквівалентних долин, m_C^* – ефективна маса провідності. Постійна K залежить від пружних постійних C_{11} та акустичного деформаційного потенціалу:

$$\alpha = \left[\alpha_e\sigma_e + \alpha_h\sigma_h\right] / \left(\sigma_e + \sigma_h\right), \tag{18}$$

Сумарна теплопровідність задається співвідношенням

$$\lambda = \lambda_L + \lambda_e + \lambda_h + \lambda_b . \tag{19}$$

Тут величини L, e, h та b відповідають гратковій, електронній, дірковій та електронно-дірковій складовій, відповідно.

Електронну складову теплопровідності можна записати:

$$\lambda_e = KN_V^0 L_{-2}^1 \left(\frac{{}^2L_{-2}^0}{{}^0L_{-2}^1} - \left[\frac{{}^1L_{-2}^1}{{}^0L_{-2}^1} \right]^2 \right). \qquad (20)$$

Граткова теплопровідність задається виразом:

$$\lambda_L = \left(\frac{k_B}{\hbar} \right)^3 \frac{k_B}{2\pi^2 v_s} \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^4}{(e^x - 1)^2} \tau_C dx \,. \qquad (21)$$

Тут θ_D – температура Дебая.

Зараз основним завданням термоелектрики є пошук матеріалів з високими значеннями Z або її безрозмірного аналога ZT для гілок n- і p-типу провідності.

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

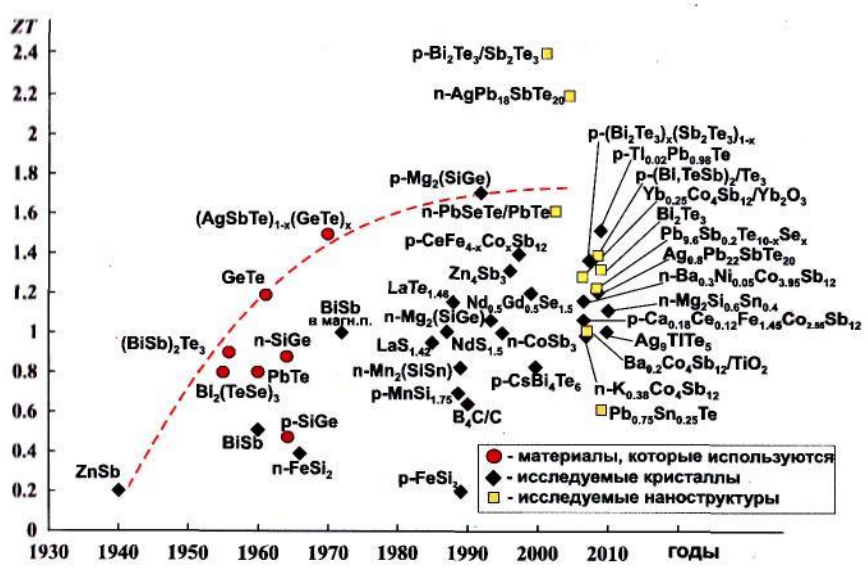


Рис. 13. Безрозмірна добротність термоелектричних матеріалів.

Результати аналізу добротності однорідних кристалічних напівпровідникових структур, приводять до висновку про те, що найбільше

значення термоелектричної добротності ZT, яке відповідає ідеальному поєднанню параметрів матеріалу, має межу в околі $(ZT)_{max} < 3$. І, оскільки в реальних матеріалах таке ідеальне поєднання в повній мірі не реалізується, то межі покращення ZT, наведені на рис. 13, слід сприймати як близькі до максимально можливих для кристалічних матеріалів.

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

Особливі надії покладають на наноструктурні матеріали – наноплівки, нанодротини, нанокомпозити. Представлені на рис. 13 дані підтверджують, що значення добротності окремих наноструктурних матеріалів справді перевершують ZT об'ємних кристалів.

Підвищення добротності наноструктур зумовлено двома основними факторами. Перший пов'язаний із зменшенням теплопровідності внаслідок зростання фононного розсіювання на границях шарів у наноплівці чи нанодроті або на межах зерен в об'ємних нанокомпозитах. Другий фактор зумовлений підвищенням значення термо-ЕРС квантово-розмірних наноструктур (наноструктур з квантовими ямами), яка залежить від зростання густини станів носіїв заряду у 2D-надгратках з квантовими ямами, в 1D-квантових дротах та у нанокомпозитах ыз 0D-квантовими точками. Незважаючи на значну кількість досліджень таких структур, спроби практичного використання цих матеріалів поки не дають очікуваних результатів.

Проте, є й інший шлях підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії. Він заснований на включенні додаткових фізичних ефектів, які виникають в неоднорідних термоелектричних матеріалах. Це об'ємні ефекти Зеєбека і Пельтьє. При правильному виборі неоднорідності у вітках, ці об'ємні ефекти можуть покращити ККД термоелектричного перетворення енергії.

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

Залежно від конкретних завдань (досягнення максимального ККД, мінімальної температури охолодження, максимальної швидкодії, тощо), оптимальні функції неоднорідності матеріалів або зовнішніх впливів можуть бути різними. Пошуки оптимальних функцій є складними математичними завданнями. Вони вирішуються різними методами. Серед них ефективним є математичний метод оптимального керування.

IV. Ефективність термоелектричного перетворення енергії

На початку 1900-х років Е. Альтенкірх ввів поняття добротності. Термоелектричний генератор працює на різниці двох температур, і так само, як теплова машина, перетворює тепло в електричну енергію. Коефіцієнт перетворення приладу (відношення електроенергії, що виробляється, до тепла, поглинутого на гарячому спаю) можна виразити у термінах ефективності Карно та конкретних параметрах матеріалу, як основи термоелемента:

$$\eta = P_0 / Q_h, \tag{22}$$

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

Тепловий потік на гарячій стороні складається із трьох компонентів: тепловий потік через термоелектричний матеріал, який визначається теплопровідністю матеріалу $\kappa\Delta T$, поглинене тепла на гарячій стороні переходу, що визначається через коефіцієнт Пельтьє, $\Pi = S \cdot T_h$, та тепло, яке надходить на гарячу сторону у вигляді тепла Джоуля, I^2R, термоелектричного матеріалу з припущенням, що половина цього тепла йде на гарячу сторону, а половина на холодну сторону модуля. Опір самих термоелектричних матеріалів позначено як R.

$$Q_h = \kappa\Delta T + ST_h I - \frac{1}{2} I^2 R. \tag{23}$$

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

$$\eta = \frac{1}{4} \frac{T_1 - T_2}{T_1} Z\bar{T}, \tag{24}$$

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

$$\sqrt{Z} = \frac{\alpha_p - \alpha_n}{\frac{\alpha_p}{\sqrt{Z_p}} + \frac{|\alpha_n|}{\sqrt{Z_n}}}, \tag{25}$$

де

$$Z_n = \frac{\alpha_n^2 \sigma_n}{\kappa_n}, \quad Z_p = \frac{\alpha_p^2 \sigma_p}{\kappa_p} \tag{26}$$

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

Таким чином, окрім традиційного ККД циклу Карно $\eta_K = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$, визначається Z_n та Z_p, які називаються добротністю термоелектричних матеріалів.

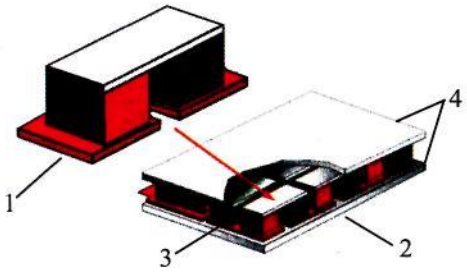


Рис. 14. Напівпровідникова термопара 1 та термоелектричний модуль 2, сформований із цих термопар; 3 – металічні комутаційні пластини, 4 – керамічні електроізолюючі та теплопровідні пластини.

Оптимальне значення струму $I_{опт}$ для ділянки вітки термоелемента dX враховує взаємозв'язок градієнта температури dT/dX з властивостями матеріалу:

$$I_{opt} = \frac{\kappa S_0}{\alpha T} \frac{dT}{dX}(M - 1), \tag{27}$$

S_0 – де переріз вітки.

У секційному термоелементі струм, що протікає у його вітках, повинен бути однаковим для всіх секцій, а потік тепла на межах секцій – неперервним. Виконання цих двох умов при збереженні оптимального режиму роботи кожної секції є найбільш складним завданням. Якщо врахувати ще одне наближення, а саме, що теплоти, зумовлені теплопровідністю Q_i^{λ}, у суміжних секціях відрізняються незначно, тобто $Q_i^{\lambda} \approx \text{const}$, то струм, який протікає у кожній із секцій буде близьким до оптимальної величини

$$I_i^{opt} = \frac{Z_i Q_i^{\lambda}}{\left(1 + M_i^{opt}\right)\alpha_i} \tag{28}$$

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

$$Z_i / \alpha_i \approx \text{const}, \tag{29}$$

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

Слід зауважити, що для режиму максимального ККД секційного генератора більш точною умовою узгодження матеріалів секцій є рівність для кожної секції величини $\frac{Z_i}{\left(1 + \sqrt{1 + Z_i \overline{T}_i}\right)\alpha_i}$.

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

$$Q_i^{\lambda} \approx \text{const}. \tag{30}$$

Робочі температури між секціями для матеріалів, які узгоджені умовою (29), повинні вибиратися на перетині температурних залежностей $Z_i(T)$. Однак у ряді випадків така міжсекційна температура визначається із максимальної робочої температури низькотемпературної секції за умови, що при цій температурі добротність низькотемпературного матеріалу вища, ніж високотемпературного.

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

$$l_1 = \frac{\Delta T_1 \lambda_1}{q_h S_1}\left[1 + \frac{Z_1 T_h}{1 + M_1} - \frac{Z_1 \Delta T_1}{2\left(1 + M_1\right)^2}\right]. \tag{31}$$

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

$$\frac{l_i}{l_i + 1} = \frac{S_i \Delta T_i \lambda_i \left[1 + \frac{Z_i T_i^c}{1 + M_i} - \frac{Z_i \Delta T_i}{2\left(1 + M_i\right)^2}\right]}{S_{i+1} \Delta T_{i+1} \lambda_{i+1} \left[1 + \frac{Z_{i+1} T_{i+1}^h}{1 + M_{i+1}} - \frac{Z_{i+1} \Delta T_{i+1}}{2\left(1 + M_{i+1}\right)^2}\right]}. \tag{32}$$

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

Варіанти практичного використання об'ємного ефекту Пельтьє для термоелектричного охолодження були описані ще в 60-х роках минулого століття. Основний аспект полягає в тому, що властивості матеріалів однієї або обох гілок повинні змінюватися вздовж їх висоти таким чином, щоб абсолютне значення коефіцієнта термо-Е.Р.С. зменшувалося, а електропровідність збільшувалася в напрямку від гарячого спаю до холодного.

При виборі матеріалів з характеристиками, придатними для двосекційного термоелемента, запропоновано скористатися наближеною теоретичної залежністю ZT = f(α) для вироджених напівпровідників

$$ZT = \frac{\alpha_0^2}{\frac{1}{\beta}\frac{\Gamma(r+3/2)}{F_{r+1/2}(\xi)} + L_0}, \qquad (33)$$

де $\alpha_0 = \alpha e / k_0$ – безрозмірний коефіцієнт термо-Е.Р.С., β – безрозмірний параметр, що залежить від основного складу матеріалу, e – абсолютна величина заряду електрона, k_0 – постійна Больцмана, ξ – приведений потенціал Фермі, r – параметр розсіювання, $F_S(\xi)$, Γ(S), L_0 ~ інтеграл Фермі-Дірака, гама-функція, безрозмірне число Лоренца.

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

V. Нанодроти – нова сторінка у термоелектриці. Теоретичний аналіз продемонстрував можливості суттєвого зменшення теплопровідності із зменшенням діаметру яке зумовлює зростання ZT (рис. 15). На межі сегментів із нанодротів халькогенідів свинцю через значне зонне зміщення має місце обмеження руху носіїв, що зумовлює зростання S і ZT. Так, зокрема, для довжини сегменту НТНД n-PbSe/PbS ~ 3 нм ZT = 4.4 - 3.7, а для p-PbSe/PbS – ZT = 4.4 – 6.2 (довжина сегмента 4 нм і 2 нм). Для НТНД ZT – має осцилюючий характер і для діаметра 5 нм ZT становить 6.4 та 8.1, а структури PbSe/PbTe володіють ще кращими характеристиками через більшу анізотропію і меншу ефективну масу носіїв.

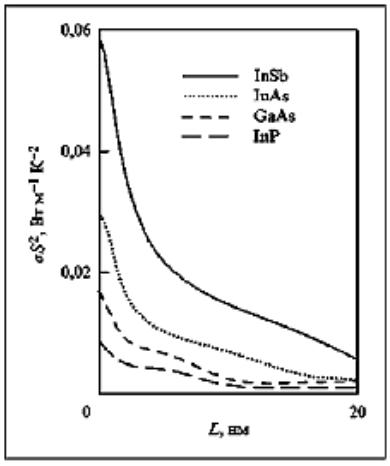


Рис. 15. Залежність коефіцієнта потужності нанодроту від його товщини при оптимальному легуванні для чотирьох матеріалів AIII – BIV при кімнатній температурі. Видно, що при малих товщинах коефіцієнт потужності збільшується.

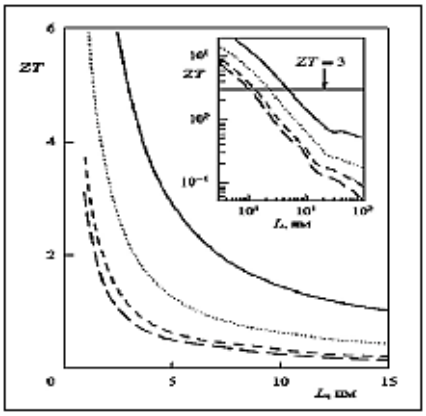


Рис. 16. Залежність розрахованої добротності ZT від товщини квантового дроту при дифузному розсіянні фононів на його межах для дротів AIII – BIV.

VI. Надгратки квантових точок

Надгратка квантових точок (Рис. 17) отримана у системі $PbSe_{0.98}Te_{0.02}/PbTe$ методом МПЕ, товщиною 100 нм на BaF_2 (1,8x1,8 $см^2$) вказує на значне збільшення ZT. Зауважимо, що отримані значення добротності НГКГ є значно більшими ніж у легованих кристалах. Зауважимо, що для НГКГ $PbTe/Pb_{1-y}Sn_yTe_{1-x}Se_x$ (x=98%, y=16%) ZT=2 при 300 К.

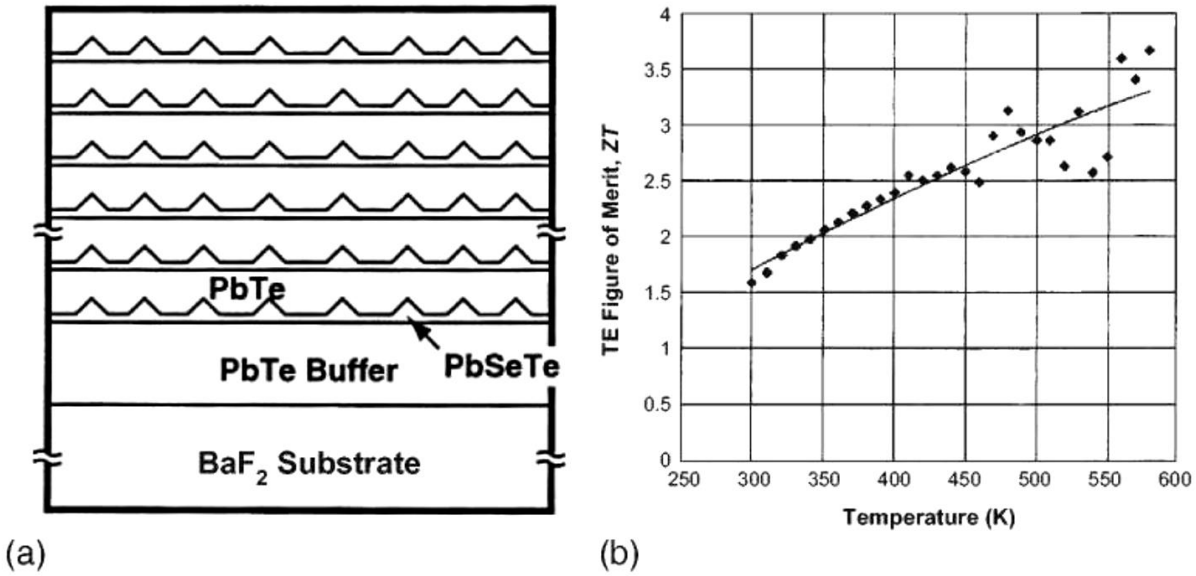
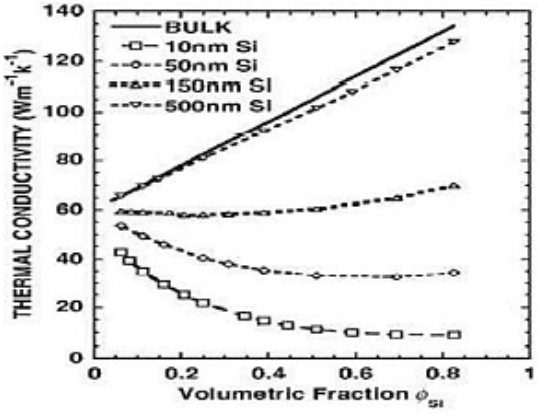


Рис. 17. Схематичне зображення НРКТ (а) і характеристична залежність добротності від температури для зразка НРКТ n-типу $PbSe_{0.98}Te_{0.02}/PbTe$ (б).

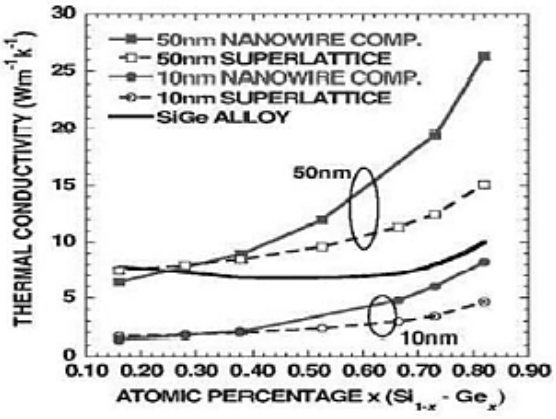
VII. Нанокомпозити

Особливе місце серед нанотермоелектричних матеріалів займають композити. Це зумовлено тим, що формування періодичних структур не завжди є необхідним. Введення багатьох поверхонь у матеріал-господар дозволяє значно зменшити теплопровідність, а через фільтрацію носіїв та КРЕ збільшити S, що зумовлює зростання ZT. Наночастинки ~ 10 нм значно зменшують величину теплопровідності (Рис. 18) ніж у надгратках SiGe, що замінює складну технологію. Тут визначальним є те, що короткохвильові фонони у нанокомпозитах розсіюються на точкових дефектах, тоді як середньо- і довгохвильові – на наночастинках. Так зокрема виявлено значне розсіювання (коеф. роз. ~ 3) яке характерне у PbTe із металічними частинками ErAs

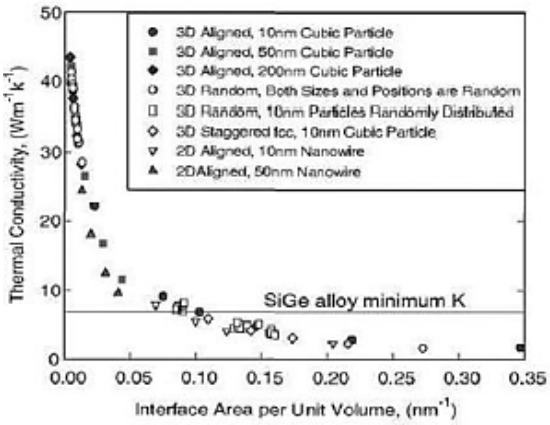
(збільшення ZT у 2 рази) χ=(5-6) Вт м-1К-1. Нанокомпозитні термоелектричні матеріали вже зараз використовуються при виконанні спеціальних задач.



а



б



в

Розрахункові теплопровідності для композитів нанодротів Si в матеріалі-«хазяїні» Ge від фракції Si **(а)** і від атомного % x Ge **(б)**, а також універсальна крива для теплопровідності композитів наночасток Si і нанодротів в матеріалі-«хазяїні» SiGe від площі роздільної границі на одиницю об'єму **(в)**.

Рис. 18. Термоелектричні властивості нанокомпозитних структур на основі Ge і Si.

Висновок

Тепло грає важливу роль в світовому споживанні енергії. Тепло як саме по собі може бути кінцевим об’єктом використання енергії (наприклад, житлове опалення), так і побічним продуктом в процесі перетворення енергії, наприклад, у виробництві та передачі електроенергії.

Понад 60% виробленої енергії, яка виділяється у вигляді тепла, ніколи не використовується у світі. Термоелектричні матеріали дозволяють здійснювати пряме перетворення між тепловою та електричною енергіями, тому вони можуть сприяти відновленню частини цієї втраченої енергії. Серед сучасних викликів, найбільші втрати тепла існують у транспортному секторі, де лише 20% енергії палива використовуються для вироблення корисної енергії.

Теплова енергія є сполучною ланкою між багатьма видами енергії. Це означає, що ефективне перетворення теплової енергії в електричну створить новий крок щодо поліпшення використання енергії. Відновлення ж частини тепла є черговим кроком на шляху до зменшення потреб людства у енергії.

Поліпшення вказаної ефективності у раціональному використанні теплової енергії стає основним фактором для скорочення викидів вуглекислого газу.

Прикладом високого споживання енергії з низькою ефективністю є автомобілі. Близько 75 % енергії, яка виробляється при спалюванні палива, витрачається через відпрацьовані гази та охолоджуючі рідини. Використовуючи частину цієї втраченої теплової енергії можна суттєво покращити економію пального, здійснювати зарядку акумулятора без використання генератора (що у свою чергу створює додаткові навантаження для двигуна). Загальна ж економія палива може бути збільшена приблизно на 10%. Крім того, термоелектричні генератори ідеально підходять для масового використання через свої невеликі розміри та відсутність рухомих частин. Так, на автомобілях Chrysler термоелектричні системи клімат-контролю впровадили ще у 1954 р. У даний час успішно працюють багато систем термоелектричного клімат-контролю для підігріву сидінь, які служать і як охолоджувачі, і як підігрівачі сидінь. Крім того, мільйони термоелектричних модулів використовують для охолодження напоїв.

Також термоелектричні системи є ідеальним рішенням для невеликих будівель, наприклад, будинку для однієї сім'ї. Навіть не дивлячись на теперішню невисоку ефективність таких систем, у порівнянні із динамічними тепловими двигунами, електрика буде вироблятися із високою ефективністю (у співвідношенні електроенергія / додаткове споживання палива), оскільки не буде суттєвих нераціональних втрат тепла.

Ще одним перспективним прикладом використання термоелектрики є наручні годинники Seiko і Citizen, а також біотермоелектричні кардіостимулятори, які сьогодні працюють на дуже незначній різниці температур всередині тіла людини або між тілом і навколишнім середовищем.

Важливими здобутками термоелектрики, які потребують подальших досліджень і розвитку є застосування таких пристроїв у медицині. Саме термоелектричне охолодження сьогодні є пріоритетним у цій сфері.

Серед переваг термоелектрики тут слід зазначити:

- можливості практично миттєвої зміни режиму охолодження на режим нагрівання;
- можливості досягати високих значень питомої холодопродуктивності через збільшення співвідношення S/L (тут S – площа термоелементу, L – висота його віток);
- зниження теплової інерційності термоелектричних пристроїв простим зменшенням висоти віток термоелементів;
- гранично просте управління процесами охолодження-нагріву через зміну струму енергоживлення.

Завданнями, які окреслюються сьогодні в області термоелектрики для медицини є створення малогабаритних термоелектричних контейнерів із автономним живленням, а також, що можливо, найбільш актуальне, впровадженням у терапевтичну практику кріоакупунктури, оскільки переваги термоелектричних кріозондів стають незаперечними та практично монопольними.

І, на кінець, враховуючи існуючу важливість застосування термоелектричних перетворювачів у космосі, потрібно здійснювати пошук нових високотемпературних термоелектричних матеріалів, оскільки, енергія, яка виділяється в результаті ядерних реакцій призводить до отримання високих температур і термоелектричні генератори тут можуть бути найбільш надійними перетворювачами. Однак, системи Si-Ge, які зараз вважаються найбільш високотемпературними термоелектриками характеризуються робочими температурами порядку 900ºС.

З точки ж зору теоретичних досліджень, майбутнє розширення використання перетворення енергії через термоелектричні технології пов'язане, у першу чергу, із підвищенням продуктивності саме матеріалів та покращеним управлінням тепловими потоками. Кращий термоелектричний матеріал повинен містити собі якості матеріалу типу «фононне-скло електронний-кристал», тобто, він повинен демонструвати мінімальний розкид електронів, що властиво кристалічній речовині та ефективно розсіювати фонони, що спостерігається в аморфній речовині. Дослідники матеріалів вивчають різні системи матеріалів, включаючи типові вузькощілинні напівпровідники, оксиди, та нові структури матеріалів (скуттерудіти і клатрати). Ефективними вважаються матеріали із пониженою розмірністю, у тому числі надгратки, квантові точки та нанодроти сипких матеріалів. Крім того, останні досягнення в області нанокомпозитів чи суміші наноматеріалів, викликали значний інтерес та дали надії на перспективність цих матеріалів для термоелектрики. Такі нанокомпозити можуть мати більш високі значення ZT за рахунок пониження теплопровідності при збереженні високих електронних властивостей.

Список використаних джерел

1. I. Stark. Thermoelectric generators can enhance military medicine // *Defense electronics*, web-source: www.rfdesign.com, pp. 17-20 (2007).
2. S. Roundy, D. Steingart, L. Frechette, P.K. Wright, and J. Rabaey. Power Sources for Wireless Sensor Networks. 1st European Workshop on Wireless Sensor Networks, Berlin, pp. 1-17 (2004).
3. 2. J. Paradiso, T. Starner. Energy Scavenging for Mobile and Wireless Electronics // *IEEE Pervasive Computing*, **4**(1), pp. 18-27 (2005).
4. Sakai Y., Yokohama I., Kano G., Sudo S. Frequency stabilized laser diode locked to acetylene gas absorption lines using fiber-pigtail-type acoustic optical modulator // *Photonics Technology Letters, IEEE,* **4**(1), pp. 96-98 (1992).
5. Hee Jin Lee, Joon Shik Yoon and Charn-Jung Kim. Numerical analysis on the cooling of a laser diode package with a thermoelectric cooler // *Heat Transfer—Asian Research,* **30**(5), pp. 357–370 (2001).
6. Pipe K.P., Ram R.J., Shakouri A. Internal cooling in a semiconductor laser diode // *Photonics Technology Letters, IEEE,* **14**(4), pp. 453-455 (2002).
7. J.H. Seely, R.C. Chu. *Heat transfer in microelectronic equipment*. M. Dekker: Michigan University, 350 p. (1972).
8. *US Patent N 5 712 448*. Cooling device featuring thermoelectric and diamond materials for temperature control of heat-dissipating devices. I.W. Vandersande, R. Ewell, J.-P. Fleurial, H.B. Lyon. USA (1998).
9. G. Maltezos, M. Johnston, A. Scherer. Thermal management in microfluidics using micro-Peltier junctions // *Appl. Phys. Lett.*, **87**, p. 154105 (2005).
10. S. Goktun. Optimal performance of a thermoelectric refrigerators // *Energy Source*, **18**, pp. 531-536 (1996).
11. V. G. Okhrem. Some Models of Stationary Thermoelectric Refrigerators // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, **74**(5), pp. 1226-1231 (2001).
12. *US Patent N 3 136 577*. Seat temperature regulator. J.D. Richard. USA (1964).
13. Hyeung-Sik Choi, Sangkook Yun, Kwang-il Whang. Development of a temperature-controlled car-seat system utilizing thermoelectric device // Applied Thermal Engineering, **27**(17), pp. 2841-2849 (2007).
14. M. Schmidt, J. Wieglepp. Evaluating the application of thermoelectric refrigeration to rail vehicles // *Ki - Luft- und Kältetechnik*, 17(1), pp. 11-12 (1981).
15. Bojic M. Savanovic G. Trifunovic N. Radovic L., Šaljic D. Thermoelectric Cooling of a Train Carriage by using a Coldness-Recov9ery Device // *Energy-The International Journal*, **22**(5), pp. 493-500 (1997).
16. Varlamov S.A., Emelyanov V.V., Manko A.N., Kopylov S.A. Thermoelectric air conditioner for railways - modifications, results, prospects // Proceedings ICT '02. Twenty-First International Conference on Thermoelectrics, (2002).
17. Stockholm J.G., L. Pujol-Soulet, P. Sternat. Prototype thermoelectric air conditioning of a passenger railway coach. *4th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion, Arlington, Texas, IEEE,* Catalog number 82CH1793-2, pp. 136-141, 10-12 March (1982).

18. Buffet J.P., J.G. Stockholm. Thermoelectric air conditioning with water heat rejection, *5th International Conference on Thermoelectric Energy Conversion*, Arlington, Texas, pp. 95-101, 14-16 March (1984).
19. F. Wicks, T. Griffin, A. Thomas. Design and performance evolution of a residential size Peltier effect regrigerator. In IECEC-93. *Proceedings of the 28th Intersociety Energy Conversion, Engineering Conference.* Washington, DC: American Chem. Soc., pp. 1039–1044 (1993).
20. S.B Riffat, Guoquan Qiu. Comparative investigation of thermoelectric air-conditioners versus vapour compression and absorption air-conditioners // *Applied Thermal Engineering*, **24**(14-15), pp. 1969–1978 (2004).