

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

---

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования

«Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

*На правах рукописи*

---

*Подпись аспиранта*

Буслаев Роман Дмитриевич

---

*ФИО аспиранта*

Синтез и реализация микроэлектронного термоэлектрического генератора

---

*наименование темы научно-квалификационной работы (заглавными буквами)*

05.27.06 – «Технология и оборудование для производства  
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

---

*отрасль науки (шифр и наименование научной специальности)*

11.06.01 – Электроника, радиотехника и системы связи

---

*наименование направленности (шифр и наименование направления)*

Академическая степень **Исследователь. Преподаватель-исследователь**

---

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**

Научный  
руководитель: Лобода Вера Владимировна, к.ф.-м.н.,  
доцент, директор Высшей школы электроники  
и микросистемной техники СПбПУ Петра  
Великого

---

*ученая степень, ученое звание, должность, ФИО  
полностью*

Санкт-Петербург, 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ</b> .....	10
<b>ГЛАВА 1 ОБЗОР И АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОСТРОЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ</b> .....	12
1.1 Общие сведения о термоэлектричестве и ТЭГ .....	12
1.2 Термоэлектрические материалы .....	18
1.2.1 Теллуриды висмута и сурьмы.....	20
1.3 Высокотемпературные материалы.....	23
1.3.1 Силицид рения $\text{ReSi}_{1,75}$ .....	24
1.3.2 Силицид рутения $\text{Ru}_2\text{Si}_3$ .....	24
1.3.3 Дисилицид хрома $\text{CrSi}_2$ .....	24
1.3.4 Силицид магний $\text{Mg}_2\text{Si}$ .....	25
1.4 Особенности технологии изготовления термоэлектрического генератора .....	28
1.5 Создание трехмерной модели термоэлектрического генератора .....	31
1.6 Конструктивные особенности термоэлектрических генераторов .....	37
Выводы .....	39
<b>ГЛАВА 2 СИНТЕЗ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА</b> .....	42
2.1 Основные термоэлектрические уравнения .....	42
2.2 Использование численных методов при разработке и построении трехмерной математической модели термоэлектрического генератора .....	46
2.2.1 Решение уравнений математической физики .....	46
2.2.2 Метод конечных разностей.....	48
2.2.3 Метод конечных объемов .....	50
2.2.4 Метод конечных элементов .....	51
2.2.4.1 Типы элементов .....	52
2.2.4.2 Метод конечных элементов при решении задачи термоэлектричества с использованием программного комплекса ANSYS WorkBench .....	54
2.3 Основы оптимизации при построении трехмерной модели термоэлектрического генератора.....	56
2.4 Технологические аспекты разработки термоэлектрического генератора.....	58
2.5 Электрохимическое осаждение .....	59
Выводы .....	63
<b>ГЛАВА 3 РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА</b> .....	65
3.1 Методика моделирования .....	65
3.2 Результаты моделирования.....	69

3.2.1 Построение трехмерной модели термоэлектрического генератора со структурой типа Uni-Leg .....	70
3.2.2 Расчет контактных сопротивлений для использования их при построении трехмерной модели термоэлектрического генератора .....	74
3.2.2.1 Фононные граничные сопротивления .....	74
3.2.2.2 Электронные граничные сопротивления .....	76
3.2.3 Моделирование гибкого термоэлектрического генератора на основе теллуридов.....	77
3.2.4 Оценка влияния линейных размеров составных частей ТЭГ на выходные характеристики.....	79
3.2.5 Моделирование микроэлектронного термоэлектрического генератора на основе размеров, снятых с опытного образца .....	84
Выводы .....	85
<b>ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ .....</b>	<b>87</b>
4.1 Электрохимическое осаждение и измерение электрофизических свойств тонких пленок .....	87
4.2 Измерение выходных параметров микроэлектронного термоэлектрического генератора..	97
4.3 Результаты экспериментального исследования и сравнение с данными трехмерной модели .....	101
Выводы .....	103
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>105</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>108</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЯ .....</b>	<b>117</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

Актуальность проблемы. В настоящее время актуальной задачей развития автономных источников электрической энергии является разработка простых и дешевых в производстве способов получения экологически чистой возобновляемой энергии. Современному обществу необходимы малогабаритные термоэлектрических генераторы малой мощности, обладающие высоким коэффициентом полезного действия (КПД) и не оказывающими негативного воздействия на человека и окружающую среду, способные с высокой эффективностью перерабатывать отходящее тепло, бесполезно образующееся при сжигании топлива, от геотермальных источников, а также тепловой энергии многих технологических и химических процессов, в том числе тепло получаемое от энергии солнца. Термоэлектрические генераторы, работающие по принципу преобразования тепла в электрическую энергию, полностью отвечают этим требованиям.

Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) обладают свойствами, позволяющими использовать их во многих областях техники. Наиболее актуальным применением таких генераторов является питание маломощных систем связи и питания систем мониторинга состояния двигателей и других объектов, генерирующих большое количество тепловой энергии. Для исследования космических пространств огромное значение и интерес придается развитию систем связи и энергоэффективного питания. Учитывая установку в труднодоступных для обслуживания и ремонта местах, основные предпочтения отдаются автономным источникам электроэнергии, они не требуют обслуживания и имеют достаточно большой срок службы. Термоэлектрические генераторы являются автономными источниками питания и благодаря этому могут применяться в качестве аварийных, основных и дополнительных элементов питания систем мониторинга состояния и средств связи систем с потребляемой мощностью порядка 100мВт. Анализ существующих на данный момент конструкций ТЭГ показывает сложность в изготовлении и высокую себестоимость. Исследования в этой области активно

проводятся как в России, так и за рубежом. Широко известными работами в данной области являются труды зарубежных и российских авторов таких как: D. Champier, Н.Т. Nguyen, V.T. Nguyen, М. J. Kim, А.Ф. Йоффе, G.J. Snyder, Шелехов И.Ю, Новиков С.В., Фёдоров М.И.

Разрабатываемые в выпускной квалификационной работе методы проектирования и изготовления микроэлектронных термоэлектрических генераторных модулей дают возможность разрабатывать и производить на их основе альтернативные источники энергии – одиночные устройства или каскады модулей, использующих любую тепловую энергию для преобразования ее в электричество.

Оценивая варианты практического использования, необходимо отметить, что результаты исследования могут быть использованы при проектировании и разработке новых конструкций термоэлектрических генераторов и применении их в высокоэффективных маломощных устройствах, оптимизированных под конкретные условия работы и температурные режимы.

Цель работы. Целью настоящей выпускной квалификационной работы является синтез и реализация микроэлектронного термоэлектрического генератора, оптимизированного под маломощное применение.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие основные задачи, требующие решения:

1. Синтез и исследование функциональных термоэлектрических материалов на основе теллуридов висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и сурьмы  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ;
2. Определение наилучшего состава раствора для изготовления тонких пленок пригодных для использования в маломощном термоэлектрическом генераторе с не большим перепадом температур;
3. Разработка интегрированной модели устройства как физического объекта с применением специализированного программного обеспечения (ANSYS);

4. Оптимизация структуры термоэлектрического генератора по критерию максимизации выходной мощности;
5. Анализ влияния контактных электрических и тепловых сопротивлений на выходные параметры устройства;
6. Изготовление прототипа устройства на основе разработанной цифровой модели;
7. Анализ выходной мощности, полученный в результате расчета, с использованием трехмерной модели, реализованной при помощи ПО ANSYS WorkBench, в сравнении с полученным в результате экспериментального исследования опытного образца;

#### Научная новизна.

1. Разработана методика проектирования термоэлектрических генераторов с различными геометрическими особенностями. Данная методика позволяет разрабатывать термоэлектрические генераторы под различные условия эксплуатации с разнообразными формами ТЭ и других конструктивных частей устройства. При этом на разработку затрачивается меньшее число времени и не требуется производство тестовых образцов, что снижает финансовые затраты на изготовление. Данная методика позволяет в короткие сроки решать инженерные и научные задачи в области термоэлектричества и маломощных источниках возобновляемой, экологичной электрической энергии.

2. Разработана и изготовлена установка для электрохимического осаждения тонких пленок в лабораторных условиях, позволяющая получать образцы с толщинами до 20 мкм. Коэффициент Зеебека тонких пленок, синтезированных данным способом из двухкомпонентного раствора  $Bi_2Te_3$ , находится в диапазоне от -47 до 5,9 мкВ/К, что является удовлетворительным результатом для опытных образцов.

3. Установлено, что существует зависимость максимальной выходной мощности от отношения высоты термоэлемента к площади его основания. Оптимальное соотношение варьируется в зависимости от высоты термоэлементов и не зависит от градиента температуры. Для образцов с высотой ТЭ равной 200 мкм

оптимальной соотношение составляет 0,4, при высоте ТЭ 100 мкм составляет 0,6 и при высоте 20 мкм – 1.

4. Идентифицированы особенности изменения состава тонких пленок и их выходных характеристик в зависимости от концентрации кислорода в порошках, использующихся при приготовлении раствора.

Практическая значимость. Полученные в работе результаты, могут быть использованы при разработке новых конструкций ТЭГ, предназначенных для применения, как в области информационных технологий, например, для питания беспроводных систем мониторинга состояния двигателей, использования в качестве источника питания маломощных датчиков и сенсоров в натальной электронике, так и в других областях народного хозяйства, таких как, автомобилестроении, управлении космическими и летальными аппаратами.

#### Основные положения выносимые на защиту

1. Учет контактных электрических и тепловых сопротивлений при проектировании термоэлектрического генератора позволяет повысить точность расчетов выходной мощности устройства, совпадающие с экспериментальными результатами с точностью до 2%.
2. Использование импульсного режима осаждения вкупе с поддержанием потенциала осаждения  $E=20\pm 5$  мВ позволяет выращивать пленки толщиной до 20 мкм.
3. Технология изготовления микроэлектронного термоэлектрического генератора включает трехслойную Cr-Cu-Ti металлизацию контактных площадок, в которой хром является адгезионным слоем между диоксидом кремния и медью, титан выступает в качестве зародышевого слоя для электрохимического осаждения теллуридов висмута и сурьмы.
4. Оптимизация по критерию выходной мощности позволяет получить оптимальное соотношение высоты термоэлементов к ширине квадратного основания  $\log(H/L)$  в диапазоне от 0,5 до 0,7 для высот термоэлементов  $H$  от 20 до 200 мкм.

5. Оптимизация позволила определить оптимальную толщину слоя металлизации, лежащую в диапазоне от 0,1 до 0,15 высоты термоэлемента, являющейся инвариантом при различных температурах и высотах термоэлементов.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научно-технических конференциях:

1. Международной конференции «Proceedings of the 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2019» в Санкт-Петербурге;

2. Международной конференции «Proceedings of the 201 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EexPolytech 2018» в Санкт-Петербурге;

3. Научный форум с международным участием «Неделя науки СПбПУ» в Санкт-Петербурге 18-23 ноября 2019г;

4. Научный форум с международным участием «Неделя науки СПбПУ» в Санкт-Петербург с 30 ноября по 5 декабря 2015г;

5. Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы разработки перспективных микро- и наноэлектронных систем «МЭС-2020» в Москве с 5 по 8 октября 2020г (Работа отмечена почетным дипломом 2ой степени).

Публикации. По теме выпускной квалификационной работы опубликовано 11 печатных работ, в том числе: 3 научных работы в изданиях, входящих в перечень журналов и изданий, рекомендованных ВАК РФ (1 – индексируемая в Web of Science и 5 в Scopus, 3 статьи входящих в перечень ВАК РФ) и 7 – изданных в сборниках и трудах международных и всероссийских научных конференций.

Структура и объем выпускной квалификационной работы. Выпускная квалификационная работа состоит из введения, четырех глав, основных

результатов, заключения и списка литературы из 84 наименований. Основная часть работы изложена на 115 страницах, содержит 64 рисунка, 8 таблиц и 1 приложение.

Личный вклад автора. Выпускная квалификационная работа является самостоятельной научной работой, обобщившей результаты исследований, полученные лично автором. Так, диссертант непосредственно разрабатывал и исследовал приведенных в работе математические и программные модели. Постановка задач большинства исследований; определение методов решения; анализ результатов исследований; разработка методов проведения экспериментальных исследований выполнены совместно с научным руководителем и соавторами опубликованных работ, с которыми обсуждались цели работы, задачи исследования и пути их достижения, а также результаты работы.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

*Во введении* обоснована актуальность выбранной темы выпускной квалификационной работы, изложены основные положения, выносимые на защиту, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов диссертационной работы.

*В первой главе* обобщены литературные данные о термоэлектрическом генераторе, основных параметрах термоэлектричества. Представлены данные по наиболее распространенным в применении термоэлектрическим материалам. Описываются различные технологии изготовления термоэлектрических генераторов. Рассматриваются способы построения трехмерных математических моделей с использованием различных программных комплексов (Comsol Multiphysics, ANSYS Workbench). Сформулирована цель и задачи исследования.

*Во второй главе* подробно описывается методика синтеза термоэлектрического генератора. Рассматриваются методы оптимизации и основные термоэлектрические уравнения и их применимость при построении трехмерных моделей термоэлектрических генераторов. Предложена методика синтеза тонких пленок полупроводниковых материалов для дальнейшего использования их в качестве термоэлектрических материалов.

*В третьей главе* представлена методика моделирования термоэлектрического генератора с использованием программного комплекса ANSYS Workbench. Исследуется влияние контактных тепловых и электрических сопротивлений на выходные параметры устройства и приводятся методы оценки величин контактных сопротивлений. Представлены результаты построения трехмерных моделей термоэлектрических генераторов различных конструкций.

*В четвертой главе* приводятся данные о экспериментальном исследовании полученного образца. Подробно рассматривается синтез тонких пленок теллурида висмута методом электрохимического осаждения. Проводится сравнительный анализ выходных параметров трехмерной модели термоэлектрического генератора

и синтезированного образца. Оцениваются свойства тонких пленок теллурида висмута полученных методом электрохимического осаждения. Приводится описание лабораторных установок по синтезу и измерению характеристик тонких пленок.

**В заключении** рассматриваются положительные и отрицательные стороны использования оптимизационной модели при проектировании и разработке термоэлектрического генератора. Представлены выводы о эффективности использования метода конечных элементов и методов оптимизации геометрической структуры термоэлектрического генератора, для изготовления наиболее эффективных ТЭГ под различные целевые функции. Оценивается правильность и работоспособность трехмерных моделей и их применимость при синтезе термоэлектрического генератора. Рассматриваются выходные характеристики синтезированного совместно с ОАО «Авангард» термоэлектрического генератора и различия выходных параметров между моделью и синтезированным образцом

**В приложении** к диссертационной работе представлены материалы, не вошедшие в основные разделы выпускной квалификационной работы.

# ГЛАВА 1 ОБЗОР И АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ ПОСТРОЕНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ГЕНЕРАТОРОВ

## 1.1 Общие сведения о термоэлектричестве и ТЭГ

Несмотря на простой принцип работы термоэлектрических генераторов, существуют множество способов их построения такие как: применение различных материалов в качестве полупроводниковых элементов [43], оптимизация геометрических и физических параметров [1-2, 10] под всевозможные условия эксплуатации [3, 33, 42], интеграция с фотоэлектрическими преобразователями.

Все термоэлектрические генераторы работают по принципу преобразования тепла в электрическую энергию. Данный эффект зовется эффектом Зеебека, в честь Томаса Иоганна Зеебека, который в 1822 году обнаружил, что при нагревании спая из разнородных материалов в замкнутой электрической цепи течёт ток. В то время КПД преобразования составлял порядка 3%. Несмотря на столь малое значение, первый ТЭГ, вполне мог соперничать с паровыми машинами того времени.

Зеебек предположил, что земной магнетизм объясняется разницей температур между экватором и полюсами. Вот почему принцип действия термоэлектрического генератора был объяснён магнитной поляризацией. Зеебек исследовал большое количество образцов, некоторые из которых были полупроводниками, и выстроил материалы в ряд по их способности отклонять магнитную стрелку. Эти данные используются (в уточнённом виде) и по сей день для конструирования термоэлектрических генераторов. Коэффициент Зеебека измеряется в мкВ/К.

Эффект Зеебека заключается в следующем: если спай разомкнутой цепи из двух разнородных проводников поддерживаются при различных температурах  $T_1$  и  $T_2$ , то на концах цепи, возникает термоэлектродвижущая сила  $E_{ТЭДС}$  (рис.1.1) [18]:

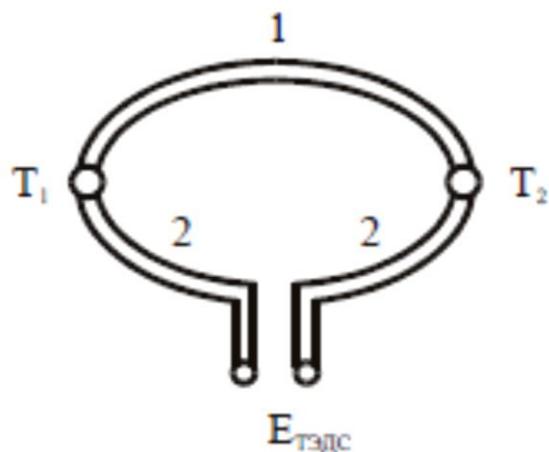


Рис.1.1 Схема эффекта Зеебека [39]

$$E_{\text{ТЭДС}} = \alpha_{\text{T}} \cdot \Delta T, \quad (1.1)$$

где  $\Delta T = T_2 - T_1$ ,

$\alpha_{\text{T}}$  – коэффициент Зеебека одной ветви.

Если места контактов материалов с различным типом проводимости (*n*- и *p*-типа) поддерживаются при разных температурах и к термоэлектрическому генератору подключена внешняя нагрузка, то по такой цепи протекает ток, а на нагрузке  $R_L$  будет выделяться полезная мощность. Единичным элементом ТЭГ является пара термоэлементов (ТЭ) (рис.1.2). [39] ТЭГ состоит из соединенных электрически последовательно и термически параллельно пар термоэлементов, расположенных между двумя керамическими пластинами. Термоэлементы соединяются металлическими контактными площадками.

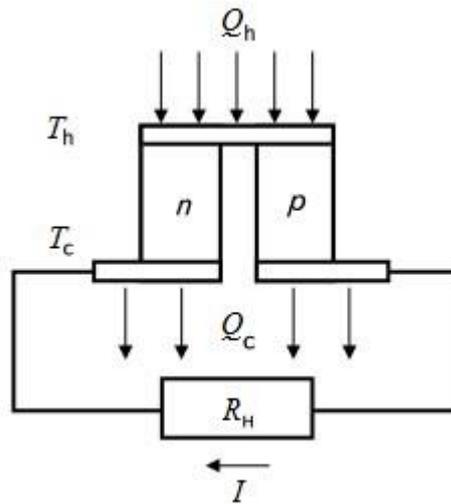


Рис. 1.2. Схема термоэлектрического генератора на одной паре термоэлементов [39]

На внешней нагрузке  $R_L$  ТЭГ создается напряжение  $U$ , равное термоэдс, за вычетом падения напряжения на внутреннем сопротивлении генератора:

$$U = E_{ТЭДС} - IR \text{ или } IR_L = E_{ТЭДС} - IR \quad (1.2)$$

Сила тока  $I$  в цепи определяется выражением:

$$I = \frac{\alpha \cdot \Delta T}{R + R_L} = \frac{\alpha \cdot \Delta T}{R \cdot (1 + m)}, \quad (1.3)$$

где  $m = R_L / R$ ,  $\alpha$  - коэффициент Зеебека материала,  $\Delta T$  - разность температур  $T_h$  и  $T_c$ .

Напряжение на нагрузке определяется по формуле:

$$U = IR_L = \alpha \Delta T \frac{m}{1 + m} \quad (1.4)$$

Мощность, отдаваемая во внешнюю цепь, можно вычислить следующим образом:

$$P = I \cdot R = \frac{\alpha^2 \cdot \Delta T^2}{R} \frac{m}{(1 + m)^2} \quad (1.5)$$

Для того, чтобы создать разность температур на сторонах ТЭГ, к его горячей стороне необходимо подвести тепловой поток  $Q_h$ , а с холодной стороны отвести

тепловой поток  $Q_c$ , причем их разница по закону сохранения энергии составит электрическую мощность  $P$  [20]:

$$P = Q_h - Q_c \quad (1.6)$$

Эффективность работы термоэлектрического генератора оценивается коэффициентом полезного действия:

$$\eta = \frac{P}{Q_h} \quad (1.7)$$

Величину  $Q_h$  можно найти из рассмотрения уравнения теплового баланса. К горячей стороне ТЭГ, помимо тепла  $Q_h$ , поступает половина джоулева тепла, выделяющегося в ветви термоэлемента. С другой стороны, в силу эффекта Пельтье, на горячем спае поглощается теплота. Кроме того, в ветви действует механизм теплопроводности от горячих спаев к холодным. В итоге можно записать следующее выражение:

$$Q_h = \lambda \cdot \Delta T \cdot \left( 1 + \frac{Z \cdot T_h}{1+m} - \frac{1}{2} \cdot \frac{Z \cdot \Delta T}{(1+m)^2} \right) \quad (1.8)$$

Величина  $Q_c$  определяется следующей зависимостью:

$$Q_c = \lambda \cdot \Delta T \cdot \left( 1 + \frac{Z \cdot T_c}{1+m} + \frac{1}{2} \cdot \frac{Z \cdot \Delta T}{(1+m)^2} \right) \quad (1.9)$$

Коэффициент полезного действия  $\eta$  выражается соотношением:

$$\eta = \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{m} + \frac{1}{Z \cdot T_h} \cdot \frac{(m+1)^2}{m} - \frac{1}{2} \cdot \frac{T_h - T_c}{T_h} \cdot \frac{1}{m}}, \quad (1.10)$$

где  $Z = \frac{\alpha}{R + K_m}$  – основной параметр термоэлектрической добротности, которой оценивается эффективность полупроводникового материала.

Из формулы видно, что коэффициент полезного действия термоэлектрического генератора определяется через КПД цикла Карно и множитель, зависящий от  $m$ ,  $Z$  и температур спаев  $T_h$  и  $T_c$ . Выбирая определенным образом параметр  $m$ , можно изменять КПД, и при этом будет изменяться

электрическая мощность, которую можно получить с термоэлектрического генератора [61].

ТЭГ характеризуется следующими параметрами:

✓ электрическим сопротивлением

$$R = 2N \cdot \rho \cdot \frac{h}{a^2} = 2N\rho\gamma, \quad (1.11)$$

где:  $N$  – число пар ветвей,  $h$  – высота ветви,  $a$  – сторона поперечного сечения ветви,  $\gamma = \frac{h}{a^2}$  – геометрический фактор,  $\rho$  – удельное электрическое сопротивление ветви;

✓ тепловой проводимостью  $K$

$$K = 2N \cdot \frac{\lambda_T}{\gamma}, \quad (1.12)$$

где  $\lambda_T$  – коэффициент теплопроводности ветви (величина порядка 1.05 Вт/(м·К));

✓ коэффициентом Зеебека  $\alpha$ :

$$\alpha = 2N \cdot \alpha_T, \quad (1.13)$$

где  $\alpha_T$  – коэффициент Зеебека одной ветви.

Наиболее распространенным методом является изготовление тонкопленочных термоэлектрических генераторов с термоэлементами выполненными из теллуридов висмута и сурьмы по технологии Flip-chip bonding (монтаж методом перевернутого чипа). Термоэлектрические тонкопленочные устройства могут классифицироваться как имеющие плоскостную (планарную) или поперечную конфигурации в соответствии с направлением теплового потока через устройство. По сравнению с тонкопленочным термоэлектрическим генератором, имеющим планарное расположение, устройство с поперечной плоскостью больше подходит для применения в генерации электроэнергии за счет низкого электрического сопротивления и отсутствия паразитного теплового потока через подложку [71].

Хотя при разработке термоэлектрических тонкопленочных преобразователи с конфигурацией в поперечной плоскости возникают различные трудности такие как, длительное время осаждения для формирования достаточной термоэлектрической пленки, механические напряжения при осаждении, формирование электродов на подложках [7-10, 21], соединение контактных площадок верхней подложки с термоэлементами на нижней становятся критическими факторами, влияющими на генерацию энергии тонкопленочных устройств.

Однако производство тонких пленок ТЭГ интенсивно развивается с использованием электрохимических методов [15], MEMS [44-46, 47], MBE, CVD. Тонкопленочный термоэлектрический генератор - это компактное устройство с коротким периодом теплового отклика и высокой удельной электрической мощностью. Применение кремния в качестве подложек из-за его совместимости с процессами CMOS и MEMS [4-5] сыграло ключевую роль в его использовании при производстве тонкопленочных термоэлектрических генераторов.

Стандартные размеры термоэлектрических элементов, изготовленных по технологии объемных полупроводников, составляют от 1 мм до 5 мм. Размер тонкопленочного полупроводникового термоэлемента может быть уменьшен до 20 микрон [21-22] или менее. Когда размеры устройство уменьшаются до микронов, факторы, влияющие на эффективность таких преобразователей, претерпевают значительные изменения.

Изготовление термоэлектрических генераторов с термоэлементами, выращиваемыми на подложках, состоит из следующих этапов:

- Создание слоя металлизации Ti/Cu на рабочей поверхности нижней подложки;
- Нанесение фотошаблона на фоторезистивный материал и электрохимическое осаждение электродов Cu/Au;
- Электрохимическое осаждение термоэлементов p-типа  $Sb_2Te_3$ ;

- Электрохимическое осаждение термоэлементов n-типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ;
- Создание слоя металлизации Cu/Au на верхней поверхности термоэлементов;
- Повторение шагов для верхней пластины;
- Бондинг.

В качестве изолятора на пластинах кремния создается слой  $\text{SiO}_2$  методом сухого окисления.

Данный метод изготовления является наиболее широко используемым при производстве тонкопленочных термоэлектрических генераторов для использования их в диапазоне температур от 300 до 500К.

Для того, чтобы расширить области температурных использований термоэлектрических генераторов и значительно улучшить показатель эффективности термоэлектрических модулей zT, прибегают к различным методам:

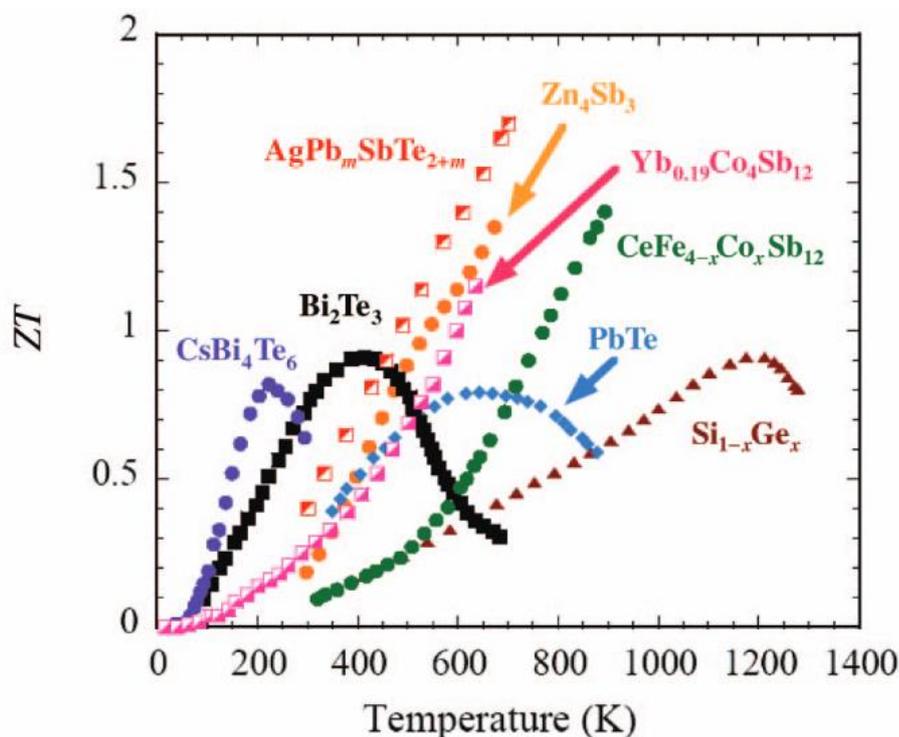
- Использование различных термоэлектрических материалов;
- Разработках различных конструктивных вариаций модулей, влияющих на энергоэффективность преобразователей;
- Оптимизация геометрических и физических параметров модуля.

## 1.2. Термоэлектрические материалы

Исходя из особенностей работы термоэлектрического генератора при разработке и изготовлении устройства можно использовать различные материалы в качестве термоэлектрических пар. Существует несколько классификаций этих материалов: по температурному диапазону применения, по методам получения, по типу материала и т.д.

При разработке ТЭГ, основное внимание уделяется материалам, использующимся в составе модуля и температурного диапазону применения

устройства. На рисунке 1.3 представлены данные зависимости коэффициента термоэлектрической добротности от температуры для различных материалов.



**Рис. 1.3** Зависимость показателя эффективности  $zT$  от температуры для различных термоэлектрических материалов [49].

Как видно по рисунку выше, диапазон применения термоэлектрических материалов достаточно широкий, некоторые из них, такие как силициды, имеют низкую эффективность при температурах ниже 500К, однако с повышением температуры их эффективность возрастает. В температурном диапазоне от 0 до 900К наиболее эффективными являются двух- и трехкомпонентные теллуриды и прочие материалы.

Несмотря на высокую эффективность теллуридов практически на всем диапазоне температур, термоэлектрические материалы принято разделять на группы, исходя из области их температурного использования:

1. Низкотемпературные материалы от 0 до 400К;
2. Материалы среднего диапазона температур от 400 до 900К;

### 3. Высокотемпературные материалы выше 900К.

В соответствии с градацией материалов по температурам, та же классификация присуща и термоэлектрическим модулям.

#### 1.2.1 Теллуриды висмута и сурьмы

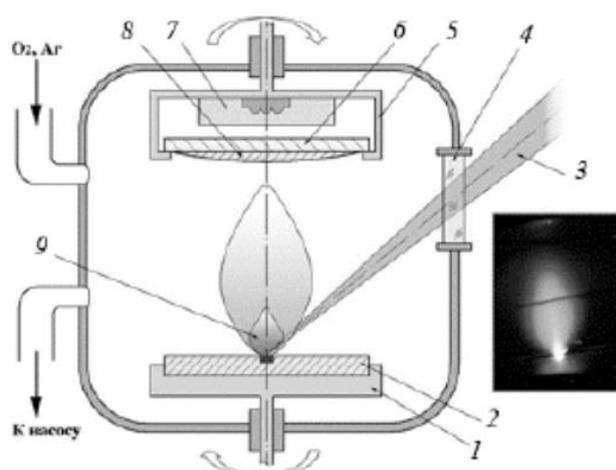
Теллурид висмута и его сплавы широко используются в качестве термоэлектрических материалов [40]. Наиболее распространенными из них являются теллуриды висмута и сурьмы.

Существуют различные способы получения термоэлектрических теллуридов: магнетронное напыление [50], лазерное осаждение [52], термическое испарение [29] и электрохимическое осаждение.

При использовании метода магнетронного совместного напыления можно послойно выращивать пленки тройных структур Bi-Sb-Te на стеклянных подложках [50]. Источником ионов при синтезе теллуридов данным методом служат мишени из  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$  и из Te, последняя используется в качестве донора для компенсации дефицита материала во время процесса напыления. В работе [50] напыление производилось в атмосфере аргона. Авторы сообщают о наличии зависимости от температуры подложки структурных и электрических свойств материала. Помимо совместного магнетронного напыления для разработки термоэлектрического генератора можно воспользоваться и методом высокочастотного магнетронного напыления.

Метод импульсного лазерного осаждения значительно отличается от различных методов непрерывного осаждения тонких пленок теллуридов висмута и сурьмы. Благодаря высокой концентрации возбужденных атомов и ионов, данный метод позволяет в значительной степени понизить температуру эпитаксиального роста, а с учетом высокой скорости образования зародышей на поверхности подложки, данный метод дает возможность осаждать очень тонкие пленки со сплошной структурой [52]. Однако данный методом имеет более низкую

производительность по сравнению с методами магнетронного напыления и электронно-лучевой эпитаксии, которая обуславливается низкой средней скоростью из-за высокой скважности импульсов. Принцип получения тонких пленок методом лазерного осаждения состоит в следующем (рис. 1.4). В течение короткого импульса лазерный луч, проходя через кварцевое окно, попадает в вакуумную камеру и фокусируется на поверхности мишени, закрепленной на карусели. Часть вещества нагревается, затем испаряется с поверхности мишени и транспортируется в газоплазменной фазе на подложку, послойно осаждаясь на ней. Подложка, на которую осуществляется осаждение, имеет возможность предварительного разогрева. Подложка с мишени вращаются вокруг собственных центров, а лазерный луч равномерно сканирует поверхность мишени осуществляя нелинейно-поступательные движения [52].



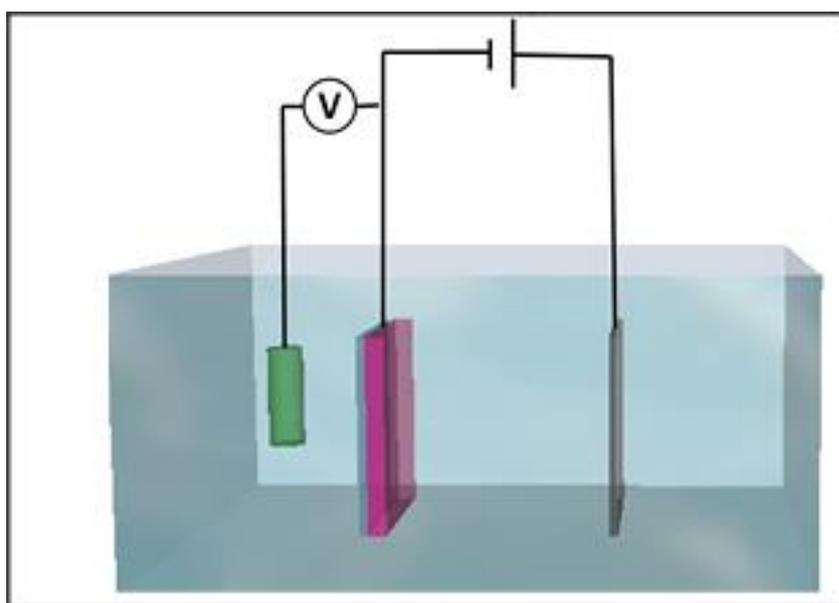
**Рис. 1.4** Схема процесса лазерного импульсного осаждения:

1 – карусель, 2 – мишень, 3 – эксимерный лазер, 4- кварцевое окно, 5- подложкодержатель, 6- подложка, 7- нагреватель, 8- слой, 9 – приповерхностная плазма [52]

Метод электрохимического осаждения является наиболее распространенным методом получения тонких пленок теллуридов висмута и сурьмы за счет своей экономической эффективности, протекании процессов при комнатной температур, высокой скорости осаждения и простотой получения пленок различной толщины [77].

Для метода электрохимического осаждения, как правило, используется двух или трехэлектродная (дополнительно снабженная электродом сравнения) ячейки. Процесс синтеза пленок заключается в протекающей на поверхности рабочего электрода электрохимической реакции. В растворе электролита ток протекает между электродами (анодом и катодом), за счет ионной проводимости. В качестве рабочего электрода выступает катод, на поверхность которого осуществляется осаждение [67, 70]. В качестве катода могут использоваться подложки из различных материалов. Авторы в работе [30] приводят данные о использовании в качестве катода электрода из нержавеющей стали, поверхность которого была механически обработана и обезжирена для достижения высокой адгезии пленки на поверхность электрода. Так же, в качестве подложки могут быть использованы кремниевые пластины с нанесенным оксидным слоем [8], и кремниевые пластины с нанесенным платиновым слоем. Помимо прочего возможно использоваться титановые подложки, никелевые, медные и прочие другие, однако, итоговый результат сильно зависит от выбора катода.

Принцип работы электрохимического осаждения с использованием трехэлектродной ячейки представлен на рис. 1.5.



**Рис.1.5 Трехэлектродная реакционная ячейка:**

Зеленый – электрод сравнения, розовая – подложка (катод), серый – анод.

### 1.3 Высокотемпературные силициды

Силициды — соединения кремния с менее электроотрицательными элементами (как правило, металлами).

Строение силицидов зависит от типа химической связи между атомами кремния и металла.

Силициды простого состава имеют плотную кубическую структуру либо кубическую объёмно-центрированную решётку. При повышении содержания кремния в силицидах возникают кристаллические структуры с Si-Si связями. Щелочные металлы, за исключением лития, способны образовывать силициды состава  $MeSi$ , в которых атомы кремния образуют тетраэдры. Такие силициды при нагревании переходят в  $MeSi_6$ . Металлоподобные силициды обладают электропроводностью, а некоторые высшие силициды являются полупроводниками. Ряд силицидов, например,  $V_3Si$ , при низких температурах обладают сверхпроводимостью.

Силициды получают:

- прямым синтезом при спекании металла с кремнием или реакцией кремния с расплавом металла;
- Взаимодействием кремния с гидридами металлов;
- Взаимодействием избытка металла на оксид кремния (IV).

Наиболее перспективными силицидами для использования их в качестве термоэлектрических материалов являются:

- Силицид рения  $ReSi_{1,75}$ ;
- Силицид рутения  $Ru_2Si_3$ ;
- Дисилицид хрома  $CrSi_2$ ;
- Силицид магния  $Mg_2Si$ .

В таблице 1.1 Приложение 1 представлены свойства высокотемпературных термоэлектрических силицидов, наиболее подходящих для их применения при разработке термоэлектрических генераторов.

### 1.3.1 Силицид рения $\text{ReSi}_{1,75}$

В зависимости от различных условий, данный материал может обладать как n-типом электропроводности, так и p-типом. При измерении вдоль  $[001]$  достигаются достаточно высокие значения показателя  $zT = 0,7$  при  $1073 \text{ K}$ , что показано на рисунке 1.6. Значение  $zT$  дополнительно увеличивается до  $0,8$  при незначительном добавлении Mo. По сравнению с другими силицидами  $\text{ReSi}_{1,75}$  обладает малой электропроводностью, большим коэффициентом Зеебека и высоким  $zT$  вдоль направления  $[001]$ . Его значение  $zT$  при высокой температуре значительно больше, чем у многих других силицидов [54].

### 1.3.2 Силицид рутения $\text{Ru}_2\text{Si}_3$

Несмотря на то, что  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  является достаточно дорогим в производстве материалом, он по-прежнему считается потенциально эффективным решением для высокотемпературных применений. Он имеет высокотемпературную и низкотемпературную фазу. Фазовый переход происходит при  $T \sim 1240 \text{ K}$  [37]. Низкотемпературная фаза  $\alpha\text{-Ru}_2\text{Si}_3$  имеет орторомбическую структуру, тогда как высокотемпературная фаза  $\beta\text{-Ru}_2\text{Si}_3$  имеет тетрагональную структуру. Фазовое преобразование  $\alpha = \beta$  как ожидается, окажет существенное влияние на использование  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  в качестве термоэлектрического материала с большим интересом к  $\alpha$ -фазе. По сравнению с другими силицидами  $\text{Ru}_2\text{Si}_3$  имеет небольшую тепловую и электрическую проводимость и средний  $zT$ .

### 1.3.3. Дисилицид хрома $\text{CrSi}_2$

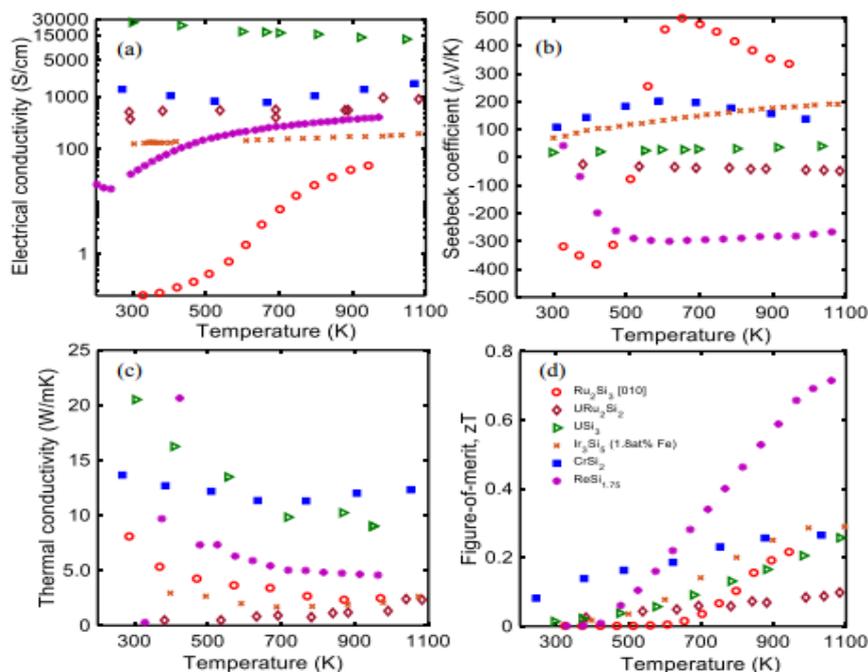
Дисилицид хрома ( $\text{CrSi}_2$ ) представляет интерес для термоэлектрических применений из-за его естественного обилия, нетоксичности, хороших механических свойств, стойкости к окислению на воздухе и термической стабильности при высокой температуре (до  $1000 \text{ K}$ ).  $\text{CrSi}_2$  представляет собой вырожденный полупроводник p-типа с гексагональной кристаллической структурой, т. е. так называемой структурой типа  $\text{C}_{40}$ . Он имеет узкую непрямую полосу пропускания  $0,35 \text{ эВ}$  [51].  $\text{CrSi}_2$  имеет значительную анизотропию

коэффициента Зеебека в широком температурном диапазоне. Однако его высокая теплопроводность и средний коэффициент Зеебека сказываются на  $zT$  с максимальным значением 0,25 для нелегированного материала [51], как показано на рисунке 1.6. По сравнению с другими силицидами  $CrSi_2$  обладает высокой теплопроводностью, высокой электропроводностью и средним коэффициентом Зеебека. Вблизи комнатной температуры его значение  $zT$  выше, чем у большинства других силицидов. Для повышения коэффициента Зеебека и уменьшения теплопроводности использовались несколько методов, в том числе изменение его стехиометрии, структурного разупорядочения и наноструктурирования.

#### 1.3.4. Силицид магния $Mg_2Si$

$Mg_2Si$  и  $CaMgSi$  являются перспективными кандидатами на термоэлектрические материалы из-за естественного обилия и нетоксичности составляющих элементов, низкой плотности материала и адаптируемой электронной структуры [49].  $Mg_2Si$  представляет собой полупроводник с косвенной запрещенной зоной 0,61 эВ при 300 К (0,69 эВ при 4 К) [49]. Из-за высокого коэффициента Зеебека и низких значений теплопроводности, данный материал считался перспективным для применения наноструктурирования с целью повышения показателя  $zT$ . Однако, как оказалось для  $Mg_2Si$  возникают различные сложности при использовании наноструктурирования, поскольку потери в электропроводности из-за значительного снижения подвижности в значительной степени отрицают положительные эффекты пониженной теплопроводности решетки и недостаточно сильно увеличивают коэффициент Зеебека. В связи с этим, изучаются другие способы повышения эффективности этих материалов, такие как легирование и включение различных присадок. Sb. Совместное использование легирования с применением Li и Sn позволило достичь  $zT = 0,74$  при 756 К для материала n-типа, а материал, не содержащий Ge, имел максимальное значение  $zT \sim 0,5$ , что показано на рисунке 1.7. Точечные дефекты уменьшают вклад решетки в теплопроводность за счет рассеяния коротковолновых фононов, поэтому, в то время как добавление Ge приводило к умеренному уменьшению подвижности, это

перевешивалось значительным уменьшением теплопроводности и улучшением коэффициента Зеебека при высоком легировании Sb, что способствовало значительному повышению  $zT$ . Высокая электропроводность, обусловленная легированием Sb, также повышала теплопроводность за счет повышения электронной теплопроводности.

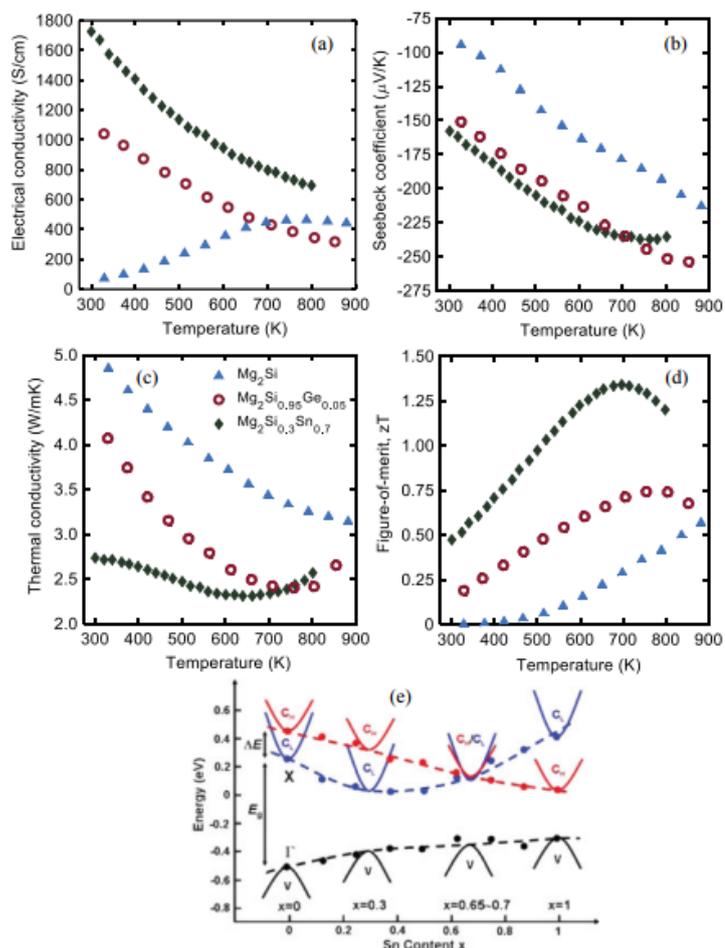


**Рис. 1.6** Зависимости от температуры:

- a) электропроводности, b) коэффициента Зеебека, c) теплопроводности, d) значения  $zT$  для  $Cr_2Si$ ,  $ReSi_{1.75}$ ,  $Ru_2Si_3$ ,  $URu_2Si_2$ ,  $USi_3$  и  $Ir_3Si_5$  [54]

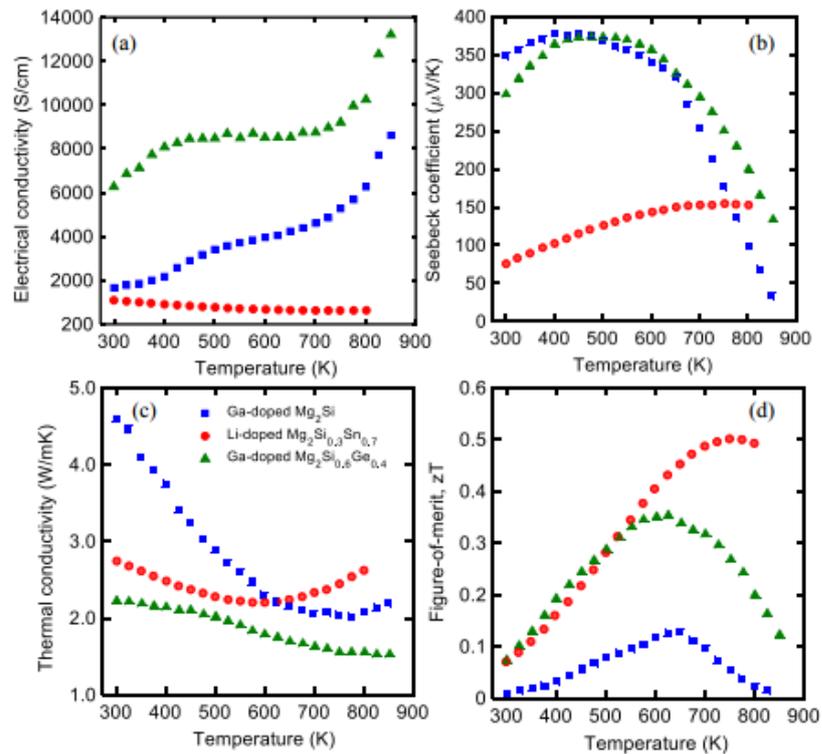
Одной из проблем, препятствующих использованию материалов  $Mg_2Si$ , является отсутствие сопоставимого материала p-типа, демонстрирующего аналогичную производительность в том же температурном диапазоне. Анодированные материалы показывают  $zT \sim 0,11$ , что на порядок меньше, чем лучшие материалы n-типа. Без хорошо подобранного материала p-типа невозможно добиться оптимальных характеристик в традиционном термоэлектрическом устройстве. Было рассмотрено несколько решений для повышения эффективности материала p-типа, в основном - поиск активирующих примесей, которые легче активируются (неглубокие акцепторные состояния), и могут создавать оптимальную концентрацию носителей в валентной зоне для аналогичных

высокотемпературных характеристик материалов n-типа. На рис. 1.8 показаны зарегистрированные  $zT$  нескольких сплавов  $Mg_2Si$ , легированных различными элементами



**Рис. 1.7** Зависимость от температуры:

(a) Электропроводность, (b) Коэффициент Зеебека, (c) теплопроводность и (d)  $zT$  от температуры для  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Si_{0.95}Ge_{0.05}$ , и  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$ . e) Самая высокая валентная зона и сравнительное расположение полос света и тяжелой зоны проводимости для  $Mg_2Si_{1-x}Sn_x$  в зависимости от содержания Sn [49]



**Рис. 1.8** Зависимость от температуры:

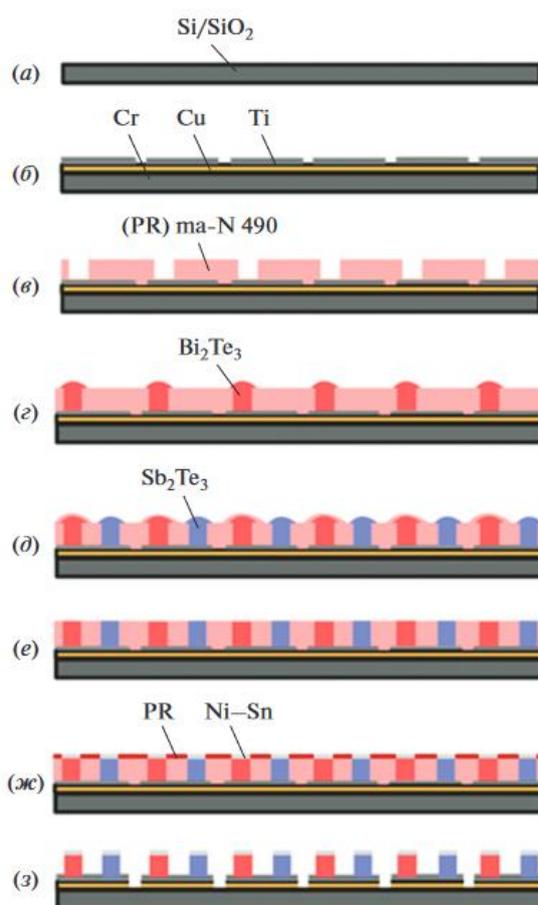
(а) Электропроводность, (b) коэффициент Зеебека, (с) теплопроводность и (d) значения  $zT$  для различных материалов  $Mg_2Si$  p-типа: Ga-легированный  $Mg_2Si$ , Ga-легированный  $Mg_2Si_{0.6}Ge_{0.4}$  и Li-легированный  $Mg_2Si_{0.3}Sn_{0.7}$  [49]

#### 1.4 Особенности технологии изготовления термоэлектрического генератора

Технологический процесс изготовления термоэлектрического генератора в сборе состоит из следующих этапов: изготовление нижней части термоэлектрического модуля, изготовление верхней части, бондинг, корпусирование [60]. Принцип процесса изготовления термоэлектрического генератора показан на рисунках 1.9 – 1.10.

**Первый этап.** Изготовление нижней части модуля. Основанием чипа термоэлектрического генератора выступает пластина (кремниевая с оксидной пленкой порядка 1 мкм, может использоваться пластина из оксида алюминия  $Al_2O_3$  и другие материалы). Методом магнетронного напыления на поверхности оксидной пленки формируются контактные слои для создания электрического контакта полупроводниковых материалов в последовательную цепь. Данные

контакты зачастую создаются многослойными, для нивелирования эффекта диффузии приповерхностных атомов материалов а слои полупроводников, повышения адгезии поверхности и повышение качества контактных сопротивлений. Наиболее часто используемая слоеная структура выглядит следующим образом: на слой оксида кремния наносится Cr толщиной 0,05-0,1мкм, затем на него напыляется слой Cu (2мкм), поверх него напыляется Ti или Au (1мкм) (рис.1.9 б).

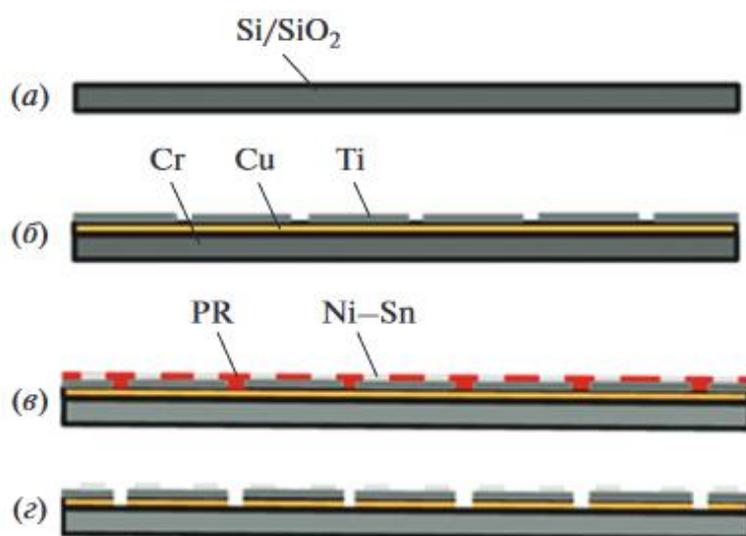


**Рис.1.9 Процесс изготовления нижней части термоэлектрического генератора методом электрохимического осаждения:**

(а) подготовка пластины, (б) – металлизация, (в) – нанесения маскирующего слоя фоторезиста с открытием для последующего осаждения термоэлементов (ТЭ), (г) – осаждение ТЭ n-типа, (д) – осаждение ТЭ р-типа, (е) – планаризация поверхности (механическим или химическим способом), (ж) – нанесение слоя припоя, (з) – травление фоторезиста.

Тонкий слой хрома выполняет функцию адгезионного слоя между диоксидом кремния и медью. Слой титана(золота) служит в качестве зародышевого слоя для

роста кристаллов теллуридов висмута и сурьмы. Для усиления адгезии пластина с медной пленкой подвергается декапированию (очистке поверхности меди от быстро формирующейся оксидной пленки), затем титан напыляется с предварительной ионной обработкой. После чего формируется маска из негативного фоторезиста. Необходимая толщина слоя фоторезистивной маски 30 мкм создается методом фотолитографии, для этого фоторезист наносится в два слоя с экспонированием и проявлением каждого из них для достижения максимального планарного профиля. По сформированной маске происходит осаждение полупроводниковых материалов n-типа. Затем повторяется процесс вскрытия окон для осаждения материала p-типа. После чего осуществляется планаризация без удаления слоя фоторезиста и формирование слоя припоя на поверхности осажденных ТЭ методом последовательного магнетронного напыления по предварительно сформированной маске фоторезиста. Формирование нижней пластины заканчивается травлением медного слоя на местах, не защищенных слоем титана [60].



**Рис.1.10. Процесс изготовления верхней пластины термоэлектрического генератора:**

(а) подготовка пластины, (б) – металлизация поверхности, (в) – формирование припоя, (г) – травление.

**Второй этап.** Коммутационная пластина, являющаяся верхней частью модуля, состоит из кремниевой(алюминиевой) пластины с оксидным слоем и

контактными площадками. Технология формирования контактных площадок аналогичная формированию их на нижней пластине.

**Третий этап.** Соединение нижней и верхних частей термоэлектрического модуля методом перевернутого кристалла сплавлением контактных площадок с нанесенным на них припоем друг с другом. Обычно осуществляется совмещением верхней и нижней частей с помощью инфракрасной системы машинного зрения на различных, предназначенных для этого, установках, к примеру Dr. Tresky T-3002-FC3. Затем полученная конструкция разделяется на чипы алмазным диском, а на нижней поверхности вскрываются окна до медного слоя для присоединения внешних выводов.

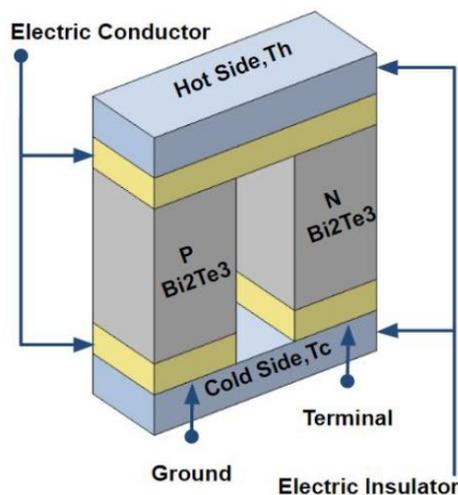
**Четвертый этап.** Термоэлектрический генератор в сборе представляет собой чип, закрепленный между двумя теплоотводящими частями корпуса. Чип крепится к нижней и верхней частям корпуса с помощью эпоксидного клея с алюминиевой пудрой в качестве наполнителя, которая также повышает теплопроводность устройства. К окнам на чипе, предназначенным для подключения внешних устройств, привариваются/припаиваются провода. Завершающим этапом является монтаж кольца-изолятора и радиатора на печатную плату с чипом. Диэлектрическое кольцо нужно для предотвращения электрического контакта между металлическими частями корпуса и чипом.

### **1.5 Создание трехмерной модели термоэлектрического генератора.**

В настоящее время использование вычислительной техники в значительной степени упрощает процесс разработки и изготовления различных частей, деталей и устройств.

Существует множество программных комплексов предназначенных для создания трехмерных математических моделей с последующим решением уравнений и получением результата. Основными инструментами в области математического моделирования термоэлектрических генераторов выступают Comsol Multiphysics и Ansys, а также Matcad и другие.

В работе [6] с помощью методов аналитического и имитационного моделирования в среде Comsol, исследуется термоэлектрический генератор на основе полупроводников теллуридов висмута и сурьмы. Исследователями была разработана мультфизическая компьютерная модель термоэлектрического модуля с одной парой ТЭ размерами 1,4 x 1,4 x 2,5мм (рис. 1.12)

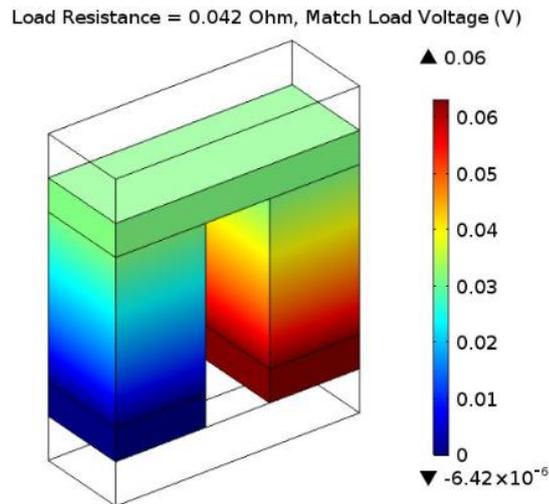


**Рис 1.12** Трехмерная модель термоэлектрической пары [6]

Мультифизическая САЕ-модель термоэлектрического генератора разработана с использованием COMSOL 5.2. Численная задача решалась с помощью модуля термоэлектрического эффекта в температурных градиентах 70°C, 170°C и 270°C.

Определения граничных условий показаны на рис 1.12. Контактным сопротивлением, а также термическими и электрическими потерями пренебрегается в связи с их малыми значениями для единичной пары. Считается, что тепло поступает с горячей стороны и отводится с холодной стороны только с помощью керамики, термоэлементов и соединительных проводников.

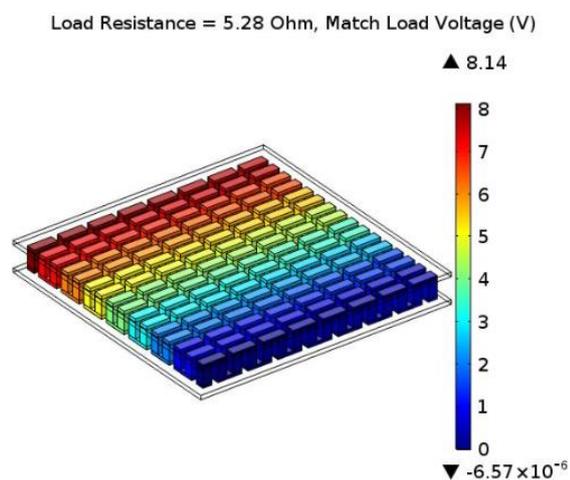
Расчет трехмерной модели представлен на рисунке 1.13.



**Рис. 1.13** Распределение напряжения по единичной паре [6]

Оптимальная мощность вырабатываемая мощность единичной пары составила 0,095Вт.

После был произведен аналогичный расчет и симуляция для модуля, состоящего из 256 пар элементов. Максимальная выходная мощность составила 12,54Вт при согласованном сопротивлении нагрузки и внутреннем сопротивлении модуля (рис. 1.14).



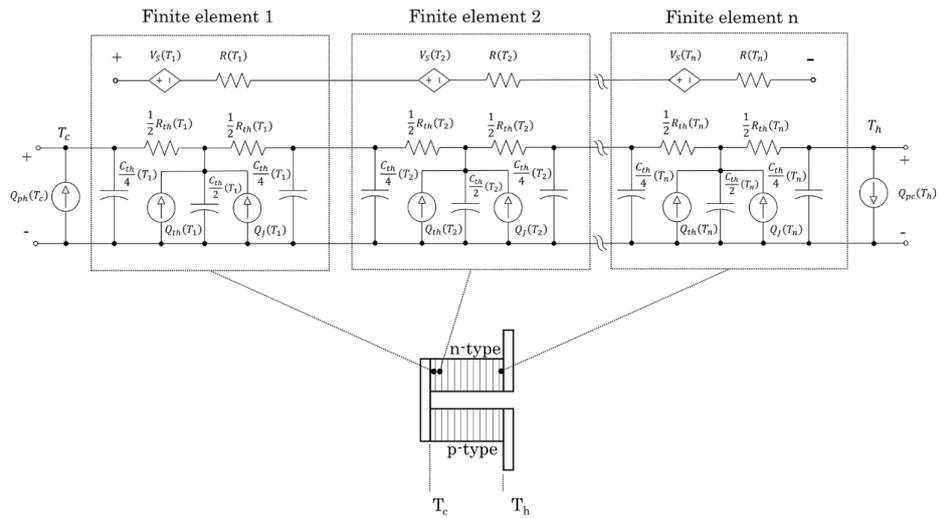
**Рис. 1.14.** Распределение напряжения по модулю ТЭГ [6]

Работа показала, что использование программного комплекса Comsol позволяет в короткие сроки оценить дееспособность и целесообразность

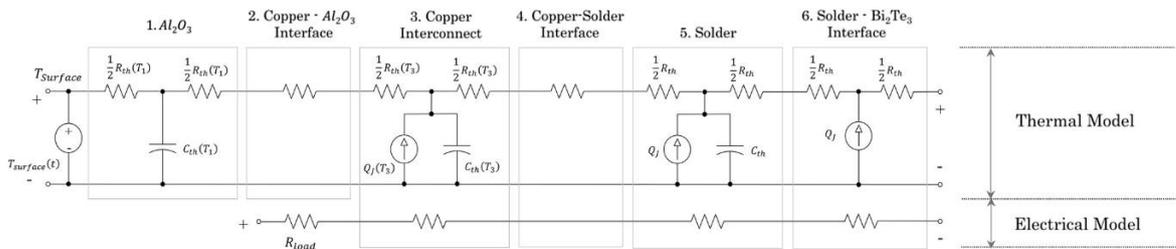
производства термоэлектрических генераторов определенной структуры под определенные температурные диапазоны. Учитывая вариативность параметров и простоту их изменения без затрат на производство, использование трехмерного моделирования позволяет расширить возможности разработки и производства термоэлектрических генераторов.

Авторы работы [41] подробно описывают мультифизическую модель термоэлектрического генератора, реализованную при помощи программного комплекса SPICE (Simulation Program with Integrated Circuit Emphasis) сравнивая результаты моделирования с экспериментальными данными и данными, полученными при реализации подобной модели в ANSYS. Данный софт позволяет реализовать комплексный анализ без построения трехмерной модели, осуществляя расчет на основе данных материалов и электрических схем. Данный программный комплекс позволяет существенно сократить затраты на расчет модели. Однако его применимость ограничивается стандартными геометрическими условиями и лишь ограниченно позволяет оценить понимание распределения температуры и тепловых потоков для моделей с нерегулярными термоэлементами или структурой включающей динамические геометрические параметры.

Модель термоэлектрического генератора в данном исследовании была разделена на две основные части. Первая и основная часть реализована с целью моделирования термоэлектрической физики, без учета выделения Джоулева тепла, влияния контактных сопротивлений и других параметров (рис. 1.15). Вторая представляет собой нетермоэлементную модель, зависящую от температуры, в ней каждая составная часть модуля была смоделирована отдельно, за исключением термоэлементов, не вошедших в расчет данной модели (рис. 1.16).



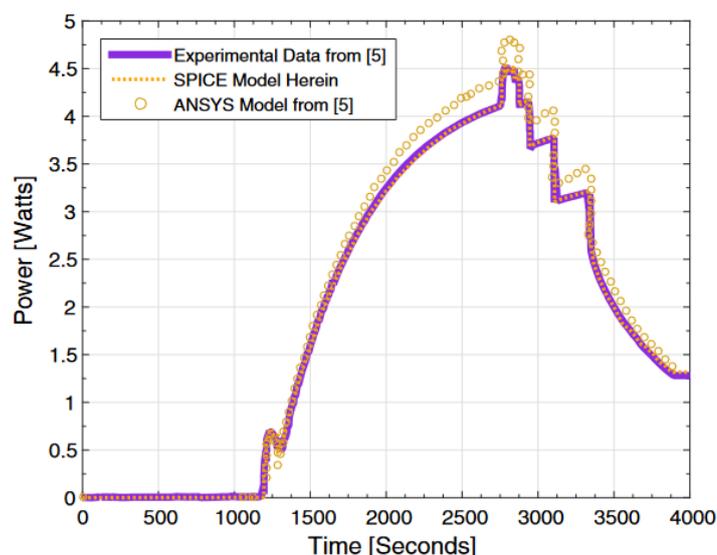
**Рис. 1.15** Электрическая и тепловая модель термоэлементов, включающая эффект Томпсона и температурные зависимости материалов [41]



**Рис. 1.16** Нетермоэлементная модель реализованная в SPICE [41]

Экспериментальная установка в данной работе состояла из модуля термоэлектрического генератора, зажатого между двумя медными блокам. На модуль подавался ток. Нижняя пластина модуля охлаждадалась при помощи воды, температура горячей стороны регулировалась пропускаемым через медную пластину током.

На рис. 1.17 представлены данные сравнения выходной мощность ТЭГ реализованного при помощи SPICE и ANSYS.



**Рис. 1.17 Сравнение выходной мощности полученных в результате моделирования в программных комплексах ANSYS и SPICE [41]**

Как видно из данных, представленных на рисунке 1.17 выходная мощность, полученная в результате использования двух разных комплексов, показывает практически идентичные значения. Несмотря на небольшие отклонения выходной мощности, полученной в результате анализа с использованием ANSYS. В то же время данные полученные при помощи SPICE показывают практически идентичную картину с данными, полученными в результате эксперимента. Можно сделать вывод, что использование программных комплексов для прогнозирования выходных параметров термоэлектрических модулей, использования их при разработке и проектировании является одним из важных шагов, на пути к производству готовых для работы устройств под определенные задачи.

Касаясь разработки моделей с учетом программной среды ANSYS можно выделить ряд положительных моментов, отличающих данный программный комплекс от остальных.

Данный софт позволяет реализовать построение трехмерной геометрической модели как с использованием графического интерфейса, так и при помощи встроенного программного кода ANSYS APDL. Использование второго варианта

позволяет сократить скорость расчета и построения модели, но исключает возможность визуализации.

Решение задачи в ANSYS осуществляется с использованием метода конечных элементов. Модуль ANSYS Workbench, основанный на построении трехмерной геометрической модели позволяет эффективно использовать встроенные модули для решения различных физических задач [62-64].

Процесс моделирования состоит из нескольких этапов: Preprocessing (Преподготовка модели), Solving (осуществление решения), Postprocessing (Постобработка результатов) (Рис. 3.1., Глава 3).

Этап препроцессорной подготовки состоит из пяти шагов: построение геометрии объекта на основе функционала модуля ANSYS Design Modeller, выбор типа анализа (Термоэлектрический, в случае работы с устройством, подразумевающим наличие термоэлектрических эффектов), задание физических свойств материалов (Используется библиотека Engineering data или свойства материалов задаются вручную) и создание твердотельной модели с использованием модуля Ansys mechanical.

Этап решения состоит из: выбора типа анализа, задание граничных условий, выбор параметров расчета.

На стадии постпроцессинга осуществляется вывод данных осуществленного расчета в графической и табличных формах. Данная методология использовалась при моделировании термоэлектрических генераторов в работах [62-64,74-75].

## **1.6 Конструктивные особенности термоэлектрических генераторов**

Под конструктивными особенностями термоэлектрических генераторов подразумеваются структурные составляющие термоэлектрического модуля (Uni-Leg ТЭГ, стандартно-структурированный ТЭГ, коаксиальный ТЭГ, цилиндрический ТЭГ), различные вариации форм термоэлементов и геометрические параметры [53, 55-56, 79].

Говоря про конструктивные особенности, необходимо отметить такой параметр, как оптимизацию. Исходя из физических свойств ТЭГа, существуют различные методики увеличения его производительности, такие как: улучшение свойств материалов составных частей термоэлектрического модуля, применение различных типов материалов в качестве термоэлектрических ножек, использование многослойных структур, подбор геометрических параметров для максимизации выходной мощности, ведутся работы в области разработки новых геометрических структур модуля и пр. Однако все они направлены на оптимизацию свойств, как механических, так и электрических, термоэлектрического генератора, либо для получения максимальной мощности, если ТЭГ используется как генератор, либо для достижения оптимального охлаждения, при низкой потребляемой мощности.

Оптимизация ТЭГ разделяется на несколько различных и, тем не менее, связанных между собой, направлений. Основным и наиболее востребованным, по направлению является геометрическая оптимизация [5, 12, 14, 23-25], которая включает в себя оптимизацию линейных размеров термоэлектрических элементов, соотношений размеров между ТЭ n- и p-типов, нахождение оптимального соотношения между высотой ТЭ и высотой контактных площадок, определение наилучшего соотношения между высотой ТЭ и площадью основания, оптимизация числа термоэлементов и исследование различных форм ТЭ и типов термоэлектрических генераторов.

Помимо геометрической оптимизации используется оптимизация таких параметров как: градиенты температуры, толщина керамических подложек термоэлектрического модуля, использование различных материалов в качестве термоэлементов, при этом оптимизация проводится так же при условии, что материалы обладают разной эффективностью при различных температурах [42-43, 57-58]. Проводится анализ материалов контактных площадок с целью уменьшения внутреннего сопротивления модуля [13, 17-18, 26].

## Выводы

В результате представленных данных, были сделаны следующие выводы:

1. Термоэлектрические генераторы являются перспективными устройствами для использования их в качестве маломощных источников энергии в системах мониторинга состояния и контроля различных датчиков. Данные устройства позволяют осуществлять рекуперацию тепловой энергию двигателей, тем самым повышая общий КПД системы. Использование органических полимеров и гибких конструкций дает возможность применять данные модули в био- и носимой электронике. За счет отсутствия подвижных частей и маленьких размеров микротермоэлектрические генераторы могут использоваться в труднодоступных местах: двигатели в областях авто- и авиастроения, космические исследования, арктические аппараты и прочие объекты;
2. Программный комплекс ANSYS Workbench является оптимальной средой для реализации трехмерной модели термоэлектрического генератора за счет простого и понятного интерфейса, а также возможности графической визуализации выходных параметров. Данный модуль позволяет более точно осуществить оценку и учет влияния таких параметров как контактные сопротивления, граничные условия, позволяет создать собственные библиотеки материалов и осуществить многопараметрическую оптимизацию;
3. Наиболее перспективными материалами для реализации термоэлектрического генератора для маломощных применений в условиях температур не превышающих 500К являются теллуриды висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и сурьмы  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ;
4. Электрохимическое осаждение представляет наибольший интерес для осуществления синтеза тонких пленок термоэлектрического генератора. Данный метод является перспективным за счет низких финансовых вложений в оборудование, позволяет снизить затраты времени на

получение тонких пленок по сравнению с методами лазерной экструзии и магнетронного напыления. Позволяет выращивать достаточно толстые слои тонких пленок теллуридов за счет использования импульсного осаждения;

Исходя из данных, рассмотренных в первой главе, были поставлены следующие цели и задачи работы.

**Цель работы.** Синтез и реализация микроэлектронного термоэлектрического генератора, оптимизированного под маломощное применение.

**Задачи исследования.** Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

8. Синтез и исследование функциональных термоэлектрических материалов на основе теллуридов висмута и сурьмы;
9. Определение наилучшего состава раствора для изготовления тонких пленок пригодных для использования в маломощном термоэлектрическом генераторе с не большим перепадом температур;
10. Разработка интегрированной модели устройства как физического объекта с применением специализированного программного обеспечения (ANSYS);
11. Оптимизация структуры термоэлектрического генератора по критерию максимизации выходной мощности;
12. Анализ влияния контактных электрических и тепловых сопротивлений на выходные параметры устройства;
13. Изготовление прототипа устройства на основе разработанной цифровой модели;
14. Анализ выходной мощности, полученный в результате расчета, с использованием трехмерной модели, реализованной при помощи ПО

ANSYS WorkBench, в сравнении с полученным в результате экспериментального исследования опытного образца;

## ГЛАВА 2 СИНТЕЗ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА

### 2.1 Основные термоэлектрические уравнения

Для того, чтобы разработать и произвести термоэлектрический генератор необходимо рассмотреть термоэлектрические уравнения, электрические уравнения Максвелла.

Проектирование и разработка термоэлектрического генератора являются стандартными задачами теории термоэлектричества. Методы проектирования термоэлектрических генераторов основаны на использовании модели термопары. Модель представляет температурные зависимости характеристик материалов генератора в диапазоне рабочих температур с учетом тепловых и электрических потерь в местах спая полупроводников и на металлических контактных площадках. Расчет с использованием такой модели основывается на решении одномерных дифференциальных уравнений второго порядка с коэффициентами, имеющими зависимость от температуры с учетом явлений на контактах. В термоэлектрическом анализе уравнение теплового потока (2.1) и уравнение непрерывности электрического заряда (2.2) соединены термоэлектрическими материальными уравнениями (2.3), (2.4) [48, 73] и уравнением состояния в диэлектрической среде (2.5):

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \mathbf{q} = \dot{q}, \quad (2.1)$$

$$\nabla \left( \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right) = 0, \quad (2.2)$$

$$\mathbf{q} = [\Pi] \mathbf{J} - [\lambda] \nabla T, \quad (2.3)$$

$$\mathbf{J} = [\sigma] (\mathbf{E} - [\alpha] \nabla T), \quad (2.4)$$

$$\mathbf{D} = [\varepsilon] \mathbf{E}, \quad (2.5)$$

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi, \quad (2.6)$$

Где:  $C$  – удельная теплоемкость;  $T$  – температура;  $\rho$  – плотность;  $\dot{q}$  – скорость тепловой генерации на единицу объема;  $\mathbf{J}$  – вектор плотности электрического поля;  $\mathbf{D}$  –

вектор электрической индукции;  $\mathbf{q}$  – вектор плотности теплового потока;  $\mathbf{E}$  – вектор напряженности электрического поля;  $[\varepsilon]$  – матрица диэлектрической проницаемости;  $\varphi$  – потенциал;  $[\lambda]$  – матрица теплопроводности;  $[\sigma]$  – матрица электрической проводимости;  $[\Pi] = T[\alpha]$  – матрица коэффициента Пельтье;  $[\alpha]$  – матрица коэффициента Зеебека;

Путем подстановки (2.3) - (2.6) в уравнения (2.1) и (2.2) получаем систему связанных дифференциальных уравнений термоэлектричества:

$$\rho_c \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla([\Pi]\mathbf{J}) - \nabla([\lambda]\nabla T) = \dot{q}, \quad (2.7)$$

$$\nabla\left([\varepsilon]\frac{\partial \varphi}{\partial t}\right) + \nabla([\sigma][\alpha]\nabla T) + \nabla([\sigma]\nabla \varphi) = 0, \quad (2.8)$$

В области термоэлектричества определяющими уравнениями являются закон Фурье (2.9) и закон Ома (2.4).

$$\vec{J}_Q = -k\nabla T + \alpha T \vec{j} = \vec{J}_{Q,k} + \vec{J}_{Q,\pi} \quad (2.9)$$

Подстановка обобщенного закона Фурье и закона Ома в уравнения теплового баланса, после некоторых преобразований приводит к обобщенному уравнению теплового баланса, который является обобщенным уравнением теплопроводности (2.10):

$$\rho_c \frac{\partial T}{\partial t} - \nabla([\lambda]\nabla T) + \tau \vec{j} \cdot \nabla T - T \vec{j} \cdot (\nabla \alpha)_T = \frac{j^2}{\sigma} \quad (2.10)$$

Для решения задачи разработки низкотемпературного термоэлектрического генератора необходимо оценить, какие физические параметры составных частей термоэлектрического генератора оказывают влияние на его выходные параметры, в частности – выходную мощность.

Низкотемпературный режим работы выбран на основе нескольких факторов:

1. Наиболее часто встречающийся температурный диапазон (работа ДВС, солнечных панелей, тепловыделение человека);
2. Наиболее изученные термоэлектрические материалы (теллурид висмута и сурьмы);

3. Возможность модернизации структуры и замены материалов по итогам разработки трехмерной модели для других температурных диапазонов;
4. Низкотемпературные термоэлектрические генераторы нашли свое применение в качестве автономных источников энергии для маломощных применений и возможно их использование в бытовых нуждах.

При разработке термоэлектрического генератора основной упор делается на выходную мощность модуля. Данный параметр определяется по формуле (2.11):

$$P = UI = \frac{\alpha^2 \Delta T^2}{(R + R_L)^2} R_L \quad (2.11)$$

Как видно из 2.11, основным фактором, влияющим на выходную мощность, являются коэффициент Зеебека, градиент температуры и внутреннее сопротивление модуля. Градиентом температуры есть возможность управлять во время эксперимента, однако физические свойства материалов необходимо подбирать заранее.

Коэффициент Зеебека термоэлектрического генератора складывается из коэффициентов Зеебека ветви и, соответственно, каждого элемента. В случае температурно-независимых переменных нет необходимости определять температурное распределение вдоль объема термоэлемента, достаточно будет рассмотреть уравнения теплового баланса на концах ветви. В случае температурно-зависимых переменных (к которым относится коэффициент Зеебека и электропроводность) для уравнений теплового баланса на концах ветви можно получить аналогичные выражения:

$$\alpha_c T_c j - \frac{1}{2} j^2 \rho_c - k_{eff} \Delta T = q(1), \quad (2.12)$$

$$\alpha_h T_h j - \frac{1}{2} j^2 \rho_h - k_{eff} \Delta T = q(0), \quad (2.13)$$

где  $\Delta T = T_h - T_c$ , а  $\alpha_h, \alpha_c, \rho_h, \rho_c$  для ветви единичной длины и сечения могут быть определены следующим способом:

$$k_{\text{eff}} = \bar{k} = \frac{I}{\int_0^1 \frac{dx}{k(T_x)}} \quad (2.14)$$

$$\alpha_c = \alpha(T_c) + \frac{\bar{k}}{T_c} \int_0^1 T_y \frac{d\alpha(T_y)}{dT} \frac{dT}{dy} dy \int_y^1 \frac{dx}{k(T_x)} \quad (2.15)$$

$$\alpha_h = \alpha(T_h) + \frac{\bar{k}}{T_h} \int_0^1 T_y \frac{d\alpha(T_y)}{dT} \frac{dT}{dy} dy \int_0^y \frac{dx}{k(T_x)} \quad (2.16)$$

Эти выражения являются точными и не ограничиваются постоянством теплового потока вдоль термоэлектрической ветви.

Помимо физических параметров, на выходной мощности так же будут сказываться геометрические параметры:

Подробнее расписав 2.11 увидим, что:

$$P_{\text{max}} = \frac{N^2 \Delta T^2 (\alpha_p - \alpha_n)^2}{4R_{in}}, \quad (2.17)$$

где  $\alpha_n, \alpha_p$  - коэффициенты Зеебека термоэлементов n-типа и p-типа соответственно.

$$R_{in} = \sum_{i=1}^N (R_n + R_p) + \sum_{i=1}^{2N} R_{cont} + \sum_{i=1}^{2N} R_{al}, \quad (2.18)$$

Где  $R_n, R_p$ , - сопротивление n и p ТЭ;  $R_{cont}$  – сопротивление контактной площадки;  $R_{al}$  – сопротивление припоя.

$$R_{n,p} = \rho_{n,p} \cdot \frac{H}{L^2} \quad (2.19)$$

Так же из 2.18 видно, что сопротивление контактов так же может оказать влияние на выходную мощность и при разработке трехмерной модели их необходимо учитывать.

Таким образом, основополагающими факторами становятся геометрические размеры составных частей модуля и материалы, из которых они изготавливаются. Для того, чтобы осуществить проектирование модуля необходимо подобрать данные параметры для достижения наиболее эффективной мощности термоэлектрического генератора.

## 2.2 Использование численных методов при разработке и построении трехмерной математической модели термоэлектрического генератора

### 2.2.1 Решение уравнений математической физики

Для решения уравнений данного типа используются два основных метода:

- Численный метод решения. При решении уравнений данным методом конечный результат соответствует реальному с указанной точностью. Данный метод состоит из большого объема вычислений и чаще всего реализуется при помощи средств вычислительной техники и программного обеспечения.
- Аналитический метод решения. Данный метод позволяет получать результат при помощи различных математических преобразований.

Аналитические решения дифференциальных уравнений в частных производных можно получить различными способами:

- С использованием функции Грина;
- Методом разделения переменных Фурье;
- С помощью теории потенциала;
- При помощи формулы Кирхгофа.

*Функция Грина* используется при решении неоднородных дифференциальных уравнений с граничными условиями. Метод функции Грина заключается в нахождении функции Грина, соответствующей оператору дифференциального уравнения и получить частное решение. Эффективность данного метода зависит от возможности записи в явном виде функции Грина. Данный метод решения применяется при решении краевых задач с уравнения эллиптического типа [73].

*Метод Фурье или метод разделения переменных* это один из наиболее распространенных методов решения дифференциальных уравнений с частными

производными. Изначально, возможность использования данного метода ограничивалась уравнениями, которые можно привести к равенству выражений, зависящих от разных переменных. Для стандартных дифференциальных уравнений это равенство дифференциала выражения, зависящего только от искомой функции, дифференциалу выражения, зависящего только от независимой переменной:

$$f(y)dy = g(x)dx, \quad (2.20)$$

Для уравнений в частных производных – равенство между функциями от разных независимых переменных. В классических задачах математической физики, краевые условия таковы, что система уравнений (2.21) зачастую имеет счётное множество решений.

$$X'' - CX = 0, \quad (2.21)$$

$$T'' - a^2CT = 0,$$

В большинстве классических задач математической физики для поиска функции  $X(x)$  прибегают к задаче Штурма–Лиувилля: найти значения  $\lambda$ , при которых существует нетривиальное решение задачи [73].

$$L(X) + \lambda\rho X = 0, \quad (2.22)$$

Решение дифференциального уравнения в частных производных при помощи формулы Кирхгофа применимо для уравнений гиперболического типа. Уравнение (2.23) описывает распространение бегущей волны в  $n$ -мерной однородной среде со скоростью  $v$  в моменты времени  $t > 0$ .

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - v^2 \Delta u = f, \quad (2.23)$$

Где функции  $u = u(x, t)$  и  $f=f(x, t)$  определены на  $(x,t)$  принадлежащему множеству  $R^n \times R^+$ .

Чтобы решение данного уравнения являлось однозначным, необходимо определить начальные условия.

Использование численных методов при решении дифференциальных уравнений в частных производных с использованием вычислительных средств значительно упрощает процесс разработки и проектирования. Рассматривая численные методы, можно выделить следующие, использующихся при решении дифференциальных уравнений:

- Метод конечных разностей;
- Метод дискретного элемента;
- Метод конечных объемов;
- Метод граничного элемента;
- Метод конечных элементов.

Наиболее распространенными численными методами решения дифференциальных уравнений в частных производных являются: метод конечных разностей, метод конечного объема и метод конечных элементов [69, 72, 82-84].

### 2.2.2 Метод конечных разностей

Метод конечных разностей считается универсальным и является широко используемым при решении краевых задач. Популярность метода обусловлена его относительной простотой в подходах к дискретизации дифференциальных уравнений. Суть метода состоит в том, что область непрерывного изменения аргумента заменяют конечным множеством точек, которые называют сеткой. Вместо функций всего аргумента рассматриваются только функции, определяемые в узлах сетки, т.н. сеточные функции [48].

Производные, которые входят в дифференциальное уравнение и краевые условия, заменяют их разностными аналогами — линейными комбинациями значений сеточных функций в некоторых узлах сетки. В результате первоначальная краевая задача заменяется дискретной краевой задачей, представляющей собой конечную систему, состоящую из нелинейных и/или линейных алгебраических уравнений. Решение дискретной краевой задачи принимают за приближенное решение краевой задачи [78].

Несмотря на визуальную простоту данного метода, при его применении существует вероятность столкнуться с рядом проблем. Одной из которых является возможность существования большого числа разностных функций, большинство из которых трудно применимы на практике [59].

Основным преимуществом данного метода является возможность быстрее построить разностную схему при решении простых задач, тем самым быстрее найти искомое решение. Так же, при использовании данного метода, необходимо учитывать, что чем меньше шаг между узлами сетки, тем выше будет точность искомого решения и меньше погрешность.

Решение задач методом конечных разностей, когда процесс изменяется во времени, представляет собой итерационный процесс — решение находится в каждой последующей итерации для каждого нового временного слоя. Для решения таких задач используются явные схемы, неявные схемы и парные явные-неявные схемы, которые именуется предиктор-корректор. Явные схемы и схемы предиктор-корректор пересчитывают значение, используя информацию с предыдущих временных слоёв, использование неявной схемы приводит к решению уравнения. Для параболических и гиперболических уравнений часто прибегают к смешиванию методов — производные по времени аппроксимируют с помощью разностной схемы, а оператор по пространству аппроксимируется при помощи метода конечных элементов.

Говоря про метод конечных разностей во временной области, следует отметить, что данный метод был впервые использован при решении задач электродинамики. Он основывается на дискретизации уравнений Максвелла методом конечных разностей. Решение уравнений данным методом охватывает широкий диапазон частот за одну итерацию и учитывает нелинейные свойства материала еще на этапе дискретизации исходного уравнения [73, 83].

К достоинствам данного метода можно отнести:

- Простоту и интуитивность использования;

- Возможность получить решения для широкого диапазона длин волн за одно решение;
- Практичность при задании дисперсных и нелинейных сред;

### 2.2.3 Метод конечных объемов

Метод конечных объемов (МКО) является универсальным способом построения схем для неравномерных, криволинейных и даже неструктурированных сеток.

Основные положения МКО можно продемонстрировать, рассматривая «стандартное» уравнение баланса некой величины  $\Phi$  в контрольном объеме  $\Omega$ , ограниченном поверхностью  $S = \sum S_k$  с внешней нормалью  $\vec{n}$ .

$$\int_{\Omega} \frac{\partial \rho \Phi}{\partial t} d\Omega + \sum_k \int_{S_k} \vec{n} \cdot \vec{q} dS = \int_{\Omega} Q d\Omega, \quad \vec{q} = \rho \vec{V} \Phi - \alpha \nabla \Phi, \quad (2.24)$$

Где  $\vec{q}$  – вектор плотности потока  $\Phi$ , включающий в себя конвективную и диффузионную составляющие,  $\vec{V}$  – вектор скорости,  $Q$  – плотность распределения объемных источников,  $\sigma$  – коэффициент диффузии и  $\rho$  – плотность среды.

$\Phi$  может являться внутренней энергией текущей среды, концентрация примеси, кинетическая энергия турбулентности и т.п. В пределе, при стягивании объема в точку, можно на основании формулы Остроградского-Гаусса переписать уравнение (2.24) в дифференциальной форме в следующем виде:

$$\frac{\partial \rho \Phi}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{q} = Q, \quad (2.25)$$

Исходя из определения метода конечных объемов пространственная дискретизация задачи осуществляется путем разбиения расчетной области на небольшие соприкасающиеся объемы, для каждого из которых записывается уравнение (2.24). Внутри каждого контрольного объема возможно существование только одной точки «привязки» искомого сеточного решения. В большинстве работ, основанных на решении трёхмерных задач, в качестве контрольного объема используются узлы сетки, располагающиеся в вершинах многогранника. Сеточные

линии проходят вдоль ребер, а значения искомых величин относят к геометрическому центру ячеек. Так же встречаются альтернативные способы построения объемов, такие как, построение объема вокруг узла сетки и введение контрольных объемов для различных переменных

Для того, чтобы получить дискретный аналог балансового уравнения в выбранной ячейке вычисляются интегралы, входящие в уравнение (2.24). При этом для соприкасающихся ячеек, поверхностный интеграл для общих ячеек должны вычисляться идентичным способом. Данное условие легко реализуется при помощи различных компьютерных программ и обеспечивает точное соблюдение баланса  $\varphi$  для всей области течения. Это свойство метода конечных объемов выгодно отличает его от метода конечных разностей и метода конечных элементов.

Способ аппроксимации интегралов влияет на такие важные свойства численной схемы, как точность, устойчивость, монотонность и др [84].

#### **2.2.4 Метод конечных элементов**

Метод конечных элементов широко используется для решения задач механики деформируемого твёрдого тела, теплообмена, гидродинамики, электродинамики и топологической оптимизации [82].

Принцип метода состоит в следующем, область, в которой ищется решение дифференциальных уравнений, разбивается на конечное количество подобластей (элементов). Затем, в каждой отдельно взятом элементе произвольно выбирается вид аппроксимирующей функции. В простейшем случае аппроксимирующей функцией является полином первой степени. За гранями своего элемента аппроксимирующая функция равна нулю. Решением задачи являются значения функции в узлах выбранного элемента. Коэффициенты аппроксимирующих функций обычно ищутся из условия равенства значения соседних функций на границах между элементами (в узлах). Затем коэффициенты аппроксимирующих функций выражаются через значения в узлах элемента. Составляется система линейных алгебраических уравнений. Количество уравнений соответствует

количеству неизвестных значений в узлах элемента прямо пропорционально количеству элементов и ограничивается только вычислительными мощностями. За счет связи между собой элементов посредством примыкающих областей, система линейных алгебраических уравнений имеет разреженный вид, что существенно упрощает её решение. Иными словами, составляются матрицы Дирихле и матрицы масс. Затем эти матрицам присваиваются граничные условия и далее собирается система линейных уравнений и решается одним из известных методов [19].

С точки зрения вычислительной математики, идея метода конечных элементов заключается в том, что минимизация функционала вариационной задачи осуществляется на совокупности функций, каждая из которых определена на своей подобласти.

Основным недостатком метода можно считать, как в случае и с методом конечных разностей, влияние размера сетки на точность итоговых результатов. Чем больше шаг сетки, тем менее точным будет решение.

Тем не менее МКЭ сложнее, чем метод конечных разностей в реализации его на практике. Однако, по сравнению с тем же МКР, в качестве преимуществ метода конечных элементов можно считать следующее:

- Произвольная форма обрабатываемой области;
- Возможность применения на геометрических объектах более сложных форм, чем в случае использования МКР;
- Возможность создания неравномерной сетки в тех местах, где высокая точность расчета не требуется, тем самым повысив скорость расчета задачи;

#### **2.2.4.1 Типы элементов**

Существует несколько основных типов элементов, которые зачастую используются на практике при реализации метода конечных элементов, внешний вид представлен на рис. 2.1 [20, 82]:

- a) Стержневой элемент;
- b) Плоско-напряженный;
- c) Трёхмерный элемент;
- d) Осесимметричный сплошной;
- e) Изгибаемый пластинчатый;
- f) Осесимметричный тонкостенный оболочечный;
- g) Искривленный тонкостенный оболочечный;

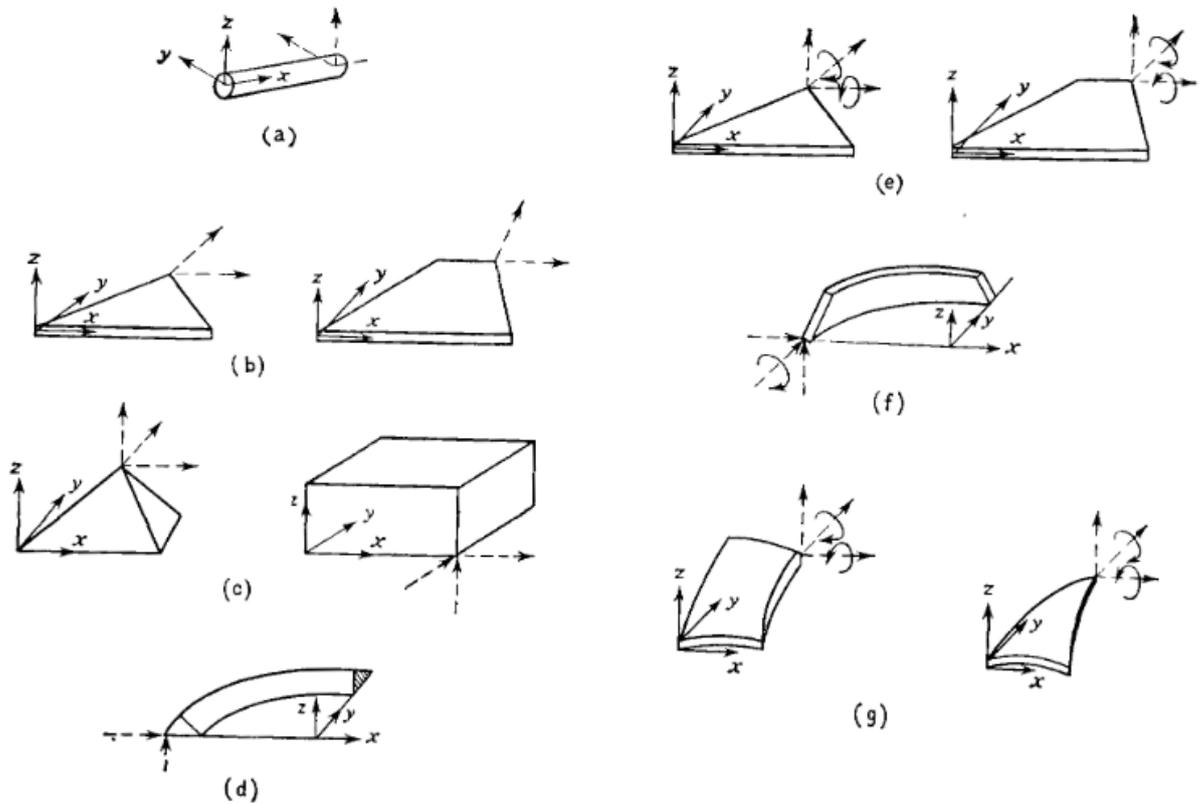


Рис. 2.1 Типы конечных элементов [20, 82].

*Стержневой элемент*, зачастую использующийся вместе с элементами того же типа, применяется при описании фермовых и рамных конструкций. В совокупности с элементами других типов используется при описании подкрепляемых элементов конструкции.

Основным элементом, нашедшим применение в методе конечно-элементного анализа, является плоско-напряженная пластина. На рисунке 2.1(b) представлены

только треугольная и прямоугольная пластина, однако существует множество других форм элементов данного типа. Элементы данного типа считаются основными, т.к. относятся к базисным элементам, которые нашли свое применение на протяжении всей истории развития МКЭ.

Изображенные на рисунке 2.1(с) элементы являются частными трехмерными формами плоско-напряженных элементов. Все прикладные трехмерные задачи зачастую имеют решение с использованием данного типа элементов при применении метода конечных элементов.

Остальные типы элементов так же нашли свои области применения при решении различных задач.

#### **2.2.4.2 Метод конечных элементов при решении задачи термоэлектричества с использованием программного комплекса ANSYS WorkBench**

Уравнения (2.7), (2.8) настоящей главы используются для моделирования термоэлектрических генераторов в двух основных программной платформе: ANSYS Workbench в которой возможна реализация решения посредством метода конечных элементов.

Метод конечных элементов является наиболее простым и удобным способом расчета модели термоэлектрического генератора с использованием различных термоэлектрических материалов представленных с помощью разных геометрических объектов (при необходимости). Преимуществом данного метода по отношению к остальным, как было сказано ранее, это возможность создания произвольной расчетной сетки на модели, высокая скорость поиска решения (при условии задания разумного шага сетки), возможность использования оптимизационной модели [73, 82].

Результирующая система термоэлектрических уравнений (2.7), (2.8) при преобразовании к матричному виду с использованием МКЭ имеет вид:

$$\begin{bmatrix} C^{TT} & 0 \\ 0 & C^{\varphi\varphi} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T_e \\ \varphi_e \end{Bmatrix} + \begin{bmatrix} K^{TT} & 0 \\ K^{\varphi T} & K^{\varphi\varphi} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} T_e \\ \varphi_e \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} Q + Q^P + Q^e \\ I \end{Bmatrix}, \quad (2.26)$$

Где матрицы элементов и векторы нагрузки получены численным интегрированием по элементу объема  $V$ :  $K^{\varphi\varphi}$  - матрица электрической жесткости,  $K^{TT}$  - матрица термической жесткости,  $C^{\varphi\varphi}$  - матрица диэлектрического затухания,  $C^{TT}$  - матрица термического затухания,  $Q$  - вектор тепловых нагрузок,  $Q^P$  - вектор нагрузок Пельтье,  $Q^e$  - вектор ЭДС,  $I$  - вектор электрического тока,  $T_e$  - вектор температур в узлах сетки,  $\varphi_e$  - узловые электрические потенциалы.

Существует несколько способов задания вектора тепловых нагрузок ( $Q$ ): при помощи константы температуры на плоскостях объектов, при помощи теплового потока, при помощи конвекции или излучения на поверхность. Электрические нагрузки ( $I$ ) могут быть представлены в форме фиксированного электрического потенциала и точечного электрического тока. Такие компоненты, как нагрузочное сопротивление, различные емкости и источники тока, могут быть присоединены к модели посредством создания трёхмерных тел с заранее заданными физическими свойствами или с использованием внутреннего языка программирования. Ввод значений в матрицы  $\lambda$ ,  $\sigma$ ,  $\alpha$ ,  $\varepsilon$  делается в форме их диагональных значений, то есть материальных коэффициентов по осям  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Такой метод ввода позволяет соотнести значения параметров с координатной системой случайно ориентированного элемента. Электрические свойства вводятся как сопротивление и конвертируются в проводимость  $[\sigma]$ . Тепловые свойства вводятся как теплопроводность  $[\lambda]$ . Существует возможность задания зависимости всех свойств материалов от температуры и иных эффектов. В частности, эффект Томсона учитывается введением температурной зависимости коэффициентов Зеебека  $[\alpha]$ . Решение системы уравнений методом конечных элементов дает значения температуры и электрического потенциала в узлах или реакцию в форме потока тепла и электрического тока в узлах с фиксированной температурой и электрическим потенциалом соответственно [73],

Градиент температуры и электрическое поле вычисляются следующим образом:

$$\nabla T = \nabla N \cdot T_e, \mathbf{E} = \nabla N \cdot \varphi_e, \quad (2.27)$$

Где  $\mathbf{N}$  – вектор функции формы элемента.

Дальнейшая подстановка (2.26) в (2.3)-(2.5), позволяет получить значение поле  $\mathbf{q}, \mathbf{J}, \mathbf{D}$  для каждого элемента сетки.

Программа ANSYS, как и многие другие CAD-продукты, для математического моделирования различных физических процессов использует метод конечных элементов. Этот метод сочетает в себе универсальность алгоритмов решения различных краевых задач с эффективностью компьютерной реализации вычислений. Платформа Workbench представляет собой графический интерфейс и позволяет эффективно управлять отдельными модулями и продуктами ANSYS [28, 66]. Для геометрического моделирования с использованием визуальной составляющей в эту платформу встроен модуль Design Modeler, реализованный на базе ядра Parasolid. Модуль симуляции Mechanical обеспечивает необходимыми инструментами моделирования. С помощью Workbench практически весь комплекс программных продуктов ANSYS может быть объединен с мощными CAD-системами, такими как SolidWorks, Unigraphics, Inventor. Помимо модуля Workbench в программной среде ANSYS также присутствует свой язык программирования APDL, с помощью которого возможна реализация термоэлектрического генератора, нагрузочного сопротивления и граничных условий с использованием только программного кода.

### **2.3 Основы оптимизации при построении трехмерной модели термоэлектрического генератора**

В общем виде задача оптимизации формулируется следующим образом: Максимизация или минимизация целевой функции с учетом ограничений

управляемых переменных. Другими словами, это поиск точек экстремума функции [32, 45, 80].

Задача одномерной параметрической оптимизации представляет из себя математическую модель, в которой рассматриваемая целевая функция зависит только от одной переменной. Задача многоцелевой оптимизации состоит из математической модели, в которой рассматриваемая переменная зависит от двух или более параметров.

Существует множество методов оптимизации:

1. Метод перебора;
2. Метод поразрядного поиска;
3. Метод деления пополам;
4. Метод золотого сечения;
5. Метод безусловной минимизации функции многих переменных;
6. Метод циклического покоординатного спуска и т.д.

Рассматривая задачу оптимизации, которая решается в программном комплексе ANSYS, нужно выделить следующие методы целевой оптимизации, представленные в данной программе:

1. Screening – является методом осуществляющим прямую выборку, использующий генератора квазислучайных чисел, основанный на алгоритме Хаммерсли;
2. MOGA – многоцелевой генетический алгоритм, позволяющий решать задачи оптимизации с непрерывными входными параметрами;
3. NLPQL(Non-Linear Programming by Quadratic Lagrangian) – одноцелевой градиентный метод оптимизации;

Оптимизация методом MOGA представляется наиболее привлекательным способом оптимизации в рамках данной работы. Принцип данного метода состоит в следующем:

Случайным образом (или заранее составленной таблицей данных) создается множество генотипов начальной популяции (вариации параметров, оказывающих влияние на целевую функцию). Из полученного множества решений (одно поколение) с учетом значения приспособленности (описывает, насколько хорошо фенотип реализует поиск экстремума целевой функции) выбираются решения, к которым в дальнейшем применяются генетические операторы. Затем операция повторяется до тех пор, пока не будет найдено одно или несколько лучших решений поставленной задачи.

## **2.4 Технологические аспекты разработки термоэлектрического генератора**

При разработке термоэлектрического генератора есть ряд важных особенностей, от которых в дальнейшем зависит методика работы. Начиная с определения области применения устройства [34, 38]., заканчивая методом синтеза основных термоэлектрических материалов [27, 29-30].

Так как данная работа посвящена синтезу термоэлектрического генератора, изготавливаемого на основе МЭМС технологии для маломощных применений, можно выделить основные вопросы, требующие рассмотрения:

### **1. Габаритные размеры модуля.**

В данном случае речь идет об общих внешних размерах и диапазоне их ранжирования. Зачастую, МЭМС-термоэлектрические генераторы имеют размеры не превышающие 10x10x5мм. В этом случае основное внимание уделяется количеству ТЭ и термоэлектрической эффективности материалов, в составе таких устройств. Исходя из данных, рассмотренных в главах 1, 2 разработка термоэлектрического генератора велась под задачи микроэлектроники, тем самым обуславливая диапазон линейных размеров и числа термоэлементов.

### **2. Материалы.**

Выбор типа термоэлектрических материалов основывается на температурном диапазоне работы термоэлектрического генератора. Наиболее

перспективными материалами для применения их в качестве термоэлектриков при разработке ТЭГ в качестве источников питания различных систем связи, систем мониторинга состояния двигателей и в качестве резервных и/или автономных источников питания для систем натальной электроники наиболее подходящими являются теллуриды висмута и сурьмы, наибольшая эффективность которых находится в диапазоне температур от 100 до 500К.

### **3. Технология получения тонких пленок.**

Наиболее экономически выгодным и не уступающим в качестве методом получения тонких пленок теллуридов сурьмы и висмута является электрохимическое осаждение.

Данный метод позволяет в короткие сроки получить пленки теллуридов висмута и сурьмы из двух- и трехкомпонентных растворов толщиной в пределах  $\approx 30$ мкм.

#### **2.5 Электрохимическое осаждение**

При синтезе тонких пленок методом электрохимического осаждения, в реакционной ячейке происходит обмен энергией при переносе заряда между электродами, помещенными в раствор электролита (рис. 2.2), в котором проводимость осуществляется за счет ионов, образующихся в результате диссоциации кислот и других соединений на анионы и катионы:



При приложении потенциала на электроды в растворе электролита усиливается движение анионов и катионов, которое способствует протеканию тока. Тем не менее даже без приложенного внешнего потенциала движение анионов и катионов в растворе электролита так же существует, только со значительно меньшими скоростями.

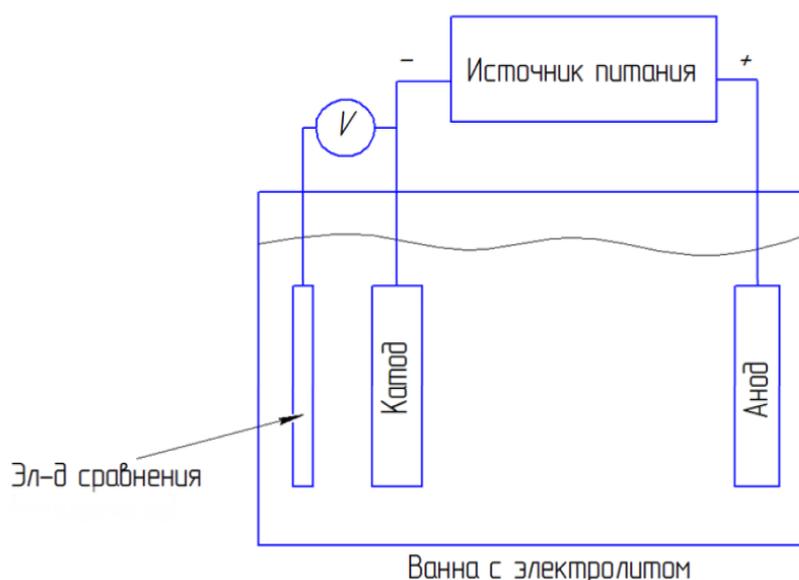
Процесс осаждения происходит на границе раздела сред электрод-электролит. Процесс обусловлен тем, что легкие носители заряда, такие как

электроны, не могут свободно двигаться в растворах электролита. Суть электрохимического процесса состоит в изменении типа проводимости на границе раздела сред, то есть электронная проводимость переходит в ионную и наоборот. В среде электролита, при приложении потенциала, положительно заряженные частицы (катионы) движутся к катоду, где происходит восстановительная реакция на поверхности электрода. Аналогичная ситуация происходит на аноде – осуществляется процесс окислительной реакции.

Процессы, протекающие при электрохимическом осаждении? подчиняются двум законам Фарадея, которые связывают между собой массу осажденного вещества  $m$  и суммарный заряд  $Q$ .

$$m = \frac{Q}{F} \cdot \frac{M}{z}, \quad (2.29)$$

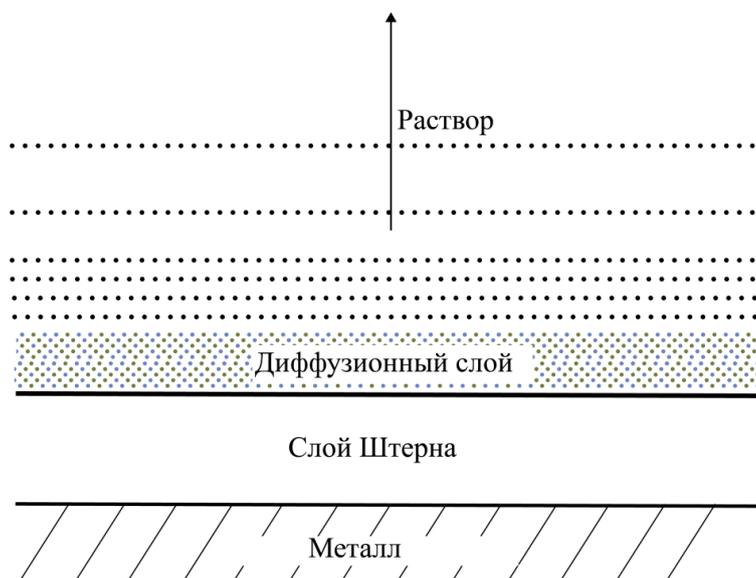
где:  $M$  – молярная масса осажденного вещества;  $z$  – валентное число;  $F$  – постоянная Фарадея.



**Рис. 2.2 Электрическая схема трехэлектродной ячейки**

При приложении потенциала, вблизи поверхности электрода происходит процесс образования двойного электродного слоя. На поверхности электрода адсорбируются ионы. Образующийся неподвижный слой называется слоем

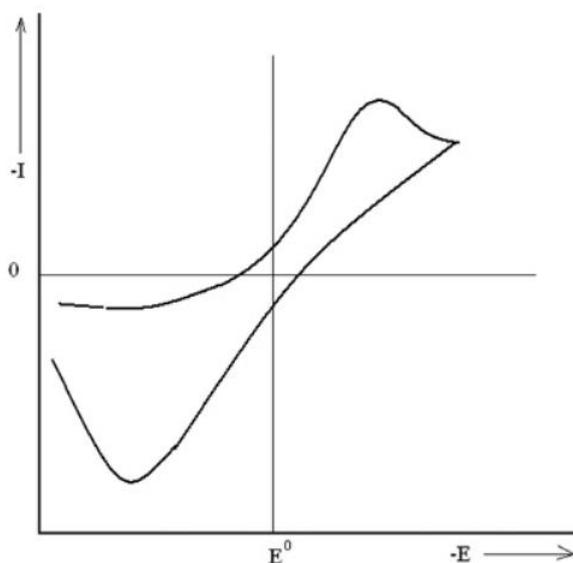
Штерна. Вторая часть двойного электродного слоя вблизи поверхности – диффузионный слой (рис. 2.3).



**Рис. 2.3 Двойной электронный слой.**

Процессы массопереноса описываются законами диффузии.

При электрохимическом осаждении полупроводников важным параметром является электрохимический потенциал осаждения, для определения которого можно воспользоваться методом вольтамперометрии. Суть метода заключается в снятии вольтамперных кривых на границе раздела сред электро-электролит. Пример вольтамперной кривой для определения потенциала осаждения представлен на рис 2.4



**Рис. 2.4 Вольтамперная кривая катодного восстановления**

При построении кривой значение скорости изменения потенциала может влиять на ее вид. При увеличении скорости величина пика будет возрастать.

На потенциал осаждения, помимо стехиометрии состава также оказывают влияние температура раствора, концентрация веществ в составе и механическое перемешивание.

Высокий потенциал обеспечивает быстрый массоперенос, однако ионы не будут успевать перераспределяться на поверхности электрода, следовательно будут возникать дефекты в структуре. Один из основных способов решения данной проблемы это электрохимическое осаждение импульсным методом. При осаждении импульсным методом длина импульсов подбирается индивидуально под различные составы.

Данный способ позволяет получить пленки большей толщины за счет того, что осаждаемый образец успевает релаксировать и не накапливать внутренний напряжение.

## Выводы

Проанализировав данные о различных методах оптимизации структуры, термоэлектрические уравнения и возможность их решения посредством программных комплексов можно сделать следующие выводы:

1. Основными параметрами, оказывающими значимое воздействие на выходную мощность термоэлектрического генератора, от которой в значительной степени будет зависеть область его применения, являются: линейные размеры составных частей модуля, сказывающиеся на его внутреннем сопротивлении и эффективность полупроводниковых материалов в конструкции устройства. Следовательно основная задача оптимизации должна касаться именно этих параметров;
2. Наиболее оптимальным из рассмотренных методов расчета трехмерных моделей является методом конечных элементов, который позволяет с высокой точностью рассчитать параметры устройства. Данный метод хорошо реализован в программном комплексе ANSYS WorkBench, что является одним из факторов при его выборе в качестве основного инструмента построения модели. Основным недостатком методом является низкая скорость решения при малом размере элемента. Однако ПО ANSYS позволяет вручную задавать размеры и плотность сетки независимым способом по различным объектам модели, тем самым уменьшая время ожидания решения при этом точность полученного результата останется на высоком уровне;
3. Задача оптимизации целевой функции, которой в данном случае, исходя из рассмотренных уравнений, будет являться выходная мощность, является основной задачей данной работы. Функция оптимизации в достаточной мере реализована в ПО ANSYS, что позволяет выбирать из различных типов оптимизации. Наиболее перспективным в применении к целевой функции данной работы является метод MOGA, который позволяет создать выборку зависимых и зависящих параметров и провести

анализ влияния этих параметров на выходную мощность. Данный метод отличается высокой скоростью поиска решения, низкой погрешностью и возможностью задания условия экстремумов целевой функции.

4. Исходя из выводов главы 1 о различных методах получения тонких пленок, рассмотренный в данной главе метод электрохимического осаждения дает возможность оценить, каким именно параметрам веществ необходимо уделить внимание. Данный способ позволяет получать пленки большей толщины нежели пленки, получаемые методом магнетронного напыления. Оборудование, необходимое для производства тонких пленок методом электрохимического осаждения значительно дешевле и проще в обращении, чем оборудование для лазерного импульсного осаждения и магнетронного напыления.

## ГЛАВА 3 РЕАЛИЗАЦИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГЕНЕРАТОРА

При производстве термоэлектрического генератора основное внимание уделялось этапу так называемого дизайн проекта – моделированию.

Исходя из выводов Главы 2, наиболее привлекательной программой для построения трехмерной модели и анализа свойств термоэлектрического генератора является программный комплекс ANSYS Workbench. Данное ПО позволяет визуализировать задачу, упростить понимание протекающих процессов, во время работы модуля, расширить спектр варьируемых параметров за счет многопараметрической оптимизации и реализовать проект устройства, в достаточной степени удовлетворяющий условиям задачи.

### 3.1 Методика моделирования

Программный комплекс ANSYS решает методом конечных элементов стационарные и нестационарные, линейные и нелинейные задачи из таких областей физики, как механика твердого деформируемого тела, механика жидкости и газа, теплопередача, электродинамика.

Расчеты могут проводиться в пакетном или интерактивном режимах. Для пакетного режима должна быть предварительно написана программа с помощью встроенного языка APDL (ANSYS Parametric Design Language) и команд ANSYS [66].

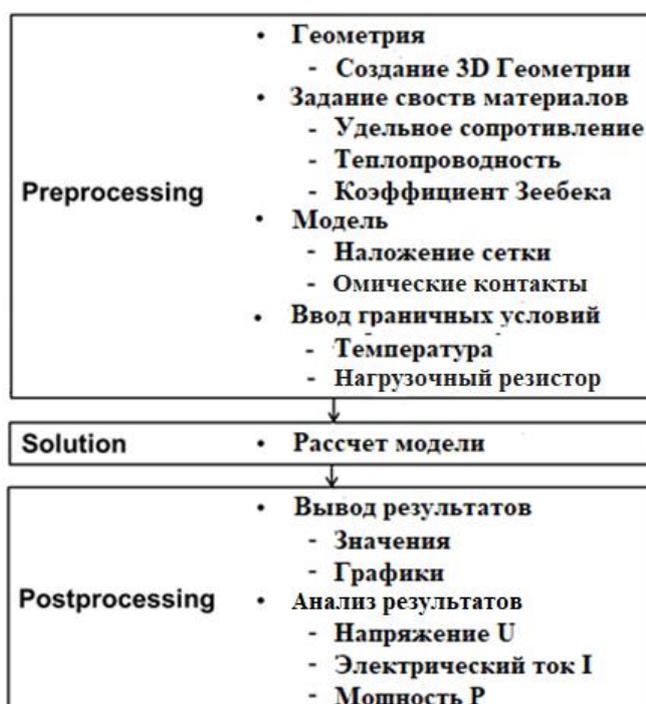
Интерактивный режим работы реализуется или с помощью графического интерфейса классического ANSYS, или на платформе Workbench. Эти оболочки состоят из командных меню и окон. Интерактивный режим – основной режим моделирования, даже командные файлы для пакетного режима создаются обычно с использованием инструментов интерактивного режима.

Решение МКЭ поставленной краевой задачи осуществляется программой ANSYS в три этапа: предварительная обработка (preprocessing), решение (solution) и постобработка (postprocessing), блок-схема реализации данного алгоритма представлена на рисунке 3.1. На первом этапе (препроцессинге) создается основа

конечно-элементной модели исследуемого объекта. Этот этап включает в себя следующие процедуры:

1. Устанавливается физический тип задачи.
2. Выбирается тип конечного элемента в зависимости от размерности объекта и других его свойств.
3. Выбираются материалы объекта и указываются все необходимые его свойства.
4. Строится геометрическая твердотельная 3D-модель объекта.
5. Геометрическая модель разбивается на конечные элементы. При разбивке могут быть заданы различные параметры сетки.
6. В случае контактной задачи, устанавливаются контактные параметры, определяется модель контакта и ее характеристики.

Второй этап – наложение на модель необходимых граничных условий и решение задачи – состоит из трех основных шагов:



**Рис. 3.1** Блок-схема процесса решения задачи методом конечно-элементного анализа с использованием расчетной платформы ANSYS.

Для решения термоэлектрической задачи в программном комплексе ANSYS существует специальный тип анализа – термоэлектрический (рис. 3.1) [60].

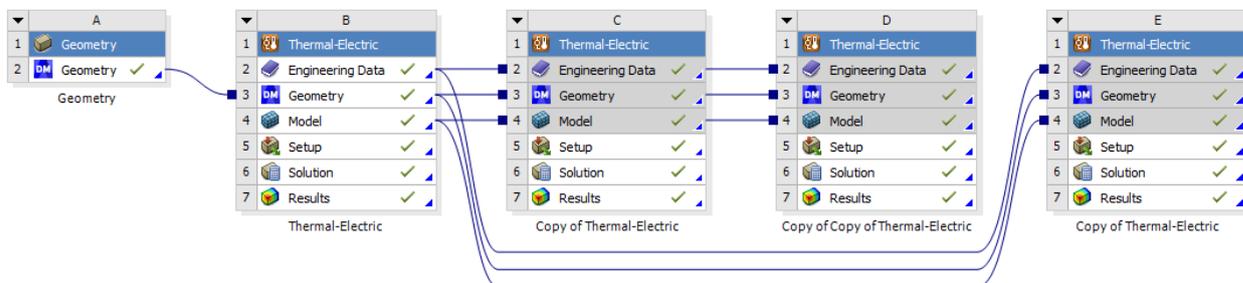


Рис. 3.2 Дерево проекта

Данное дерево проекта позволяет при задании одного параметра граничных условий и свойств материалов провести расчет множества моделей. При этом в каждой следующей ветви можно отдельно изменить какой-либо из параметров: граничные условия, размер сетки, геометрию модели, параметры материалов. В дереве, представленном на рисунке 3.2 почти все параметры связаны с первоначальной моделью и расчет основывается на том, что геометрия объекта общая для всех вариантов. Единственным отличием в данном проекте являются граничные условия. При решении термоэлектрической задачи в качестве граничных условий могут выступать следующие физические величины:

1. Температура;
2. Тепловой поток;
3. Конвекция;
4. Жидкостное охлаждение.

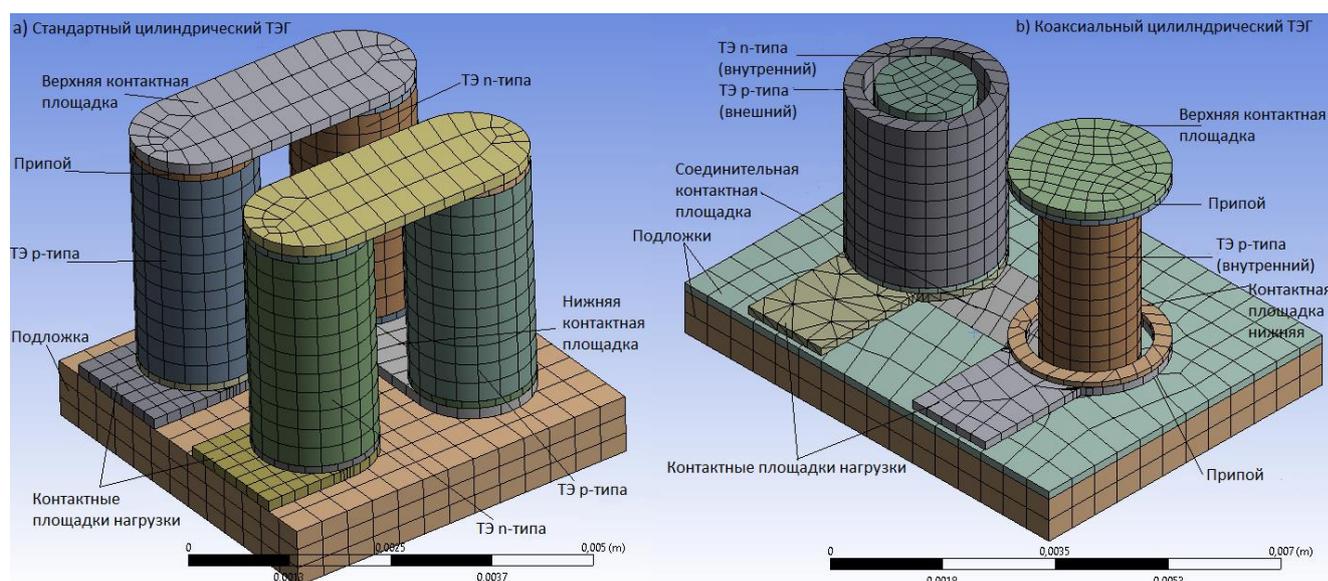
В данном случае в качестве граничных условий была реализована температура на пластинах термоэлектрических модулей.

Задание физических свойств материалов осуществляется в разделе «Engineering Data», для этого используются стандартные данные из библиотек ANSYS, либо создаются собственные библиотеки, в которые вносятся данные либо из литературных источников, либо измеренные самостоятельно, пример

представлен в таблице 2.4.2. В рамках этой работы были созданы различные библиотеки материалов.

На рисунке 3.3 представлена сетка, полученная методом конечных элементов в программе ANSYS для термоэлектрических генераторов различной конструкции.

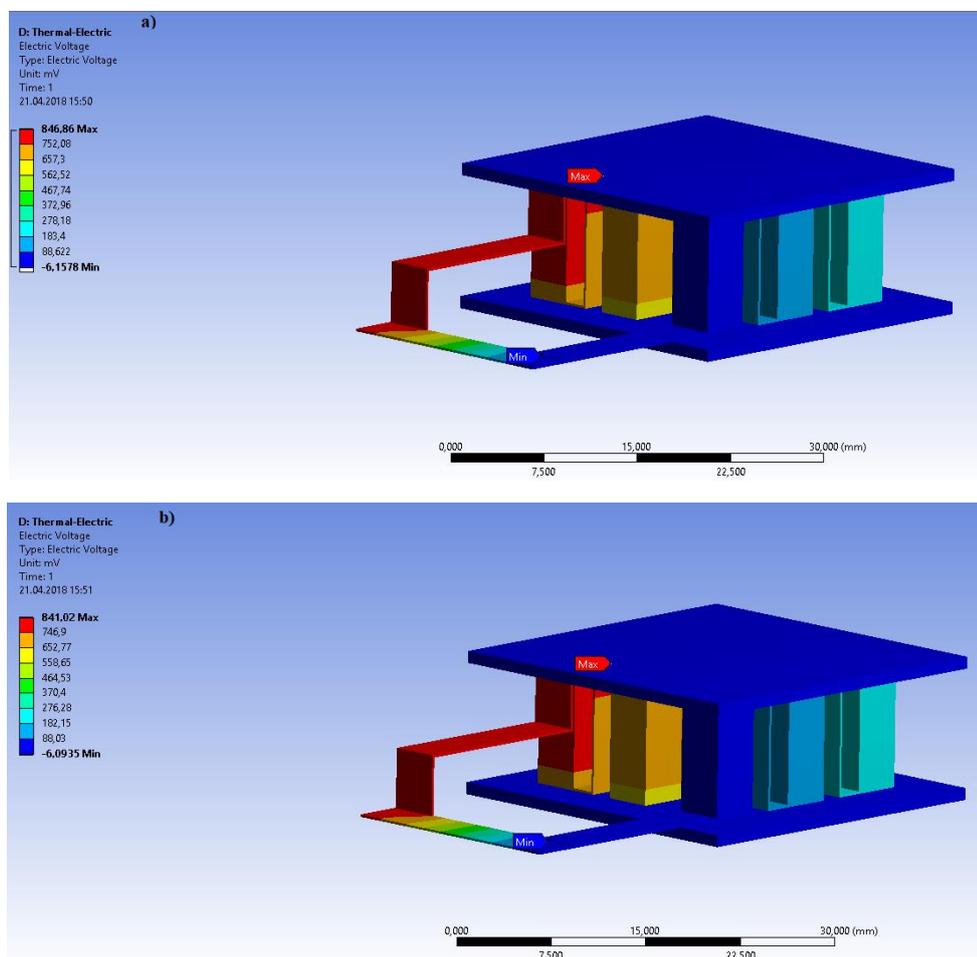
В данном случае сгенерирована автоматическая сетка, состоящая из 3858 элементов и 22575 узлов в случае стандартной конструкции термоэлементов и 3126 элементов и 20001 узла в случае с коаксиальными термоэлементами.



**Рис. 3.3** Трехмерная модель термоэлектрического генератора с автоматически сгенерированной сеткой: а) стандартно-структурированного термоэлектрического генератора с термоэлементами цилиндрической формы и б) коаксиального ТЭГ с элементами цилиндрической формы. [72]

Из рисунка 3.3 видно, что на разных частях ТЭГ сетка имеет разную форму. Данная особенность связана с выбором метода генерации сетки конечных элементов, при создании сетки было решено сгенерировать общую сетку для всех частей генератора автоматическим методом. В данном случае форма сетки незначительно сказывается на решении, создавая погрешность расчета мене 2%. В случае более сложных форм, имеет смысл задавать сетку на каждом выбранном элементе модуля отдельно, указывая шаг сетки в зависимости от влияния каждого элемента на итоговую составляющую результат.

На стадии постпроцессинга осуществляется вывод результатов проведенного анализа. В зависимости от типа и количества целевых условий задачи он может варьироваться. В простейшем случае это выходное напряжение и распределение температуры (рис. 2.4.1, 3.4).



**Рис. 3.4. Выходное напряжение термоэлектрического генератора со структурой Uni-Leg при a)  $R_{load} = 754 \text{ m}\Omega$  и b)  $R_{load}=181 \text{ m}\Omega$**

По имеющимся данным из модели проводится аналитический расчет и построение ВАХ, на основе которых можно судить о правильности построения модели.

### 3.2 Результаты моделирования

Для достижения поставленных целей было реализовано множество различных математических моделей термоэлектрического генератора.

Изначально, наиболее перспективным вариантом, не основываясь на данных оптимизации геометрических параметров модуля, казалась структура термоэлектрического генератора на основе Uni-Leg. Стандартно-структурированный модуль, который состоит из n- и p-термоэлементов, в тех случаях, когда теплопроводность материалов n- и p-типов отличаются в значительной степени, показывает снижение характеристик за счет неравномерного градиента температуры на полупроводниках, тем самым показывая более низкие выходные параметры, чем в том случае, если бы физические параметры материалов ТЭ были согласованы. С этой целью была реализована математическая трехмерная модель термоэлектрического генератора, в которой роль термоэлементов p-типа играли тонкие пластины из никеля. В качестве материалов n-типа использовался силицид магния  $Mg_2Si$ .

### **3.2.1 Построение трехмерной модели термоэлектрического генератора со структурой типа Uni-Leg**

Структура Uni-Leg за счет комбинации металла и полупроводника в качестве термоэлементов в конструкции модуля, может значительно снизить стоимость разработки термоэлектрического генератора, упростить конструкцию и сделать проще согласование материалов для p- и n-типов термоэлементов. За счет использования нетоксичного силицида магния производство таких термоэлектрических генераторов становится экологичнее и дешевле. Так же данный силицид является высокотемпературным термоэлектрическим материалом от 300 до 900 К [58], что расширяет область использования термоэлектрических генераторов.

При реализации данного устройства была разработана трехмерная модель, состоящая из 9 электрически последовательно соединенных термоэлементов из  $Mg_2Si$  в качестве n-термоэлементов и Ni контактов в качестве p-термоэлементов. В качестве металлических контактных площадок так же использовался Ni для предотвращения диффузии из слоя серебряного припоя.

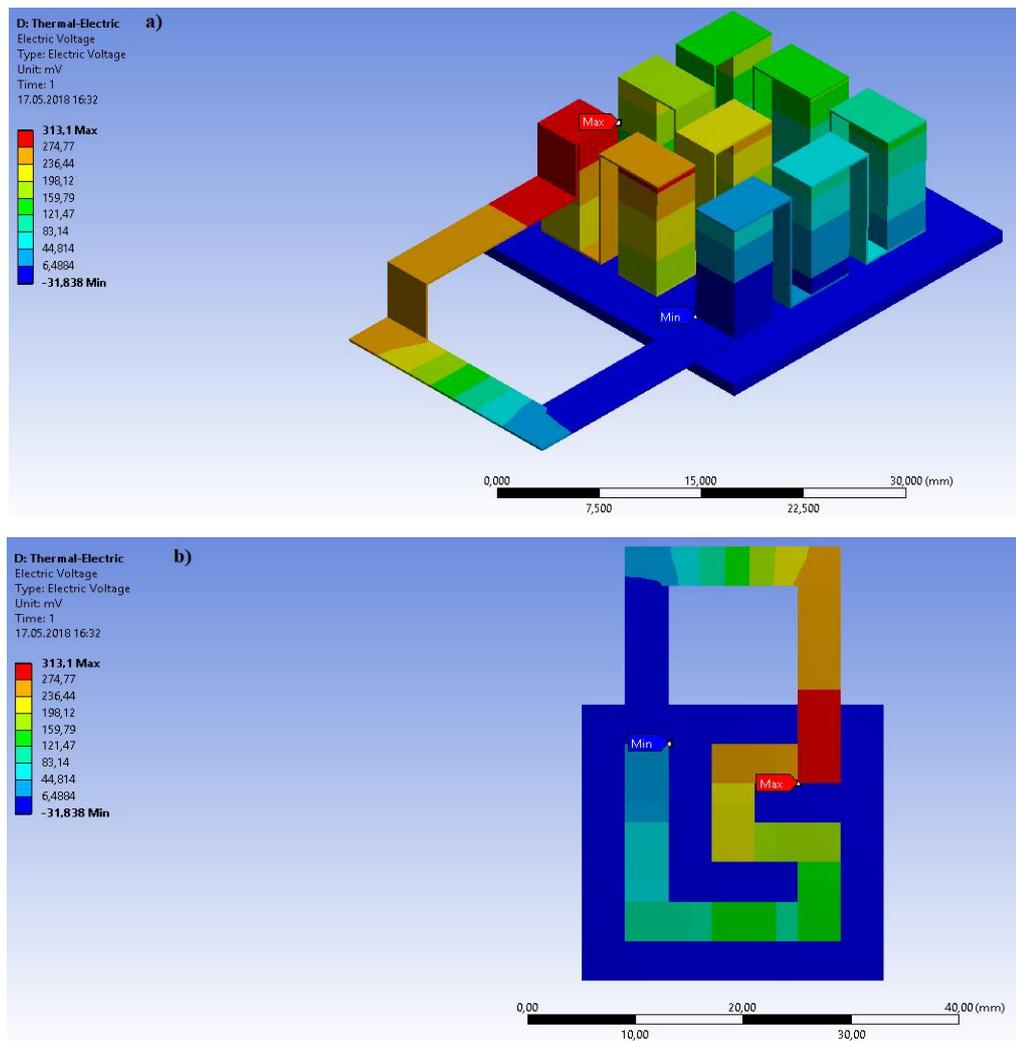
В таблицах 3.1 (Приложение 1) представлены линейные размеры составных частей модуля и свойства материалов. Моделирование проводилось при четырех температурных режимах, при которых разница температур между горячей и холодной сторонами модуля составляла.  $\Delta T = 100, 200, 400$  и  $500$  К. Температурные моды для моделирования соответствуют эксперименту в работе [55].

Для полноты картины выходные параметры данного устройства просчитывались при различных значениях нагрузочного сопротивления. Нагрузочный резистор был смоделирован как сплошное тело, электрически соединенное с выходными контактами Uni-Leg термоэлектрического генератора.

Контактные электрические сопротивления генерировались автоматически при помощи соответствующего модуля Ansys Workbench.

В ходе работы было определено, что автоматически сгенерированные контактные сопротивления не позволяют реализовать данный модуль, вне зависимости от величины сопротивления нагрузки, изменение выходной мощности составляло не более 1%, что является не корректным результатом, данные представлены на рисунке 3.5.

Так как влияние контактных сопротивлений в значительной степени сказывается на выходных характеристиках трехмерной модели, было принято решение заменить величины контактных сопротивлений с автоматических, на те, которые были получены исследователями в работе [46].



**Рис.3.5 Выходное напряжение термоэлектрического генератора со структурой Uni-Leg**

a) Вид спереди и b) Вид сверху при использовании  $R_{cont} = 11,7 \text{ m}\Omega$  в случае  $R_L = R_{TEG} = 181 \text{ m}\Omega$ .

По итогу пересчета модели были получены следующие результаты, представленные на рисунках 3.6-3.7

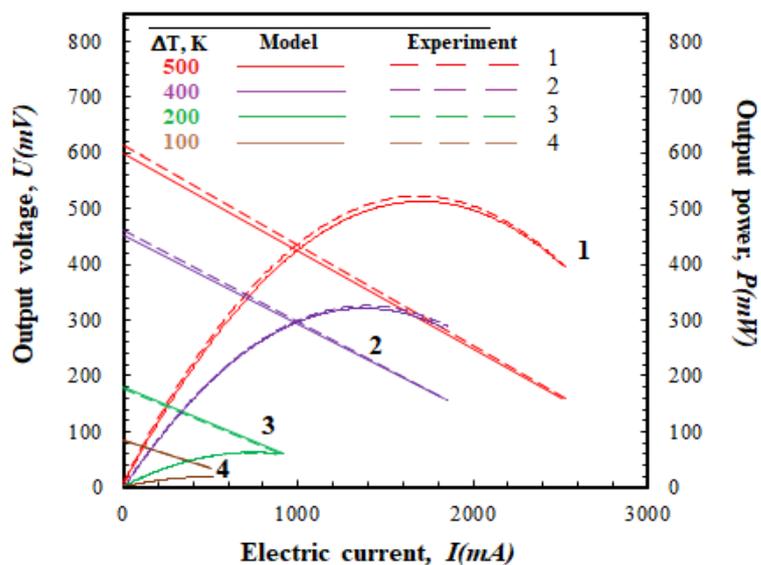


Рис. 3.6 ВАХ термоэлектрического генератора и зависимость мощности от тока построенные по данным моделирования и эксперимента

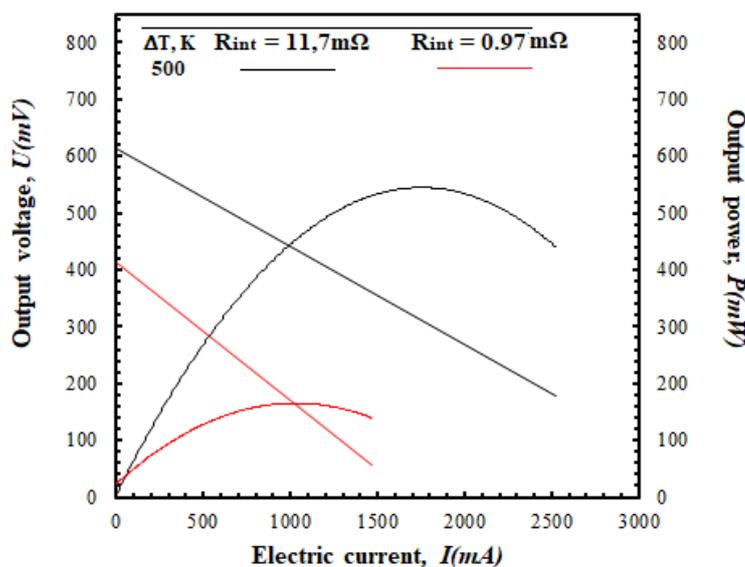


Рис. 3.7 ВАХ термоэлектрического генератора и зависимость мощности от тока полученные из 3D модели при  $R_{cont} = 0,97 \text{ m}\Omega$  и  $R_{cont} = 11,7 \text{ m}\Omega$

В приложении 3 представлены табличные результаты моделирования в сравнении с данными эксперимента с использованием значением контактного сопротивления, измеренного авторами работы [46] (таблица 3.3) и выходная мощность ТЭГ (таблица 3.4).

По итогам построения трехмерной модели термоэлектрического генератора со структурой Uni-Leg стало ясно, что использование автоматически

сгенерированных контактных сопротивлений при проектировании модуля в среде ANSYS не отражает поведение реального объекта, в связи с чем было принято решение рассчитывать величины контактных сопротивлений при дальнейшем проектировании.

### 3.2.2 Расчет контактных сопротивлений для использования их при построение трехмерной модели термоэлектрического генератора

#### 3.2.2.1 Фононные граничные сопротивления

Контактные сопротивления на границе раздела термоэлектрик / металл и тепловое неравновесие между электронами и фононами на границе этого раздела увеличивают общее электрическое сопротивление модуля. Это, в свою очередь, снижает эффективность устройства [31, 35-36, 81].

Общее граничное сопротивление рассчитывается по формуле:

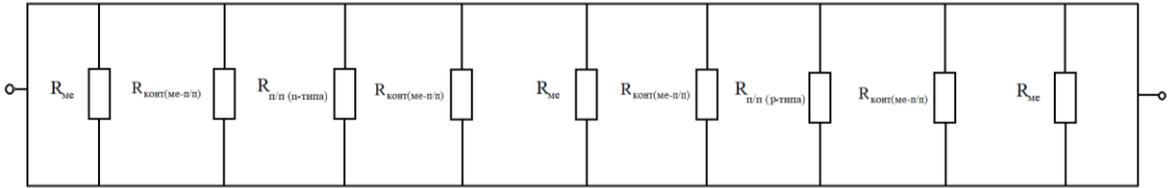
$$\frac{1}{(A_k R_k)_b} = \frac{1}{(A_k R_k)_{b,pp}} + \frac{1}{(A_k R_k)_{b,ee}} + \frac{1}{(A_k R_k)_{b,ep}} + \frac{1}{(A_k R_k)_{b,pe}}, \quad (3.1)$$

Где:  $A_k$  – площадь поперечного сечения ТЭ,  $R_k$  – сопротивление,  $(A_k R_k)_{b,pp}$  – фононное сопротивление,  $(A_k R_k)_{b,ee}$  – сопротивление электронов,  $(A_k R_k)_{b,ep}$ ,  $(A_k R_k)_{b,pe}$  – электрон-фононное сопротивление (пренебрегаем).

Полагая, что прямой теплопередачи между электронной и фононной подсистемами через границу раздела сред нет, то есть  $R_{k,b,pe}$  и  $R_{k,b,ep} \rightarrow \infty$ , полное тепловое граничное сопротивление будет зависеть только от фононных и электронных граничных сопротивлений.

В этом случае на границах раздела теллурида висмута и меди, и теллурида сурьмы и меди, суммарные тепловые граничные сопротивления составляют  $7,2 \cdot 10^{-8}$  К/(Вт/м<sup>2</sup>) и  $7,4 \cdot 10^{-8}$  К/(Вт/м<sup>2</sup>) соответственно.

На рисунке 3.8 представлена эквивалентная схема тепловых граничных сопротивлений.



**Рис 3.8 Эквивалентная схема тепловых граничных сопротивлений для одной термопары**

Так как величины тепловых сопротивлений полупроводников в значительной степени превышают оные для металлов, далее последними можно пренебречь.

Для того, чтобы рассчитать сопротивления фононов используется модель диффузионного рассогласования, в которой считается, что все фононы, падающие на границу раздела, будут рассеиваться.

Граничное сопротивление фононов рассчитывается по следующей формуле:

$$\frac{1}{(A_k R_k)_{b,pp}} = \frac{T_{te} - T_{mc}}{q}, \quad (3.2)$$

Где:  $q$  – тепловой поток, вызванный увеличением температуры пленки теллурида относительно температуры подложки

Выражение теплового потока можно представить как функцию плотности состояний:

$$q = \frac{h_p \tau_{te \rightarrow mc}}{8\pi} \sum_j U_{p(te,j)} \int_0^\infty P_p(\omega_p) \omega_p \left[ \frac{1}{\exp\left(\frac{h_p \omega_p}{2\pi k_B T_{te}}\right)} - \frac{1}{\exp\left(\frac{h_p \omega_p}{2\pi k_B T_{mc}}\right)} \right] d\omega_p \quad (3.3)$$

В которой скорости фононных волн можно рассчитать, воспользовавшись (3.4):

$$\sum_j \frac{1}{U_{p(te,j)}} = \frac{1}{U_{p(te,l)}} + \frac{2}{U_{p(te,t)}} \quad (3.4)$$

Коэффициент передачи аппроксимируется [17, 35, 45]:

$$\tau_{te \rightarrow mc} = \frac{\sum_j u_{p(mc,j)}^{-2}}{\sum_j u_{p(te,j)}^{-2} + u_{p(mc,j)}^{-2}} \quad (3.5)$$

где  $U_p(mc,j)$  - скорость фонона моды  $j$  в металле.

Уравнение (3.5) выведено для случая, когда  $T_{te}$  равно  $T_{mc}$ , то есть уравнение даст адекватный прогноз коэффициента передачи для малого  $T_{te} - T_{mc}$ . В большинстве случаев эта разница не превышает 1К.

Скорость фонона и температура Дебая связаны с угловой частотой Дебая  $\omega_D$  через выражения:

$$\omega_D = (6\pi^2 u_p^3 n)^{1/3} \quad (3.6)$$

$$T_D = \frac{\hbar \omega_D}{2\pi k_B} \quad (3.7)$$

где  $n$  - отношение количества примитивных ячеек к объему элементарной ячейки.

### 3.2.2.2 Электронные граничные сопротивления

Сопротивление границы электрона определяется в соответствии с формулой

$$\frac{1}{(A_k R_k)_{b,ee}} = \frac{\pi^2}{3} \frac{T}{(A_k R_e)_b} \left( \frac{k_B}{e_c} \right)^2 \quad (3.8)$$

где  $(A_k R_e)_b$  - электрическое граничное сопротивление:

$$\frac{1}{(A_k R_e)_b} = \frac{4\pi e_c^2 m_{e,te} P}{\hbar_p^3} \left[ \frac{\hbar_p^2 E_o}{8\pi^2 m_{e,te} d^2} \right]^{1/2} \quad (3.9)$$

где  $m_{e,te}$  - эффективная масса электронов/дырок в термоэлектрическом материале,  $e_c$  - заряд электрона, а  $P$  - вероятность туннелирования.

Общее электрическое сопротивление модуля в соответствии с имеющимися данными можно определить следующим образом:

$$R_{\text{вн}} = \sum_{i=1}^{2N} R_{n,p} + \sum_{i=1}^N R_{me} + R_{cont} \quad (3.10)$$

где  $R_{n,p}$  – сопротивление ТЭ;  $R_{me}$  – сопротивление металла;  $R_{cont}$  – контактное сопротивление;  $R_{\text{вн}}$  – полное внутреннее сопротивление ТЭГ;

$$R_{e,c} = \frac{4N_{te}(A_k R_e)_c}{A_k} \quad (3.11)$$

### 3.2.3 Моделирование гибкого термоэлектрического генератора на основе теллуридов

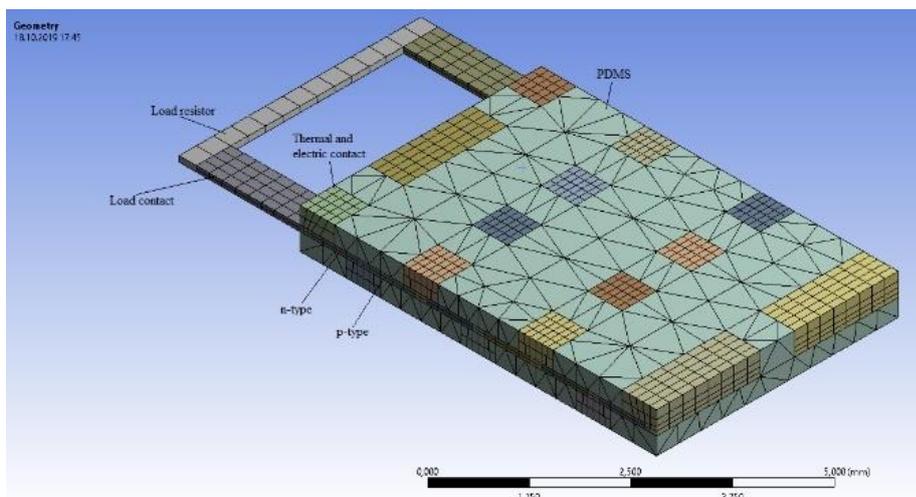
При разработке термоэлектрического генератора основополагающим фактором в его конструкции выступают условия работы модуля. В большинстве случаев микротермоэлектрические генераторы используются в качестве альтернативных или основных источников в области связи.

Однако не всегда такие системы имеют место быть на твердотельных объектах и структурах. Существует возможность использования термоэлектрических генераторов в качестве источников питания нательных сенсоров, в носимой электронике и одежде.

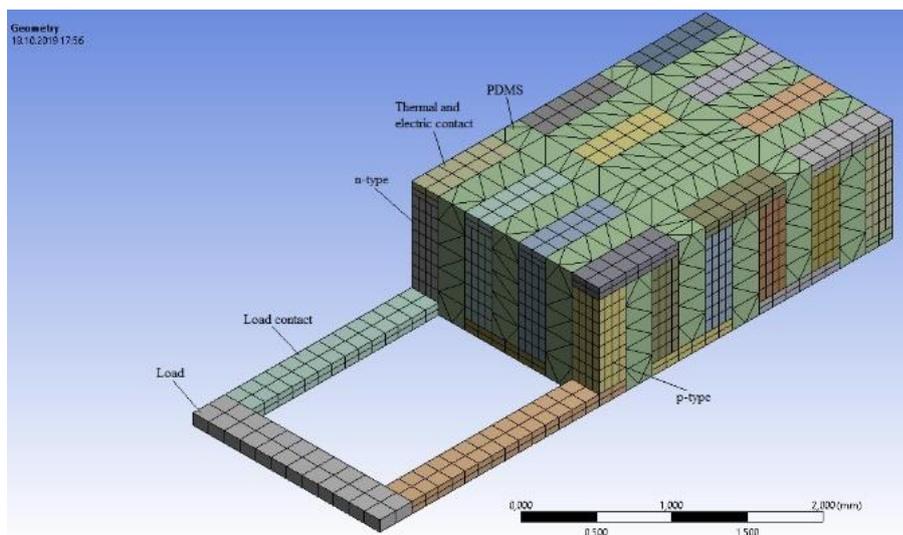
В работе [9, 17] рассматривается гибкий термоэлектрический генератор. Устройства на основе органических полимеров позволяют увеличить площадь поверхности, используемой для сбора тепловой энергии и уменьшить контактное тепловое и электрическое сопротивления.

В данном случае объектом моделирования выступает гибкий термоэлектрический генератор на основе Y- и П-структуры. Геометрические модели данных устройств представлены на рисунках 3.9 и 3.10. Линейные размеры объектов подбирались исходя из условия, что суммарная площадь модулей д.б.

одинаковой. Количество термопар в каждом из устройств одинаково и составляет  $N=12$ .

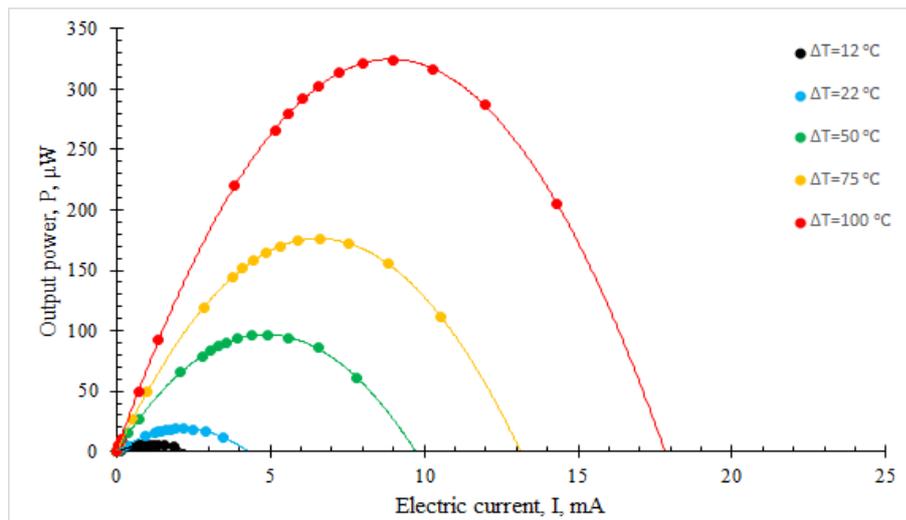


**Рис. 3.9** Трехмерная модель термоэлектрического генератора с Y-структурой

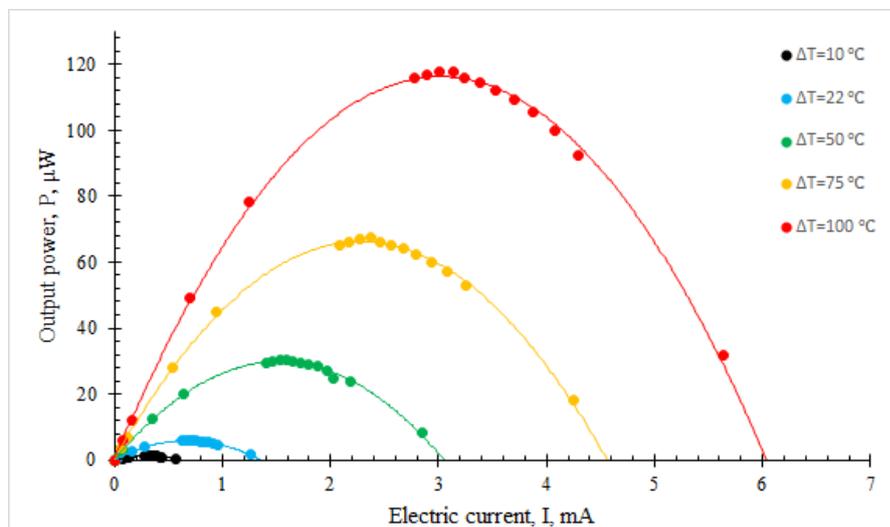


**Рис. 3.10** Трехмерная модель термоэлектрического генератора с Pi-структурой

Y-структура при одинаковых граничных условиях и совпадении параметров материалов показывает большую эффективность, нежели модуль с Pi-структурой. Данные результаты показывают, что уменьшение толщины ТЭ позволяет снизить тепловые потери на полупроводниках, тем самым увеличив выходную мощность модуля. Данные по выходным параметрам представлены на рис. 3.11-3.12



**Рис. 3.11** Зависимость выходной мощности от тока ТЭГ с Y-структурой



**Рис. 3.12** Зависимость выходной мощности от тока ТЭГ с Pi-структурой

### 3.2.4 Оценка влияния линейных размеров составных частей ТЭГ на выходные характеристики

Существенную роль в построении трехмерной модели играет оптимизация. Данная функция позволяет реализовать объект под конкретные условия и задачи. Исходя из положения, что в конструкции термоэлектрического генератора возможны вариации большинства параметров: состава материалов, линейных размеров, внутреннего сопротивления, можно сделать вывод, что данные параметры можно подбирать под определенные цели. Если термоэлектрический генератор будет использоваться в ограниченном по площади пространстве, однако

высота не имеет значения, можно варьировать геометрические параметры ТЭ таким образом, чтобы потери мощности при изменении конструкции были малы. Бывают ситуации, в которых существует ограничение по температурам, которые будут приложены к модулю, в таком случае существует возможность параметрической оптимизации по граничным условиям.

Первоначальная модель (рисунок 3.13) представляла собой упрощенную версию термопар (1), соединенных медными контактными площадками (2). Температурные граничные условия прикладывались к кремниевым подложкам (4). Температура горячей стороны составляла  $T_{\text{hot}} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ , температура холодной стороны  $T_{\text{cold}} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ . Электрические граничные условия прикладываются к любой из сторон медного контакта ТЭ [72].

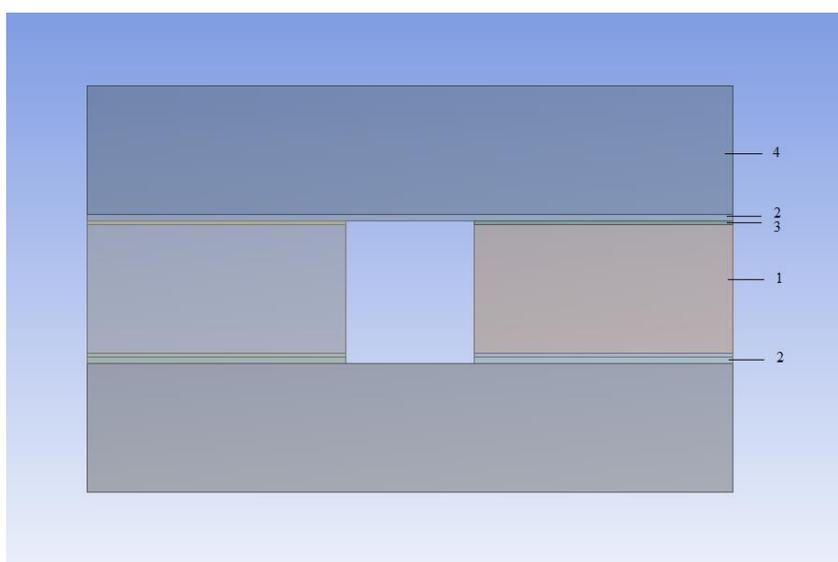


Рис. 3.13 Геометрическая 3-D модель термопары [72]

В изначальной версии модели омические и тепловые контакты задавались на границе Si-Cu и Cu-Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>(Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>). В качестве основных геометрических параметров модели выступают: 1 – толщина термоэлемента  $H$ , 2 – толщина медного контакта  $h$ , 3 – длина стороны термоэлемента  $a$ , соответственно, длина стороны медного нижнего контакта  $L$ , т.к. они равны и представляют собой квадрат, 4 – толщина Si подложки является постоянной и не изменялась в ходе всего моделирования.

Для определения толщины слоя припоя, при котором устройство показывает наилучшую выходную мощность был произведен следующий расчет. В модуле оптимизации была составлена матрица моделирования (Design of experiment) для следующих значений геометрических размеров:  $L=200, 100, 20$  мкм;  $H=100,50$  мкм;  $h=1\div 100$  мкм. Геометрические размеры определялись в соответствии с предполагаемой микроэлектронной технологией изготовления микрогенератора совместимой с технологиями CMOS и MEMS. В результате проведенных расчетов было установлено оптимальное соотношение между высотами контактных площадок и ТЭ для всех высот ТЭ для достижения максимальной мощности, которое составило  $h=0,15H$  [72].

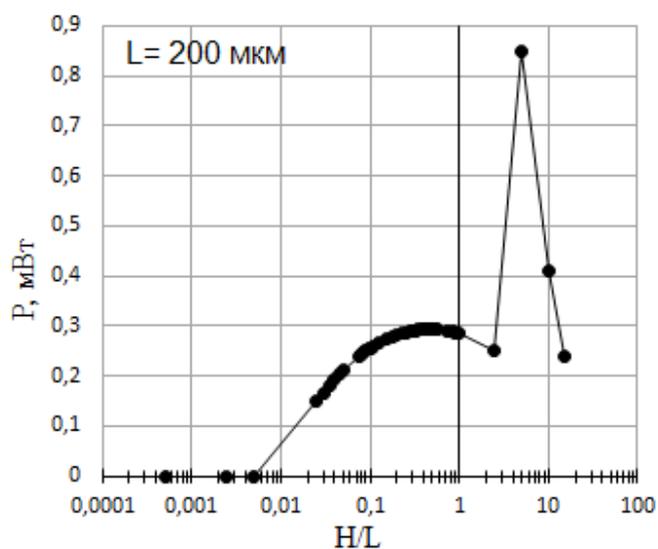
На рисунке 3.15 в приложении 1 показаны зависимости выходной мощности от отношения  $H/L$ .  $L = 20, 100$  и  $200$  мкм,  $H$  изменяется в пределах от  $0,1$  до  $3000$  мкм с различным шагом, толщина медных контактов была задана параметром от  $H$  и равняется  $h = 0,15H$ ,  $\Delta T = 100$  °С, сопротивление нагрузки  $R_{load} = 600$  мОм. Расстояния между ТЭ соблюдались постоянным параметром и были равны  $L/2$ . Данное отношение  $H/L$  показывает, насколько сильно влияет толщина ТЭ на выходную мощность термоэлектрического генератора при различных площадях основания ТЭ. В данном случае были заданы все контактные сопротивления: тепловые между  $Cu-Si$ , тепловые между  $Cu-ТЭ$ , электрические между  $Cu-ТЭ$ . Геометрия слоя припоя (поз. 3 на Рис. 3.13) и его физические параметры в данном расчете не учтены.

Как видно из графиков, не наблюдается никакой корреляции выходных данных при изменении параметров.

Однако, на всех графиках при различных  $L$  наблюдаются 2 всплеска. В случае первого всплеска, максимум связан со слишком малой толщиной  $H$  и  $h$ , а также достаточно высокими показателями тепловых и электрических контактов, которые вносят существенный вклад в генерацию энергии. Второй всплеск связан со слишком большой толщиной  $H$  и  $h$ , что уже не относится к микро-устройствам и объясняется эффектами присущими макро-структурам. Так же, слой контактной

меди обладает собственным ТЭДС, который учтен в модели, и в первоначальной ее версии составляет  $\alpha_{\text{Cu}} = 3,5 \cdot 10^{-6}$  мкВ/К.

Для того, чтобы определить влияние линейных размеров было решено исключить из расчета тепловые сопротивления между Cu и Si (рис. 3.14).



**Рис. 3.14** Зависимость выходной мощности  $P$  от отношения  $H/L$  без тепловых сопротивлений Cu-Si и Cu-Pb при  $\Delta T = 100$  °С.

Т.к. зависимости для различных  $L$  имеют схожий вид, было решено исследовать влияние теплового контакта между кремниевыми подложками и медными контактными площадками только для одного параметра  $L$ .

Как видно из Рис. 3, при автоматически сгенерированном тепловом контакте между Cu-Si, первый всплеск ушел и появилась явная параболическая зависимость с максимумом мощности при  $H/L = 0,475$  и  $P = 0,29$  мВт. Так же мы можем наблюдать, что тепловые контактные сопротивления на границе раздела Cu/Si незначительно влияют на выходные данные и в дальнейшем расчеты будут осуществляться без оценки их влияния.

Дальнейшая проверка влияния всех тепловых контактных сопротивлений на выходную мощность термоэлектрического генератора показало следующее (Приложение 1, рисунок 3.15). Пик при  $H=1000$  мкм остается вне зависимости от наличия или отсутствия тепловых сопротивлений, однако значения максимальной

выходной мощности  $P$  и соотношение  $H/L$  при котором они достигались отличается от изначальных. При  $L = 200$  мкм максимум мощности  $P = 0.9$  мВт достигается при  $H/L = 0.75$ . А при  $L = 100$  мкм максимум мощности  $P = 0.2$  мВт и достигается при  $H/L = 0.95$ . В свою очередь на рисунке 3.2.4.3 показано, что при  $L = 100$  мкм максимум мощности  $P = 0.29$  мВт и достигается при  $H/L = 0.475$ .

Как видно, влияние контактных тепловых сопротивлений сказывается на значении мощности незначительно, однако отношение  $H/L$  увеличилось в 2 раза.

После анализа данных, было решено, что при построении модели также необходимо учитывать толщину слоя припоя и его характеристики, а также контактные сопротивления. При синтезе термоэлектрического генератора в связи с особенностями техпроцесса, толщина припоя составляет 3 мкм. Во время анализа данных было выявлено ошибка при определении параметров удельного сопротивления термоэлектрических ветвей, которая также была скорректирована. Выходные параметры представлены на рисунке 3.16 в приложении 1.

Как можно наблюдать, второй всплеск практически исчез и, в данном случае, является скорее погрешностью. Данный эффект связан с тем, что изменилось удельное сопротивление ветви ТЭ, за счет изменения удельного сопротивления полупроводников  $n$ - и  $p$ -типа. Однако, если сравнить с данными, представленными на рисунке 3.15 становится ясно, что при вводе слоя припоя и изменении удельного сопротивления ТЭ уменьшилась выходная мощность устройства в 1.3 раза, отношение  $H/L$  уменьшилось в 3 раза и теперь выходная мощность  $P = 0.721$  мВт и  $H/L = 0.275$ ,  $H = 55$  мкм при  $L = 200$  мкм.

Градиент температуры не оказывает влияния на величину отношения  $H/L$ , тем самым позволяя использовать термоэлектрический генератор с оптимальной структурой в различных областях температур (Приложение 1, рисунок 3.17).

После была проведена аппроксимация результатов для двух диапазонов температур и различных значений внутреннего сопротивления модуля

(Приложение 1, рисунок 3.17). Так же представлены поверхности отклика для 4х температурных режимов (Приложение 1, рисунок 3.18).

### 3.2.5 Моделирование микроэлектронного термоэлектрического генератора на основе размеров снятых с опытного образца

Для реализации трехмерной модели, соответствующей синтезированному образцу, одно из устройств было разобрано и с него были сняты линейные размеры составных частей. Трехмерная геометрическая модель представлена на рисунке 3.19

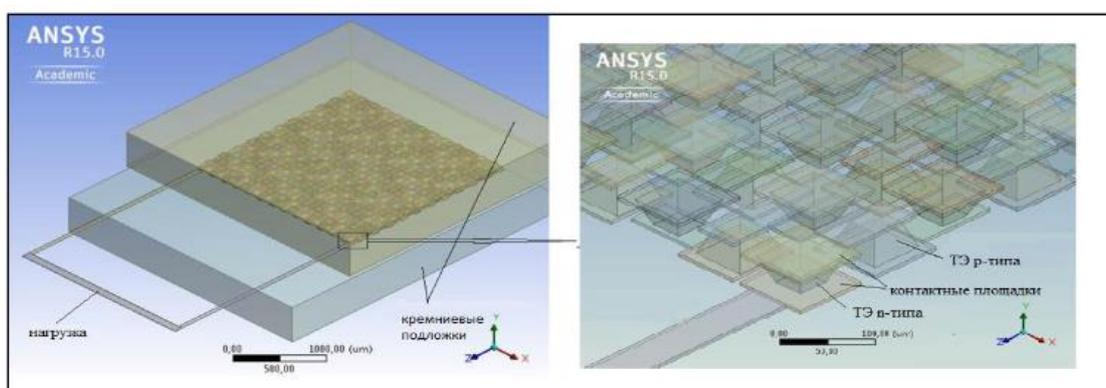


Рис. 3.19 геометрическая 3D-модель термоэлектрического генератора [57]

На рисунке 3.20 представлены результаты сравнения выходной мощности, полученной в результате эксперимента и расчета трехмерной модели.

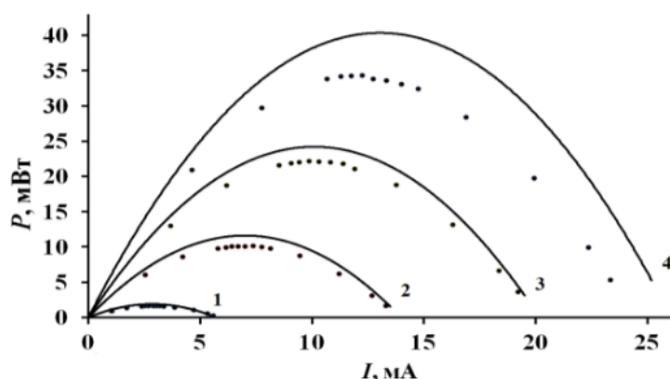


Рис. 3.20 Зависимости выходной мощности ТЭГ от тока при различных температурных режимах [57]:

Сплошные линии – данные моделирования, точки – данные эксперимента.

Данные представлены для различных температурных режимов:  $\Delta T = 20, 50, 75, 100\text{K}$ . В модели не учитывались контактные и тепловые сопротивления, этим обусловлена разница в данных результатов моделирования и экспериментов.

### **Выводы**

Результаты, представленные в данной главе, позволяют сделать несколько следующих выводов:

1. Разработанная методика моделирования термоэлектрических генераторов позволяет расширить область возможностей при разработке устройств для различных областей применения. Результаты расчет математических трехмерных моделей согласуются с данными результатов проведенных экспериментов.
2. Использование контактных сопротивлений, полученных способом, представленным в части 3 данной главы позволяет значительно снизить погрешности расчетов. Так же, исходя из представленных расчетов, можно судить, что контактные сопротивления оказывают значительное влияние на выходные характеристики термоэлектрических генераторов, и нуждаются в тщательной проработке и контроле при проектировании и изготовлении устройств.
3. Различные структуры термоэлектрического генератора, а также используемые в конструкции материалы позволяют оптимизировать выходные характеристики модулей под целевые задачи, тем самым избежать больших затрат на множественные тесты и производство готовых устройств.
4. Метод оптимизации, представленный в части 4 главы 3, позволяет в достаточной степени оценить влияние линейных размеров на выходные характеристики ТЭГ, тем самым давая возможность получать структуру с более высокими мощностями, при этом общая площадь модуля может оставаться неизменной. Помимо прочего данная методика оптимизации является универсальной, ее использование помогает в короткие сроки

осуществить поиск решения под конкретные целевые функции без глобальных изменений в конструкции модулей, тем самым снижая затраты на производство. В отличие от подобных исследований, например [19,20], в данной модели учитывается большее количество параметров, таких как: припой и его тепловые контактные сопротивления, тепловые и электрические сопротивления на границе раздела «металл-полупроводник» и оценка влияния высоты ТЭ на толщину слоя контактных площадок. Данные особенности моделей позволяют не только оценить оптимальные размеры образующих его термоэлементов, но и значения внутреннего сопротивления.

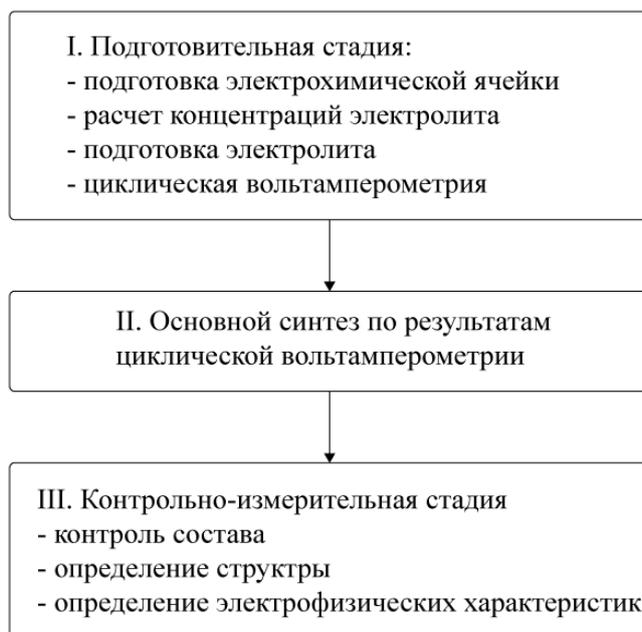
## ГЛАВА 4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Экспериментальная работа состоит из двух частей. Первая – синтез тонких пленок полупроводников для использования их в качестве термоэлектриков и анализ свойств материалов с использованием современного оборудования. Вторая – синтез термоэлектрического генератора и оценка его выходных параметров.

### **4.1 Электрохимическое осаждение и измерение электрофизических характеристик тонких пленок**

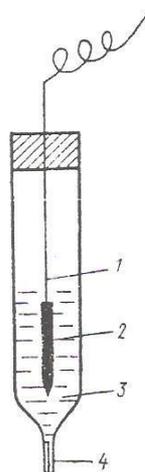
Описываемая методика синтеза тонких пленок термоэлектрических полупроводников состоит из трех, представленных ниже, стадий:

- 1. Подготовительная стадия.** На данном этапе осуществляется подготовка трехэлектродной электрохимической ячейки, рассчитываются концентрации веществ в растворе электролита, а также проводится его изготовление.
- 2. Основной синтез.** Во время этапа основного синтеза происходит электрохимическое осаждение тонких пленок из раствора электролита. Осуществляется контроль потенциала осаждения, перемешивание раствора и визуальная оценка синтезируемого образца.
- 3. Контрольно-измерительная стадия.** После проведения всех мероприятий по подготовке и осаждению образца, производятся измерения основных электрофизических параметров синтезированных пленок, оценка структуры и контроль состава полупроводниковых соединений.



**Рис. 4.1** Этапы методики синтеза.

В качестве реакционной ячейки используется ванна из полипропилена квадратной формы. Анодом выступает сетка из платинированного титана, в качестве катода используется предварительно очищенная, декапированная и заполированная подложка на зажиме, проводящем ток. Хлорсеребряный электрод используется в качестве электрода сравнения (рисунок 4.2).



**Рис. 4.2** Хлорсеребряный электрод:

1 – серебряная проволока; 2 – секция из хлорида серебра; 3- раствор хлорида калия слабой концентрации; 4 – микроотверстие

Первоначально осаждение осуществлялось на рабочий текстолитовый электрод с покрытием из меди квадратной формы с соотношением сторон 19x19 мм и 23x23 мм. При подготовке подложки основное внимание уделялось механической обработке поверхности для удаления верхнего окислившегося слоя, после чего осуществлялось декапирование в концентрированном растворе медного купароса с добавлением серной и азотной кислот. Далее подложка промывалась в дистиллированной воде и обезжиривалась при помощи изопропилового спирта.

Далее подложка, выступающая в качестве катода, помещалась в раствор электролита и подключалась к отрицательному контакту потенциостата, режима работы которого задаются при помощи программного обеспечения устройства, устанавливаемого на персональном компьютере. В данной работе источником тока выступает потенциостат-гальваностат Р-40Х компании «Electrochemical Instruments» с возможностью работы в импульсном режиме и поддержании постоянным потенциала или тока, в зависимости от режима работы.

Посредством программного обеспечения выбирается режим работы и длительность осаждения, задается величина потенциала осаждения и осуществляется контроль за построением кривой осаждения в режиме реального времени. Во время работы источника, ПО может быть отключено и устройство будет работать за счет встроенной флеш-памяти.

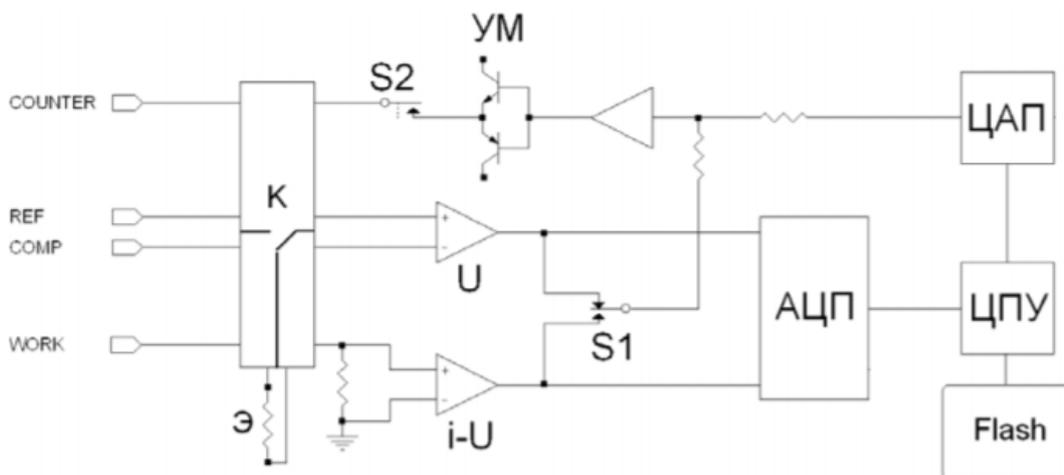
Внешний вид и схема электрическая соединений представлена на рисунках 4.3 и 4.4



**Рис. 4.3 Передняя и задняя панели потенциостата-гальваностата P-40X:**

1 – разъем подключения электрода сравнения; 2 - разъемы подключения внешней ячейки; 3 – разъем подключения внешнего заземления; 4- разъем питания 200 VAC; 5- разъем подключения к ПК

Устройство подключалось к трехэлектродной ячейке следующим способом: к разъемам «Counter» и «Ref» подключался катод, в разъем «Comp» подключался электрод сравнения, к разъему «Work» подключались контакты анода.



**Рис. 4.4** Схема структурная потенциостата-гальваностата Р-40Х

При приготовлении раствора электролита в обязательном порядке рассчитывались массы реагентов по формуле 4.1

$$m (Me) = \frac{M_C * \mu * M_{Me}}{M_{C Me}}, \quad (4.1)$$

Где:  $M_C$  – молярная масса соединения используемого металла,  $\mu$  – количество вещества в молях,  $M (Me)$  – молярная масса металла,  $M_{C Me}$  – молярная масса металла в соединении.

Погрешность взвешивания реагентов составляет примерно 0,1%.

Для приготовления раствора электролита использовались следующие реагенты:

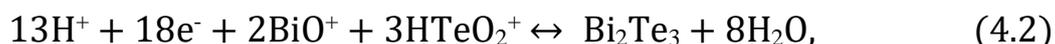
- Оксид висмута ( $Bi_2O_3$ ) – 0,936 г;
- Оксид теллура ( $TeO_2$ ) – 0,577 г;
- Азотная кислота (70%) – 90 г.

Оксиды висмута и теллура растворяются в двух разных емкостях и после полного растворения смешиваются, после чего полученный раствор доводится до объема в 1л дистиллированной водой.

При проведении осаждения были опробованы растворы с разными концентрациями реагентов, второй раствор был следующего состава:

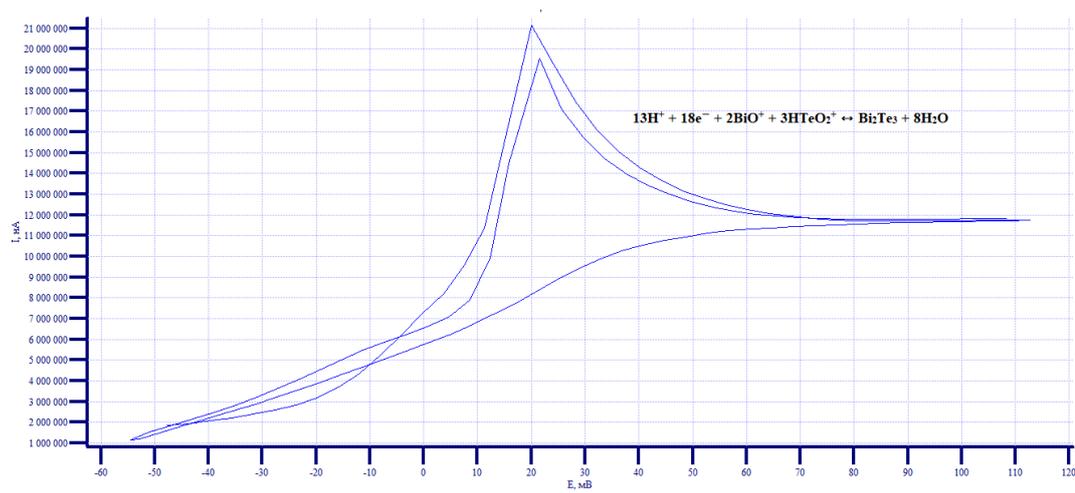
- Оксид висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) – 3,6 г;
- Оксид теллура ( $\text{TeO}_2$ ) – 1,1 г;
- Азотная кислота (70%) – 90 г.

Во время осаждения тонкой пленки теллурида висмута в растворе электролита протекает следующая реакция:



Основным параметром, влияющим на итоговый состав пленки является потенциал, при котором осуществляется осаждение. Значения потенциала определяется пиками на потенциальной кривой, которую можно получить с помощью циклической вольтамперометрии двумя способами: изменением тока, при фиксированном значении потенциала, и изменением потенциала, при фиксированном значении тока.

Для этого в ПО потенциостата задается диапазон изменяемого параметра и его шаг. После проведения измерений, определяются экстремумы кривой, которые соответствуют искомой величине. Характерный вид потенциальной кривой представлен на рисунке 4.5



**Рис. 4.5 Потенциальная кривая раствора теллурида висмута**

Для снятия потенциальной кривой посредством программного обеспечения задается режим работы «линейная развертка», в котором определяются граничные значения потенциала осаждения, скорость сканирования и скорость развертки.

Важным фактором является, что построение кривой осуществляется с использованием подложек со схожими физическими свойствами и идентичными габаритами. Построение потенциальной кривой осуществлялось для каждого свежеприготовленного раствора.

За время проведения эксперимента было получено 33 образца, демонстрирующих хорошие адгезионные свойства. Данные по полученным образцам представлены в таблице 4.1 приложения 5. В таблице 4.2 представлены данные некоторых образцов.

Таблица 4.2. Параметры осаждения и состав полученных тонких пленок теллурида висмута

№	Состав электролита	Подложка	Потенциал, мВ	Время, мин	Состав, %
1 (18)	TeO <sub>2</sub> – 1.1 г. Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3.6 г. HNO <sub>3</sub> – 90 г.	Текстолит Cu 23 x 23 мм	70	80	Bi – 56,6 Te – 43,4
2 (19)	TeO <sub>2</sub> – 1.1 г. Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3.6 г. HNO <sub>3</sub> – 90 г.	Текстолит Cu 19 x 19 мм	65	20	Bi – 60,8 Te – 39,2
3 (20)	TeO <sub>2</sub> – 1.1 г. Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3.6 г. HNO <sub>3</sub> – 90 г.	Текстолит Cu 19 x 19 мм	70	120	Bi – 59,5 Te – 40,5
4 (21)	TeO <sub>2</sub> – 0.577 г. Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.936 г. HNO <sub>3</sub> – 90 г.	Текстолит Cu 19 x 19 мм	100	90	Bi – 45,2 Te – 54,8
5 (22)	TeO <sub>2</sub> – 0.577 г. Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0.936 г. HNO <sub>3</sub> – 90 г.	Текстолит Cu 19 x 19 мм	85	90	Bi – 46,2 Te – 53,8
(25)	TeO <sub>2</sub> – 1,1 г. Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,6 г. HNO <sub>3</sub> – 90 г.	Текстолит Cu 20 x 20 мм	E1 = 100 E0 = -30,	60	Bi – 32,6 Te – 67,4

У большинства образцов отклонение от требуемой стехиометрии состава находится в диапазоне от 6 до 20%. Из литературных данных следует, что

отклонения вблизи 6% считаются допустимыми при синтезе тонких пленок методом электрохимического осаждения, однако удовлетворительными могут считать образцы с отклонением не превышающим 2%.

Проведенный анализ пленок показал, что уменьшение потенциала осаждения способствует росту концентрации теллура в составе пленки.

Состав и структура полученных образцов измерялся посредством энергодисперсионной спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе, данные по полученному атомарному составу приведены в таблице 4.1 и на рисунках 4.5-4.8 Приложения 1.

На основе полученных образцов и анализе литературных данных был сделан вывод, что с ростом потенциала осаждения увеличиваются размеры пор, между зернами вещества. Данный эффект объясняется увеличением скорости осаждения ионов с ростом потенциала осаждения.

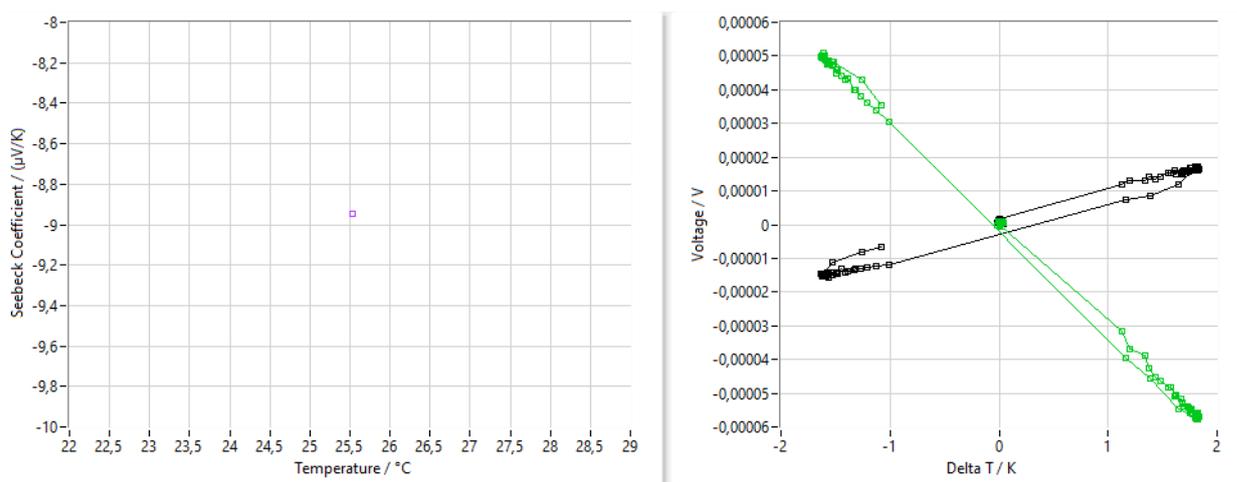
Помимо осаждения при постоянном потенциале были проведены эксперименты по осаждению в импульсном режиме. Данный режим был реализован с помощью программатора с чередованием режимов постоянного потенциала и постоянного тока, данные представлены в таблице 4.1 Приложения 1, образцы под номером (24-26, 44).

После осуществления осаждения готовый образец вынимается из раствора электролита, промывается дистиллированной водой и просушивается баллоном со сжатым воздухом.

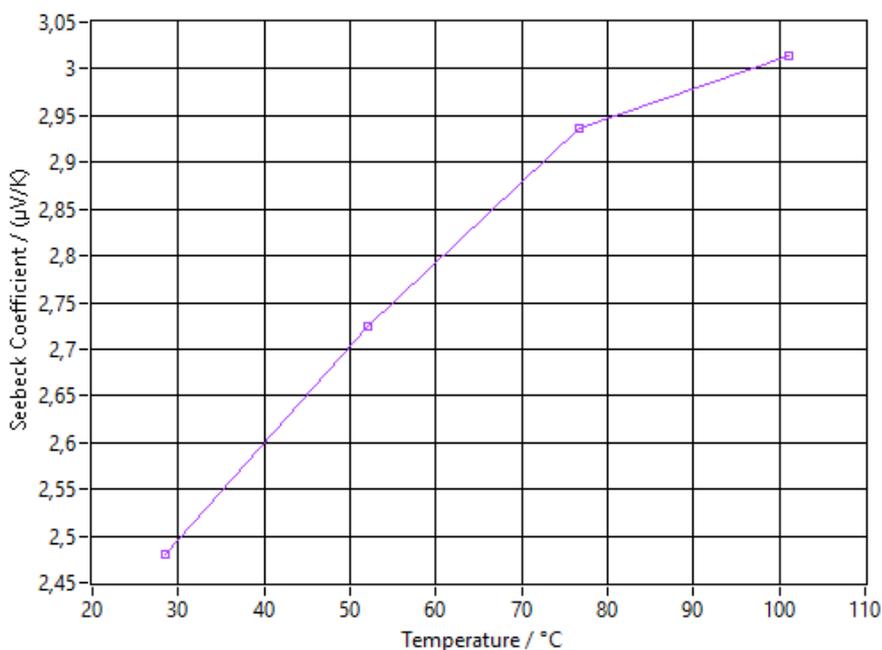
Далее были измерены электрофизические характеристики полученных образцов с использованием измерительного прибора NETZCH SBA 458 Nemesis. Были измерены коэффициент Зеебека и удельная электрическая проводимость материалов.

Исследования проводились следующим образом. Материалы помещались в герметичную камеру, в которой полученная пленка контактировала с двумя

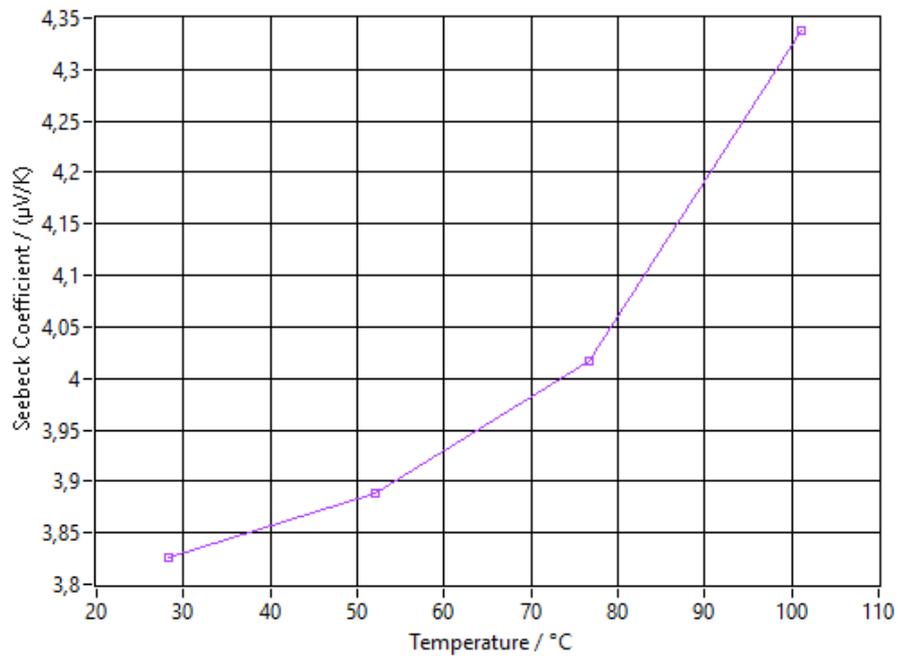
концами термопары. Посредством тока, пропускаемого через образец, создавался градиент температуры в пленке теллурида висмута. Камера нагревалась до заданной температуры, после чего несколько раз измерялась разность потенциала в двух точках образца, при этом варьируя температуру пленки в пределах 4К от точки измерения. На рисунках 4.9-4.13 представлены зависимости коэффициента Зеебека и удельного сопротивления от температуры некоторых образцов.



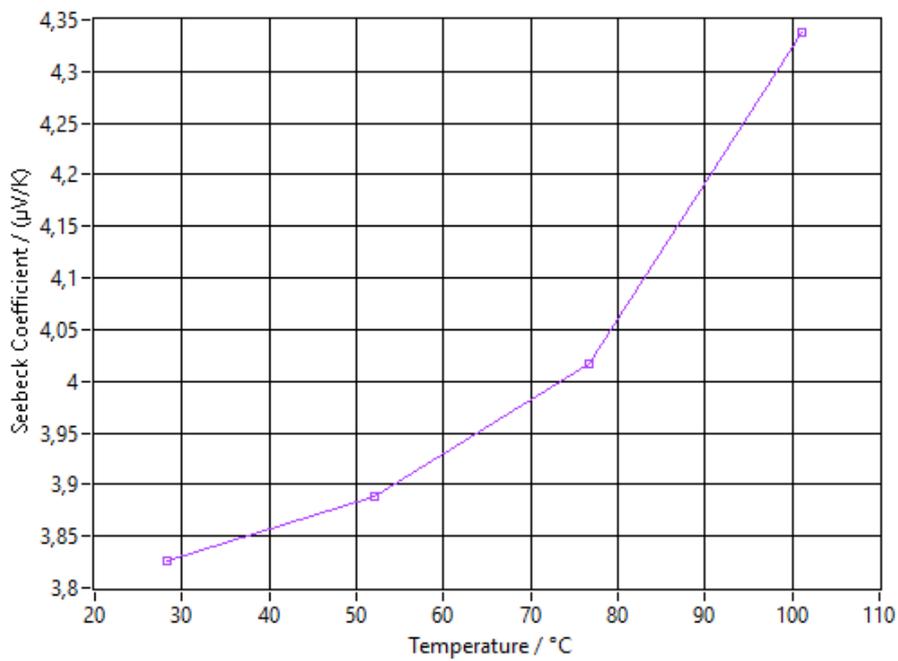
**Рис. 4.9** График зависимости коэффициента Зеебека от температуры для образца № 9



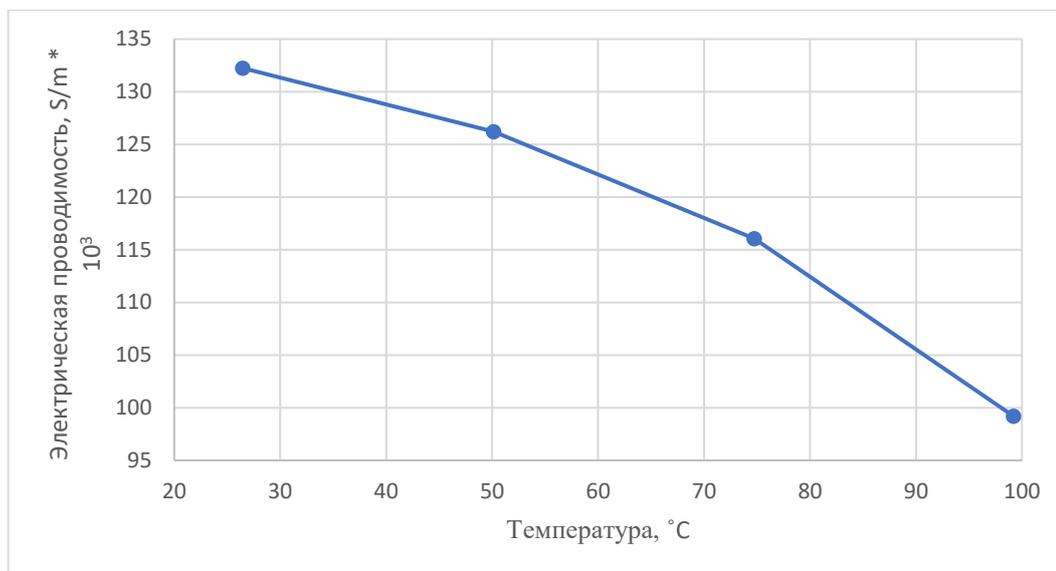
**Рис. 4.10** График зависимости коэффициента Зеебека от температуры для образца №8



**Рис 4.11 График зависимости коэффициента Зеебека от температуры для образца № 11**



**Рис. 4.12 График зависимости удельного сопротивления от температуры для образца №8**

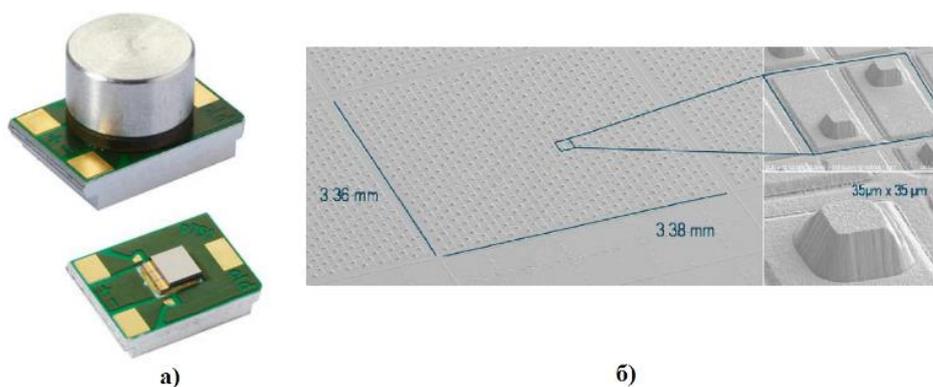


**Рис 4.13** График зависимости удельного сопротивления от температуры для образца № 11

Представленные данные свидетельствуют о том, что электрохимическое осаждение является хорошим методом синтеза тонких пленок полупроводник для использования их в качестве термоэлектриков. Однако на свойствах полученных образцов значительно сказывается наличие продуктов осаждения вне чистой комнаты, таких как фтор, углерод, бор и др. Наличие данных веществ связано так же со сроком годности порошков  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  и несоблюдении условий хранения.

#### **4.2 Измерение выходных параметров микротермоэлектрического генератора**

Микротермоэлектрический генератор реализованный совместно с предприятием ОАО «Авангард» представляет собой модуль размера 40x40x3,5мм, к которому с двух сторон с использованием эпоксидной смолы присоединены алюминиевые части корпуса для подвода и отвода тепла. Данный модуль предназначен для питания беспроводных маломощных систем связи и мониторинга состояния двигателей (рисунок 4.14).

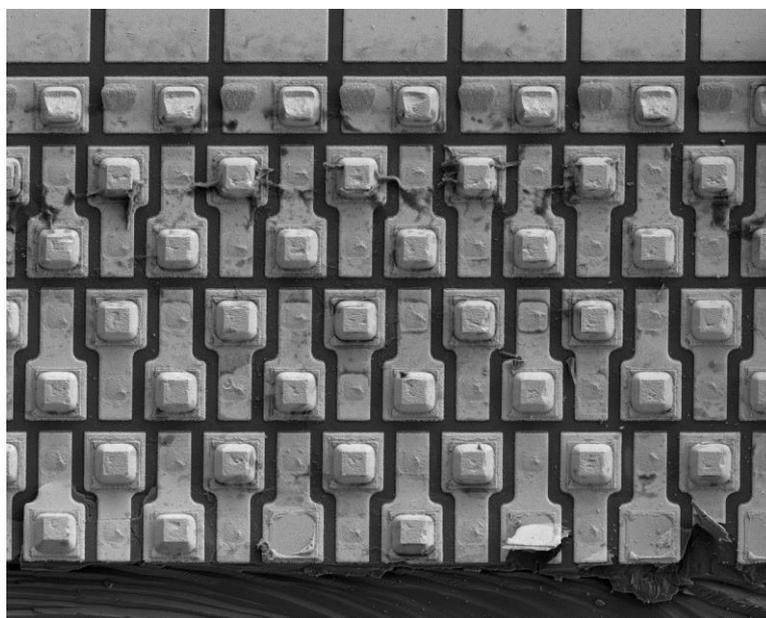


**Рис. 4.14 Термоэлектрический генераторный модуль:**

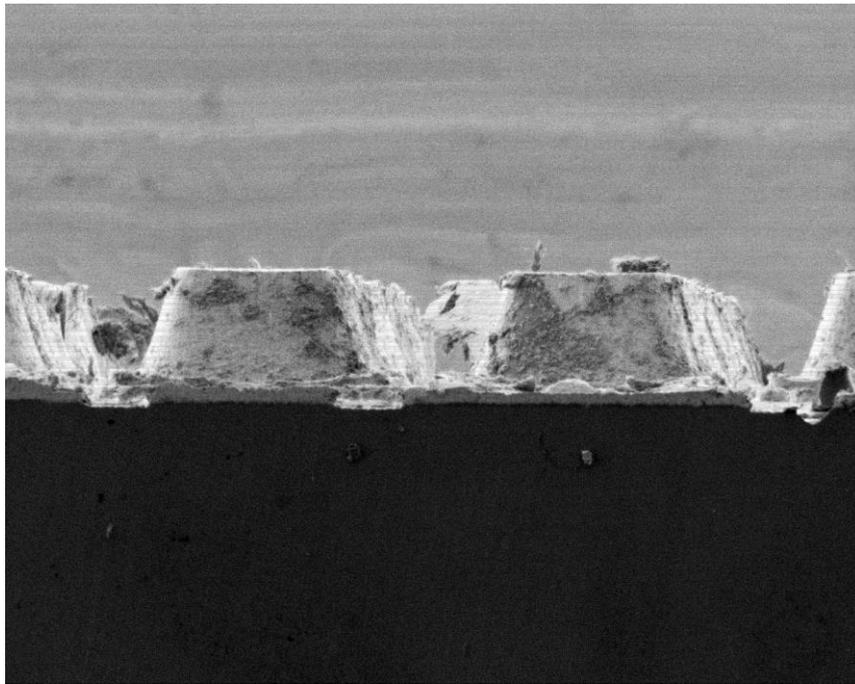
а) структура, б) микрофотография термоэлементов

Конструктивно данное устройство представляет собой две подложки, на которые методом электрохимического осаждения нанесены тонкие пленки полупроводников n-типа ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) и p-типа ( $\text{Sb}_2\text{Te}$ ). Данные материалы являются наиболее эффективными в диапазоне температур до  $200^\circ\text{C}$ . Контактные внешние площадки выполнены из золота.

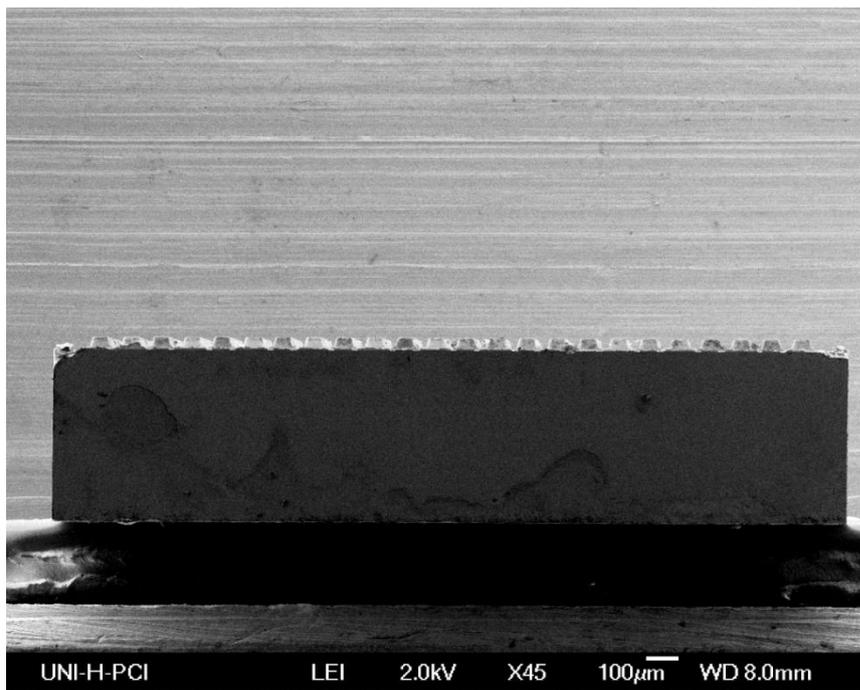
Внутренняя структура термоэлектрического генератора представлена на рисунках 4.15-4.18.



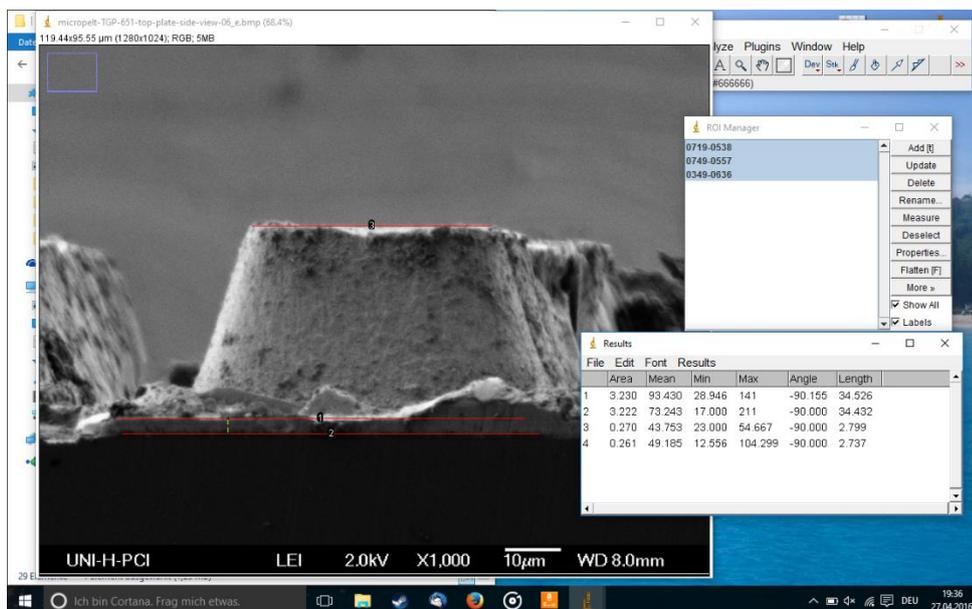
**Рис. 4.15 Вид термоэлектрического генератора сверху (без p-ТЭ и верхней керамики)**



**Рис. 4.16 Полупроводники n-типа на подложке, вид сбоку**

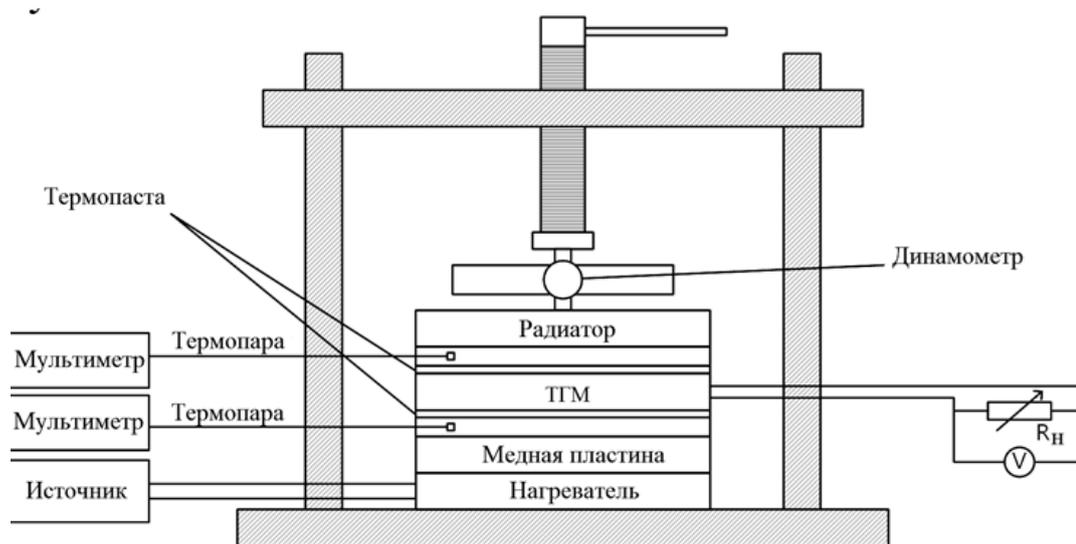


**Рис. 4.17 Термоэлектрический генератор без верхней части вид сбоку**



**Рис. 4.18** Определение размеров ТЭ и контактной площадки

На рисунке 4.19 представлено схематичное изображение экспериментальной установки, на которой осуществлялось тестирование образца.



**Рис. 4.19** Экспериментальная установка для тестирования термоэлектрического генераторного модуля

Принцип работы установки состоит в следующем: Источник тепла (Нагреватель) подводит тепловой поток  $Q_h$  к горячей стороне термоэлектрического генератора. Система охлаждения (Радиатор в данном эксперименте - коробка с отверстиями через которые пропускалась холодная вода) отводит тепловой поток  $Q_c$  от холодной стороны ТГМ. За счет возникающей разницы температур в объеме полупроводника начинает протекать электрический ток, который на

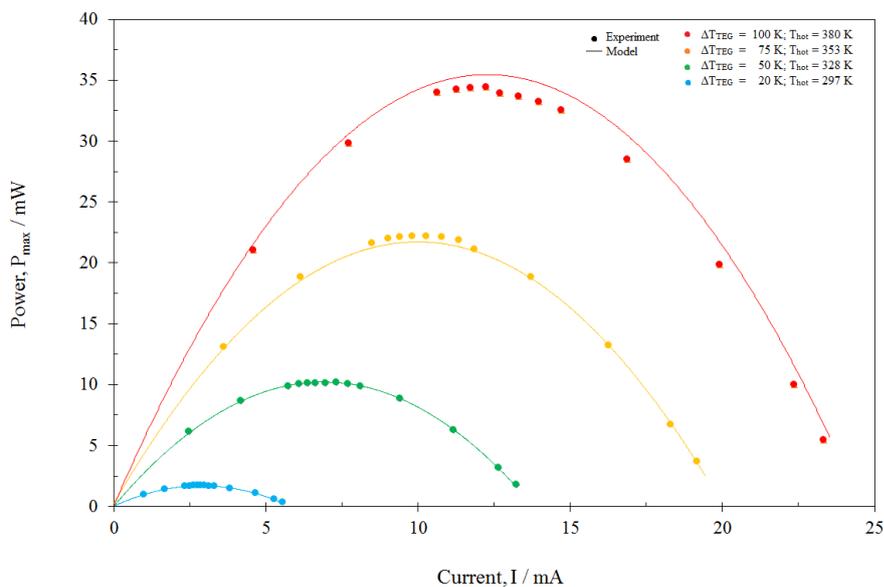
подключенную внешнюю нагрузку, на которой в свою очередь начинает выделяться мощность. Температуры на горячей и холодной сторонах измеряются при помощи прикрепленных термопар, другой вывод которых подсоединяется к мультиметру отображающему температуру. Помимо этого, экспериментальная установка снабжена вольтметром для измерения падения напряжения на внешней нагрузке. ТГМ фиксировался между источником тепла и радиатором с прижимным усилием 1кН. Для обеспечения равномерного распределения температуры на обеих сторонах ТГМ крепились медные пластины, а для увеличения коэффициента теплопередачи на данные пластины дополнительно наносился тонкий слой теплопроводящей пасты. Во время эксперимента поддерживалась постоянная температура горячей стороны и соответственно разница температур между горячей и холодной сторонами ТЭГ в соответствии с условиями эксперимента. Значение внешней нагрузки варьировалось от 1Ом до 10кОм. В процессе эксперимента измерялось выходное напряжение на нагрузке.

## **5.2 Результаты экспериментального исследования и сравнение с данными трехмерной модели**

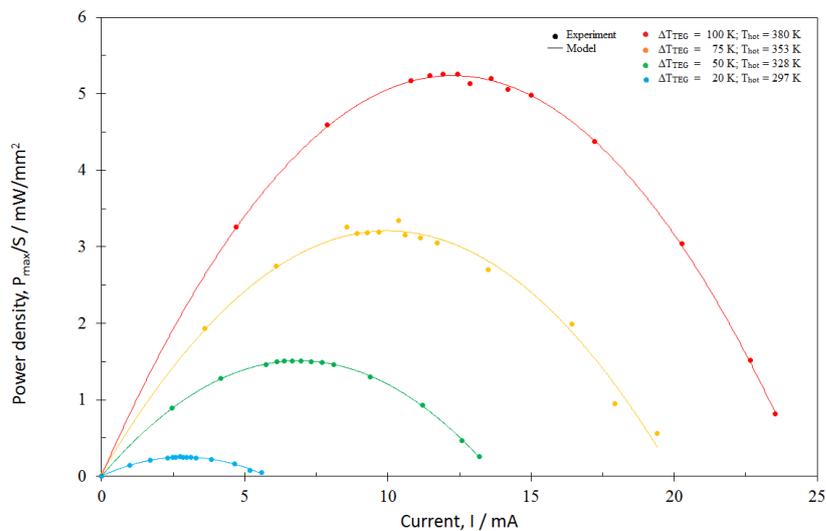
ТЭГ был измерен при четырех различных температурных градиентах  $\Delta T = 25, 50, 75$  и  $100\text{K}$ . Ниже представлены выходные характеристики измеренного термоэлектрического генератора в сравнении с данными построенной трехмерной модели.

На представленных (Рис. 4.20-4.22) графиках видно, что построенная трехмерная модель микротермоэлектрического генератора по выходным характеристиками отличается на 1-2%. Это свидетельствует о том, что предложенная методика построения трехмерной модели термоэлектрического генератора является верной. Данная методика позволяет оценить влияние множества различных характеристик на выходные параметры устройства, тем самым позволяя при разработке в значительной степени сократить как человеческие, так и финансовые трудозатраты на синтез полупроводниковых

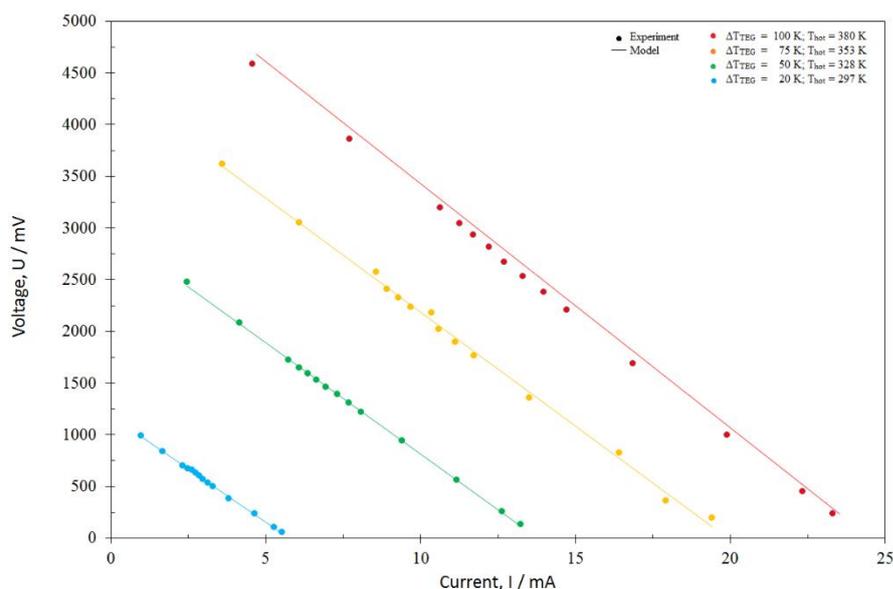
устройств и в дальнейшем применять их в качестве основных или резервных источников питания систем мониторинга состояния двигателей.



**Рис. 4.20** Зависимость выходной мощности термоэлектрического генератора от тока



**Рис. 4.21** Зависимости удельной мощности термоэлектрического генератора от тока



**Рис. 4.22** Вольтамперные характеристики микротермоэлектрического генератора

В таблице 4.3 Приложения 1 представлены выходные параметры термоэлектрического генератора, полученные в ходе экспериментального исследования образца.

### Выводы

На основе представленных данных можно сделать следующие выводы:

1. Предложенная методика синтеза полупроводниковых материалов обладает большими преимуществами, по сравнению с другими методами синтеза тонкопленочных материалов. Данный метод продемонстрировал такие преимущества, как невысокая стоимость процесса осаждения, простота подготовки и процесса эксперимента. Данная методика позволяет синтезировать полупроводниковые соединения на основе теллурида висмута и теллурида сурьмы. Однако полученные малые величины коэффициента Зеебека и электропроводности образцов свидетельствуют о значительном отклонении от стехиометрии состава образцов, имеющих более высокие показатели выходных характеристик. Это связано с тем, что в данном исследовании использовались порошки материалов с высоким содержанием кислорода. Также полученные пленки были изготовлены с применением двухкомпонентного раствора, однако, основываясь на литературных обзорах, для получения

- качественных пленок теллуридов висмута необходимо использовать трехкомпонентный раствор имеющий в составе небольшое кол-во сурьмы.
2. Разработанная экспериментальная установка для электрохимического осаждения термоэлектрических тонкопленочных материалов показала свою эффективность. С ее помощью было получено более 50 образцов, при этом у 43 образцов были исследованы электрофизические характеристики.
  3. Предложенная построения трехмерной модели показала высокую эффективность и качество полученного результата. Основываясь на данных экспериментального исследования опытного образца можно сказать, что представленная модель с высокой точность отражает характеристики модуля.
  4. Изготовленный образец показывает высокую эффективность в диапазоне низких и средних температур. Полученный образец имеет хорошую надежность, выходные характеристики термоэлектрического генератора позволяют использовать его как в одиночном исполнении, так и в каскадном для питания маломощных систем.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проведенной работы, поставленная цель, синтез и реализация микроэлектронного термоэлектрического генератора была достигнута путем решения поставленных задач.

1. Проведенный синтез термоэлектрических материалов, полученных методом электрохимического осаждения, показал высокую эффективность данного способа изготовления полупроводниковых материалов для дальнейшего использования в качестве термоэлементов в конструкции термоэлектрических генераторов. Образцы, синтезированные данным способом, имеют толщину слоя в пределах 12 мкм, однако были получены образцы с толщиной пленки порядка 20 мкм. При этом разработанная установка позволяет использовать ее не только для осаждения пленок теллура и висмута, она так же дает возможность реализовать осаждение других полупроводниковых материалов, для дальнейшего их исследования на применимость в качестве термоэлектриков.
2. Исследованные характеристики позволяют оценить влияние состава раствора на выходные параметры пленок [10, 19]. Для достижения более высоких значений коэффициента Зеебека, необходимо усовершенствовать метод путем изготовления трехкомпонентных растворов. Так же необходимо оценить характеристики тонких пленок, которые могут быть получены с использованием порошков теллура, висмута и сурьмы с минимальным содержанием кислорода и сторонних примесей.
3. Разработанная методика построения трехмерных моделей термоэлектрических устройств показала высокую эффективность и самодостаточность. Благодаря данной методике были исследованы различные конструкции и особенности термоэлектрических генераторов [9, 11, 17, 56-58]. ПО ANSYS позволило оценить и визуализировать процессы, протекающие в готовых образцах, тем самым давая понять, от

каких параметров в большей степени будут зависеть выходные характеристики модуля.

4. Благодаря программного комплексу ANSYS Workbench, с возможностью построения оптимизационной модели, были оценены линейные размеры составных частей термоэлектрического генератора и их влияние на выходную мощность устройства. За счет многопараметрической оптимизации были получены данные, свидетельствующие о наличии оптимального соотношения толщины контактных площадок от высоты термоэлементов. Было оценено влияние температуры на изменение выходной мощности в зависимости от различной высоты ТЭ. Исследования различных геометрических структур позволило оперировать не только геометрическими размерами термоэлементов, но и их формой, давая возможность изготавливать термоэлектрические модули различной толщины, формы и из множества материалов под разнообразные условия эксплуатации [17, 62, 72].
5. Проведенный анализ влияния контактных электрических и тепловых сопротивлений на выходные параметры устройства позволил разработать методику расчета контактных сопротивлений при использовании разнообразных материалов в качестве контактных площадок. Использование расчетных параметров дало возможность повысить точность решения трехмерных моделей, а также использовать их вместо автоматически генерируемых величин. Было оценено влияние тепловых и электрических сопротивлений на контакте металл-полупроводник и тепловых сопротивлений на границе металл-керамика. По итогу анализу стало понятно, что тепловое сопротивление на границе металл-керамика оказывает незначительное влияние на выходную мощность, в то время как электрическое сопротивление на границе металл-полупроводник значительно сказывается на выходных параметрах.
6. Был изготовлен опытный образец термоэлектрического генератора совместно с ОАО «АВАНГАРД». Данный образец показывает хорошие

термоэлектрические характеристики и высокое значение выходной мощности. Термоэлектрические материалы данного образца изготовлены с использованием электрохимического осаждения. Выходная мощность термоэлектрического генератора показывает значение в 35 мВт при разнице температур 100К. Данное значение позволяет использовать термоэлектрический генератор в качестве источника питания маломощных систем мониторинга состояния в составе с DC-DC преобразователями и накопителями энергии. Использование каскада таких термоэлектрических генераторов дает возможность применять их для питания систем с большим потреблением энергии.

7. Сравнительный анализ выходной мощности модели термоэлектрического генератора на основе опытного образца позволил оценить качество трехмерной модели. Предложенная методика позволила получить выходные характеристики, отличающиеся от изготовленного образца не более чем на 2%, тем самым продемонстрировав правильность и актуальность ее использования при проектировании устройств. За счет проделанной работы по оптимизации и максимизации значения выходной мощности, реализованная трехмерная модель термоэлектрического генератора позволяет использовать ее при дальнейшей разработке таких устройств под любые возможные применения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **A.B. Zhang, B.L. Wang, D.D. Pang, et.** Influence of leg geometry configuration and contact resistance on the performance of annular thermoelectric generators [Journal] // Energy Conversion and Management. - 2018. - pp. 337-342.
2. **Ahmet Z. Sahin, Bekir S. Yilbas** The thermoelement as thermoelectric power generator: Effect of leg geometry [Journal] // Energy Conversion and Management. - 2013. - pp. 26-32.
3. **Anna Richelli, Zsolt M. Kovács-Vajna** A DC/DC Boosting Technique and Power [Article] // IEEE Transactions on Industrial Electronics. - June 2012. - pp. 2701-2708.
4. **Ancik Z., Vlach R., Janak I., Kopecek P.** Modeling simulation and experimental testing of the MEMS thermoelectric generators in wide range operational conditions [Journal]// Applied Thermal Engineering. - 2013.
5. **Asutosh Prasad, Raj CN Thiagarajan** Multiphysics Modelling and Multilevel Optimization of Thermoelectric Generator for Waste Heat Recovery [Journal] // ATOA Scientific Technologies. - 2009.
6. **Ancik Z., Janak I., Hadas Z.** Simulation modeling of MEMS thermoelectric generators for mechatronic applications [Journal] // Mechatronics. - 2013. pp. 265-271.
7. **B. K. Voronov, L. D. Dudkin, and N. N. Trusova** ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ [Journal] // Наука и техника. - 1969.
8. **B.Y. Yoo, C.-K. Huang, J.R. Limb, J. Herman, M.A. Ryan, J.-P. Fleurial** Electrochemically deposited thermoelectric n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films [Journal] // Electrochimica Acta . - 2005. - 50. - pp. 4371-4377.
9. **Buslaev, R., Galitskaya, A., Loboda, V.** Simulation of Flexible Thermoelectric Generators Based on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>/Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Synthesized by Electrochemical Deposition Method [Conference] // Proceedings of the 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech 2019. - Saint-Petersburg : [s.n.], 2019. - pp. 54-57.

10. **Buslaev, R., Golubev, R., Bakulin, E., Dzyubanenko, S.** Thermoelectric Properties of Bismuth Telluride and Antimony Telluride Synthesized by Electrochemical Deposition Method [Conference] // Proceedings of the 2019 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech. - 2019.
11. **Buslaev, R., Loboda, V** Simulation of uni-leg thermoelectric generator [Conference] // Proceedings of the 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics. - Saint-Petersburg : [s.n.], 2018. - pp. 27-31.
12. **C.H., Kim** Development of a numerical method for the performance analysis [Journal] // J. Applied. - 2018. - pp. 408-417.
13. **Da Silva L.W., Kaviany M.** Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on [Journal] // J. International Journal of Heat and Mass Transfer. - 2004. - pp. 2417-2435.
14. **Detailed Piggott A.** Transient Multiphysics Model for Fast and Accurate Design, Simulation and Optimization of a Thermoelectric Generator (TEG) or Thermal Energy Harvesting Device [Journal] // J. Journal of Electronic Materials. - 2019. - pp. 5442-5452.
15. **E.C. Palmqvist Yi Maa, Elisabet Ahlberg, Ye Sunc, Bo Brummerstedt Iversenc, Anders** Thermoelectric properties of thin films of bismuth telluride electrochemically deposited on stainless steel substrates [Journal] // Electrochimica Acta. - 2011. - 56. - pp. 4216-4223.
16. **Elham Kordetoodeshki, Alireza Hassanzadeh** An ultra-low power, low voltage DC-DC converter circuit for energy harvesting applications [Journal] // International Journal of Electronics and Communications. - 2019. - pp. 8-18.
17. **E.T. Swartz, R.O. Pohl** Thermal boundary resistance, Rev. Mod. Phys. 61 (3) (1989) 605–658
18. **Galitskaya, A.O., Buslaev, R.D.** Simulation of flexible thermoelectric generators with different geometry [Journal] // Journal of Physics: Conference Series. - 2019.
19. **Gallagher R. H.** Finite element analysis [Book] // 1975

20. **Goldsmid H.J.** Introduction to thermoelectricity [Article] // Springer. - 2010.
21. **Golubev, R.M., Buslaev, R.D., Bakulin, E.M., Dzyubanenko, S.V.** Thermoelectric properties of bismuth telluride synthesized by electrochemical deposition method [Journal] // Journal of Physics: Conference Series. - 2019.
22. **Gupta R.P., Mccarty R., Sharp J** Practical Contact Resistance Measurement Method for Bulk Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-Based Thermoelectric Devices [Journal] // J. Journal of Electronic Materials. - 2014. - pp. 1608-1612.
23. **Hailong He, Yi Wu, , Weiwei Liu, Mingzhe Rong, Zhenxuan Fang, Xiaojun Tang** Comprehensive modeling for geometric optimization of a thermoelectric generator module [Journal] // Energy Conversion and Management. - 2019. - pp. 645-659.
24. **Ji Dongxu, Wei Zhongbao, Josep Pou, etc** Geometry optimization of thermoelectric modules: Simulation and experimental study [Journal] // Energy Conversion and Management. - 2019. - pp. 236-243.
25. **Jun Wang, Yilin Li and etc.** An optimization study of structural size of parameterized thermoelectric [Journal] // Energy Conversion and Management. - 2018. - pp. 176-181.
26. **Kim, Chang Nyung** Development of a numerical method for the performance analysis of thermoelectric generators with thermal and electric contact resistance [Journal] // Applied Thermal Engineering. - 2018. - pp. 408-417.
27. **K. Shin, T. Oh** Thermoelectric Power-Generation Characteristics of a Thin-Film Device Processed by the Flip-Chip Bonding of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> Thin-Film Legs Using an Anisotropic Conductive Adhesive [Journal]//Materials Science, Engineering. - 2015. -pp. 1719-1724
28. **Korotkov A., Loboda V., Feldhoff A., Groeneveld D.** Simulation of Thermoelectric Generators and Its Results Experimental Verification [Article] // IEEE International Symposium on Signals, Circuits and Systems. - July 13-14, 2017.

29. **L.M. Goncalves, C. Couto, P. Alpuim, A.G. Rolo, F. Völklein, J.H. Correia** Optimization of thermoelectric properties on Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films deposited by thermal co-evaporation [Journal] // Thin Solid Films. - 2009.
30. **Liqin Qiu, Jian Zhou, Xuan Cheng, Rajeev Ahuja** Electrochemical deposition of Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>-based thin films [Journal] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. - 2010. - 71. - pp. 1131-1136.
31. **Luciana W. da Silva, Massoud Kaviany** Micro-thermoelectric cooler: interfacial effects on thermal and electrical transport [Journal] // Science Direct. - 2004. - pp. 2417-2435.
32. **Luis Miguel Rios, Nikolaos V. Sahinidis** Derivative-free optimization: a review of algorithms and comparison of software implementations [Journal] // Springer. - 2013. - pp. 1247-1293.
33. **Luo Y., Kim C.H.** Effects of the cross-sectional area ratios and contact resistance on the performance of a cascaded thermoelectric generator [Journal] // J. International Journal of Energy Research. - 2019. - pp. 572-596.
34. **Mathieu Coustans François Krummenacher** A Fully Integrated 60 mV Cold-Start Circuit for Thermoelectric Energy Harvesting [Conference] // IEEE TRANSACTIONS ON CIRCUITS AND SYSTEMS. - 2019. - Vol. 66.
35. **M. Bartkowiak, G.D. Mahan** Heat and electricity transport through interfaces, in: Recent Trends in Thermoelectric Materials [Journal] // Semiconductors and Semimetal vol. II. -2001. -pp. 245–271.
36. **Ning Su, Shuai Guo, Fu Li, Bo Li.** Electrodeposition of Bi-Te Thin Films on Silicon Wafer and Micro-Column Arrays on Microporous Glass Template. // Nanomaterials.
37. **Norihiko L. Okamoto, Tatsuya Koyama, Kyoske Kishida, Katsushi Tanaka** Structural and Thermoelectric Properties of Chimney-Ladder Compounds in the Ru-Mn-Si System [Journal] // Journal of electronic materials. -2010. -pp. 1640-1644.

38. **Oren Z. Gall, Chuizhou Meng, Hansraj Bhamra, etc.** A Batteryless Energy Harvesting Storage System for Implantable Medical Devices Demonstrated In Situ [Journal] // Circuits, Systems, and Signal Processing. - 2019. - pp. 1360-1373.
39. **P.P. Silvester, R.L. Ferrari** Finite Elements for Electrical Engineers: 3rd Edition [Article] // Cambridge University Press. - 1996.
40. **Peter P. Murmu, John Kennedy, etc.** Multifold improvement of thermoelectric power factor by tuning bismuth and antimony in nanostructured n-type bismuth antimony telluride thin films [Journal] // Materials and Design. - 2019. - 163.
41. **Piggott A.** Detailed Transient Multiphysics Model for Fast and Accurate Design, Simulation and Optimization of a Thermoelectric Generator (TEG) or Thermal Energy Harvesting Device [Journal] // Physics, Material Science. - 2019. -pp. 5442-5452.
42. **R.R. Heikes, R.W. Ure** Thermoelectricity [Article] // Science and Engineering Interscience. - New York : [s.n.], 1961.
43. **Rowe D.** Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano [Book]. - Boca Raton : CRC Press,, 2006. - Vol. Fl.
44. **S. Dalola, M. Ferrari, V. Ferrari, M. Guizzetti, D. Marioli, A. Taroni** Characterization of thermoelectric modules for powering autonomous sensors [Article] // IEEE Trans. Instr. Measurement. - 2009.
45. **S. Ferreira-Teixeira, A.M. Pereira** Geometrical optimization of a thermoelectric device: Numerical simulations [Journal] // Energy Conversion and Management. - 2018. - pp. 217-227.
46. **S.M. Sze** Physics of Semiconductor Devices [Book] // John Wiley & Sons, 1969
47. **S. Priya, D.J. Inman** Energy Harvesting Technologies [Article] // Springer. - 2009.

48. **S. S. Zivanovic, K. S. Yee, and K. K. Mei.** A subgridding method for the Time Domain Finite-Difference Method to solve Maxwell's equations [Article] // IEEE Transactions on microwave theory and techniques. -1991. - Vol. 39. - pp. 471-479.
49. **T. Nemoto, T. Iida, J. Sato, T. Sakamoto, N. Hirayama, T. Nakajima** Development of an Mg<sub>2</sub>Si Unileg Thermoelectric Module Using Durable Sb-Doped Mg<sub>2</sub>Si Legs [Journal] // J. Electron. Mater. - 2013. - Vol. 42. - p. 2192.
50. **Takayama K, Takashiri** Multi-layered-stack thermoelectric generators using p-type Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> thin films by radio-frequency magnetron sputtering [Journal] // Vacuum. - 2017.
51. **T. Tritt, M. Subramanian** Thermoelectric materials, phenomena and applications: A bird's eye view [Journal] // Material Science. - 2006.
52. **Ting Sun, Majid Kabiri Samani, Narjes Khosravian, Kok Ming Ang, Qingyu Yan, Beng Kang Tay, Huey Hoon Hng,** Enhanced thermoelectric properties of n-type Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.7</sub>Se<sub>0.3</sub> thin films through the introduction of Pt nanoinclusions by pulsed laser deposition, Nano Energy
53. **Ugur Erturun, Karla Mossi** Thermoelectric devices with rotated and coaxial leg configurations: Numerical analysis of performance [Journal] // Applied Thermal Engineering. - 2015. - pp. 304-312.
54. **U. Gottlieb, B. Lambert-Andron** Structural and electronic transport properties of ReSi<sub>2</sub> single crystals
55. **Wang Y., Yang L., Shi X., Shi X., Chen L., Dargusch M.S., Zou J., Chen Z.** Flexible Thermoelectric Materials and Generators: Challenges and Innovations [Journal] // Advanced Materials. - 2019.
56. **Waruna Wijesekara, Lasse Rosendahl, David R. Brown, and G. Jeffrey Snyder** Unileg Thermoelectric Generator Design for Oxide Thermoelectrics and Generalization of the Unileg Design Using an Idealized Metal [Journal] // Journal of electronic materials. - 2015. - 6 : Vol. 44.

57. **Zuoming Qu, Haoning Shi, Singfei Yu, Qiuwang Wang, Ting Ma** Optimization of thermoelectric generator integrated recuperator [Journal] // ScienceDirect. - 2015. - pp. 2058-2063.
58. **Xin Mua, Hongyu Zhoua, Danqi Hea, Wenyu Zhaoa, Ping Weia, Wanting Zhua, Xiaolei Niea, Huijun Liub, Qingjie Zhanga.** Enhanced electrical properties of stoichiometric Bi<sub>0.5</sub>Sb<sub>1.5</sub>Te<sub>3</sub> film with high-crystallinity via layer-by-layer in-situ Growth // Nano Energy 33 (2017) 55–64
59. **Амосов А.А., Дубинский Ю.А., Копченова Н.В.** Вычислительные методы для инженеров: Учеб. пособие [Book] // Москва: Высш. шк., 1994. — 544 с.
60. **А. С. Коротков, В. В. Лобода, С. В. Дзюбаненко, Е. М. Бакулин** Разработка тонкопленочного термоэлектрического генератора для маломощных применений [Journal] // Микроэлектроника. - 2019. - pp. 1-10.
61. **А.В. Дмитриев, И.П. Звягин** Современные тенденции развития [Journal] // Успехи физических наук. - Август 210. - 8 : Vol. 180.
62. **Буслаев Р. Д.** Построение модели МЭМС-термоэлектрического генератора в Ansys [Conference] // Научный форум с международным участием «Неделя науки СПбПУ». - Санкт-Петербург : [s.n.], 2015. - pp. 210-211.
63. **Буслаев Р. Д.** Разработка модели термоэлектрического генератора на основе МЭМС-технологии в Ansys [Conference] // Неделя науки СПбПУ. - Санкт-Петербург : [s.n.], 2016. - pp. 94-96.
64. **Буслаев Р.Д. Лобода В.В.** Моделирование термоэлектрического [Conference] // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета.. - Санкт-Петербург : [s.n.], 2019. - Vol. 12. - pp. 7-20.
65. **В, Champier** Thermoelectric generators: A review of applications [Journal] // J. Energy Conversion and Management. - 2017. - pp. 167-181.

66. **В.А. Бруйка, В.Г. Фокин, Е.А. Солдусова, Н.А. Глазунова, И.Е. Адеянов** Инженерный анализ в ANSYS Workbench [Book]. - Самара : Самар. гос. тех. ун-т., 2010.
67. **Гаврилов С. А.** Электрохимические процессы в технологии микро- и наноэлектроники: учеб. пособие [Book]. - Москва : Высшее образование, 2009.
68. **Галицкая А.О., Буслаев Р.Д., Лобода В.В** Моделирование гибких термоэлектрических генераторов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  синтезированных методом электрохимического осаждения [Conference]. - Санкт-Петербург : Неделя науки, 2019. - pp. 62-64.
69. **Галлагер Р.** Метод конечных элементов. Основы [Book]. - Москва : Мир, 1984.
70. **Григорьянц А. Г., Мисюров А. И., Шупенев А. Е.** Особенности формирования субмикронных пленок теллурида висмута методом импульсного осаждения [Journal] // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана - 2012.
71. **Иоффе А.Ф.** Полупроводниковые термоэлементы [Book]. - Москва : АН СССР, 1990. - p. 188.
72. **Константинов Р. В.** Функции Грина линейного дифференциального оператора. Учебное пособие, МОСКВА, МФТИ 2019
73. **Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц** Электродинамика сплошных сред [Book]. - Москва : ФИЗМАЛИТ, 2005. - Vol. VIII.
74. **Лобода В.В., Коротков А.С.** Моделирование и экспериментальное [Journal] // Электронная техника. Сер. 3: Микроэлектроника. - 2016. - 6. - pp. 53-57.
75. **Лобода В.В., Коротков А.С., Макаров С.Б., Фельдхофф А.** Моделирование термоэлектрических генераторов с использованием программной платформы ANSYS: методики, практические приложения, перспективы [Journal] // Микроэлектроника. - 2017. - 2 : Vol. 46. - pp. 142-150.

76. **М.С. Болдин** Физические основы технологии электроимпульсного плазменного спекания: учеб.-метод. пособие [Book]. - Нижний Новгород : Нижегород. гос. ун-т., 2012.
77. **Н.А. Сваровская, И.М. Колесников, В.А. Винокуров** Электрохимия растворов электролитов. Часть I. Электропроводность: Учебное пособие [Book]. - Москва : Издательский центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, 2017.
78. **Полянин А. Д. Зайцев В.Ф.** Метод разделения переменных в математической физике [Book] // Санкт-Петербург : Российский государственный педагогический университет им А. И. Герцена. -2009.
79. **Папкин Б.А., Коротков В. С., Татарников А.П.** Особенности конструкции термоэлектрического генератора [Journal] // Международный научно-исследовательский журнал. - 2015. - pp. 94-96.
80. **Р.Д. Буслаев, В.В. Лобода** Влияние линейных размеров термоэлемента на выходные характеристики термоэлектрического генератора [Conference] // МЭС-2020. - Москва : [s.n.], 2020.
81. **Родерик Э. Х.** Контакты металл — полупроводник [Book]. - Москва : Радио и связь, 1982.
82. **Сегерлинд Л.** Применение метода конечных элементов [Book]. - Москва : Мир, 1979.
83. **Самарский А.А., Николаев Е.С.** Методы решения сеточных уравнений [Book] // Москва : Наука. - 1978.
84. **Смирнов Е.М., Зайцев Д.К.** Метод конечных объемов в приложении к задачам гидрогазодинамики и теплообмена в областях сложной геометрии [Book] // Научно-технические ведомости СПбГТУ. - Т.2. - pp. 70-81

## Приложение 1

Таблица 1.1 Свойства и типы высокотемпературных силицидов

Материал	Тип п/п	Тип кристаллической решетки	Плотность, $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Точка плавления, °С	Ширина запрещенной зоны, эВ	Максимальный zT	Температура при максимальном zT
Mg <sub>2</sub> Si	n	Кубическая	1,99	1102	0,61-0,67	0,6-0,8	850
Mg <sub>2</sub> Si	p	Кубическая	1,96	1102	0,61-0,67	0,11	650
ReSi <sub>2</sub>	p	Тетрагональная	10,78	1977	0,12	-	-
ReSi <sub>1.75</sub>	p	Триклинная	-	1940	0,16	0,7	1060
Re <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>	n	Орторомбическая	6,96	1697	0,8-1,1	0,2	900
CrSi <sub>2</sub>	p	Гексагональная	4,98	1470	0,32-0,35	0,25	980

Таблица 3.1 Линейные размеры составных частей Uni-Leg термоэлектрического генератора.

	Длина, mm	Ширина, mm	Высота, mm
Mg <sub>2</sub> Si	4	4	9,6
Ni	4	4	0,2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28	28	1
ТЭ	20	20	10
ТЭГ	28	28	12

Таблица 3.2 Свойства материалов различных элементов конструкции Uni-Leg TEG модуля.

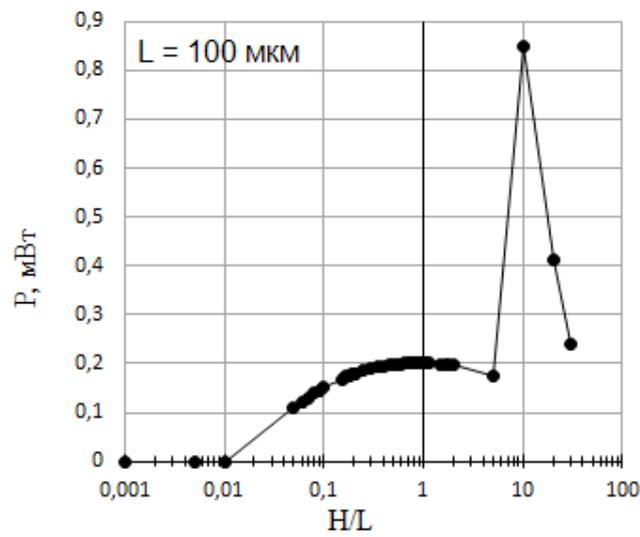
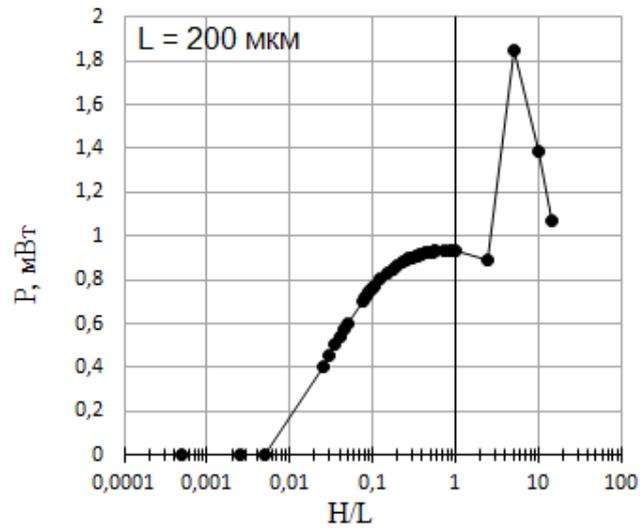
Т, К	Mg <sub>2</sub> Si			Ni			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	$\alpha$ , $\mu\text{V/K}$	$\rho$ , $\Omega\cdot\text{m}$	$\lambda$ , $\text{W/m}\cdot\text{K}$	$\alpha$ , $\mu\text{V/K}$	$\rho$ , $\Omega\cdot\text{m}$	$\lambda$ , $\text{W/m}\cdot\text{K}$	$\lambda$ , $\text{W/m}\cdot\text{K}$
373	-154,7	8,79·10 <sup>-6</sup>	6,73	-19,3	11,91·10 <sup>8</sup>	83	28
473	-173,5	1,16·10 <sup>-5</sup>	5,09	-19,3	17,95·10 <sup>8</sup>	74	21
573	-218,4	1,87·10 <sup>-5</sup>	4,28	-19,3	26,09·10 <sup>8</sup>	68	15,7
773	-249	2,51·10 <sup>-5</sup>	3,44	-19,3	35,51·10 <sup>8</sup>	62	10,5
873	-254,5	2,82·10 <sup>-5</sup>	3,27	-19,3	38,74·10 <sup>8</sup>	60	8,7

Таблица 3.3 Выходные параметры термоэлектрического генератора со структурой Uni-Leg, полученные в результате моделирования и эксперимента [46] при  $\Delta T=500\text{K}$

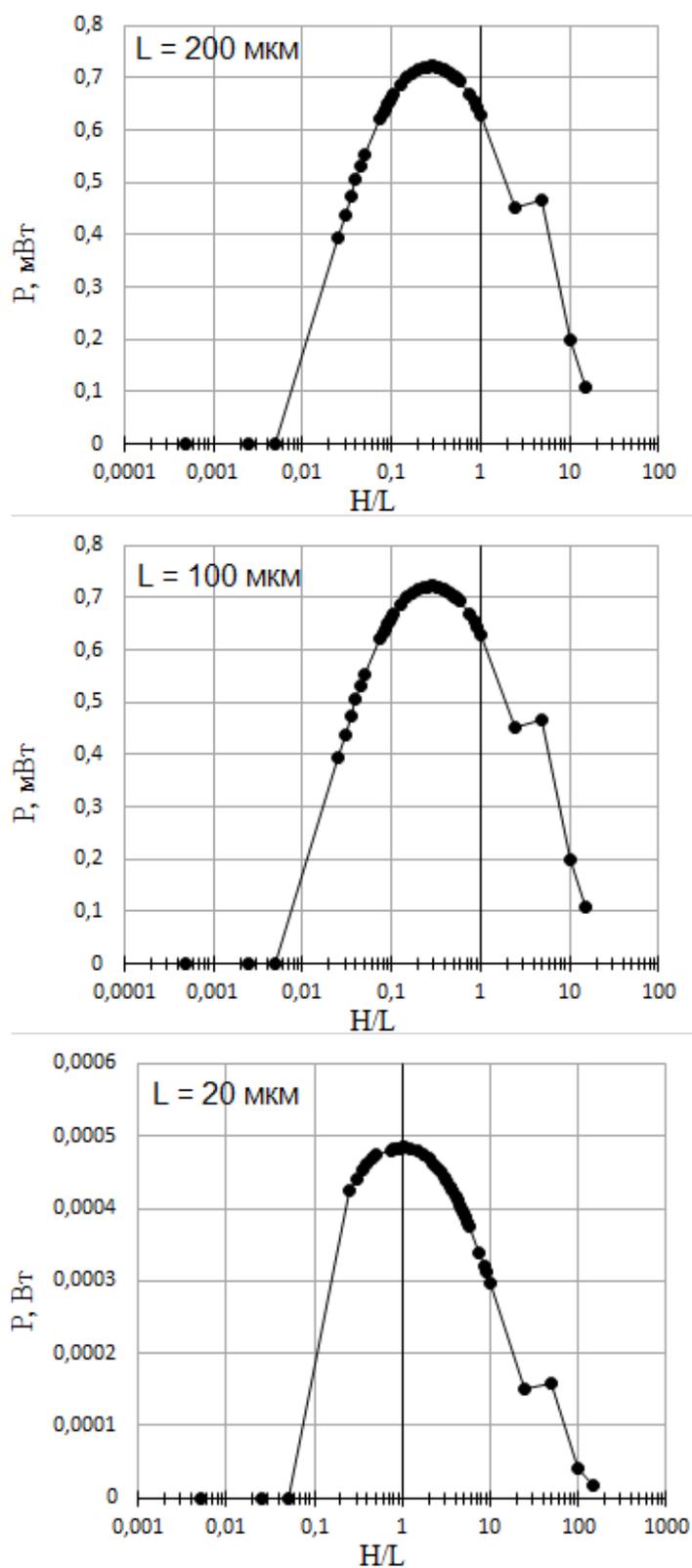
Модель $\text{Al}_2\text{O}_3$			$\Delta T=500\text{K}$	Эксперимент [46]			$\Delta T=500\text{K}$
RL, $\text{m}\Omega$	U, mV	I, mA	P, mW	RL, $\text{m}\Omega$	U, mV	I, mA	P, mW
100000	592	0.0001	0.0592	100000	594	0.0001	0.0594
754	487	646	314.5	754	496	657.8	326.3
429	436.5	1017	444.1	429	447	1041.96	465.8
322	384	1193	457.9	322	407	1263.96	514.4
217	339.6	1565	531.5	217	341	1571.43	535.9
190	320.3	1686	540	190	320.2	1685.23	539.6
184	315.6	1715	541.3	184	315.9	1716.85	542.4
181	313.1	1730	541.6	181	314.2	1735.9	545.4
176	308.7	1754	541.5	176	308.9	1755.1	542.2
172	299.7	1742	522.2	172	301.4	1752.3	528.2
169	293.4	1736	509.4	169	296.1	1752	518.8
163	284.5	1745	496.6	163	287.3	1762.8	506.4
159	277.2	1743	483.3	159	279	1754.7	489.6
152	269.1	1770	476.4	152	271.2	1784.21	483.9
125	242.8	1942	471.6	125	244.7	1957.6	479
117	232.3	1985	461.2	117	234.1	2000.85	468.4
98	210.6	2149	452.6	98	211.9	2162	458.2
83	191.8	2311	443.2	83	193.1	2326.51	449.2
69	173.4	2513	435.8	69	174.3	2526	440.3

Таблица 3.4 Выходные параметры термоэлектрического генератора со структурой Uni-Leg, полученные в результате моделирования и эксперимента [46] при  $\Delta T = 500\text{K}$

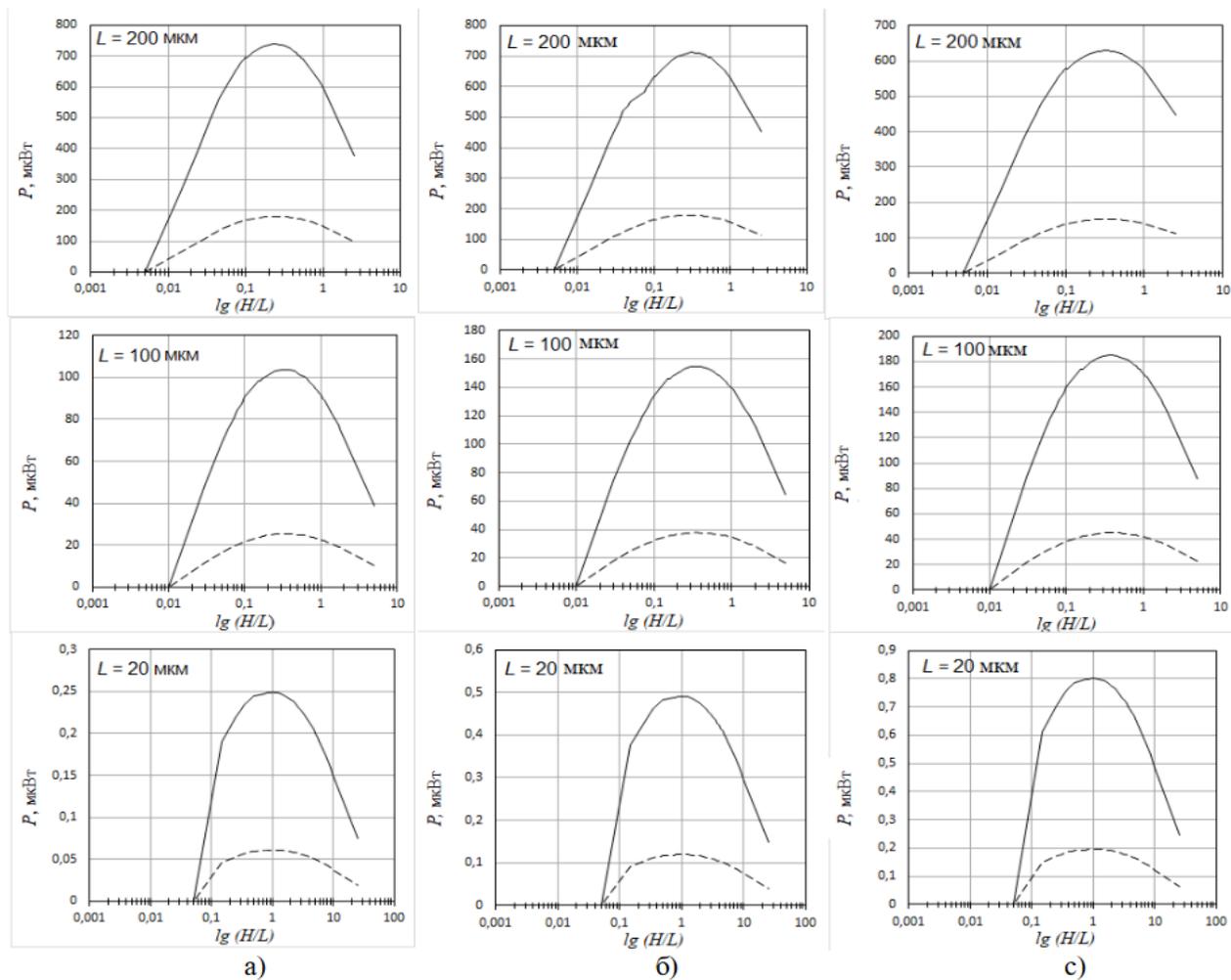
$\Delta T, \text{K}$	$P_{\text{max, exp, mW}}$	$P_{\text{max, mod, mW}}$	$\delta, \%$
500	545.4	541.6	0.7
400	354.1	352	0.6
200	65.2	64.7	0.8
100	20	19.8	1



**Рис. 3.15** Зависимость выходной мощности  $P$  от отношения  $H/L$  без тепловых сопротивлений между элементами при  $\Delta T = 100$  °С.

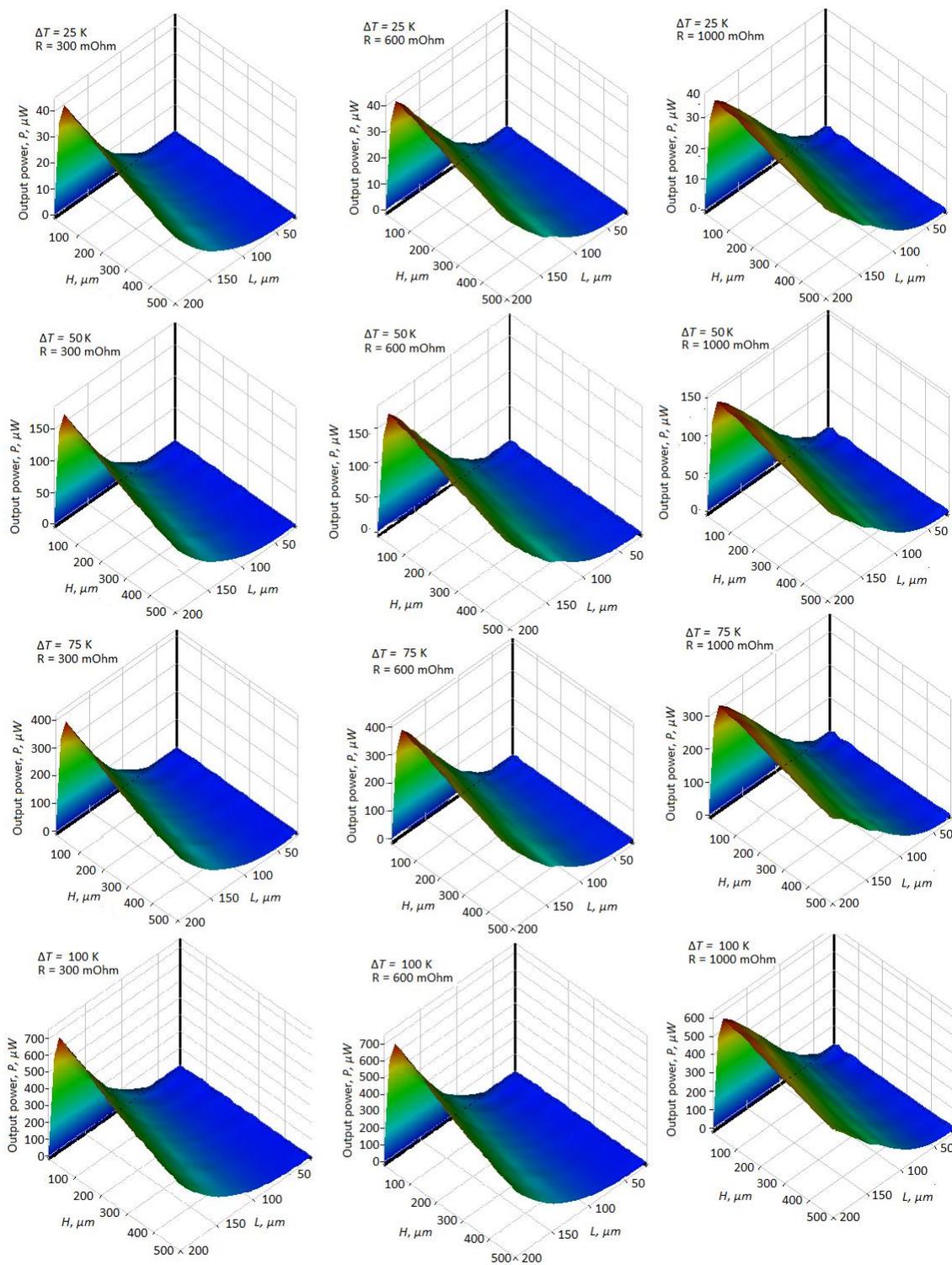


**Рис. 3.16** Зависимости выходной мощности  $P$  от отношения  $H/L$  для различных  $L = 200, 100$  и  $20$  мкм при  $\Delta T = 100$  °С, при наличии тепловых и электрических контактов между слоем припоя и ТЭ. Тепловое сопротивление  $\text{Cu-Si}$  и  $\text{Cu-Pb}$  не заданы.

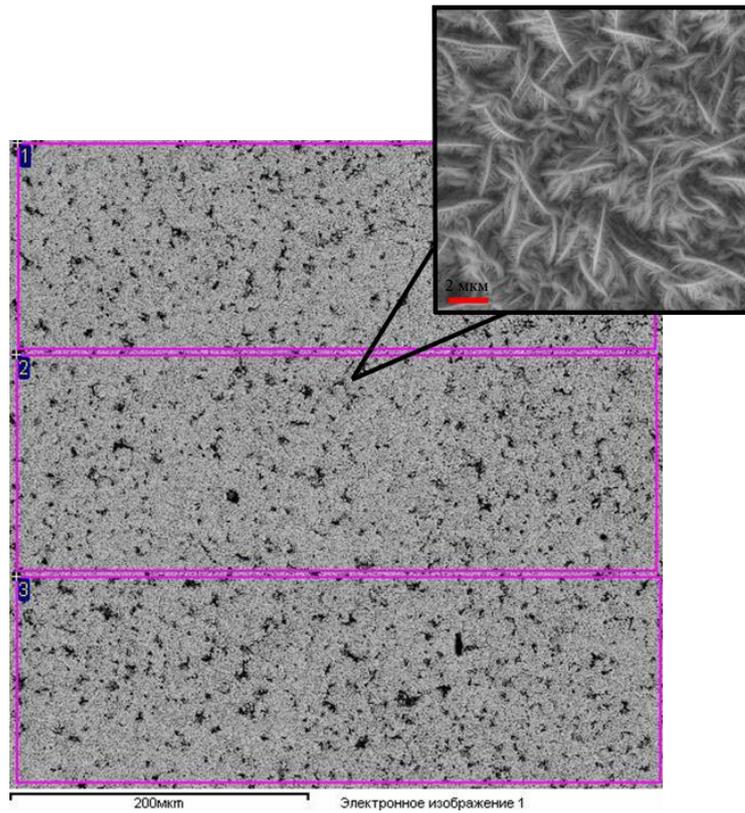


**Рис. 3.17** Зависимости выходной мощности микротермоэлектрического генератора от соотношения высоты ТЭ к его ширине в нагрузке:

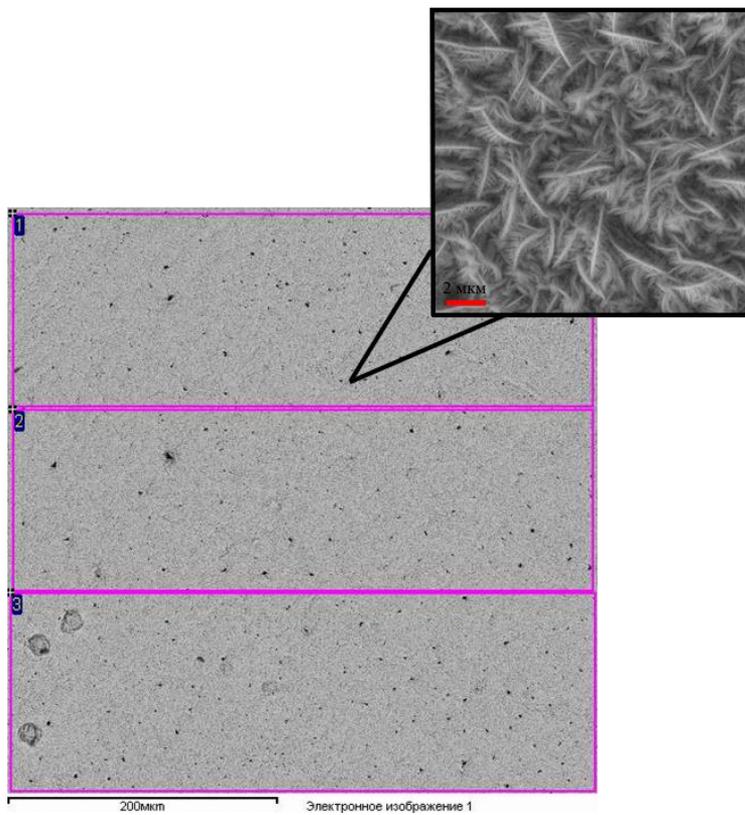
а)  $R_{вн}=300$  МОм; б)  $R_{вн}=600$  МОм; в)  $R_{вн}=1000$  МОм; при двух температурных режимах (сплошные линии -  $\Delta T = 100$  °С, пунктирные  $\Delta T = 50$  °С)



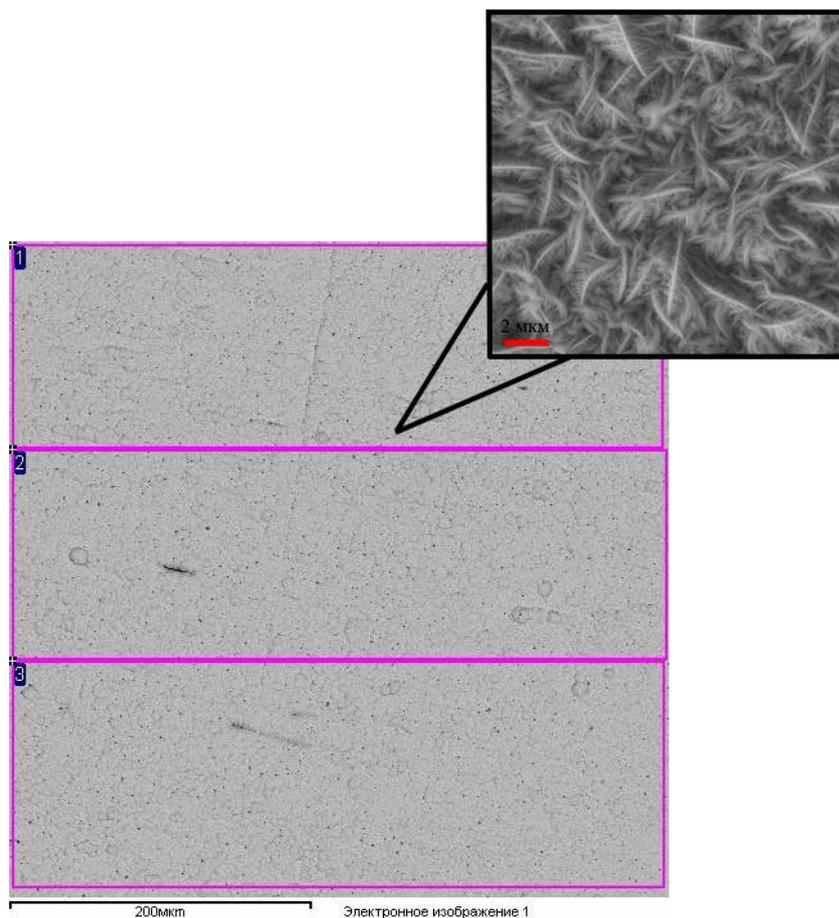
**Рис. 3.18** Зависимости выходной мощности микротермоэлектрического генератора от линейных размеров ТЭ при различных значениях температуры и  $R_{вн}$



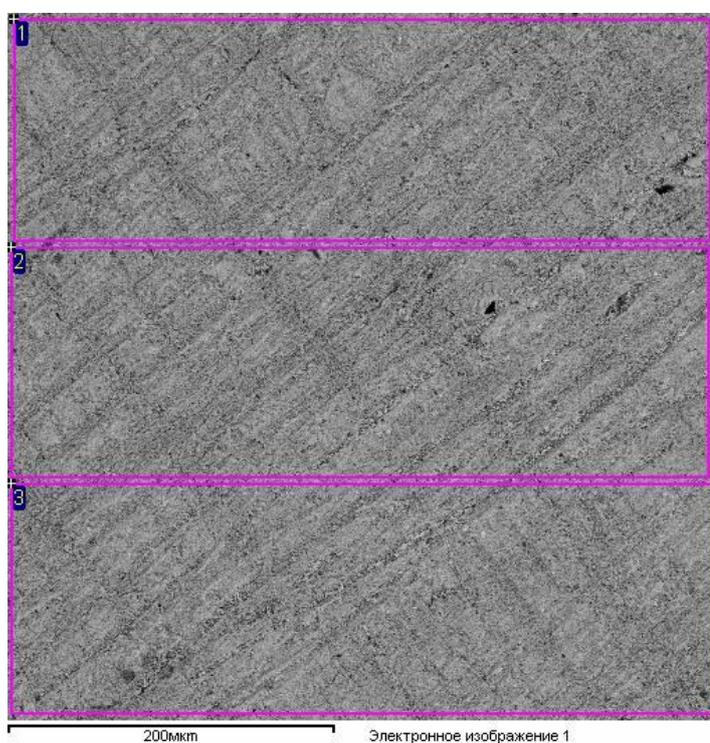
**Рис. 4.5** Поверхность пленки теллурида висмута, осажденной при 30 мВ



**Рис. 4.6** Поверхность пленки теллурида висмута, осажденной при 20 мВ



**Рис.4.7 Поверхность пленки теллурида висмута, осажденной при 10 мВ**



**Рис.4.8 Поверхность пленки теллурида висмута, осажденного в импульсном режиме**

Таблица 4.1 Параметры осаждения тонких пленок теллурида висмута  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$

Образец		Раствор электролита			Осаждение		
№	Дата	Отжиг образца (время (с), температура (°C))	Концентрация веществ в р-ре (г), дата приготовления раствора (дд.мм.гг)	Температура (°C)	Режим осаждения (Имп./Пост)	Материал анода	Потенциал осаждения (мВ)
Размеры подложки (мм)				Перемешивание (об/мин)			Время осаждения (мин)
10	09.12.20	Без отжига	08.12.20 Раствор №1 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	-49, 19, 12
19x19 Медь							
11	10.12.20	Без отжига	08.12.20 Раствор №1 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	19
19x19 Медь							
12	11.12.20	Без отжига	08.12.20 Раствор №1 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Сталь	-70, -66, 19
23x23 Медь							-
13	13.12.20	Без отжига	08.12.20 Раствор №1 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	-70, -33, -20
23x23 Медь							

14	14.12.20	Без отжига	08.12.20 Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	20
23x23 Медь							67
15	16.12.20	Без отжига	08.12.20 Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Сталь	20
23x23 Медь							95
16	17.12.20	Без отжига	08.12.20 Раствор №2 Те – 0.577 г Bi – 0.936 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Сталь	5
23x23 Медь							128
17	26.03.21	Без отжига	08.12.20 Раствор №2 Те – 0.577 г Bi – 0.936 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	30
23x23 Медь							120
18	29.03.21	Без отжига	Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	70
19x19 Медь							83
19	31.03.21	Без отжига	24.03.21 Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	100
19x19 Медь							90

20	07.04.21	Без отжига	24.03.21 Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	70
19x19 Медь							120
21	08.04.21	Без отжига	05.04.21 Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	100
19x19 Медь							90
22	09.04.21	Без отжига	05.04.21 Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	85
19x19 Медь							
23	09.04.21	Без отжига	05.04.21 Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	115
19x19 Медь							203
24	-	Без отжига	09.04.21 Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Ипульс.	Сталь	E <sub>1</sub> = 100 E <sub>0</sub> = -45
19x19 Медь							60

25	-	Без отжига	09.04.21 Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Ипульс.	Сталь	E <sub>1</sub> = 100 E <sub>0</sub> = -30
19x19 Медь							60
26	-	Без отжига	09.04.21 Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Ипульс.	Сталь	E <sub>1</sub> = 115 (200мкс) I <sub>0</sub> = 0 (100мкс)
19x19 Медь							90
28	27.04.21		09.04.21 Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л тест	Сталь	E = 55-115
20x20 Медь							
29	27.04.21	Без отжига	09.04.21 Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	20
20x20 Медь							210
31	-	Без отжига	Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г		Пост. пот-л.	Титан	30
20x20 Медь							120
32	-	Без отжига	Раствор №1 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г		Пост. пот-л.	Титан	10
20x20							116

	Медь		HNO <sub>3</sub> – 90 г				
33	-	Без отжига	15.05.21 Раствор №3 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г SLS – 50 мг		Пост. пот-л.	Титан	25
	20x20 Медь						118
34	12.05.21	Без отжига	15.05.21 Раствор №3 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г SLS – 50 мг		Пост. пот-л.	Титан	30
	20x20 Медь						112
35	12.05.21	Без отжига	15.05.21 Раствор №3 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г SLS – 50 мг		Пост. пот-л.	Титан	20
	20x20 Медь						88
36	15.05.21	Без отжига	15.05.21 Раствор №3 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г SLS – 50 мг		Пост. пот-л.	Титан	10
	20x20 Медь						91

37	15.05.21	Без отжига	15.05.21 Раствор №3 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г SLS – 50 мг		Пост. пот-л.	Титан	45
20x20 Медь							75
38	16.05.21	Без отжига	15.05.21 Раствор №3 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г SLS – 50 мг		Тест	Титан	
20x20 Медь							
39	16.05.21	Без отжига	15.05.21 Раствор №3 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г SLS – 50 мг		Пост. пот-л.	Титан	50
20x20 Медь							90
40	17.05.21	Без отжига	15.05.21 Раствор №3 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г SLS – 50 мг		Пост. пот-л.	Титан	-16
20x20 Медь							87
41	19.05.21	Без отжига	15.05.21 Раствор №3 Te – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г SLS – 50 мг		Пост. пот-л.	Титан	100
20x20 Медь							45

42	22.05.21	Без отжига	15.05.21 Раствор №3 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г SLS – 50 мг		Пост. пот-л.	Титан	60
20x20 Медь							89
43	22.05.21	Без отжига	15.05.21 Раствор №3 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г SLS – 50 мг		Импульс.	Сталь	E <sub>1</sub> = 50 (200мкс) E <sub>0</sub> = -20 (100мкс)
20x20 Медь							150
44	23.05.21	Без отжига	15.05.21 Раствор №3 Те – 1.1 г Bi – 3.6 г HNO <sub>3</sub> – 90 г SLS – 50 мг		Импульс.	Сталь	E <sub>1</sub> = 18(200мкс) E <sub>0</sub> = -20 (100мкс)
20x20 Медь							230

Таблица 4.3 Граничные условия и выходные параметры микротермоэлектрического генератора полученные в ходе эксперимента

$T_{hot}/K$	$T_{cold}/K$	$\Delta T/K$	$U/mV$	$I/mA$	$P_{max}/mW$	$P_{max}/S / mW/mm^2$
473	294	179	8453	564	4764	2,98
448	288	160	7400	493	3651	2,28
423	287	136	7316	366	2676	1,67
398	285	113	5417	361	1958	1,22
373	284	89	4208	301	1265	0,79
348	282	66	3034	233	708	0,44
303	280	23	1927	161	309	0,19