



Микитюк П.Д.

Микитюк П.Д., канд. фіз.-мат. наук^{1,2}
Микитюк О.Ю., канд. фіз.-мат. наук³



Микитюк О.Ю.

¹Інститут термоелектрики НАН та МОН України,
вул. Науки, 1, Чернівці, 58029, Україна;
e-mail: anatyck@gmail.com

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

³Буковинський державний медичний університет,
Театральна площа, 2, Чернівці, 58002, Україна

ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА НАПІВПРОВІДНИКОВИХ І МЕТАЛЕВИХ ТЕРМОПАР ДЛЯ ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНОГО ДЖЕРЕЛА ЖИВЛЕННЯ

Дана робота присвячена порівнянню характеристик напівпровідникових і металевих термопар для їх застосування в термоелектричних генераторах, що має велике прикладне значення. Розглянуто відмінності у виборі термоелектричного матеріалу (ТЕМ) для термоелектричних пристроїв різного типу, показано зв'язок основних параметрів термоелектричного джерела живлення з властивостями ТЕМ. Проведено порівняння ефективності напівпровідникових і металевих термопар на основі аналізу їх фізичних характеристик.

Ключові слова: термоелектричне джерело живлення (ТЕДЖ), термопара (ТП), кільцева термобатарея, термоелектричний матеріал.

Вступ

Створення джерел живлення для елементів високоточної зброї - одне з пріоритетних завдань сучасного термоелектричного приладобудування.

Термоелектричні джерела живлення є одними з найбільш ефективних та екологічно безпечних джерел енергії. Особливо ефективним є їх застосування для вирішення ряду спеціальних задач. Зокрема, актуальним є застосування ТЕДЖ у військовій техніці, де до джерел живлення висуваються особливо жорсткі експлуатаційні вимоги, пов'язані з механічними, температурними і кліматичними впливами при забезпеченні високих показників надійності.

Незважаючи на значно вищу термоелектричну ефективність (Z) термоелементів, виготовлених із напівпровідникового термоелектричного матеріалу (ТЕМ), вони не завжди відповідають вищезгаданім вимогам, особливо по температурному діапазону та механічній міцності. Тому актуальним є проведення дослідження порівняльних характеристик ТЕДЖ з термопарами із напівпровідникового ТЕМ і металевими термопарами. Для порівняння за основу вибрано створену в Інституті термоелектрики кільцеву термобатарею із відомими параметрами і характеристиками.

1. Відмінності у виборі ТЕМ для різних типів термоелектричних пристроїв

Відомо [1], що застосування напівпровідникового матеріалу для перетворювачів теплової енергії в електричну призвело до різкого покращання їхнього коефіцієнту корисної дії (ККД) і створило хороші передумови для широкого використання таких перетворювачів. Але часто спроби використання термоелектричних напівпровідникових ТЕМ, розроблених для енергетичних застосувань не мали очікуваного успіху.

В термоелектричних генераторах (ТЕГ) і пристроях для термоелектричного нагрівання, основним параметром, що визначає їх якість є ККД. Для ТЕГ ККД (η_{\max}) в режимі максимальної потужності визначається виразом [2]:

$$\eta_{\max} = \frac{1}{2} \frac{T_1 - T_2}{T_1 + \frac{2}{z} - \frac{1}{4}(T_1 - T_2)}, \quad (1)$$

де T_1 і T_2 – температури гарячих і холодних спаїв, відповідно, Z – термоелектрична добротність ТЕМ, що визначається за формулою:

$$z = \frac{\alpha^2 \sigma}{x}, \quad (2)$$

де α – коефіцієнт термоЕРС, σ – електропровідність, x – теплопровідність.

Формули (1), (2) залишаються правильними незалежно від того, який тип пристрою розглядається. У цих формулах основним параметром, що характеризує ефективність пристрою, є Z , тому основною вимогою, що висувається до ТЕМ, є досягнення максимально можливого значення Z .

Іншою, не менш важливою, вимогою є збереження добротності ТЕМ у широкому інтервалі температури, що є суттєвою перевагою для металевих термопар.

Однак, вимоги, що висуваються до ТЕМ для досягнення гранично важливих параметрів ТЕДЖ, або не в повній мірі досліджені та визначені, або вибираються з міркувань, що не завжди впливають із фізичних принципів роботи ТЕГ, а обумовлені експлуатаційними підходами. У зв'язку з цим часто виникають труднощі з вибором оптимального варіанту ТЕМ для ТЕДЖ.

Лише для невеликої групи термоелектричних приладів знайдено співвідношення, з яких визначається зв'язок між параметрами ТЕМ і основними характеристиками пристрою з врахуванням можливості досягнення ними граничних значень, обмежених лише тепловими і температурними умовами. Так, основними параметрами, що описують приймачі випромінювання, є здатність до виявлення сигналу та вольт-ватна чутливість. Для мікрокалориметрів вводяться аналогічні параметри. Ці параметри давно досліджені і описані в роботах [3,4]. Однак, математичні вирази для визначення цих параметрів не враховують цілий ряд додаткових факторів, властивих різним термоелектричним пристроям. Вирази для реальних конструкцій є значно складнішими[5]. В них у різних комбінаціях входять параметри ТЕМ: α , σ , x . Крім вимог досягнення максимальної чутливості до ТЕМ, висувається і ряд додаткових умов: стабільність у заданому діапазоні температури, висока часова стабільність, швидкодія, характеристики надійності, стійкість до різного роду механічних і кліматичних впливів. Отже вимоги, що висуваються до ТЕМ для досягнення гранично важливих параметрів різних термоелектричних пристроїв, або не в повній мірі досліджені та визначені, або вибираються з міркувань, що не завжди впливають із фізичних принципів роботи пристрою, а обумовлені експлуатаційними підходами. У зв'язку з цим часто виникають труднощі з вибором оптимального варіанту ТЕМ для конкретного термоелектричного пристрою.

Із наведеного видно, що вимоги, котрі висуваються до ТЕМ, призначених для більшості ТЕГ можуть суттєво відрізняються від вимог до ТЕМ, призначених для ТЕДЖ, що функціонують в режимі термічного удару і повинні забезпечити велику швидкодю, не характерну для роботи ТЕГ в їх інших застосуваннях.

Наприклад, добротність ТЕМ є визначальною для ТЕГ і її ККД при малих значеннях zT залежить від добротності за законом, близьким до лінійного. Тоді як для вимірювальних приладів, для яких важливим параметром також є швидкодя, вирази, в які входить Z , визначаються степеневою залежністю [6] та деякими іншими коефіцієнтами зумовленими конструктивними особливостями виробу. З цієї причини умови оптимізації ТЕМ для досягнення максимального значення швидкодії та ін., будуть відрізнятися між собою. Через це не може бути створений універсальний ТЕМ, придатний для різних термоелектричних виробів.

Зважаючи на те, що добротність металевих термопар значно менше залежать від температурного діапазону та вищезгаданих факторів, характерних для напівпровідникових ТЕМ, можна очікувати обнадійливі результати досліджень про можливість застосування в конструкції ТЕДЖ металевих термопар. Вибір типу таких термопар та оцінка технологічних особливостей їх виготовлення і застосування є предметом подальших досліджень

2. Зв'язок основних параметрів ТЕДЖ з властивостями ТЕМ. Порівняння ефективності ТП.

При значно нижчому значенні Z ТП, виготовлені із металевих сплавів мають свої переваги: вони прості у виготовленні, дешевші, мають менші розміри, можуть використовувати робочі перепади температур у 2–3 рази вищі, ніж напівпровідникові ТП, є більш технологічними в процесі автоматизації процесу виготовлення термоелектричних пристроїв, витримують значно більші механічні навантаження та кліматичні впливи, менше піддаються процесам старіння з часом, матеріали для металевих ТП є на порядок дешевшими і доступнішими за напівпровідникові та ін.

Вищенаведене зумовлює підвищений інтерес до застосування металевих ТП в термоелектричному приладобудуванні, адже більшість розробників прагнуть підвищувати ефективність термоелектричних приладів і пристроїв у першу чергу за рахунок підвищення Z напівпровідникового матеріалу, а не шляхом оптимізації розробок.

Для визначення методики вибору і оптимізації ТЕМ для ТЕДЖ розглянемо основні параметри ТЕДЖ,

Найважливішими параметрами, що описують властивості ТЕДЖ, є ті, що зазначені в тактико-технічних характеристиках конкретного типу ТЕДЖ. Їх умовно можна розділити на: конструктивні, енергетичні, експлуатаційні. Послідовно розглянемо кожен із них у варіантах використання напівпровідникових і металевих ТП.

Ефективність ТП, виготовлених із різних ТЕМ, визначається кількома факторами. Проведений порівняльний аналіз властивостей напівпровідникових і металевих ТП показав наступне:

1. ККД: Це ключовий параметр, що визначає здатність ТМ генерувати електричну напругу при наявності температурної різниці. Високі значення ККД свідчать про високу ефективність матеріалу.

ККД напівпровідникових ТП поза всяким сумнівом переважає ККД металевих термопар. Однак металеві ТП мають і ряд переваг, пов'язаних з умовами експлуатації ТЕДЖ.

2. Електрична провідність: висока електрична провідність дозволяє ТЕМ переносити електричний струм без значних втрат. Це сприяє високій ефективності в процесі генерації або використання електричної енергії.

За даною характеристикою металеві ТП, що мають високу електричну провідність суттєво переважають напівпровідникові.

3. Теплопровідність. Низька теплопровідність ТЕМ дозволяє зберігати теплову енергію в системі, забезпечуючи високу температурну різницю між областями матеріалу. Це сприяє збільшенню ККД та підвищенню ефективності термоелектричного перетворення.

Перевага напівпровідникових ТП за даною характеристикою є сумнівною, тому, що компенсується значно меншим поперечним перерізом віток металевих ТП.

4. Механічна міцність і стійкість: Ефективність ТЕМ також залежить від їх механічної міцності та стійкості при високих температурах.

Металеві ТЕМ зазвичай володіють на порядок вищою міцністю і можуть тривалий час витримувати екстремальні умови експлуатації без зміни своїх властивостей.

5. Хімічна і біологічна стійкість. Ефективність ТЕМ також залежить від їх хімічної стійкості та впливу дії біологічних факторів.

Металеві ТЕМ стійкі до окислення, корозії та інших хімічних реакцій та впливу біологічних факторів таких як пліснява, грибки, тощо, які можуть впливати на їхню працездатність і тривалість служби.

Напівпровідникові ТП мають значно коротший термін служби порівняно з металевими термопарами через деградацію внаслідок дифузійних процесів у їх структурі, які значно прискорюються під дією хімічних і біологічних факторів.

6. Витрати на виготовлення: складність технології виготовлення термопар є визначальною в ціноутворенні термоелектричного виробу.

Металеві ТП ефективніші з точки зору вартості їх виготовлення. Вони можуть бути виготовлені з відносно доступних і поширених металів. У той час як вартість напівпровідникових ТЕМ на порядок-два перевищує вартість матеріалів для металевих ТП. Більше того, компоненти напівпровідникових ТЕМ не завжди доступні для придбання через обмеженість їх запасів. Крім того, процес виготовлення металевих ТП є значно простішим, легко піддається автоматизації, є значно дешевшим порівняно з виготовленням складних напівпровідникових ТП.

7. Робочий діапазон температур: чим ширший температурний діапазон застосування ТЕМ, тим більше можливостей його ефективного застосування.

Металеві ТЕМ мають значно ширший діапазон робочих температур, що дозволяє їх використання в різних умовах і додаткових застосуваннях. Вони можуть функціонувати як при низьких, так і при високих температурах. У таблиці 1 показано порівняльні характеристики робочих температур термопар.

Таблиця 1

Максимальні робочі температури термопар

Тип	Максимальна робоча температура
Bi_2Te_3	350–400 °C
Хромель-Константан	870 °C
Хромель-Алюмель	1260 °C
Залізо-Константан	750 °C
Платинородій-Платинові	1480 °C
Платинородій-Платинородієві	1700 °C

Як видно із таблиці 1, металеві ТП можуть використовувати робочі перепади температур у 2–3 рази вищі, ніж напівпровідникові термоелементи.

Підсумовуючи викладе вище, слід зазначити, що при очевидній перевазі напівпровідникових ТП по термоелектричній ефективності металеві ТП мають ряд наступних переваг, які з врахуванням умов експлуатації ТЕДЖ можуть бути визначальними для застосування у його конструкції:

1. Значно ширший температурний діапазон застосувань, ніж у напівпровідникових ТП [7].

2. Довговічність: металеві термопари мають високу довговічність і можуть працювати протягом десятків років без потреби в заміні.

3. Інертність до дії багатьох хімічних і біологічних факторів: металеві термопари не реагують з багатьма хімічними речовинами, не піддаються впливу біологічних факторів що робить їх привабливими для виготовлення ТЕДЖ, що працюють в умовах впливу метеосередовища, біологічних та хімічних факторів.

4. Кращі фізичні експлуатаційні властивості: термоелектричні джерела живлення на основі металевих термопар набагато краще відповідають вимогам жорсткої експлуатації у військовій техніці витримуючи значно вищі (іноді на порядок-два) бокові і осьові удари, механічні перенавантаження.

5. Конструктивну гнучкість і пластичність: технології виготовлення металевих ТП дозволяють будь яку необхідну компоновку, автоматизацію процесів, що спрощує і здешевлює виготовлення виробів.

Висновки

1. Хоча металеві ТЕМ мають меншу термоелектричну ефективність порівняно з напівпровідниковими, їм властиві свої переваги, зокрема висока електрична провідність, великий строк служби, дешевизна і доступність та відносна простота виготовлення. Вибір типу ТЕМ залежить від вимог до конкретної конструкції ТЕДЖ та умов його експлуатації
2. Результати порівняльних досліджень ТП для ТЕДЖ показали, що обидва типи ТП для джерел живлення мають свої переваги і недоліки та можуть бути застосовані в різних областях техніки, залежно від конкретних вимог і умов експлуатації.
3. Подальші дослідження у цьому напрямку дозволять вдосконалити технології виготовлення ТЕДЖ та покращити їх характеристики, що забезпечить більш широке їх застосування. Дослідження можливості застосування нових матеріалів для створення ТЕМ та розробка нових конструкцій термоелементів може призвести до створення ще більш ефективних ТЕДЖ.

Література

1. Ioffe, A.F. (1960). *The Physics of Semiconductors*. Infosearch Limited, 436 p.
2. D.M. Rowe. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (1st ed.). CRC Press, 2006. <https://doi.org/10.1201/9781420038903>.
3. Rogalski A. (2012). History of infrared detectors. *Opto-Electronics Review*, 20, 3, 279–308. <https://doi.org/10.2478/s11772-012-0037-7>
4. Ando E. (1974). Radiation thermocouples with $(BiSb)_2(TeSe)_3$. *Jap. J. Appl. Phys*, 13 (5), 363–369.
5. Anatyshuk L.I. (2003). Thermoelectricity. Vol. II. Thermoelectric power converters. Kyiv-Chernivtsi, Institute of Thermoelectricity.
6. DSTU 2857-94 (1994). *Convertible thermoelectric devices. General technical conditions*. National Standard of Ukraine.

Надійшла до редакції: 20.02.2024.

P.D. Mykytiuk, Cand. Sc (Phys-Math)^{1,2}
O.Yu. Mykytiuk, Cand. Sc (Phys-Math)³

¹Institute of Thermoelectricity of the NAS
and MES of Ukraine, 1 Nauky str.,
Chernivtsi, 58029, Ukraine;

²Yuriy Fedkovych Chernivtsi National University,
2 Kotsiubynskyi str., Chernivtsi, 58012, Ukraine;

³Higher State Educational Institution of Ukraine
“Bukovinian State Medical University”,
2, Theatre Square, Chernivtsi, 58002, Ukraine

COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF SEMICONDUCTOR AND METAL THERMOCOUPLES FOR THERMOELECTRIC POWER SOURCE

This work is devoted to the comparison of characteristics of semiconductor and metallic thermocouples for their use in thermoelectric generators, which is of great practical importance. The differences in the choice of thermoelectric material (TEM) for thermoelectric devices of different types are considered and the relationship between the main parameters of the thermoelectric power source and the properties of the TEM is shown. A comparison of the efficiency of semiconductor and metallic thermocouples is made based on the analysis of their physical characteristics.

Key words: thermoelectric power source, thermocouple, annular thermopile, thermoelectric material.

References

1. Ioffe, A.F. (1960). *The Physics of Semiconductors*. Infosearch Limited, 436 p.
2. D.M. Rowe. *Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano* (1st ed.). CRC Press, 2006. <https://doi.org/10.1201/9781420038903>.
3. Rogalski A. (2012). History of infrared detectors. *Opto-Electronics Review*, 20, 3, 279–308. <https://doi.org/10.2478/s11772-012-0037-7>
4. Ando E. (1974). Radiation thermocouples with $(BiSb)_2(TeSe)_3$. *Jap. J. Appl. Phys*, 13 (5), 363–369.
5. Anatychuk L.I. (2003). Thermoelectricity. Vol. II. Thermoelectric power converters. Kyiv-Chernivtsi, Institute of Thermoelectricity.
6. DSTU 2857-94 (1994). *Convertible thermoelectric devices. General technical conditions*. National Standard of Ukraine.

Submitted: 20.02.2024.