

Міністерство освіти і науки України  
Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка  
Фізико-математичний факультет  
Кафедра фізики

## **Дипломна робота**

магістра

з теми «**ВДОСКОНАЛЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВИГОТОВЛЕННЯ  
ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЕНЕРГІЇ**»

**Виконав:**

студент 2 курсу Fb1-M17 групи  
спеціальності 014 Середня освіта  
(Фізика)

**Мазяр Денис Миколайович**

**Керівник:**

завідувач кафедри фізики, кандидат фізико-  
математичних наук, доцент кафедри фізики  
**Криськов Ц.А.**

**Рецензент:**

доктор педагогічних наук, професор,  
професор кафедри МВФ та ДТОГ  
**Мендерецький В.В.**

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ I.....	7
1.1. Електропровідність напівпровідників.....	7
1.1.1. Властивості напівпровідників.....	7
1.1.2. Власна електропровідність напівпровідників.....	9
1.1.3. Домішкова провідність напівпровідників.....	13
1.2. Термоелектричні ефекти в вітках термоелементів.....	16
1.2.1. Термоелектричний ефект.....	16
1.2.2. Коефіцієнт корисної дії термопари.....	19
1.2.3. Фізика роботи термопар.....	22
1.3. Моделі термопар.....	25
1.3.1. Термопара з активними вітками.....	25
1.3.2. Термопара з пасивною віткою.....	27
1.3.3. Композитна термопара.....	28
1.3.4. Функціонально-градієнтна термопара.....	29
1.3.5. Термопара з боковим теплообміном.....	30
1.3.6. Проникні термоелементи.....	32
РОЗДІЛ II.....	35
2.1. Модель термопари з шаром комутаційного металу.....	35
2.2. Технологія виготовлення термоелектричного перетворювача енергії.....	38
2.2.1. Підготовка та проведення синтезу.....	38
2.2.2. Виготовлення віток за моделлю термопари з шаром комутаційного металу.....	41
2.2.3. Монтування віток у термоелектричний елемент.....	44
РОЗДІЛ III.....	46
3.1. Результати дослідження віток термопари та їх аналіз.....	46
3.1.1. Опис пристрою і методу вимірювань.....	46
3.1.2. Аналіз результатів.....	48
3.2. Результати дослідження термоелектричного перетворювача енергії і їх аналіз.....	59
ВИСНОВОК.....	62
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	63

## ВСТУП

Щорічне світове споживання енергії еквівалентно 13ТВт (TW). До кінця цього століття, прогнозована чисельність населення та економічне зростання підвищаться більше ніж у три рази, що призведе до відповідного збільшення світового споживання енергії. Все це, а також загроза глобальної зміни клімату, ставлять нові виклики, які визначають енергетику як пріоритетну основу сьогодення: пошук нових, екологічно чистих та поновлюваних перспективних джерел енергії.

Європейська Комісія зазначає, що енергетична безпека «визначає задоволення енергетичних потреб як за рахунок використання адекватних внутрішніх ресурсів, які розробляються економічно обґрунтованим чином чи таких, що підтримуються в якості стратегічного резерву, так і за рахунок необхідності можуть бути доповнені стратегічними резервами.

Енергетична безпека – це розвиток нетрадиційних, зокрема, відновлюваних джерел енергії. Тому, вирішення проблеми енергетичної безпеки через підвищення значення альтернативної енергії є ключовим питанням як науки, так і економіки. Крім того, якщо ще до початку 2000 р. основною вимогою було збільшення виробництва електроенергії, то в останні 5-6 років на передній план виходять додаткові умови: енергія повинна вироблятися екологічно чистим шляхом, має бути відновлювана та не пов'язана з вугіллям. Відповідно, зусилля багатьох вчених спрямовані на розвиток «зеленої» енергетики, в якій особливо гостро відчувають потребу в Європі та США.

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 (твердо тільні пристрої без рухомих частин), вони мають широке застосування в якості охолоджувачів інфрачервоних датчиків, комп'ютерних процесорів, тощо.

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.

**Актуальність** дипломної роботи полягає в пошуку нових моделей віток для термопар та відпрацюванням технології виготовлення віток термоелектричних перетворювачів енергії методом холодного пресування і подальшим створенням з них термоелектричного перетворювача енергії.

**Об'єкт дослідження** — термоелектричні перетворювачі енергії основані на термоелектричному ефекті Зеебека.

**Предметом дослідження** – вивчення впливу комутаційного шару у вітках термопари на роботу термоелектричних перетворювачів енергії.

**Метою** роботи є отримання та дослідження властивостей термоелектричного перетворювача енергії на основі віток термопар з шаром комутаційного металу.

**Завдання** дипломної роботи полягає у відпрацюванні та оптимізації технологічних умов виготовлення термоелектричного перетворювача енергії, вивчення можливих змін його параметрів під впливом температурних умов під час роботи, а також виготовлення і дослідженні властивостей віток з шаром комутаційного металу.

**Робоча гіпотеза дослідження** полягає в тому, що при створенні віток з шаром комутаційного металу вони можуть бути неоднорідними і володіти подвійним типом (з одного кінця вітки  $n$ -тип провідності, з іншого  $p$ -тип провідності). Дану властивість можна використати для створення термоелемента який би працював при розміщенні його в однорідне теплове поле з температурою вищою або нижчою ніж його стала температура.

**Метод дослідження включає:**

- синтез сполук у вакуумованих кварцових ампулах прямим сплавленням компонентів з їх примусовим перемішуванням;
- подрібнення речовин і виготовлення віток термоелементів з шаром комутаційного металу методом холодного пресування;
- перевірки подвійного типу провідності;
- відпал частини зразків і порівняння відпалених і не відпалених зразків
- виготовлення термоелектричного перетворювача енергії на основі віток з шаром комутаційного металу
- тестування термоелектричного перетворювача енергії і перевірення робочої гіпотези
- формулювання висновків.

**Наукова новизна** – в процесі досліджень відпрацьовано технологію виготовлення віток термоелемента нової будови і подальше виготовлення з даних віток термоелектричного перетворювача енергії.

**Практична цінність** дипломної роботи полягає у створенні і дослідженні нової моделі віток термопари для термоелектричних перетворювачів енергії та налагодженні і вдосконаленні технології виготовлення даних термопар, які в подальшому будуть використовуватись для виготовлення термоелектричних перетворювачів енергії.

**Апробація роботи:** результати досліджень доповідали на університетській звітній конференції студентів, міжнародних наукових конференціях: міжнародна конференція молодих вчених з фізики

напівпровідників «Лашкарьовські читання 2018» (м. Київ, 4-6 квітня 2018 р.), результати опубліковані на Всеукраїнському конкурсі студентських наукових робіт з галузей знань і спеціальностей у 2017-2018 р.

*Характеристика роботи* — прикладна.

Робота складається зі вступу, 3 розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 60 найменувань. Робота викладена на 59 сторінках друкованого тексту і містить 25 рисунків та 22 графіка.

## ВИСНОВКИ

Вітка термоелемента з шаром комутаційного металу володіє подвійним типом провідності і дає змогу сконструювати термоелемент який не буде вимагати створення теплового середовища з градієнтом температур.

В дипломній роботі розглянуто основні фізичні явища які відбуваються в термоелектричних перетворювачах енергії і також були описані найпоширеніші моделі термоелектричних віток які використовуються при побудові термоелектричних елементів. Модель вітки з шаром комутаційного металу є новою ідеєю яка вимагає подальших досліджень і може використовуватись для конструювання нових моделей термоелектричних генераторів.

В роботі висвітлено основні аспекти фізичної теорії напівпровідників і термоелектрики. Також в роботі була підтверджена робоча гіпотеза і пояснено явища які протікають у зразках виготовлених за новою моделю.

В ході роботи було здійснено синтез сполук з  $n$ - і  $p$ -типом провідності, дослідились їхні параметри, було відпрацьовано технологію виготовлення вітки з шаром комутаційного металу і проведено досліди з відпаленими і не відпаленими вітками. Також був виготовлений і досліджений термоелемент на основі віток з шаром комутаційного металу.

За результатами досліджень були побудовані графіки функції  $U = (f\Delta T)$  для кожного зразка. В цілому дані цих результатів добре узгоджуються з робочою гіпотезою.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Анатичук Л.І. Термоелементи і термоелектричні прилади: Довідник / Анатичук Л.І. – К.: Наукова думка, 1979. — 768 с
2. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Т.2. Термоэлектрические преобразователи энергии, Прут, Киев: Черновцы. – 2003.
3. Анатычук Л.И. Термоэлектричество. Т.1. Физика термоэлектричества, Киев: Черновцы. – 1998. – 376с.
4. А.Ф.Иоффе. Фізика напівпровідників.- Москва-Ленінград: Издательство академии наук СССР, 1957 р., 494с.
5. Бурштейн А. И. Исследование стационарного теплового потока, протекающего сквозь проводник с током, *Журнал технической физики*, 27, (7), с. 1510-1520, 1957.
6. Векшин Б.С., Горелик С.С., Дубровина А.Н., Зимичева Г.М., Крупин А.В., Никитин Ю.Н. Влияние технологии прессования на структуру и свойства низкотемпературных термоэлектрических материалов// Сб.научных трудов МИСиС: Термоэлектрические материалы.– М., 1971. – С.64-89.
7. Власенко О.І., Левицький С.М., Криськов А.А., Криськов Ц.А. Спосіб отримання однорідно легованих кристалів  $A^4B^6$ . //Патент України на корисну модель № 43897. Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 10.09.2009 р
8. Городецкий А.Ф., Кравченко А.Ф., Самойлов Е.М. Основы физики полупродников и полупроводниковых приборов. – Новосибирск: Наука, 1966.- 350 с.
9. Гринберг Г. А. О нестационарном режиме работы охлаждающих термоэлементов, *Журнал технической физики*, 38, (3), с. 418-424, 1968.
10. Ефремов А. А. Основные соотношения для численного расчета термоэлектрических охладителей и нагревателей при вынужденном



конвективном теплообмене на теплоконтактных поверхностях, в книге *Термоэлектрическое охлаждение*, Москва, с. 49-54, 1973.

11. Иванов Г.А., Грабов В.М., Иванов К.Г., Корнилов В.С. Ступенчатый термоэлектрический холодильник, Авторское свидетельство СССР 8Ш84514, 1980.

12. Иванов Г.А., Панарин А.Ф., Пономарев В.С. Термоэлектрический холодильник, Авторское свидетельство СССР 8Ш14171, 1976.

13. Иванова К. Ф., Каганов М. А., Ривкин А. С. Управление нестационарным процессом термоэлектрического охлаждения путем изменения геометрической формы ветвей термоэлемента. *Инженерно-физический журнал*, 32, (3), с. 474-478, 1977.

14. Иорданишвили Е. К.; Малкович Б. Е.-Ш., Вейц М.Н. Экспериментальное исследование нестационарного термоэлектрического охлаждения. 2. Режим экстремального тока, *Инженерно-физический журнал*, 22, (2), с. 220-226, 1972.

15. Исихара Т., Цудзимото И. Магнитный термоэлектрический прибор. Патент J2741, 1965.

16. И.А. Черник, В.И. Кайданов, М.Н. Виноградова, Н.В.Коломоец. Исследование валентной зоны теллурида свинца с помощью явлений переноса ФТП, 2, 773 (1968).

17. Коренблит Л.Л., Самойлович А.Г. Авторское свидетельство СССР №240065 от 21.03.1969.

18. Каганов М. А., Ривкин А. С. Воспроизведение заданного временного хода температуры с помощью полупроводниковых термоэлементов, *Инженерно физический журнал*, 24, (5), с.902-907, 1973.

19. Каганов М. А. Эффективность полупроводниковых термоэлектрических охладителей и нагревателей потоков жидкости и газа, *Инженерно-физический журнал*, 12, (2), с.192-199, 1967.

20. Козлюк В.Н., Котырло Г.К., Колеснев А.П., Никифоров А.А. Проницаемый термоэлектрический охладитель воздуха, в сборнике Теплофизика и теплотехника, 35, с. 63-65, 1978.
21. Котырло Г.К., Щеголев Г.М. *Тепловые схемы термоэлектрических устройств*, Киев, Наукова думка, 106 с.1973.
22. Краус А. Д. *Охлаждение электронного оборудования*, Москва, Энергия, 247 с., 1971.
23. Криськов Ц.А., Люба Т.С., Оптасюк С.В., Рачковський О.М., Циканюк Б.І. Пристрій для експрес-оцінки термоелектричних параметрів напівпровідникових сполук / Матеріали XII Міжнародної науково-практичної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Шевченківська весна - 2014 », Київ, 25-28 березня 2014 року. - Київ, 2014. - С.17-18.
24. Криськов Ц.А., Люба Т.С., Оптасюк С.В., Рачковський О.М., Циканюк Б.І. Вплив Ві на термоелектричні параметри  $Ge_{1-x}Bi_xTe$  / Збірник тез конференції молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання - 2014» з міжнародною участю, Київ, 2-4 квітня 2014 року, Україна. К.: Вибавниче підприємство «ЕДЕЛЬВЕЙС», 2014. - С. 169-170.
25. Криськов Ц.А., Люба Т.С., Оптасюк С.В., Рачковський О.М., Циканюк Б.І. Вплив хімічного складу на термоелектричні параметри телуриду германію / Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика-2014», 15-17 травня 2014 року, Львів, Україна : тези доповідей. - Львів, 2014. - С. 109.
26. Лукомский С. М. О тепло- и холодоснабжении при помощи компрессионных и термоэлектрических тепловых насосов, *Гелиотехника*, (2), с. 62-67, 1968.
27. Лукомский С. М. О перспективах применения тепловых насосов, в книге *Электротеплоснабжение*, Москва, Энергия, с. 80-90, 1971.
28. Лукомский С. М., Прейзер А. Б., Швалев Л. И., Шинка П. Ф. Некоторые результаты испытаний вентиляционных полупроводниковых тепловых насосов типа «воздух-воздух», *Гелиотехника*, (6), с. 79-80, 1969.

29. Наер В. А., Роман М. Л., Симоновская А. Е. и др. Исследование полупроводниковых термобатарей для охлаждения и нагрева воздуха, *Известия АН Латвийской ССР. Серия физических и технических наук*, (6), с. 84-90, 1966.
30. Наер В. А. Термоэлектрические тепловые насосы, в книге *Труды I Межвузовской конференции по современной технике диэлектриков и полупроводников, 1956 г.*, Ленинград, с. 330-334, 1957.
31. Наер В. А., Хирич И.Я, Кравченко П. Н. Микрохолодильники периодического действия, *Холодильная техника и технология*, (14), с. 40-41, 1972.
32. Осипов Э. В. Твердотельный охладитель для криогенных температур, *Зарубежная электронная техника*, (7), с. 40-70, 1970.
33. Осипов Э. В. Твердотельные криогенные охладители, часть I. Материалы для твердотельных охладителей, *Зарубежная электронная техника*, (10), с. 52-73, 1971.
34. Осипов Э. В., Корнюшин. Ю. В., Всеволодский П. Ф. Получение охлаждения за счет анизотропии термоэлектрических свойств, *Электронная техника, серия 15, Криогенная электроника*, (1), с. 111-114, 1971.
35. Орлов В. С., Серебряный Г. Л. К расчету термоэлектрических холодильников, *Холодильная техника*, (12), с. 19-21, 1969.
36. Р. Вейс. Физика твердого тела. - М.: Атомиздат, 1967. – 450 с.
37. Стельбанс Л. С. О коммутации полупроводниковых термоэлементов, *Журнал технической физики*, 27, (1), с. 212-213, 1957.
38. Стельбанс Л.С. О выборе соотношения сечении ветвей полупроводниковых термоэлементов, *Журнал технической физики*, 28, (2), с. 262-263, 1958.
39. Стельбанс Л. С., Федорович Н. А. О работе охлаждающих термоэлементов в нестационарном режиме, *Журнал технической физики*, 28, (2), с. 489-492, 1958.

40. Фреїк Д. М. Досягнення і проблеми термоелектрики / Д. М. Фреїк, Л. І. Никируй, О. С. Криницький. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – №2. – С. 297–318.
41. Цветков Ю. Н., Ржаницына Л. М. Исследование работы влажностной термоэлектробатареи в режимах нагрева, *Известия вузов. Приборостроение*, 18, (8), с. 116-120, 1975.
42. Цветков Ю. Н., Ржаницына Л. М. Нагрузочные характеристики влажностной термоэлектробатареи при фиксированных значениях параметров сред, *Известия вузов. Приборостроение*, 16, (9), с. Ю9-115, 1973.
43. Черкез Р.Г. Термоэлементы с внутренним и боковым теплообменом. *Термоэлектричество*. -№1. – 2003.
44. Шкабельникова Л. П. Экономия традиционного топлива при использовании для теплоснабжения полупроводниковых тепловых насосов, *Гелиотехника*, 39, (2), с. 65-68, 1975.
45. Щербина А. Г. Расчет термобатарей в нестационарном режиме, в книге *Термоэлектрические свойства полупроводников*, Ленинград, с. 146--154, 1963.
46. Anatyshuk L.I. Thermoelectric Materials with Programmable Inhomogeneity, *Modern science of materials the 21 th Century*, Naukova dumka, Kyiv, 1998. – pp.411, 433.
47. Anatyshuk L.I., Luste O.J. On heat production in commutation plates of thermoelectric modules. *J. of Thermoelectricity*, (1), p.84-92, 1993.
48. Anatyshuk L.I., Luste O.J., Vikhor L.N. Optimal Functions as Effective Method for Thermoelectric Devices design, *Proc. XV International Conference on Thermoelectrics*, p.223-226, Pasadena, CA USA, 1996.
49. Anatyshuk L.I., Vikhor L.N., Kuznetsov A.V., Letiuchenko S.D. Functional-gradient materials for Thermoelectric Energy Convertors. *Proc. XIV International Conference on Thermoelectrics*, p.7-9, St.Petersburg, Russia, 1995.
50. Aral T. T., Madigan J. R. Response of a thermocouple circuit to nonsteady currents, *J. Appl. Phys.*, 32, (4), p. 609-616, 1961.

51. Boerdijk A. H. Contribution to a general theory of thermocouples, *J. Appl. Phys.* 30, (7), p. 1080-1083, 1959.
52. Boerdijk A. H. Zero-, first and second-order theories of a general thermocouple, *J. Appl. Phys.*, 32, (8), p. 1584-1589, 1961.
53. Borg Warner Co. Peltier thermoelectric couple with non-homogeneous elements. Patent (Canada) 1200384, 1970.
54. Cuff K. F., Horst R. B., Weaver J. L. et al. The thermomagnetic figure of merit and Ettingshausen cooling in *Bi-Sb* alloys, *Appl. Phys. Lett.*, 2, (8), p. 145-146, 1963.
55. Dashevskii Z.M., Sidorenko N.A., Skipidarov S.Ya., Tsvetkova N.A., Mocolov A.B. Cryogenic thermoelectric coolers with passive high  $T_c$  superconductor legs, *Proc. X International Conference on Thermoelectrics*, p.142-114, Cardiff, UK, 1991.
56. Delves R. T. The prospects for Ettingshausen and Peltier cooling at low temperatures, *Brit. J. Appl. Phys.*, 13, (9), p. 440-445, 1962..
57. Kryskov Ts.A., Lyuba T.S., Rachkovsky O.M., Tkachuk I.V., Tsykanyuk B.I., Freik D.M. The influence of chemical composition and technological condition on thermoelectrical parameters of lead telluride. IX Intern. Conf. "Electronics and Applied Physics", October, 23-26, 2013, Kyiv, Ukraine. –P.80-81.
58. Kryskov Ts.A., Lyuba T.S., Optasyuk S., Rachkovsky O.M., Tkachuk I.V., Tsykanyuk B.I Thermoelectric properties of semiconducting compounds PbTe, Pb-Sb-Te and Pb-Ag-Sb-Te (LAST) . XI Intern. Conf. "Electronics and Applied Physics", October, 21-24, 2015, Kyiv, Ukraine. –P.102-103.
59. Lukosz W. Geschlossene elektrische strome in thermoelektrische anisotropen Kristallen, *Z. Naturforsch.*, 29a (13). – 1964. – pp.1599-1610.
60. Luste O.J. Inverse problems of Mathematical Theory of devising new thermoelement types. Part I. Statement of problems and solution methods. *Journal of Thermoelectricity*. - N4. 2001. - pp.3-10.