

DOI: 10.63527/1607-8829-2025-1-60-80

Мамикін С.¹ (<https://orcid.org/0000-0002-9427-324X>),
Дзундза Б.² (<https://orcid.org/0000-0002-6657-5347>),
Шнек Р.³ (<https://orcid.org/0000-0002-5802-1352>),
Вихор Л.⁴ (<https://orcid.org/0000-0002-8065-0526>),
Дашевський З.³ (<https://orcid.org/0000-0001-9268-4873>)

¹Інститут фізики напівпровідників імені В.С. Лашкарьова
НАН України, Київ, 03028, Україна;

²Кафедра комп'ютерної техніки, Прикарпатський національний
університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 76000, Україна;

³Кафедра матеріалознавства, Університет Бен-Гуріон в Негеві,
Беер-Шева, 84105, Ізраїль;

⁴Інститут термоелектрики НАН та МОН України, вул. Науки, 1,
Чернівці, 58029, Україна

Автор-кореспондент: Дашевський З., e-mail: zdashev@bgu.ac.il

Розробка сонячних енергетичних систем на основі високоефективних об'ємних і плівкових термоелектричних модулів

Через збільшення попиту на енергію та виснаження природних ресурсів розвиток технологій збору енергії стає дуже важливим. Термоелектричні пристрої, засновані на прямому перетворенні тепла в електричну енергію, є невід'ємною частиною економічно ефективних, екологічно чистих і паливозберігаючих джерел енергії для виробництва електроенергії, температурних датчиків і управління тепловим режимом. Висока надійність і тривалий час роботи термоелектричних енергетичних систем зумовлюють їх широке використання в космічній промисловості та газопровідних системах. Розвиток і широке застосування сонячних термоелектричних перетворювачів (генераторів) обмежується в основному відносно низьким ККД термоелектричного перетворення. У цій роботі ми вперше пропонуємо використовувати пряме перетворення сонячної енергії системами на основі високоефективних багатоступінчастих термоелектричних модулів, що працюють в діапазоні температур 300 – 900 К, для створення автономних систем з електричною потужністю до 500 Вт і електричним ККД до 15 %. Крім того, ми розробили плівкові термоелектричні модулі на тонких гнучких підкладках із добротністю, що відповідає об'ємним модулям. Такі плівкові

Цитування: Мамикін С., Дзундза Б., Шнек Р., Вихор Л., Дашевський З. (2025). Розробка сонячних енергетичних систем на основі високоефективних об'ємних і плівкових термоелектричних модулів. *Термоелектрика*, (1), 60 – 80. <https://doi.org/10.63527/1607-8829-2025-1-60-80>

термоелектричні перетворювачі з вихідною напругою в кілька вольт і електричною потужністю в кілька мікروات можуть бути використані в мікросистемах сонячної енергетики.

Ключові слова: сонячна енергія, термоелектричний модуль, добротність, плівковий термоелектричний мікроперетворювач.

Вступ

Зростаючий попит на енергію разом із потребою в екологічно чистих джерелах енергії вимагає пошуку нових типів електричних перетворювачів, як правило, із функцією прямого перетворення енергії [1–3]. Сонце, ймовірно, є найбагатшим і найпоширенішим джерелом енергії на Землі, яке доступне майже скрізь, хоча і в різних кількостях. Сонце є джерелом майже будь-якої енергії, будь то енергія вітру, викопного палива, гідроенергія, енергія біомаси або навіть ядерна енергія (якщо ми розглядаємо появу важких елементів, таких як уран, у результаті вибухів наднових зірок). Сонячна енергія досягає поверхні Землі зі швидкістю 120 петават [4]. Це означає, що вся сонячна енергія, отримана за один день, може задовольнити потреби всього світу більш ніж на 20 років [4]. Хоча наші потреби зростають з року в рік на кілька відсотків (Рис.1), це поновлюване і невичерпне джерело енергії буде доступним протягом усього періоду існування Землі. Більше того, його потужність у довгостроковій перспективі зростатиме за рахунок збільшення діаметра Сонця.

Існує багато способів використання сонячної енергії: виробництво електроенергії, фотохімія, сонячне опріснення та контроль кімнатної температури. Серед них – пряме перетворення сонячної енергії в електричну за допомогою фотоелектричних елементів і термоелектричних перетворювачів [5, 6]. Останні мають перевагу, оскільки вони перетворюють енергію всього сонячного спектру шляхом нагрівання та створення температурного градієнта в перетворювачі, тоді як фотоелектричні перетворювачі використовують лише частину спектра (Рис. 2), обмежену енергією забороненої зони напівпровідника, з якого вони виготовлені. Крім того, може перетворюватися і відпрацьоване тепло, джерелом якого є не тільки Сонце, але й радіатори охолодження різних приладів, а також поверхні фотоелектричних перетворювачів, що нагріваються під час роботи. Таким чином, цей спосіб збору та перетворення сонячної енергії в електрику буде широко застосовуватися, маючи глибокий вплив на наше суспільство. Тому він привернув увагу дослідників.

ККД термоелектричного генератора (ТЕГ) є добутком двох доданків, а саме ККД Карно та термоелектричного ККД. Відповідне рівняння подано в [9].

З часу першої пропозиції А.Ф. Іоффе напівпровідники вважаються найкращими термоелектричними (ТЕ) матеріалами [9]. При концентраціях електронів (дірок) $n(p) \sim 1 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ перенос тепла через напівпровідники в основному визначається фононами. При таких концентраціях носіїв рівень Фермі E_F близький до дна зони провідності E_C для напівпровідників n -типу або до верхньої межі валентної зони E_V для напівпровідників p -типу.

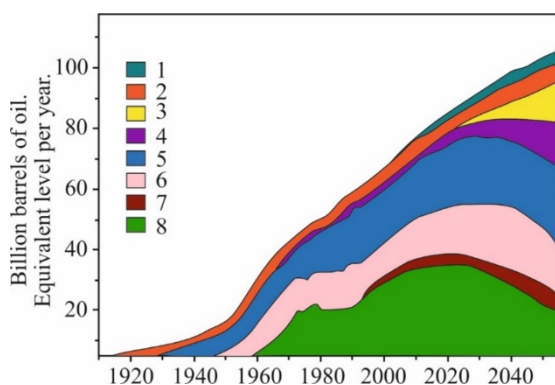


Рис. 1. Світовий попит на енергоносії та прогноз [4]: 1 – біопаливо, 2 – гідроелектроенергія, 3 – сонячна, вітрова, геотермальна, 4 – атомна електроенергія, 5 – вугілля, 6 – природний газ, 7 – сланці/ бітумінозні піски, 8 – сира нафта

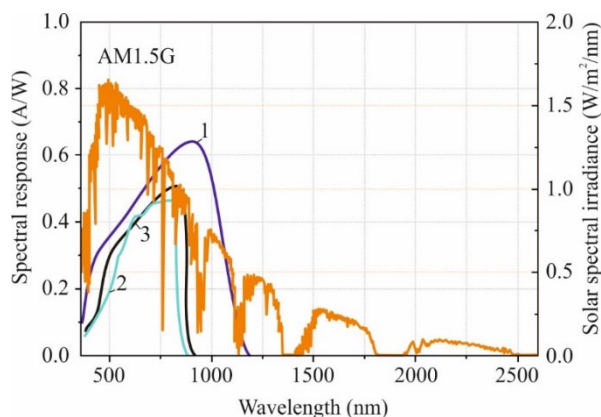


Рис. 2. Спектральні залежності випромінювання сонячної енергії в умовах AM1.5G та відгук сонячних елементів різної ефективності [7, 8].
1 – Si, 2 – CdTe, 3 – GaAs

Проф. З. Дашевський вказав три основні параметри, які визначають добротність Z . Це ефективна маса носіїв (m_n^* у напівпровідниках n -типу та m_p^* у напівпровідниках p -типу відповідно), рухливість носіїв μ і фононна теплопровідність k_L . Рівняння для Z як функції цих параметрів представлено в [9].

Значення ZT для різних термоелектричних матеріалів в діапазоні робочих температур 300–1200 К опубліковано в [10–29]. На жаль, наразі не існує термоелектричного матеріалу з оптимальним ZT у широкому діапазоні температур. Гілки типових комерційних термоелектричних генераторів традиційно виготовляються з одного типу напівпровідникових матеріалів.

Тому одним із шляхів підвищення ефективності термоелектричних перетворювачів є створення багатошарових (багатоступеневих) термоелектричних монопар. Такий підхід може забезпечити оптимальні середні значення добротності ZT в широкому діапазоні температур.

2. Технологія

2.1. Гаряче пресування

Сполуки на основі Bi_2Te_3 n - і p -типу були отримані за допомогою технології гарячого пресування, яка є процесом порошкової металургії під високим тиском (100 тон) для формування компактного порошку при високій температурі ~ 670 К, достатній для спікання (час роботи ~ 0.5 години) (Рис. 3). Процес відбувався в атмосфері аргону [9]. Перед гарячим пресуванням матеріали синтезували у вакуумованих кремнієвих трубках. Після цього сполуки подрібнювали в порошок. Перевагою методу гарячого пресування є отримання високотекстурованих сполук на основі Bi_2Te_3 [9]. Ці сполуки

характеризуються значною анізотропією завдяки своїй кристалічній структурі, яка є основою анізотропії ефективності термоелектричного перетворення.

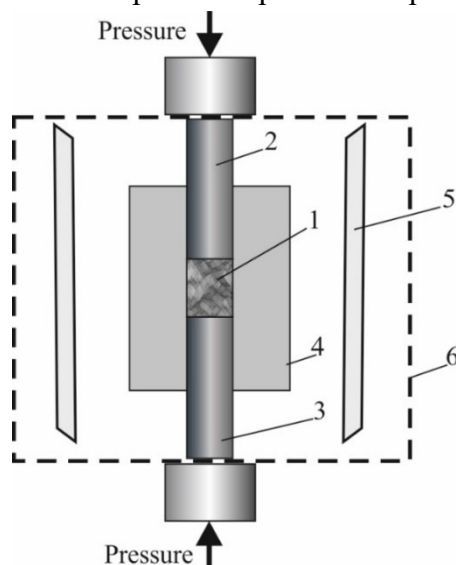


Рис. 3. Схема установки горячего прессования. 1 – порошок матеріалу, 2 – верхній плунжер, 3 – нижній плунжер, 4 – матриця, 5 – нагрівальні елементи, 6 – вакуумна камера.

2.2. Метод іскрового плазмового спікання (ІПС)

$Pb_{1-x}In_xTe_{1-y}I_y$, n -типу, $Pb_{1-x}Tl_xTe$ p -типу та $Ge_{1-x}Bi_xTe$ p -типу були отримані методом іскрового плазмового спікання (ІПС) [24–29]. Порошок пресували при 1 ГПа в захисній атмосфері при кімнатній температурі з утворенням таблеток діаметром 20 мм і товщиною 5 мм. Далі таблетки нагрівали зі швидкістю 50 К/хв. і спікали методом ІПС при 870 К протягом 20 хв. в атмосфері аргону під осьовим напруженням стиску 60 МПа. Схема установки ІПС наведена в [9].

2.3. Метод швидкого випаровування для отримання тонких термоелектричних плівок

Плівки p - $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ і n - $PbTe:In(I)$ були нанесені за допомогою технології швидкого випаровування, вперше запропонованої професором З. Дашевським у 1974 році. Установа для отримання плівок цим методом зображена на Рис. 4. Порошок $Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$ або $PbTe:In(I)$ вводився в попередньо нагрітий кварцовий тигель (1) з посудиною для порошку, що механічно струшується (7) [30, 31]. Випарником був кварцовий тигель (1) з молібденовим дротяним нагрівачем (2), оточеним молібденовим тепловим екраном (3). Порошкоподібний матеріал вводили в тигель через водоохолоджуваний канал (6). Підкладку нагрівали нагрівачем підкладки (5). Усі частини приладу розміщувалися в камері (8) під вакуумом 10^{-5} мбар. Температура підкладки під час підготовки плівки складала $T_s = 523–573$ К; швидкість випаровування – $v_e = 0.1$ мкм/хв. Після процесу випаровування всі плівки відпалювали в одній випарній камері при $T_t = 623$ К протягом 0.5 год. в атмосфері чистого аргону під тиском $p = 0.9$ атм.

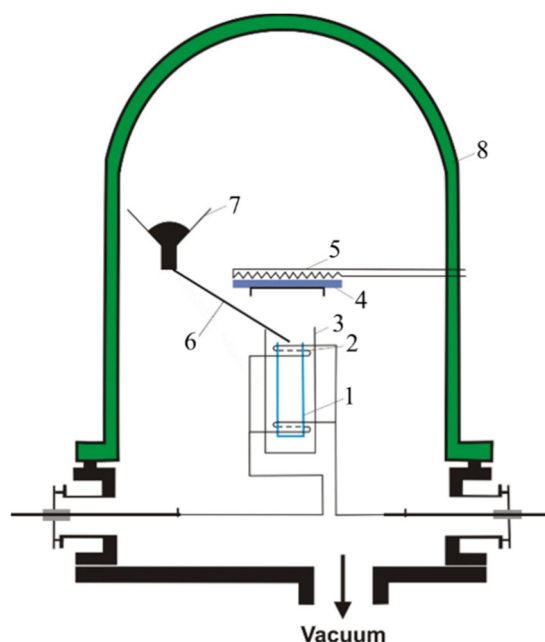


Рис. 4. Схема установки швидкого випаровування: 1 – кварцовий тигель, 2 – нагрівач тигля, 3 – тепловий екран, 4 – підкладка, 5 – нагрівач підкладки, 6 – канал, 7 – посудина для порошку, 8 – вакуумна камера

3. Характеристика

3.1. Розробка вимірювальної установки для визначення характеристик термоелектричного модуля

Розвиток та широке використання термоелектричної генерації як зручної технології прямого перетворення енергії багато в чому стримується малими ККД. В даний час основні зусилля вчених у галузі термоелектрики зосереджені на підвищенні термоелектричної ефективності Z в широкому діапазоні робочих температур (300–900 К). Основними параметрами, що визначають якість термоелектричного матеріалу, є коефіцієнт Зеебека, електропровідність і теплопровідність. Крім того, електричні та робочі характеристики, зокрема внутрішній опір, генерований струм і напруга, термоелектрична потужність, теплоємність тощо також є вирішальними для ефективності термоелектричних перетворювачів енергії. Усі ці параметри вимірювали прямим методом [32]. Тепловий потік проходив через термоелемент за рахунок градієнта температури, створеного між нагрівачем і охолоджувачем. Особливістю розробленої методики є використання двох однакових зразків, розміщених по обидва боки нагрівача та охолоджуваних однаковими водяними радіаторами. Вимірювальна комірка схематично показана на Рис. 5.

Охолодження проточною водою дозволяло підтримувати стабільну температуру холодних спаїв. Для нагріву циліндричних або прямокутних зразків був виготовлений мініатюрний малопотужний мідний нагрівач, який у поєднанні з трубчастим танталовим тепловим екраном дозволив істотно зменшити паразитні втрати тепла, які важко врахувати.

Для діагностики готових термоелектричних модулів перетворення енергії розміром $40 \times 40 \text{ мм}^2$ був виготовлений мідний нагрівач прямокутної форми розміром $40 \times 40 \times 8 \text{ мм}^3$. Він контактував з гарячими поверхнями термопар через тепловий інтерфейс. Загальний вигляд вимірювальної комірки наведено на Рис. 5 b.

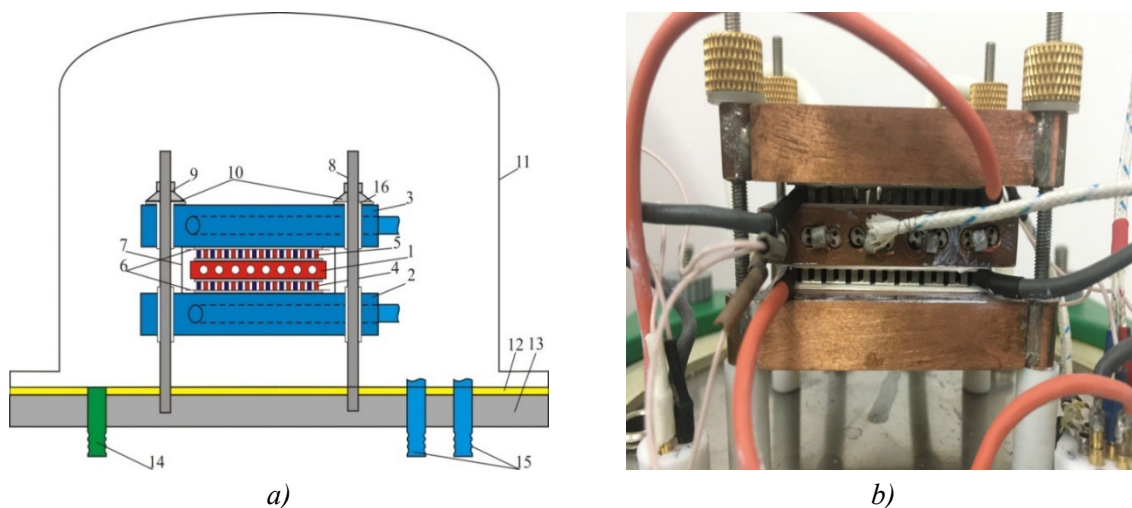


Рис. 5. Схема вимірювальної комірки (a) і фото вимірювальної комірки із встановленими термоелектричними елементами (b). 1 – мідний електронагрівач з термопарою і 2, 3 – мідний водяний радіатор з термопарою, 4, 5 – термопарі або окремі зразки термоелектричного матеріалу, 6 – електричні контакти, 7 – тепловий екран, 8 – затисні шпильки, 9 – гайки, 10 – пружинні шайби, 11 – вакуумний ковпак, 12 – вакуумна прокладка, 13 – основа, 14 – арматура для відкачування, 15 – арматура для подачі та відведення води, 16 – фторопластова ізоляція

Конструкція також передбачає можливість встановлення додаткового обігрівача на двох додаткових різьбових стійках. Цей обігрівач встановлюється на рівні стику двох радіаторів. Це дозволяє досліджувати плівкові термопарі, у яких холодна сторона затиснута між двома радіаторами, а гаряча притиснута мідною пластиною до додаткового нагрівача.

Всі електричні контакти виведені через два герметичні роз'єми, розташовані в основі. Установка підтримує до 5 термопар. Одну термопару можна розташувати в нагрівачі, іншу в радіаторах, а дві інші можна просвердлити в зразку для додаткового контролю теплових потоків. При вивченні електричних властивостей напівпровідників вимірюють такі основні параметри, як електропровідність, коефіцієнт Зеєбека і термоелектрична потужність.

ККД ТЕ монопарі (ТЕ модуля) визначається як:

$$\eta = (P_1 + P_2)/Q, \quad (1)$$

де P_1 і P_2 – електричні потужності верхньої та нижньої термоелектричних монопар (або термоелектричного модуля), Q – потужність нагрівача відповідно.

Температура нагрівача змінюється в діапазоні 400 – 900 К з точністю 2 %. Температура радіаторів регулюється термостатом на рівні ~ 300 К з точністю 1 %. Розрахункова точність виміру ККД складає ~ 3 %.

4. Високоефективні термоелектричні матеріали для застосування в енергетичних системах

4.1. Низькотемпературні (300–600 К) термоелектричні матеріали на основі сполук Bi_2Te_3 *n*- і *p*-типу

Сполуки на основі телуриду вісмуту, а саме тверді розчини $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ *n*-типу та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{Te}_3$ *p*-типу є найбільш ефективними термоелектричними матеріалами, які працюють при температурах до $T_h \sim 600$ К [12-19].

Температурні залежності коефіцієнта Зеебека S , електропровідності σ , теплопровідності κ та безрозмірної добротності ZT в діапазоні температур 300–600 К для $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ *p*-типу, отриманого методом гарячого пресування або ППС, наведено в [9, 13].

Коефіцієнт Зеебека S досягає максимуму для всіх зразків, а потім зменшується з підвищенням температури. Як показано в [9], така поведінка S пов'язана з появою електронів, які спричиняють від'ємне значення коефіцієнта S . У цьому випадку S визначається таким чином [9]:

$$S = \frac{(S_p \sigma_p + S_n \sigma_n)}{\sigma_n + \sigma_p}, \quad (2)$$

де індекси n і p описують параметри для електронів і дірок відповідно.

Рухливість електронів вища, ніж дірок [9]. Концентрація електронів експоненціально зростає з температурою. У цьому випадку ми спостерігаємо різке зменшення S . Відповідно до рівняння 2, коефіцієнт Зеебека стає анізотропним при високих температурах через наявність носіїв заряду протилежного знаку. Як показано в [9], негативний вплив неосновних носіїв заряду мінімізується в кристалах з орієнтацією, паралельною осі C . При $T > 500$ К це призводить до вищих значень безрозмірної добротності ZT для зразків з орієнтацією, паралельною цій осі [9].

Температурні залежності коефіцієнта Зеебека S , електропровідності σ , теплопровідності κ та безрозмірної добротності ZT в діапазоні температур 300 – 600 К для зразків $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ *n*-типу, виготовлених методом гарячого пресування, наведено в [9,13,18]. Така температурна поведінка S , σ і κ визначає максимальне значення $ZT \sim 1.2$ для оптимального складу твердого розчину $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$ з концентрацією електронів $n \sim 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ і $S \sim -165$ мкВ/К при $T \sim 300$ К. Отже, найкращим ТЕ матеріалом для гілок *n*-типу в термоелектричних низькотемпературних перетворювачах є гарячепресований сплав *n*- $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$, легований SbI_3 .

4.2. Середньотемпературні (600 - 900 К) термоелектричні матеріали *n*-типу на основі напівпровідникової сполуки PbTe

Максимальне значення добротності Z як функції електронної густини залежить від розташування рівня Фермі E_F відносно дна зони провідності E_C . Показано, що домішка індію в РbTe оптимізує положення рівня Фермі, створюючи квазілокальний рівень індію в зоні провідності. Це призводить до так званого закріплення рівня Фермі [33, 34]. Рівень індію є джерелом електронів, що послаблюють вплив неосновних носіїв (дірок). Цей ефект робить середню добротність $(ZT)_{av}$ значно вищою в широкому діапазоні температур. Додаткове покращення $(ZT)_{av}$ було досягнуто шляхом спільного легування РbTe йодом, який є добре відомою донорною домішкою для цього матеріалу [35].

Температурні залежності коефіцієнта Зеєбека, електропровідності, теплопровідності та безрозмірної добротності ZT в діапазоні температур 600–900 К для зразків $Pb_{1-x}In_xTe_{1-y}I_y$ n -типу, виготовлених методом ІПС, наведено в [25]. Максимальне значення ZT для $Pb_{0.999}In_{0.001}Te_{0.999}I_{0.001}$ було близьким до 1.3 при $T = 750$ К, що є одним із найвищих значень ZT для РbTe n -типу.

4.3. Середньотемпературні (600 - 900 К) термоелектричні матеріали p -типу на основі сполуки GeTe

Термоелектрик p -типу був створений на основі напівпровідникової сполуки GeTe, легованої Ві до 5 атомних %. Це дозволило істотно знизити концентрацію дірок до оптимального значення з точки зору ТЕ ефективності (ZT) [27]. З іншого боку, цей ТЕ матеріал має задовільні механічні характеристики, на відміну від високоефективного РbTe p -типу. Ця властивість дуже важлива для застосування в термоелектричних енергетичних модулях [9].

Температурні залежності коефіцієнта Зеєбека, електропровідності, теплопровідності та безрозмірної добротності ZT для $Ge_{1-x}VixTe$ p -типу, отриманого методом ІПС, в діапазоні температур 600–900 К наведені в [28].

Зразок $Ge_{0.96}Vix_{0.04}Te$ має найнижче значення $\kappa \approx 2$ Вт/м К при 600 К, що більш ніж удвічі менше, ніж для зразка GeTe. Ця тенденція спостерігається до $T = 900$ К. Безрозмірна добротність ZT для зразка $Ge_{0.96}Vix_{0.04}Te$ досягає значення ~ 2.0 при $T = 700$ К і залишається практично постійною до 900 К. Це значення більш ніж удвічі перевищує значення ZT для чистого GeTe. Отримано середню термоелектричну добротність зразка $Ge_{0.96}Vix_{0.04}Te$ $(ZT)_{av} \sim 1.3$ для різниці робочих температур $\Delta T = 300$ К ($T_c = 900$ К, $T_h = 600$ К). Для порівняння, термоелектричні властивості високоефективного $Pb_{0.94}Tl_{0.02}Na_{0.002}Te$ p -типу, отриманого методом ІПС [26], демонструють більш високе значення ZT для зразка $Ge_{0.96}Vix_{0.04}Te$.

5. Застосування

5.1. Термоелектричний модуль

Для отримання максимальної ТЕ ефективності пропонуємо виготовляти композитні ТЕ модулі (ТЕМ) з багат шарових монопар, розроблених для заданих температурних градієнтів, згідно з пропозицією проф. З. Дашевського [9]. Кожен ступень повинен бути зроблений з іншого шару матеріалу. Кожен матеріал підібрано таким

чином, щоб його ZT був максимальним у діапазоні температур, що переважає у відповідному ступені.

Структура та склад багатошарової (багатоступеневої) ТЕ монопарі, призначеної для роботи в діапазоні температур 300 – 900 К, представлені на Рис. 6. Матеріал першого шару був виготовлений з низькотемпературних ТЕ матеріалів (інтервал температур 300 – 600 К) на основі Bi_2Te_3 n - та p -типу, виготовлених методом гарячого пресування (шари 2 і 5). Матеріалами другого та третього шарів для термоелектричної гілки n -типу були сполуки на основі PbTe , а саме PbTe , легований йодом (3) та $\text{Pb}_{0.999}\text{InTe}_{0.999}\text{I}_{0.001}$ (4). Другий шар термоелектричної гілки p -типу був виготовлений з $\text{Ge}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ (7) за допомогою іскрового плазмового спікання (ІПС). Металеві контакти були виготовлені гарячим пресуванням, а саме кобальтовий шар (1) як контакт між гілками n -типу та p -типу по холодній стороні та шар заліза (9) як контакт між гілками n -типу та p -типу по гарячій стороні. Тонкий шар сильно легovanого SnTe p -типу (8), отриманого за допомогою ІПС, використовувався для зменшення контактного опору для p -гілки по гарячій стороні.

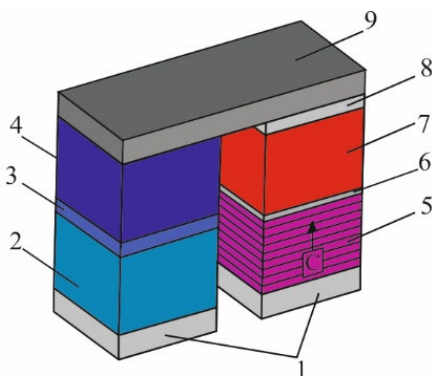


Рис. 6. Схематичний вигляд багатошарової термоелектричної генераторної монопарі для діапазону температур $T_c = 320$ К і $T_h = 900$ К. 1 – металевий контакт з $\text{Co} + 6$ ваг % Bi , отриманий гарячим пресуванням. 2 – ТЕ шар n -типу, отриманий гарячим пресуванням n - $\text{Bi}_{2.7}\text{Se}_{0.3}\text{Te}_3$. 3 – ТЕ шар n -типу, отриманий ІПС of n - $\text{Pb}_1\text{Te}_{0.999}\text{I}_{0.001}$. 4 – ТЕ шар n -типу, отриманий ІПС n - $\text{Pb}_{0.999}\text{In}_{0.001}\text{Te}_{0.999}\text{I}_{0.001}$. 5 – ТЕ шар p -типу, отриманий гарячим пресуванням p - $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$, орієнтованим вздовж осі C . 6 – тонкий антидифузійний шар, отриманий гарячим пресуванням сполуки CoGe_2 . 7 – ТЕ шар p -типу, отриманий ІПС p - $\text{Ge}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}\text{Te}$. 8 – тонкий сильно легований шар SnTe p -типу, отриманий ІПС для покращення омічного контакту. 9 – Fe металевий контакт по гарячій стороні, отриманий гарячим пресуванням

Було виготовлено кілька багатошарових монопар, і їх ефективність була виміряна за допомогою установки, описаної в підрозділі 3.1. Експерименти показали, що ефективність перетворення енергії досягла високого значення ~ 14 – 15% при роботі між гарячою температурою $T_h = 900$ К і холодною температурою $T_c = 320$ К.

Виготовлення запропонованого термоелектричного модуля (ТЕМ) (Рис. 7) може включати наступні етапи:

1. Збирання розроблених ТЕ монопар в алюмінієву касету (Рис. 7 а).
2. Спікання касети методом гарячого пресування (протягом 0.5 год при $T_h = 700$ К в атмосфері аргону) (Рис. 7 б).

3. Утворення ланцюга з послідовно з'єднаних термоелементів.
4. Збирання ТЕ модуля в захисному корпусі з тонкого листа нержавіючої сталі (атмосфера аргону).

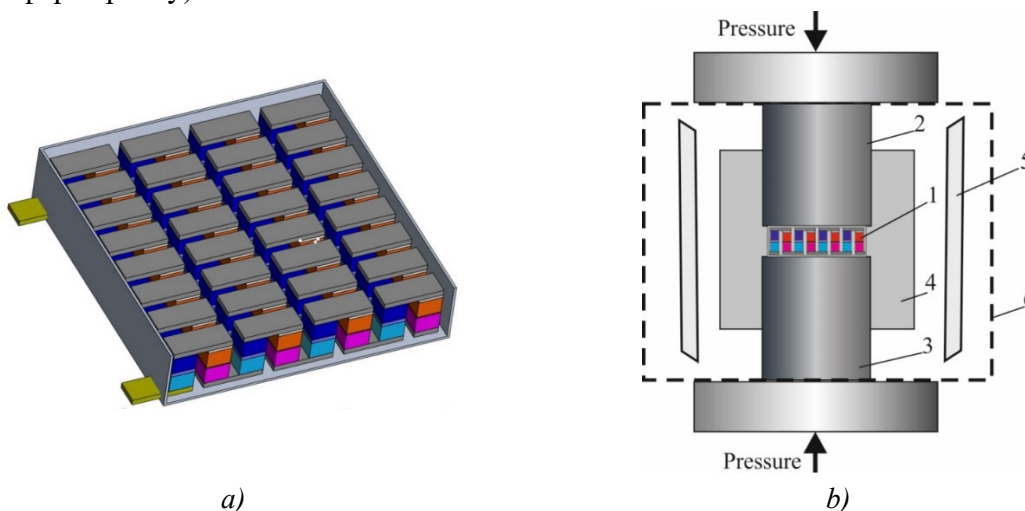


Рис.7. Збирання термоелектричних монопар в алюмінієву касету (а). Процес спікання (б)

Таблиця 1

Характеристики термоелектричного модуля

Розміри, мм-мм-мм	Кількість монопар	Гаряча температура, T_h , К	Холодна температура, T_c , К	Зовнішня напруга U , В	Струм I , А	Електрична потужність P_e , Вт
100-20-10	50	900	300-320	4	20	80

5.2. Сонячна термоелектрична система (СТЕС)

Перший проект газового термоелектричного генератора електричною потужністю 170 Вт і ККД $\sim 8\%$ на основі багатоступеневих термоелектричних модулів ($T_h = 800$ К, $T_c = 350$ К) був розроблений в лабораторії проф. З.Дашевського в 1993 році. Ці ТЕГ забезпечували високу надійність і тривалий час роботи ~ 25 років [9].

Схематичний вигляд нової сонячної термоелектричної системи (СТЕС) показаний на Рис. 8. Сонячне випромінювання збирається приймачем світла (1) із системою стеження (2) (геліостат) і направляється на абсорбер (3). Тепло акумулюється в частині (4) СТЕС у фазо змінному матеріалі, температура плавлення якого близька до оптимальної робочої температури термоелектричного модуля (ТЕМ) (6). Частина теплової енергії (до 15%) перетворюється в електричну за рахунок різниці ΔT між температурами сонячного абсорбера (3) і радіаторів (7) на холодній стороні ТЕМ. Холодна частина ТЕМ контактує з радіатором (7), обладнаним тепловими трубками (8) [36] для інтенсифікації теплового потоку та направлення його на зовнішні радіатори (9). У звичайному ТЕМ радіатори охолодження розсіюють більшу частину теплової енергії в навколишнє середовище [37] за рахунок конвекції та випромінювання. У цій роботі пропонується використовувати спеціальний тип фотонного випромінювального охолоджувача [38–41] з посиленою радіаційною частиною.

5.2.1. Колектор світла

Сонячний колектор являє собою лінзу Френеля [37] з системою відстеження Сонця - геліостатом [38]. Його головні особливості полягають у тому, що він являє собою тонкий пластиковий лист із тисненими концентричними канавками трикутного профілю. Площа такої лінзи розраховується з робочої потужності ТЕМ і для потужності 5 кВт повинна бути близько $5 \div 6 \text{ м}^2$. Такий колектор має просту конструкцію, високу точність, малу вагу і вартість. Мала вага в поєднанні з геліостатом також забезпечує високу точність відстеження при використанні невеликих двигунів і приводних механізмів.

Відстеження Сонця використовує полярну систему координат (той самий базовий механізм, що й у годиннику) для легкого й точного відстеження. Крім того, унікальна конструкція, що поєднує головні осі руху з оптичною віссю, дозволяє направляти концентроване сонячне випромінювання на стаціонарний приймач з невеликим круглим вікном.

Для приймача сонячного випромінювання запропоновано конструкцію типу порожнистої інтегруючої сфери з низькоемісійного матеріалу (наприклад, нержавіючої сталі або молібдену). Поверхня кулі за бажанням може бути покрита термостійким світлопоглинаючим матеріалом, таким як сажа або вуглецеві нанотрубки [39]. Сама така поверхня добре поглинає сонячне випромінювання завдяки мікронерівностям. Крім того, відбита і розсіяна енергія потрапляє на інші частини кулі, де додатково поглинається. Втрата енергії в такому приймачі обумовлена лише невеликою частиною випромінювання, що відбивається і повертається через мале приймальне віконце кулі, яке може бути додатково закрито кварцовим вікном з антивідблиском [40]. Таке вікно пропускає сонячне світло та відбиває фотони низької енергії, що виходять із нагрітої сфери, таким чином зменшуючи втрати сонячної енергії.

5.2.2. Накопичувач теплової енергії

Накопичувач тепла (рис. 8) базується на фазозмінному матеріалі (PCM) із прихованою теплотою плавлення, що використовується для накопичення енергії. Сонячний приймач (3) інтегрований в резервуар (4). Це робиться для того, щоб забезпечити рівномірне поглинання та зменшити теплові та гідростатичні навантаження (тобто утворення локальних рідинних кишень, де може виникнути високий тиск). Енергія, поглинена такою сферою, змушує фазозмінний матеріал в акумуляторі системи нагріватися і плавитися. Така батарея використовує накопичену енергію фазового переходу для підтримки температури гарячого кінця термоперетворювача для вироблення електроенергії в темну частину доби. Поточна конструкція пропонує використовувати Al з температурою плавлення близько 923 К як фазозмінний матеріал. Al нетоксичний, екологічно безпечний і легкодоступний. Крім того, він має відносно високу теплоту плавлення, що забезпечує високу щільність зберігання (400 Джоулів на грам). Нарешті, температура плавлення Al може бути налаштована на 900 К шляхом легування Cu, що відповідає передбачуваній оптимальній високій температурі системи.

Щоб приблизно оцінити вагу Al, необхідну для збереження теплової енергії у вигляді енергії плавлення для системи з тепловою потужністю $Q = 5 \text{ кВт}$, ми повинні

розділити зібрану енергію протягом 12 годин доби на питому теплоту плавлення Al $h = 10.79$ кДж/моль і помножити на молярну масу Al $M=26,98$ г/моль. Результуюча вага Al становить близько 540 кг.

5.2.3. Термоелектричний блок живлення (ТЕБЖ)

Схематичний вигляд ТЕБЖ представлений на Рис. 8. Коли розглядається можливість застосування в автономному перетворювачі сонячної енергії, його можна класифікувати з точки зору потужності, якості енергії, робочої температури, розташування та використання тепла. Температура теплообмінника (5), з'єднаного з ТЕБЖ, стабільно становить близько 900 К. Розроблено концептуальну конструкцію ТЕБЖ для теплообмінника (5) площею $F = 1$ м² і тепловою потужністю $Q = 5$ кВт. ТЕБЖ складається з 6 ТЕМ (6), з'єднаних електрично послідовно і термічно паралельно. Холодна сторона кожного ТЕМ з'єднана з радіатором (7), оснащеним тепловими трубками (8) [36]. Теплоносієм в теплових трубках є розчин ацетону при температурі 310 К.

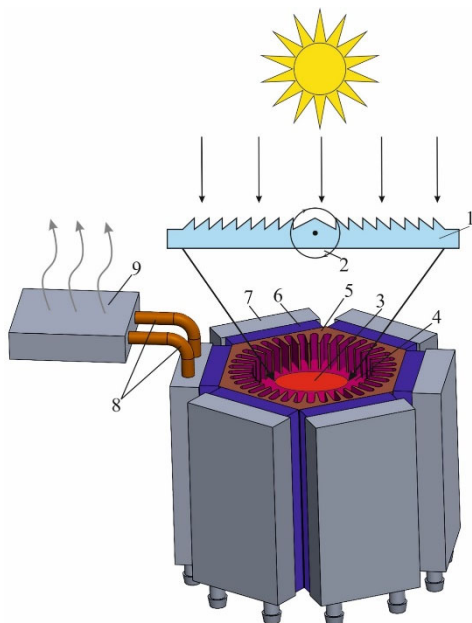


Рис. 8. Схематичний вигляд сонячної термоелектричної системи (СТЕС):
1 – лінза Френеля, 2 – геліостат,
3 – вхід сонячного приймача (чорне тіло),
4 – термічний накопичувач (Al сплав),
5 – теплообмінник, 6 – термоелектричний модуль (ТЕМ), 7 – радіатор з тепловими трубками, 8 – теплові трубки, 9 – фотонний радіаційний охолоджувач

Теплові трубки інтенсифікують тепловий потік і направляють його на зовнішні радіатори (9) фотонного радіаційного охолоджувача спеціального типу [41] з посиленою радіаційною частиною. Експериментально продемонстровано посилене радіаційне охолодження при температурі навколишнього повітря під прямими сонячними променями. Такий тепловий випромінювач відбиває 97 % падаючого сонячного світла, випромінюючи при цьому сильно і вибірково у вікні прозорості атмосфери $8\div 13$ мкм. Під прямими сонячними променями з потужністю понад 850 Вт на квадратний метр фотонний радіаційний охолоджувач охолоджується приблизно на 5 К нижче температури навколишнього повітря та має потужність охолодження 40.1 Вт на квадратний метр за температури навколишнього повітря.

Ми очікуємо, що прототип такої гібридної системи може виробляти $\sim 400\text{--}500$ Вт електроенергії. Решту теплової енергії потенційно можна використовувати для опалення

та гарячого водопостачання. Перевагою такої системи є висока стабільність без оперативного обслуговування протягом близько одного року і тривалий термін служби не менше ~20–25 років.

6. Розробка високоефективного плівкового термоелектричного модуля для сонячних застосувань

Зараз мікроенергетичні перетворювачі для збору енергії більш корисні, ніж стандартні електричні батареї. Вони стали реалізованими завдяки різкому зниженню енергоспоживання електронних компонентів, спричиненому прогресом у галузі зберігання, мініатюризації та оптимізації електроенергії [42–50]. Ці плівки були виготовлені шляхом спільного випаровування, молекулярно-променевої епітаксії, техніки гарячої стінки, магнетронного розпилення та імпульсного лазерного осадження. Проте високого значення добротності Z для плівок на основі Bi_2Te_3 порівнянного з таким для об'ємних кристалів ($Z \sim 3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) [9], тривалий час не вдавалося досягти. Нещодавно в лабораторії проф. З. Дашевського було отримано високе значення $Z \approx 3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ при $T = 300 \text{ K}$ для плівок $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типу [30].

Для виготовлення плівки використовувалася тонка поліїмідна підкладка товщиною ~10 мкм, щоб мінімізувати негативні тепловтрати. Перевагами поліїмідного матеріалу є надзвичайно низька теплопровідність (~3.5 Вт см⁻¹ К⁻¹) і висока гнучкість [51]. Використання гнучкої поліїмідної підкладки та перфораційних надрізів між p - і n -гілками дозволило нам розробити компактну (пакетовану) конструкцію плівкового термоелектричного модуля (ПТЕМ).

6.1 Термоелектричні властивості

Усі плівки p -типу ($\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te} + 0.5$ ваг. % Te та $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te} + 1.0$ ваг. % Te) та n -типу ($\text{Pb}_{0.9995}\text{In}_{0.0005}\text{Te}$ та $\text{PbTe}_{0.9996}\text{I}_{0.0004}$) виготовляли на тонкій гнучкій поліїмідній підкладці [51].

На Рис. 9 а представлено коефіцієнт Зеебека S для цих плівок у всьому діапазоні температур 300 – 600 К. Температурний тренд коефіцієнта Зеебека для плівок p -типу має максимум, а потім спадає через вплив власних носіїв, що характерно для вузькозонних напівпровідників.

Електропровідність досліджуваних плівок зменшується в досліджуваному діапазоні температур, що свідчить про металевий характер (рис. 9 б). Чудова термоелектрична характеристика виготовлених плівок була підтверджена оцінкою коефіцієнта потужності $P = S^2 \sigma$. (Рис. 9 с). Максимальне значення становило $S^2 \sigma \approx 50 \text{ Вт/смК}$ при $T = 300 \text{ K}$ для плівок p -типу, що практично дорівнює коефіцієнту потужності для найкращих об'ємних зразків з таким самим хімічним складом [13, 25].

У таблиці 2 наведено виміряні термоелектричні характеристики (коефіцієнт Зеебека S , електропровідність σ і теплопровідність κ) при $T = 300 \text{ K}$ для плівок p і n типу різного складу. Методика вимірювання S , σ і κ представлена в [31].

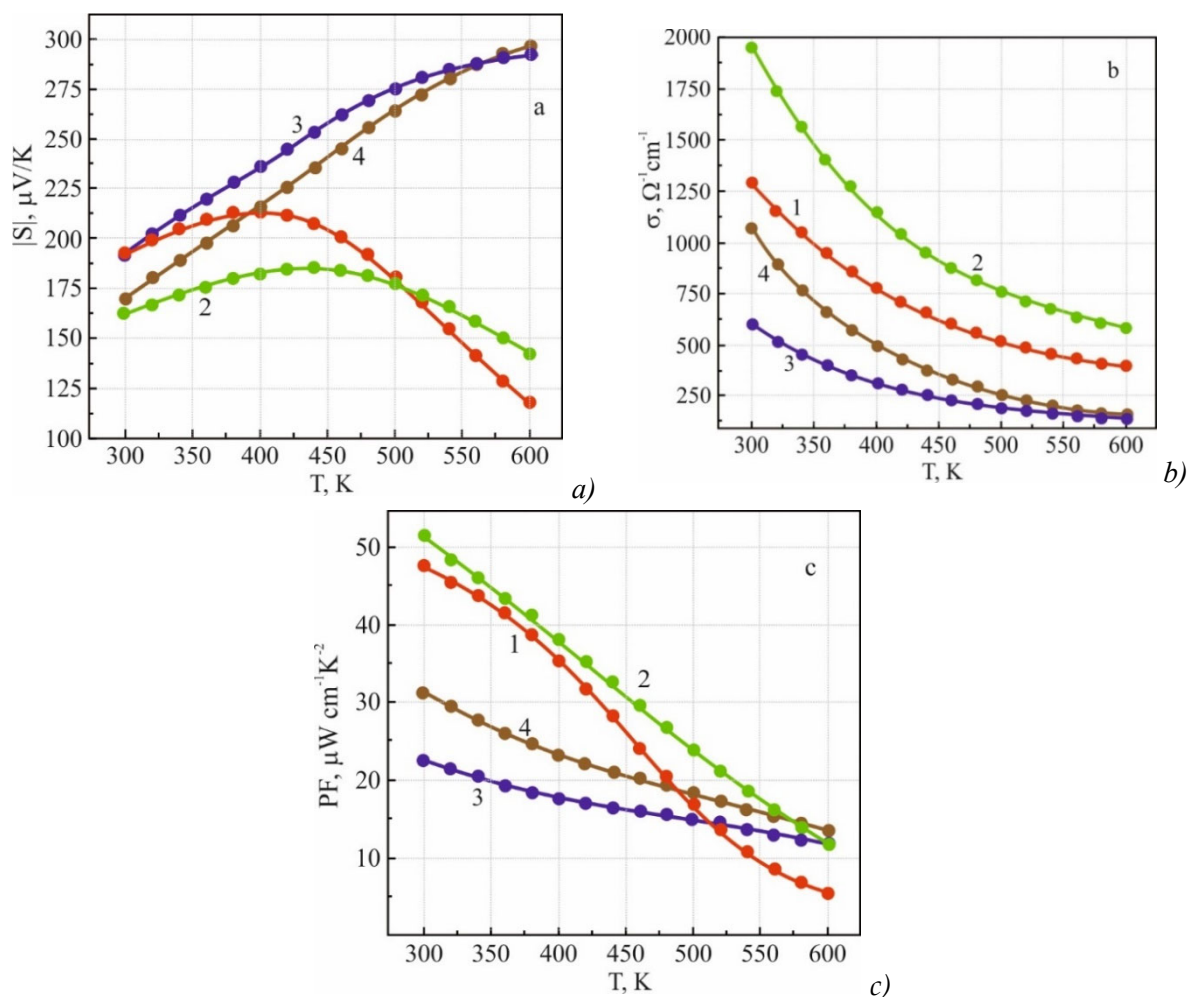


Рис. 9. Температурна залежність коефіцієнта Зеебека S (абсолютне значення) (а), електропровідності σ (b) і коефіцієнта потужності $P = S^2 \sigma$ (c) як функція температури для термоелектричних плівок p - і n -типу, отриманих методом швидкого випарування.

1 – $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}$ p -типу + 1.0 ваг. % Te . 2 – $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}$ p -типу + 0.5 ваг. % Te .
 3 – $\text{Pb}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Te}$ n -типу. 4 – $\text{PbTe}_{0.99}\text{I}_{0.001}$

Таблиця 2

Термоелектричні властивості p -типу $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ і n -типу $\text{PbTe}:\text{In}$ плівок і об'ємних кристалів при $T = 300\text{ K}$

Склад	Тип матеріалу	Коефіцієнт Зеебека S , мкВ/К	Електропровідність σ , $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	Теплопровідність $\kappa \times 10^3$, Вт/см·К	Добротність $Z \times 10^3$, K^{-1}	Посилання
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + 1.0$ ваг. % Te	плівка	190	1250	15	3.0	
$\text{Pb}_{0.999}\text{In}_{0.001}\text{Te}$	плівка	-190	670	20	1.2	
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$	об'ємний	200	1150	16	3.0	[13]
$\text{Pb}_{0.999}\text{In}_{0.001}\text{Te}$	об'ємний	-200	600	23	1.1	[24]

6.2. Сонячний плівковий термоелектричний модуль (ПТЕМ) на гнучкій підкладці

Виготовлення ПТЕМ включає наступні етапи:

1 Приготування гілок плівки $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ p -типу товщиною ~ 3 мкм з обох боків поліімідної підкладки (~ 10 мкм).

2. Приготування гілок плівки $\text{Pb}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{Te}$ n -типу товщиною ~ 3 мкм з обох боків поліімідної підкладки.

3. Виготовлення перфораційних отворів між p - і n -типами гілок. Розмір надрізу $\sim 0,2$ мм, відстань між надрізами ~ 1 мм.

4. Виготовлення електричної комутації між гілками p - та n -типу шарами Cr та Au товщиною 0.1 та 1 мкм відповідно з обох боків поліімідної підкладки та всередині перфораційних надрізів.

5. Виготовлення тонкого захисного покриття товщиною ~ 0.5 мкм з обох сторін ПТЕМ плазмохімічним методом полімеризації циклогексану [52].

Схематичний вигляд основних етапів виготовлення гнучкого ПТЕМ на основі термоелектричних матеріалів p - $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ та n - $\text{PbTe}:\text{In}$ наведено на Рис. 10.

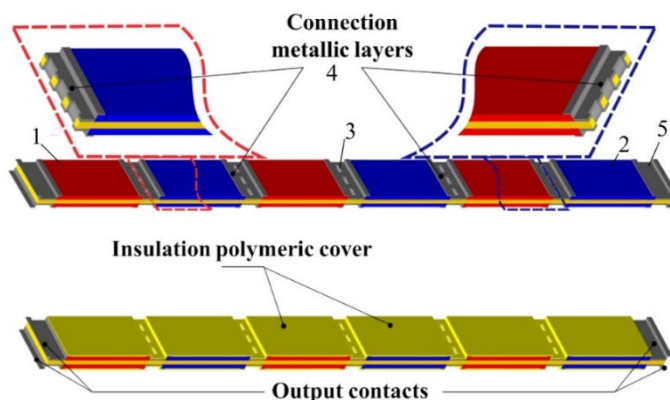


Рис. 10. Схематичний вигляд ПТЕМ.: а) – планарна конструкція. б) вигляд плівкового модуля після нанесення захисного покриття. 1 – p -гілки. 2 – n -гілки. 3 – перфорація, 4 – металеві комутаційні шари між гілками, 5 – вихідні електричні контакти

6.3. Сонячне застосування ПТЕМ

ПТЕМ можна використовувати для виготовлення плівкового сонячного термоелектричного перетворювача (генератора). Принцип його роботи можна описати так: сонячне випромінювання, що надходить, створює температурний градієнт у ПТЕМ, який генерує електроенергію за рахунок термоелектричного ефекту. Схематичний вигляд запропонованого сонячного термоелектричного перетворювача представлено на Рис. 11. Електричну напругу індукували нагріванням гарячої сторони плівкових термоелектричних монопар. Температура холодної сторони плівкових термоелектричних монопар стабілізувалася чорним тілом з температурою 300 К.

Гнучка поліімідна підкладка та перфораційні розрізи між p - і n -гілками дозволяють згинати підкладку вздовж перфорації та створювати компактну (упаковану) конструкцію ПТЕМ.

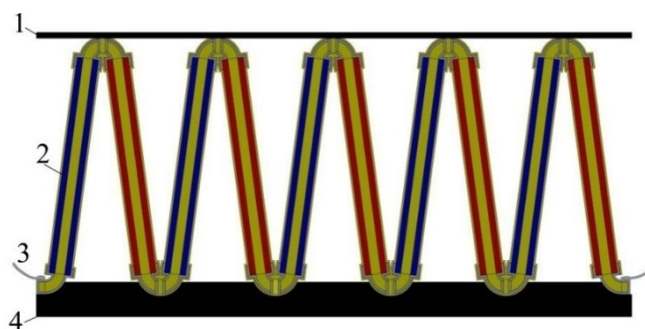


Рис. 11. Схематичний вигляд плівкового сонячного термоелектричного перетворювача.

1 – абсорбційний шар. 2 – ПТЕМ на гнучкій (поліімідній) підкладці.

3 – електричні контакти. 4 – радіатор (чорне тіло)

Такі плівкові термоелектричні перетворювачі з вихідною напругою в кілька вольт і електричною потужністю в кілька мікровоат при температурі гарячої сторони ПТЕМ $T_h \sim 400$ К можуть бути використані в мікросистемах сонячної енергетики.

Висновки

Через збільшення попиту на енергію та виснаження природних ресурсів розвиток технологій збору енергії стає дуже важливим. Висока надійність і тривалий час експлуатації зумовили широке застосування ТЕГ в космічній промисловості та газопровідних системах. Подальший розвиток і ширше застосування сонячних ТЕГ в основному обмежується їх відносно низькими ККД перетворення. Для подолання цієї проблеми ми вперше пропонуємо використовувати пряме перетворення сонячної енергії високоефективними термоелектричними модулями для створення автономних систем з електричною потужністю до 500 Вт і електричним ККД до 15 %.

Для досягнення цієї мети розроблено унікальний багатошаровий (багатоступеневий) термоелектричний модуль. Для забезпечення широкого діапазону робочих температур було обрано два типи вискоефективних термоелектричних матеріалів.

Перший тип – це «низькотемпературні» термоелектрики (діапазон температур 300 – 600 К) на основі сполук Bi_2Te_3 (тверді розчини n -типу $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$, твердий розчин p -типу $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ з орієнтацією уздовж кристалічної осі C), отримані методом гарячого пресування в атмосфері аргону.

Другий тип – це «середньотемпературні» термоелектрики (діапазон температур 600–900 К), виготовлені сучасним методом ІПС. Для термоелектриків n -типу використовувалися два ступеня: – перший ступень – класичний PbTe , легований йодом, і другий ступень – новий матеріал PbTe , легований індієм, створюючи резонансний рівень в зоні провідності, що забезпечувало практично незмінне значення середньої добротності ZT в широкому діапазоні температур.

Термоелектрики p -типу створені на основі напівпровідникової сполуки GeTe , легованої Bi до 5 атомних %. Це дозволило знизити концентрацію дірок до значень, близьких до оптимальних з точки зору ТЕ ефективності (ZT). З іншого боку, цей

термоелектрик мав задовільні механічні властивості, на відміну від високоефективного РbТе р-типу.

Нами вперше розроблено плівкові термоелектричні модулі на тонкій гнучкій підкладці зі значеннями добротності Z , порівнянними з об'ємними модулями. Такі плівкові термоелектричні перетворювачі з вихідною напругою в кілька вольт і електричною потужністю в кілька мікروات можуть бути використані в мікросистемах сонячної енергетики.

Авторські внески: С. Мамикін – головний дослідник; Б. Дзундза – Дослідження та візуалізація; Р. Шнек – управління проектами та концептуалізація; Л. Вихор – Розрахунки; З. Дашевський – Керівництво.

Фінансування: це дослідження не отримувало зовнішнього фінансування.

Конфлікт інтересів: автори заявляють, що вони не мають відомих конкуруючих фінансових інтересів або особистих стосунків, які могли б вплинути на роботу, про яку йдеться в цій статті.

Інформація про авторів

Мамикін С. – Ph.D. (Physics).

Дзундза Б. – D.Sc. (Technical Sciences), професор.

Шнек Р. – D.Sc., професор.

Вихор Л. – D.Sc. (Phys.-Math.).

Дашевський З. – D.Sc. (Phys.-Math.), професор.

Література

1. M.A. Zoui, S. Bentouba, J.G. Stocholm, M. Bourouis (2020). A review on thermoelectric generators: Progress and applications, *Energies*, 13, 3606.
2. D. Champier, Thermoelectric generators: A review of applications (2017). *Energy Conversion and Management* 140, 167 – 181.
3. L.N. Vikhor, L.I. Anatyshuk (2009). Generator modules of segmented thermoelements, *Energy Conversion and Management* 50, 2366 – 2372
4. T.M. Maslamani, A.I. Omer, M. Majid (2014). Development of solar thermoelectric generator, *European Scientific Journal* 10.
5. Z. Dashevsky, D. Kaftori, D. Rabinovich (1998). High efficiency thermoelectric unit within an autonomous solar energy converter, in: Seventeenth International Conference on Thermoelectrics. Proceedings ICT98 (Cat. No. 98TH8365), IEEE, 531 – 534.
6. S.S. Indira, C.A. Vaithilingam, K.-K. Chong, R. Saidur, M. Faizal, S. Abubakar, S. Paiman (2020). A review on various configurations of hybrid concentrator photovoltaic and thermoelectric generator system, *Solar Energy* 201, 122 – 148.
7. H. Field (1997). Solar cell spectral response measurement errors related to spectral band width and chopped light waveform, in: Conference Record of the Twenty Sixth IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1997, IEEE, 471 – 474.

8. G. Huang, S.R. Curt, K. Wang, C.N. Markides (2020). Challenges and opportunities for nanomaterials in spectral splitting for high-performance hybrid solar photovoltaic-thermal applications: a review, *Nano Materials Science* 2, 183 – 203.
9. Dashevsky, A. Jarashneli, Y. Unigovski, B. Dzunzda, F. Gao, R.Z. Shneck (2022). Development of a High Performance Gas Thermoelectric Generator (TEG) with Possible Use of Waste Heat, *Energies* 15, 3960.
10. S. El Oualid, F. Kosior, A. Dauscher, C. Candolfi, G. Span, E. Mehmedovic, J. Paris, B. Lenoir (2020). Innovative design of bismuth-telluride-based thermoelectric micro-generators with high output power, *Energy & Environmental Science* 13, 3579 – 3591.
11. M.K. Rad, A. Rezanian, M. Omid, A. Rajabipour, L. Rosendahl (2019). Study on material properties effect for maximization of thermoelectric power generation, *Renewable energy* 138, 236 – 242.
12. H. Mamur, M. Bhuiyan, F. Korkmaz, M. Nil, A review on bismuth telluride (Bi_2Te_3) nanostructure for thermoelectric applications (2018). *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 82, 4159 – 4169.
13. M. Maksymuk, B. Dzunzda, O. Matkivsky, I. Horichok, R. Shneck, Z. Dashevsky (2022). Development of the high performance thermoelectric unicouple based on Bi_2Te_3 compounds, *Journal of Power Sources* 530, 231 – 301.
14. C. Gayner, K.K. Kar (2016). Recent advances in thermoelectric materials, *Progress in Materials Science* 83, 330 – 382.
15. J.R. Sootsman, D.Y. Chung, M.G. Kanatzidis (2009). New and old concepts in thermoelectric materials, *Angewandte Chemie International Edition* 48, 8616 – 8639.
16. O. Ben-Yehuda, R. Shuker, Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M.P. Dariel (2007). High textured Bi_2Te_3 -based materials for thermoelectric energy conversion. *Journal of Applied Physics* 101, 25 – 32.
17. D.-B. Hyun, J.-S. Hwang, J.-D. Shim, T.S. Oh (2001). Thermoelectric properties of $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ alloys fabricated by hot-pressing method, *Journal of materials science* 36, 1285 – 1291.
18. Taras Parashchuk, Rafal Knura, Oleksandr Cherniushok, and Krzysztof T. Wojciechowski (2022). Ultralow Lattice Thermal Conductivity and Improved Thermoelectric Performance in Cl-Doped $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ Alloys, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 14, 33567 – 33579
19. R. Knura, M. Maksymuk, T. Parashchuk and K.T. Wojciechowski (2024). Achieving high thermoelectric conversion efficiency in Bi_2Te_3 -based stepwise legs through bandgap tuning and chemical potential engineering, *Dalton Trans.* 53, 123
20. Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M. Dariel (2005). High performance *n*-type PbTe -based materials for thermoelectric applications, *Physica B: Condensed Matter* 363, 196 – 205.
21. T. Parashchuk, I. Horichok, A. Kosonowski, O. Cherniushok, P. Wyzga, G. Cempura, A. Kruk, K.T. Wojciechowski (2021). Insight into the transport properties and enhanced thermoelectric performance of *n*-type $\text{Pb}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$, *Journal of Alloys and Compounds* 860, 158355.
22. R. Knura, T. Parashchuk, A. Yoshiasa, K.T. Wojciechowski (2021). Origins of low lattice thermal conductivity of $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ alloys for thermoelectric applications, *Dalton*

Transactions, 50, 4323 – 4334.

23. I. Petsagkourakis, K. Tybrandt, X. Crispin, I. Ohkubo, N. Satoh, T. Mori (2018). Thermoelectric materials and applications for energy harvesting power generation, *Science and technology of advanced materials* 19, 836 – 862.
24. T. Parashchuk, Z. Dashevsky, K. Wojciechowski (2019). Feasibility of a high stable PbTe: In semiconductor for thermoelectric energy applications, *Journal of Applied Physics* 125, 245103.
25. K.T. Wojciechowski, T. Parashchuk, B. Wiendlocha, O. Cherniushok, Z. Dashevsky (2020) Highly efficient *n*-type PbTe developed by advanced electronic structure engineering, *Journal of Materials Chemistry C* 8, 13270 – 13285.
26. T. Parashchuk, B. Wiendlocha, O. Cherniushok, R. Knura, K.T. Wojciechowski (2021). High thermoelectric performance of *p*-type PbTe enabled by the synergy of resonance scattering and lattice softening, *ACS Applied Materials & Interfaces* 13, 49027 – 49042.
27. B. Srinivasan, R. Gautier, F. Gucci, B. Fontaine, J.-F. Halet, F. Chevire, C. Boussard-Plédel, M.J. Reece, B. Bureau (2018). Impact of coinage metal insertion on the thermoelectric properties of GeTe solid-state solutions, *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 227 – 235.
28. Z. Dashevsky, I. Horichok, M. Maksymuk, A.R. Muchtar, B. Srinivasan, T. Mori (2022). Feasibility of high performance in *p*-type $\text{Ge}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ materials for thermoelectric modules, *Journal of the American Ceramic Society*, 105, 4500 – 4511.
29. T. Parashchuk, B. Wiendlocha, O. Cherniushok, K. Pryga, K. Ciesielski, E. Toberer, K.T. Wojciechowski (2024). Multiple defect states engineering towards high thermoelectric performance in GeTe-based materials, *Chemical Engineering Journal* 499, 156250.
30. T. Parashchuk, O. Kostyuk, L. Nykyruy, Z. Dashevsky (2020). High thermoelectric performance of *p*-type $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ films on flexible substrate, *Materials Chemistry and Physics* 253, 123427.
31. B. Dzundza, L. Nykyruy, T. Parashchuk, E. Ivakin, Y. Yavorsky, L. Chernyak, Z. Dashevsky (2020). Transport and thermoelectric performance of *n*-type PbTe films, *Physica B* 588, 412178.
32. B.S. Dzundza, O.B. Kostyuk, U.M. Pysklynets, Z.M. Dashevsky (2023), Development of high-precision hardware and software tools for automated determination of the characteristics of thermoelectric devices, *J. Physics and Chemistry of Solid State* 24, 278.
33. Z. Dashevsky, S. Shusterman, M. Dariel, I. Drabkin (2002), Thermoelectric efficiency in graded indium-doped PbTe crystals, *Journal of Applied Physics*, 92, 1425 – 1430.
34. J.P. Heremans, B. Wiendlocha, A.M. Chamoire (2012). Resonant levels in bulk thermoelectric semiconductors, *Energy & Environmental Science*, 5, 5510 – 5530.
35. A. Bali, R. Chetty, A. Sharma, G. Rogl, P. Heinrich, S. Suwas, D.K. Misra, P. Rogl, E. Bauer, R.C. Mallik (2016). Thermoelectric properties of In and I doped PbTe, *Journal of Applied Physics*, 120, 175101.
36. A. Faghri (2014). Heat pipes: review, opportunities and challenges, *Frontiers in Heat Pipes (FHP)* 5.
37. W. Xie, Y. Dai, R. Wang, K. Sumathy (2011). Concentrated solar energy applications using

- Fresnel lenses: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15, 2588.
38. A. Pfahl, J. Coventry, M. Röger, F. Wolfertstetter, J.F. Vásquez-Arango, F. Gross, M. Arjomandi, P. Schwarzbözl, M. Geiger, P. Liedke (2017). Progress in heliostat development, *Solar Energy*, 152, 3 – 37.
 39. L. Li, X. Gao, G. Zhang, W. Xie, F. Wang, W. Yao (2019). Combined solar concentration and carbon nanotube absorber for high performance solar thermoelectric generators, *Energy Conversion and Management* 183, 109.
 40. H.K. Raut, V.A. Ganesh, A.S. Nair, S. Ramakrishna (2011). Anti-reflective coatings: A critical, in-depth review, *Energy & Environmental Science* 4, 3779.
 41. A.P. Raman, M.A. Anoma, L. Zhu, E. Rephaeli, S. Fan (2014). Passive radiative cooling below ambient air temperature under direct sunlight, *Nature*, 515, 540.
 42. G.J. Snyder, J.R. Lim, C.K. Huang, and J.P. Fleurial (2003). Thermoelectric microdevice fabricated by a MEMS-like electrochemical process. *Nature materials* 2, 528.
 43. M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki, H. Tsukamoto (2007). Fabrication and characterization by bismuth - telluride - based alloy thin-film thermoelectric generators by a flash evaporation method. *Sens. Actuators A* 138, 329.
 44. J. Kurosaki, A. Yamamoto, S. Tanaka, J. Cannon, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto (2009). Fabrication and evaluation of a thermoelectric microdevice on a free-standing substrate, *J. Electron. Mater.* 38, 1326.
 45. P. Fan, Z. Zheng, V.Li, G. (2015). Lin. Low-cost flexible thin-film thermoelectric generator on zinc-based thermoelectric material. *Appl. Phys. Lett.* 106, 073901.
 46. M. Takashiri, T. Shirakawa, K. Miyazaki, and H. Tsukamoto (2007). Fabrication and characterization of bismuth–telluride-based alloy thin-film thermoelectric generators by a flash evaporation method, *Sens. Actuators A Phys.* 138, 329.
 47. P. Fan, Z.-H. Zheng, Z.-K. Cai, T.-B Chen, P.-J. Liu, X.-M. Cai, D.-P. Zhang, G.-X. Liang, and J.-T Luo (2013), The high performance of a thin-film thermoelectric generator with heat flow running parallel to film surface, *Appl. Phys. Lett.* 102, 033904.
 48. M. Mizoshiri, M. Makami, K. Ozaki, K. Kozayashi.(2012). Thin film thermoelectric Modules for power generation using focused solar light, *J. of Elect. Mat.* 41, 1917.
 49. K. Tappura, K. Jaakkola (2018). A Thin film thermoelectric generator for large area applications, *Proceeding* 2, 779.
 50. P. Fan, Z. Zheng, Z. Cai, T. Chen, P. Liu (2013). The high performance of a thin-film thermoelectric generator with heat flow running parallel to film surface, *Appl. Phys. Lett.* 102, 033904.
 51. M. Maksymuk, T. Parashchuk, B. Dzundza, L. Nykyruy, L. Chernyak, Z. Dashevsky (2021) Development of the flexible film thermoelectric microgenerator based on Bi₂Te₃ alloys. *J. Materials Today Energy* 21, 100573.
 52. O. Kostyuk, Ya. Yavorsky, B. Dzundza, Z. Dashevsky (2021). Development of thermal detector based on flexible film thermoelectric module. *J. Physics and Chemistry of Solid State.* 22, 45.

Надійшла до редакції 30.01.2025

S. Mamykin¹ (<https://orcid.org/0000-0002-9427-324X>),
B. Dzundza² (<https://orcid.org/0000-0002-6657-5347>),
R. Shneck³ (<https://orcid.org/0000-0002-5802-1352>),
L. Vikhor⁴ (<https://orcid.org/0000-0002-8065-0526>),
Z. Dashevsky³ (<https://orcid.org/0000-0001-9268-4873>)

¹V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, 03028, Ukraine;

²Department of Computer Technique, Vasyl Stefanyk Precarpathian
National University, Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine;

³Department of Materials Engineering, Ben-Gurion University
of the Negev, Beer-Sheva, 84105, Israel;

⁴Institute of Thermoelectricity of the NAS and MES
of Ukraine, 1 Nauky str., Chernivtsi, 58029, Ukraine

Development of Solar Energy Systems Based on High Performance Bulk and Film Thermoelectric Modules

Due to the increase in energy demand and depletion of natural resources, the development of energy harvesting technologies becomes very important. Thermoelectric devices, based on the direct conversion of heat into electrical energy, are the essential part of cost-effective, environmentally friendly, and fuel-saving energy sources for power generation, temperature sensors, and thermal management. High reliability and long operation time of thermoelectric energy systems lead to their extensive use in space industry and gas pipe systems. Development and wide application of solar thermoelectric converters (generators) is mainly limited by relatively low thermoelectric conversion efficiency. In this work, we suggest for the first time to use direct conversion of solar energy by systems based on high-performance multistage thermoelectric modules operating in the temperature range of 300 – 900 K for creation of autonomous systems with electric power up to 500 W and electric efficiency up to 15 %. Furthermore, we have developed film thermoelectric modules on thin flexible substrates with the figure of merit corresponding to that of bulk modules. Such film thermoelectric converters with output voltage of several volts and electric power of several microwatts can be used in solar energy micro-systems.

Key words: solar energy, thermoelectric module, figure of merit, film thermoelectric micro-converter.

Submitted: 30.01.2025