

*На правах рукописи*



**СИМКИН Андрей Владимирович**

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И КОНСТРУКЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ПОВЫ-  
ШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ РАБОТЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ  
ГЕНЕРАТОРНОЙ БАТАРЕИ**

Специальность 05.27.06 – технология и оборудование для производства полу-  
проводников, материалов и приборов электронной техники

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Москва – 2014

Работа выполнена в ФГАОУ ВПО «Белгородский государственный  
национальный исследовательский университет»

Научный руководитель: Ховайло Владимир Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, ФГАОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Официальные оппоненты: Булат Лев Петрович, доктор физико-математических наук, профессор, академик Международной Термоэлектрической академии, Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (ИТМО);

Лебедев Юрий Павлович, кандидат технических наук, доцент, ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия им. Жуковского и Гагарина».

Ведущая организация: ООО НПО «Кристалл» (г.Москва)

Защита диссертации состоится « 22 » мая 2014 г. в 16 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.132.06 при ФГАОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Крымский вал, д. 3, ауд. К-212

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС».

Автореферат разослан « 16 » апреля 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
доктор физ.-мат. наук

Костишин В. Г.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В настоящее время актуальной задачей малой энергетики является использование генерирующих установок: безопасных, не наносящих вред экологии, использующих альтернативные источники энергии. Общество заинтересовано в получении экологически чистых, удобных в обращении, максимально приближенных к потребителю, рассредоточенных тепло-электрогенераторов не слишком большой мощности, обладающих высоким коэффициентом полезного действия (КПД) и не представляющих опасности ни для человека, ни для окружающей среды, способных максимально использовать бросовое бесполезно выделяемое тепло от сжигания любого вида топлива, геотермальных источников, а также тепловую энергию многих технологических и химических процессов. Термоэлектрические устройства генераторного типа, обеспечивающие прямое преобразование тепловой энергии в электрическую, работающие на эффекте Зеебека, удовлетворяют этим требованиям.

Термоэлектрические генераторы (ТЭГ) обладают специфическими особенностями, делающими их незаменимыми во многих случаях. К таким особенностям относится отсутствие движущихся частей, что, в частности, допускает использование более высоких температур цикла преобразования. Нет также необходимости в применении высоких давлений жидкостей или газов в основной схеме, поскольку цикл осуществляется посредством явлений, происходящих в термоэлектрическом материале (ТЭМ). ТЭГ могут являться дополнительным источником электрической энергии, которая может быть использована как для внутренних потребностей, так и для передачи ее во внешнюю электрическую цепь, в том числе для питания средств связи, аппаратуры автоматики и телемеханики, для катодной защиты от коррозии нефтегазовых трубопроводов в труднодоступных географических районах со сложными метеоусловиями. В основном, эксплуатация ТЭГ в таких районах сопровождается резкими перепадами температуры, давления, влажности. В связи с этим особое значение для генераторов приобретают такие параметры, как максимальный ресурс работы и высокая надежность, которые зависят главным образом от качества их основного рабочего элемента – термоэлектрической батареи (ТЭБ).

Анализ технического уровня известных конструкций ТЭБ показывает их сложность и нетехнологичность в изготовлении, высокую себестоимость. Относительно низкая надежность таких изделий при длительной эксплуатации в жестких условиях постоянно меняющихся температурных режимов, а также наличие в структуре термоэлементов деформирующих напряжений, не позволяют гарантировать достаточно высокую стабильность рабочих характеристик.

При разработке конструкции подобных изделий основной задачей является создание высоконадежной монолитной генераторной батареи, конструкция которой отличается простотой технического решения с высоким ресурсом безаварийной работы в жестких температурных режимах, невысокой стоимостью и простой технологией изготовления.

Разрабатываемые в диссертационной работе принципы проектирования и изготовления термоэлектрических генераторных батарей с использованием

низкотемпературных термоэлектриков твёрдых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  позволяют создавать на их основе альтернативные источники энергии – генераторы использующие тепло от любых источников тепловой энергии.

С позиции физики конденсированного состояния исследование изменения свойств низкотемпературных термоэлектриков твёрдых растворов  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$  в зависимости от метода их изготовления и параметров работы устройств с их применением позволяет понять закономерности изменения свойств этих материалов. Это позволит создавать новые материалы с расширенным диапазоном использования и предсказывать характер изменений их свойств в зависимости от условий применения.

С точки зрения возможных практических применений результаты исследования могут быть использованы при инженерных расчётах новых конструкций ТЭБ, а так же при разработке технологий изготовления высокоэффективных, надёжных батарей панельного и радиально-кольцевого типа.

Цель работы. Целью диссертационной работы является разработка конструкции ТЭБ, обладающей высоким КПД преобразования и надёжностью работы в диапазоне температур 300 – 600 К, при возможной постоянной смене температурных режимов работы, а также возможностью выстроить серийноспособный технологический процесс промышленного производства.

В соответствии с поставленной целью были сформулированы следующие **основные задачи:**

1. Исследовать термоэлектрические и механические свойства производимых различными промышленными способами высокоэффективных низкотемпературных материалов на основе твёрдых растворов  $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)$  и  $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3)$  типов проводимости.

2. Разработать технологию изготовления ТЭБ с применением коммутации ветвей термоэлементов высокопроизводительным методом плазменно-дугового напыления, позволяющим в едином технологическом цикле проводить плазменную очистку поверхности, напыление антидиффузионного слоя, с последующим напылением коммутационного покрытия. Подобрать технологические приёмы и режимы, обеспечивающие максимально возможную адгезионную прочность.

3. Рассчитать конструкцию и изготовить образцы ТЭБ с использованием производимых различными промышленными способами термоэлектрических материалов на основе твёрдых растворов  $n\text{-(Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3)$  и  $p\text{-(Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3)$  типов проводимости.

4. Разработать методику испытания надёжности работы ТЭБ панельной конструкции в условиях изменяющихся температурных режимов работы, провести сравнительные испытания на изготовленных образцах ТЭБ.

5. Разработать методику, позволяющую в условиях крупносерийного производства с малыми трудозатратами выявлять ТЭБ с электрофизическими параметрами несоответствующими техническим требованиям.

### Научная новизна.

1. Впервые проведены исследования влияния толщины барьерного слоя, формируемого плазменно-дуговым методом, на адгезию коммутационного покрытия к термоэлектрическому материалу. Установлено, что наибольшая адгезионная прочность достигается при толщине покрытий 40 – 50 мкм. Дальнейшее увеличение толщины покрытий приводит к понижению адгезионной прочности, что обусловлено возрастанием термических напряжений, связанных с разностью коэффициентов термического расширения молибдена и термоэлектрического материала на основе твёрдых растворов  $n$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и  $p$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) типов проводимости.

2. Впервые проведены сравнительные измерения электрофизических характеристик термоэлектрических батарей с ветвями термоэлементов на основе твёрдых растворов  $n$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и  $p$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) типов проводимости, промышленно производимых методами зонной плавки, горячей экструзии и горячего прессования. Установлено, что наибольшую эффективность преобразования энергии имеют ТЭБ с ветвями, полученными методом зонной плавки.

3. Идентифицированы особенности изменения основных электрофизических параметров ТЭБ в зависимости от метода изготовления ветвей термоэлементов из низкотемпературных материалов на основе теллурида висмута, а также характер изменения этих параметров в процессе циклически изменяющихся механических напряжений, возникающих за счёт изменения температурных воздействий.

### Практическая значимость.

Полученные в работе экспериментальные результаты, могут быть использованы при разработке новых конструкций ТЭБ, предназначенных для использования в ТЭГ, установленных в системах рекуперации тепла двигателей внутреннего сгорания автомобилей и прочих вариантах использования бросового бесполезно выбрасываемого в атмосферу тепла, для увеличения общего показателя энергоэффективности и экономии энергоносителей.

Полученные в ходе выполнения работы результаты зарегистрированы в качестве «ноу – хау» «Способ изготовления термогенераторной батареи плоской конструкции», «Способ изготовления термогенераторной батареи радиальной конструкции»; патентов РФ на полезную модель «Алмазный режущий инструмент для резки пластин из твердых и хрупких материалов, преимущественно полупроводниковых», «Радиально-кольцевая термоэлектрическая генераторная батарея».

### Основные положения, выносимые на защиту.

1. Материалы на основе твёрдых растворов  $n$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и  $p$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) типов проводимости, выпускаемые промышленным методом зонной плавки имеют наибольшую, по сравнению с материалами, полученными другими способами, термоэлектрическую добротность  $Z = 2,95 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при температуре 400 К для материала на основе твёрдого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$   $p$ -типа и  $Z = 2,43 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$  при температуре 440 К для твёрдого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$   $n$ -типа.

2. Материалы на основе твёрдых растворов  $n$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и  $p$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) типов проводимости, выпускаемые промышленным методом горячей экструзии обладают повышенной, по сравнению с материалами, полученными другими способами, механической прочностью: 139,61 МПа предел прочности при испытании на сжатие, 71 НВ микротвёрдость материала  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$   $p$ -типа; 166,54 МПа предел прочности при испытании на сжатие, 81 НВ микротвёрдость материала  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$   $n$ -типа.

3. Методика тестирования термоэлектрических батарей генераторного и холодильного типа по отклику Хармана позволяет выявлять несоответствующие техническим требованиям термоэлектрические батареи без длительного процесса измерения вольтамперных характеристик в заданных перепадах температур.

4. Разработанный метод коммутации ТЭБ с использованием плазменно-дугового напыления позволяет изготавливать промышленным методом термоэлектрические генераторные батареи повышенной устойчивости к циклическому изменению температур на теплопереходах, конструкция которых не содержит защитного металлического чехла.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и всероссийских научно-технических конференциях: «Автономная энергетика; современное состояние и перспективы развития» 5-6 февраля 2014г. в Москве; 13-й Межгосударственный семинар «Термоэлектрики и их применения» 13-14 ноября 2012г. в Санкт-Петербурге, ФТИ им. А.Ф. Иоффе; 15-й Международный Форум по термоэлектричеству, 21 - 24 мая 2013 года, Эстония – Таллинн, а так же на выставке инноваций «International Trade Fair «Ideas-Inventins-New Products» в Нюрнберге, Германия 30.10.2010 г.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 9 научных работ, в том числе 3 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ; 2 свидетельства о регистрации «ноу-хау» и 2 патента РФ на полезную модель. Все экспериментальные исследования, написание статей и подготовка докладов на конференции автором были выполнены самостоятельно. Определение направления исследований, формулирование задач и обсуждение результатов экспериментов осуществлялись совместно с научным руководителем д.ф.-м.н. Ховайло В.В. и д.ф.-м.н. Ивановым О.Н. Соавторы публикаций к.ф.-м.н. Бирюков А.В. и к.ф.-м.н. Репников Н.И. принимали участие в приготовлении и аттестации исследуемых образцов, а так же в обсуждении результатов экспериментов.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов, выводов и списка литературы из 110 наименований. Основная часть работы изложена на 166 страницах, содержит 66 рисунков, 11 таблиц и 1 приложение.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определена цель и представлены задачи исследования, показана научная новизна полученных результатов, их практическая и научная значимость. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту, приведены сведения об апробации работы, публикациях, личном вкладе автора, структуре и объёме диссертации.

В первой главе сделан краткий литературный обзор по теме диссертации. Представлены основные принципы конструирования ТЭБ панельной конструкции. Приведены основные формулы для осуществления инженерного расчёта электро- и теплофизических характеристик термоэлемента. Рассмотрена работа термоэлемента с термодинамической точки зрения, приведены выражения для расчёта тепловых балансов для термоэлемента в режиме ЭДС и при наличии тока. Приведены основные этапы расчёта термоэлементов с учётом температурной зависимости термоэлектрических свойств материалов ветвей методом средних параметров. Представлены формулы для расчёта тепловых сопротивлений теплопереходов и электрического сопротивления поперечной коммутации ветвей ТЭБ панельного типа. Во второй части первого раздела рассмотрены материалы для изготовления ветвей ТЭБ на основе твёрдых растворов  $n$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и  $p$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) типов проводимости. Проанализировано влияние химического состава этих материалов, а также влияние технологических процессов изготовления на термоэлектрическую эффективность термоэлементов:

$$Z_{\text{тэ}} = \frac{\alpha^2 \sigma}{\chi(1 + \varepsilon_{\chi})(1 + m_{\rho})}, \quad (1)$$

где  $\alpha$ ,  $\sigma$ ,  $\chi$  - средние значения между среднеинтегральными значениями соответственно коэффициента термоЭДС, электропроводности и теплопроводности материалов ветвей термоэлемента;  $\varepsilon_{\chi}$  – коэффициент, учитывающий тепловые потери на слоях теплопереходов и других элементах конструкции;  $m_{\rho}$  – коэффициент, учитывающий потери на контактных сопротивлениях.

Кратко представлены перспективные возможности значительного повышения термоэлектрической добротности посредством применения в качестве материалов ветвей объёмных наноструктурированных материалов. Заострена проблема надёжной работы термоэлектрических генераторных батарей, рассмотрены механизмы, приводящие к снижению электрофизических параметров ТЭБ и даже разрушению конструктивных элементов ТЭБ во время её работы. Приведён обзор конструкторских и технологических приёмов, увеличивающих срок службы ТЭБ.

Во второй главе рассмотрены вопросы методики и техники проведения эксперимента, оценки погрешностей измерения, а также приготовления и аттестации образцов ветвей термоэлементов. Дано краткое описание установок:

- измерения термоэлектрических свойств материалов;
- нанесения покрытий плазменно-дуговым методом напыления типа УПУ-3Д снабженной плазмотроном ПП-25;

- измерения ВАХ батарей панельной и радиально-кольцевой конструкции;
- испытаний ТЭБ на надёжность методом циклического изменения температуры на теплопереходах;
- экспресс-испытаний ТЭБ.

Проведён сравнительный анализ методов резки полупроводниковых материалов, приведены результаты измерения толщин нарушенных слоёв, образующихся при резке.

Представлена технология изготовления образцов ТЭБ, панельной конструкции с применением ветвей на основе теллурида висмута, изготовленных разными методами. Указаны основные технологические приёмы и режимы коммутации ветвей нанесением антидиффузионных слоёв и коммутационного покрытия методом плазменно-дугового напыления

В третьей главе представлен пример расчёта конструкции ТЭБ панельного типа. Первая часть этой главы посвящена сравнительному исследованию термоэлектрических свойств материалов ветвей ТЭБ на основе твёрдых растворов  $n$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и  $p$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) типов проводимости, изготовленных разными способами. Получены температурные зависимости коэффициента термоЭДС, проводимости и теплопроводности в диапазоне рабочих температур ТЭБ: 300 – 600 К. Полученные усреднённые результаты приведены в таблице 1, на рис. 1 и 2 приведены температурные зависимости термоэлектрических параметров для экструдированного материала.

Полученные результаты обрабатывались программным продуктом Excel – линии, проведённые на графиках рис. 1 и 2, соответствуют аппроксимирующим кривым полиномов второй степени, уравнения которых использовались при расчёте характеристик проектируемых ТЭБ методом средних параметров.

Таблица 1 –Термоэлектрическая эффективность  $Z$ , температуры  $T_m$  максимумов  $Z$ , параметры  $\alpha$ ,  $\sigma$  и  $\chi$  при этих температурах для образцов ТЭМ

Метод изготовления ТЭМ	Тип проводимости	$Z, \cdot 10^{-3} \text{ К}^{-1}$	$T_m, \text{ К}$	$ \alpha , \text{ мкВ/К}$	$\sigma, \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	$\chi, \text{ мВт/(см} \cdot \text{К)}$
Экструзия	$p$	2,49	330	159	1431	14,5
	$n$	1,57	360	152	1006	14,8
Зонная плавка	$p$	2,95	400	205	1350	19,2
	$n$	2,43	440	193	1150	17,6
Прессование	$p$	2,45	410	182	1250	16,9
	$n$	1,65	440	175	890	16,5



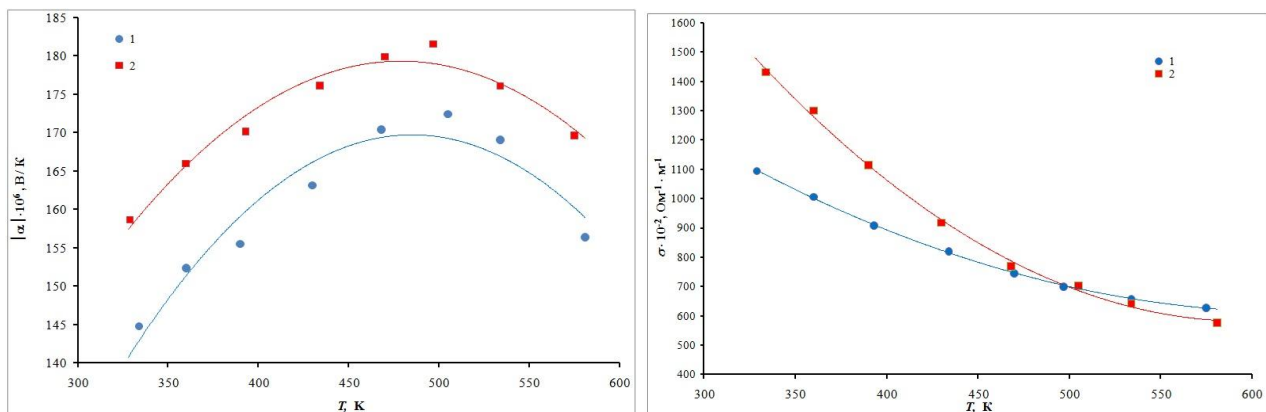


Рисунок 1 – Температурные зависимости коэффициента термоЭДС  $\alpha$  (слева), электропроводности  $\sigma$  (справа) ТЭМ на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $n$  - (1) и  $p$  - типа (2) проводимости полученных методом экструзии

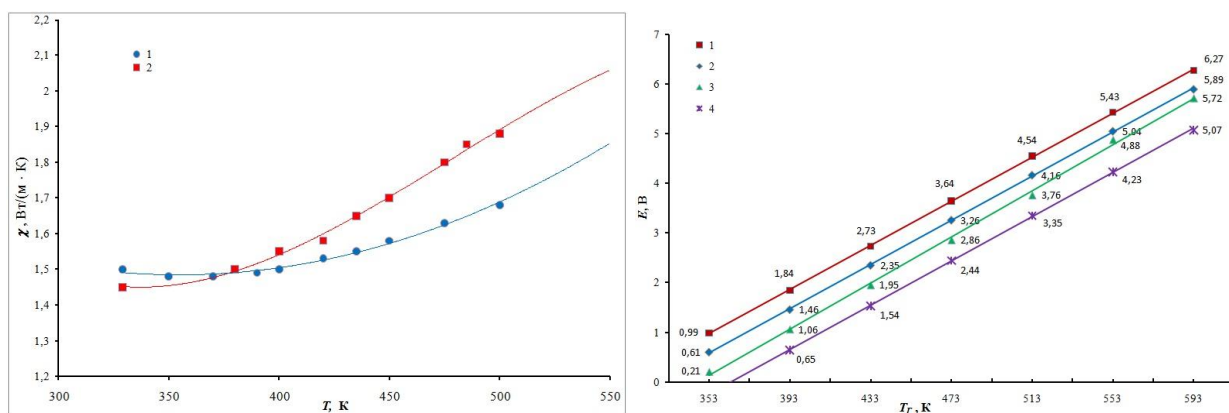


Рисунок 2 – Температурные зависимости коэффициента теплопроводности  $\chi$  ТЭМ на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$   $n$  - (1) и  $p$  - типа (2) проводимости, полученных методом экструзии (слева). Зависимость рассчитанной ЭДС батареи от температуры  $T_H$  по горячей стороне и  $T_X$  по холодной стороне: 1 –  $T_X = 303$  К; 2 –  $T_X = 323$  К; 3 –  $T_X = 343$  К; 4 –  $T_X = 363$  К

Методом средних параметров получены расчётные значения ЭДС  $E$  и построены её температурные зависимости в различных рабочих точках температурного рабочего диапазона (рис. 2). Приведено вычисление электрического сопротивления коммутации, материала ветвей и полного внутреннего сопротивления ТЭБ разработанной конструкции. Построены температурные зависимости внутреннего сопротивления  $r$  и коэффициента  $m_p$ , учитывающего в (1) потери термоэлектрической эффективности на электрических сопротивлениях переходных слоёв и коммутации батареи в рабочих температурных режимах.

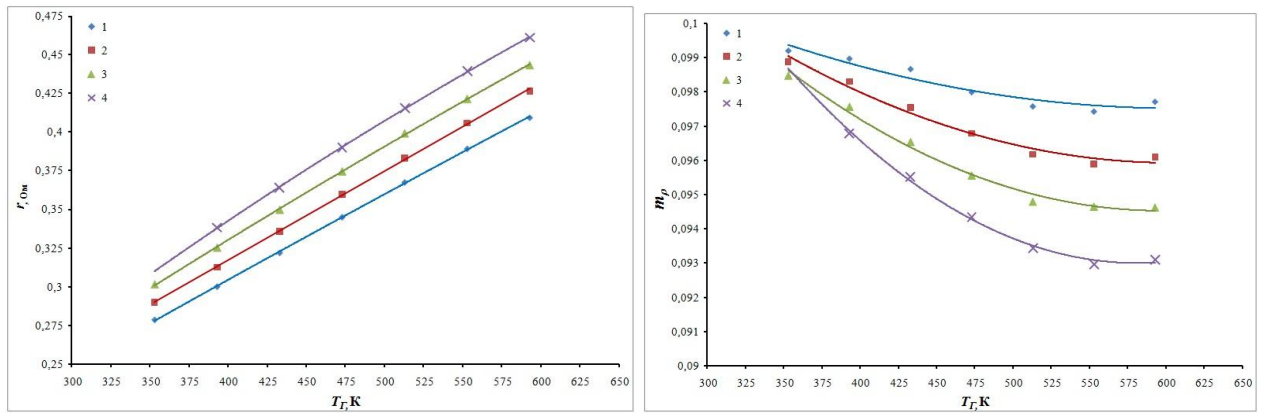


Рисунок 3 – Внутреннее сопротивление ТЭБ  $r$  (слева) и коэффициент  $m_p$  (справа), учитывающий электрические сопротивления переходных слоёв и коммутации батареи в рабочих температурных режимах: 1 –  $T_X = 303$  К; 2 –  $T_X = 323$  К; 3 –  $T_X = 343$  К; 4 –  $T_X = 363$  К

Для разработанной конструкции панельной ТЭБ получены расчётным путём значения максимальной электрической мощности ТЭБ, а так же мощность в режиме максимального КПД. Вычисленные значения электрической мощности ТЭБ при разных значениях  $\Delta T$  сведены в графики, приведённые на рис. 4. Величина электрической мощности ТЭБ при переходе из режима работы с максимальной мощностью в режим с максимальным КПД меняется не более чем на 1,5 %. При расчётах учитывались потери в  $\Delta T$  за счёт наличия тепловых сопротивлений на теплопереходах.

Значения КПД, рассчитанные для режима максимальной мощности приведены на рис. 4. Величина КПД батареи при переходе из режима работы с максимальной мощностью в режим с максимальным КПД меняется аналогично мощности весьма незначительно (не более чем на 2 %).

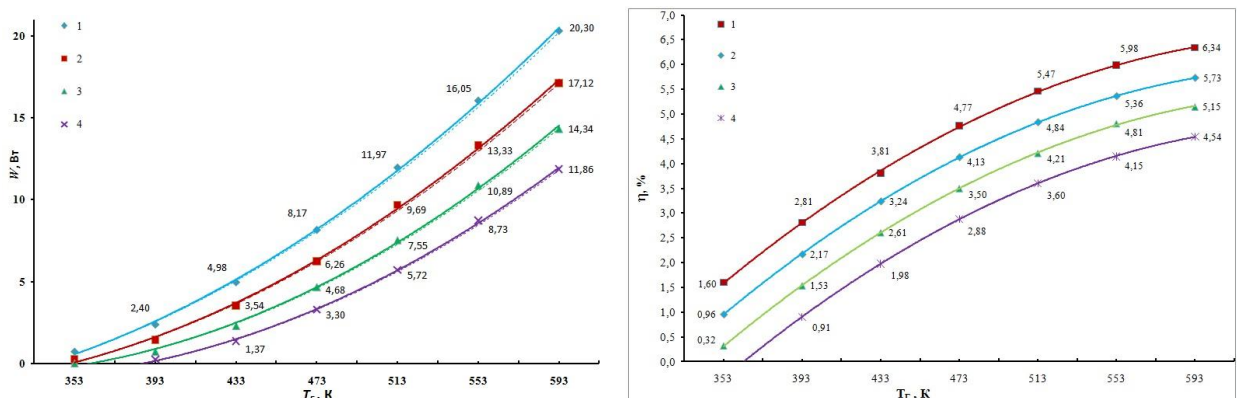


Рисунок 4 – Расчетная электрическая мощность ТЭБ (слева) и КПД (справа) в рабочих температурных режимах: 1 –  $T_X = 303$  К; 2 –  $T_X = 323$  К; 3 –  $T_X = 343$  К; 4 –  $T_X = 363$  К

Расчётным путём получены значения термического сопротивления полупроводникового материала  $\xi_{III}$ , полного термического сопротивления ТЭБ разработанной конструкции, а также коэффициента  $\varepsilon_\chi$ , учитывающего в (1) утечки

тепла и паразитные тепловые сопротивления теплопереходов. Зависимость  $\xi_{III}$ ,  $\xi$  и  $\varepsilon_\chi$  от  $\Delta T$  на сторонах ТЭБ приведены на рис. 5.

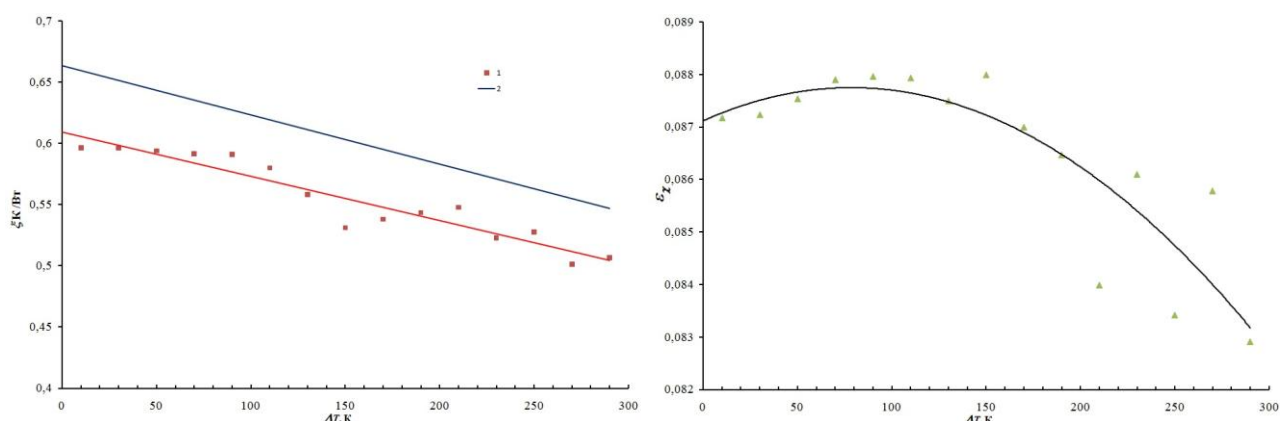


Рисунок 5 – Термическое сопротивление полупроводникового материала  $\xi_{III}$ , содержащего стеклотекстолитовую кассету (1), термическое сопротивление всей ТЭБ  $\xi$  (2) (слева), коэффициент  $\varepsilon_\chi$ , учитывающей утечки тепла и паразитные тепловые сопротивления (справа) от разности температур на сторонах ТЭБ

Во второй части третьей главы приведены результаты исследования механических свойств ветвей ТЭБ из материалов на основе твёрдых растворов  $n$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и  $p$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) типов проводимости, изготовленных разными способами. Усредненные результаты измерений предела прочности при испытании на срез и сжатие сведены в таблицу 2.

Таблица 2 – Максимально допустимые пределы прочности при испытаниях на срез и сжатие

	Экструзия		Зонная плавка		Прессование	
	$p$ -тип	$n$ -тип	$p$ -тип	$n$ -тип	$p$ -тип	$n$ -тип
Среднее значение предела прочности при срезе, МПа	16,5	23	33,7	18	26,3	14,3
Среднее значение предела прочности при сжатии, МПа	139,61	166,54	97,64	60,8	49,83	42,7

Усреднённые результаты измерений микротвёрдости по Викерсу измеренные на контактных плоскостях ветвей из материалов, изготовленных различными способами, сведены в таблицу 3.

Таблица 3 – Средние значения микротвёрдости контактных поверхностей ветвей

Усилие, кгс	Экструзия, НВ		Зонная плавка, НВ		Прессование, НВ	
	<i>p</i> -тип	<i>n</i> -тип	<i>p</i> -тип	<i>n</i> -тип	<i>p</i> -тип	<i>n</i> -тип
0,5	78,5	70,9	24,6	16,8	46,7	20,0
1	71,7	80,5	41,5	22,6	54,6	30,8
2	63,0	91,7	28,9	16,1	21,4 (с обр. трещин)	23,0
Среднее значение	71,1	81,0	31,7	18,5	40,9	24,6

Изучение температурных зависимостей термоэлектрических параметров образцов ТЭМ, полученных разными технологическими способами, позволяют сделать вывод о схожести характера изменения термоэлектрических характеристик, однако температурный максимум термоэлектрической добротности экструдированного материала смещён в сторону комнатной температуры относительно образцов полученных зонной плавкой и прессованием. Существуют так же количественные различия в параметрах в зависимости от получения и обработки материала. Электропроводность материалов, полученных зонной плавкой выше, чем у материалов, изготовленных другими способами, но экструдированные образцы незначительно уступают по этому параметру. Высокая электропроводность связана с подвижностью основных носителей заряда, которая выше у материалов с высокой степенью структурной однородности. Концентрация носителей заряда в образцах зонной плавки не может обеспечить наблюдаемые изменения электропроводности, поскольку повышенное значение термоЭДС у этих материалов свидетельствует о снижении концентрации основных носителей.

Коэффициент теплопроводности выше у твердых растворов на основе  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , полученных зонной плавкой. Разориентация кристаллических зерен в прессованных материалах, а так же наличие в них и экструдированном ТЭМ значительного числа дефектов (границы зерен, окисные пленки, дислокации, вакансии), рассеивающих носители заряда и фононы снижает не только теплопроводность, но и величину  $Z$ . Особенно низкую термоэлектрическую добротность имеет экструдированный материал *n*-типа проводимости.

В целом полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными в том числе, что материалы, получаемые серийным промышленным производством ниже по термоэлектрическим параметрам, чем изготавливаемые лабораторно. Так же в литературе присутствуют сообщения о затруднении изготовления экструдированных материалов на основе твердых растворов теллурида висмута *n*-типа с высокими значениями  $Z$ .

В результате исследования температурных зависимостей термоэлектрических параметров ТЭМ, полученных разными способами, можно сделать вывод о предпочтительности материалов изготовленных зонной плавкой для изготов-

ления ТЭБ с более высокими техническими характеристиками: ЭДС, мощность, КПД.

Однако, проведённые исследования механической прочности образцов ТЭМ позволяют сделать вывод о том, что материал, изготовленный методом экструзии является более механически прочным и предпочтительным при изготовлении ТЭБ высокой надёжности.

В четвертой главе представлены результаты экспериментальных исследований адгезионной прочности сцепления коммутационных слоев, нанесённых плазменно-дуговым напылением, с термоэлектрическим материалом. Образцами для исследования являлись ветви из экструдированного ТЭМ порезанные электроэрозионной резкой с оптимальными режимами. В таблице 4 приведены усреднённые данные по адгезионной прочности антидиффузионных слоёв Мо, Ni, Co-Cr толщиной от 20 до 100 мкм с последующим нанесением Al толщиной 1 мм.

Таблица 4 – Адгезионная прочность покрытий

Материал барьерного слоя	Адгезионная прочность, кг/мм <sup>2</sup>				
	20 мкм	40 мкм	50 мкм	60 мкм	100 мкм
Мо	0,28	0,78	0,85	0,82	0,42
Co-Cr	0,25	0,60	0,70	0,65	0,35
Ni	0,20	0,78	0,81	0,72	0,40

По результатам исследования адгезии напылённых слоёв плазменно-дуговым методом основным конструктивным решением принято использование барьерного слоя Мо толщиной 40 – 50 мкм с последующим нанесением основного коммутационного слоя сплава алюминия толщиной 1,0 – 1,2 мм.

Во второй части четвертой главы приведены результаты измерения ВАХ образцов ТЭБ с использованием ветвей ТЭМ, изготовленных разными способами. ВАХ, измеренные в различных температурных перепадах на теплотреходах ТЭБ систематизированы в таблицу 5, а для образцов ТЭБ с экструдированными ветвями приведены температурные зависимости экспериментально измеренных значений ЭДС, полезной электрической мощности (рис. 6), КПД и зависимости полезной электрической мощности от относительной нагрузки (рис. 7).

Разница в количественных показателях максимального теоретического КПД от полученного при испытаниях на установке измерения ВАХ, имитирующей работу ТЭГ, обусловлена следующими факторами:

– утечки тепла от электрического нагревателя испытательной установки, которые не проходят через ТЭБ и отводятся в окружающую среду или передаются непосредственно холодному радиатору, за счёт конструктивного несовершенства установки. С ростом температуры горячего спая повышается КПД термобатареи, но возрастают потери тепла с горячего спая, т.е. КПД нагревателя падает. Анализ показывает, что именно этот фактор обуславливает основную потерю КПД батарей;

– потери, связанные с действием эффекта Томсона. Данный эффект становится значительным при больших значениях разности температур между спаями термоэлементов.

Таблица 5 – Усреднённые технические характеристики ТЭБ в сравнении с прототипом

Условное обозначение образца ТЭБ	прототип	№ 1	№ 2	№ 3
Метод изготовления материала / метод резки	ТЭБ 7.5/2.5	экструзия / свободный абразив	зонная плавка / за-креп. абр.	прессование / закреплён. абразив
Размеры ТЭБ, мм	67x78,5x8,5	57 x 78 x 9	57 x 78 x 9	57 x 78 x 9
Количество термопар	83	68	68	68
Размеры ветвей, мм	5 x 5 x 6	5 x 5 x 6	5 x 5 x 6	5 x 5 x 6
Электрическая мощность, Вт	7,5	8,0	8,8	7,8
Напряжение при оптимальной нагрузке, В	2,5	2,0	2,12	2,1
Рабочая температура горячей стороны, К	578	573	573	573
Рабочая температура холодной стороны, К	373	373	373	373
Внутреннее сопротивление, Ом (при комн. температуре)	$\leq 0,35$	0,26	0,25	0,31

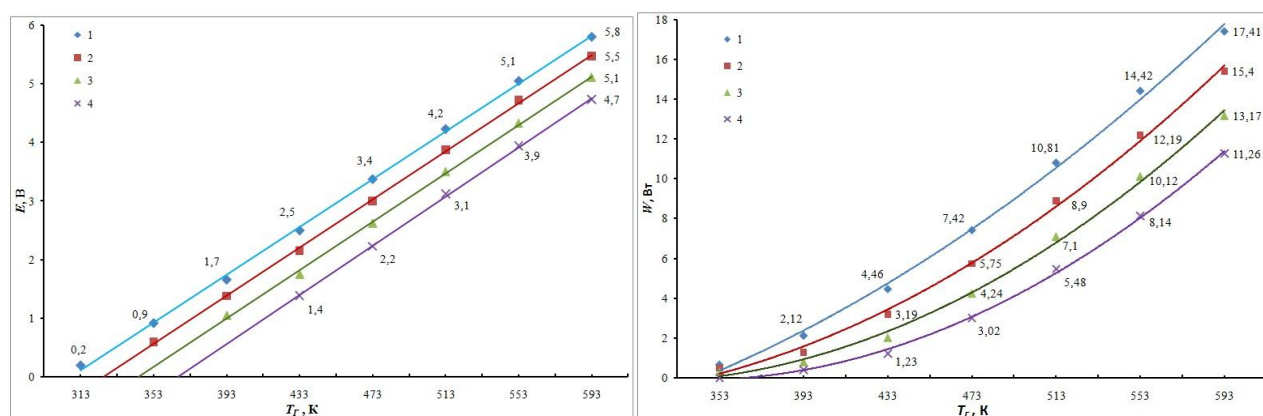


Рисунок 6 – ЭДС (слева) и мощность (в режиме максимальной мощности  $M = 1$ ) ТЭБ (справа), изготовленных с применением экструдированных ветвей, при разных  $\Delta T$ .  $T_x$ : 1 –  $T_x = 303$  К; 2 –  $T_x = 323$  К; 3 –  $T_x = 343$  К; 4 –  $T_x = 363$  К

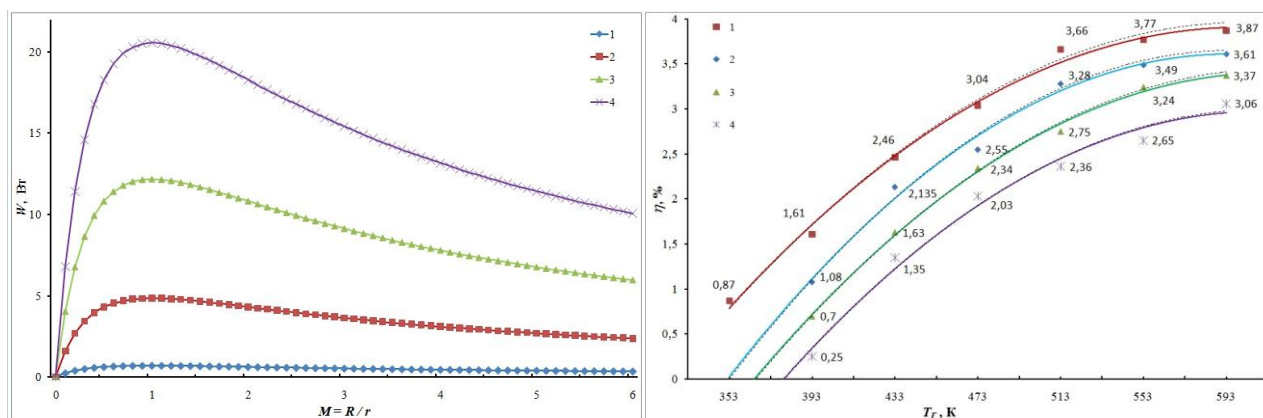


Рисунок 7 – Зависимость мощности ТЭБ от относительной нагрузки  $M$  (слева) при  $T_X = 303 \text{ K}$  по холодной стороне, а по горячей: 1 –  $T_G = 353 \text{ K}$ ; 2 –  $T_G = 433 \text{ K}$ ; 3 –  $T_G = 513 \text{ K}$ ; 4 –  $T_G = 593 \text{ K}$ . Температурные зависимости измеренного экспериментально КПД батарей (справа) с ветвями полученными методом экструзии от температуры  $T_G$  по горячей стороне и  $T_X$ : 1 –  $T_X = 303 \text{ K}$ ; 2 –  $T_X = 323 \text{ K}$ ; 3 –  $T_X = 343 \text{ K}$ ; 4 –  $T_X = 363 \text{ K}$ .

В третьей части четвёртой главы представлено использование методики проведения ускоренных испытаний ТЭБ без замера ВАХ. Сравнительными испытаниями на установке экспресс-испытаний и измерением ВАХ подтверждена точность определения ТЭБ с несоответствующими техническим требованиям электрофизическими параметрами. Методика, основанная на диагностике ТЭБ по отклику Хармана, одинаково успешно применима, как для аттестации генераторных батарей, так и термоэлектрических холодильных «модулей Пельтье», а также значительно более производительна, чем измерение ВАХ. Данный метод разбраковки с использованием стенда экспресс-испытаний успешно внедрён и используется для проведения приёмосдаточных испытаний ТЭБ на предприятии ООО «ТермоЭНЕРГИЯ БелГУ».

Таблица 6 – Технические характеристики образцов ТЭБ

Условное обозначение образца ТЭБ	№ 4	№ 5	№ 6
Метод изготовления материала / метод резки	зонная плавка / электро-эрозионная	прессование / электро-эрозионная	экструзия / электро-эрозионная
Размеры ТЭБ, мм	57 x 78 x 11	57 x 78 x 11	57 x 78 x 9
Количество термопар	68	68	68
Размеры ветвей, мм	5 x 5 x 8	5 x 5 x 8	5 x 5 x 6
Электрическая мощность, Вт	7,5	7,0	8,0
Напряжение при оптимальной нагрузке, В	2,4	2,3	2,0
Рабочая температура горячей стороны, К	300	300	300
Рабочая температура холодной стороны, К	100	100	100
Внутреннее сопротивление, Ом (при комн. температуре)	0,34	0,37	0,26



В заключительной части третьей главы приводятся результаты длительных сравнительных испытаний образцов ТЭБ с разными ветвями на надёжность по методике циклического изменения температуры на теплорезах ТЭБ. Испытаниям были подвергнуты образцы, данные которых приведены в табл. 5, а также дополнительно изготовленные (табл. 6) по той же методике подготовки образцов.

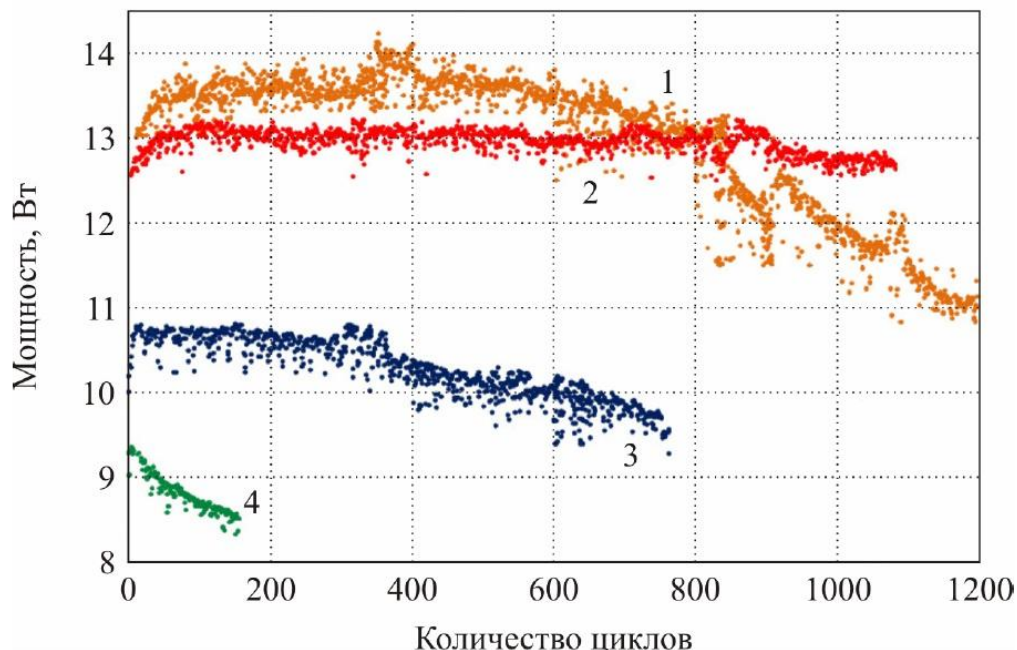


Рисунок 8 – График изменения максимальной мощности при  $T_r = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta T = 240^{\circ}\text{C}$  вырабатываемой образцами: 1 – №1; 2 – №6; 3 – №4; 4 – №5 в ходе испытаний на устойчивость к циклическому изменению температур на теплорезах

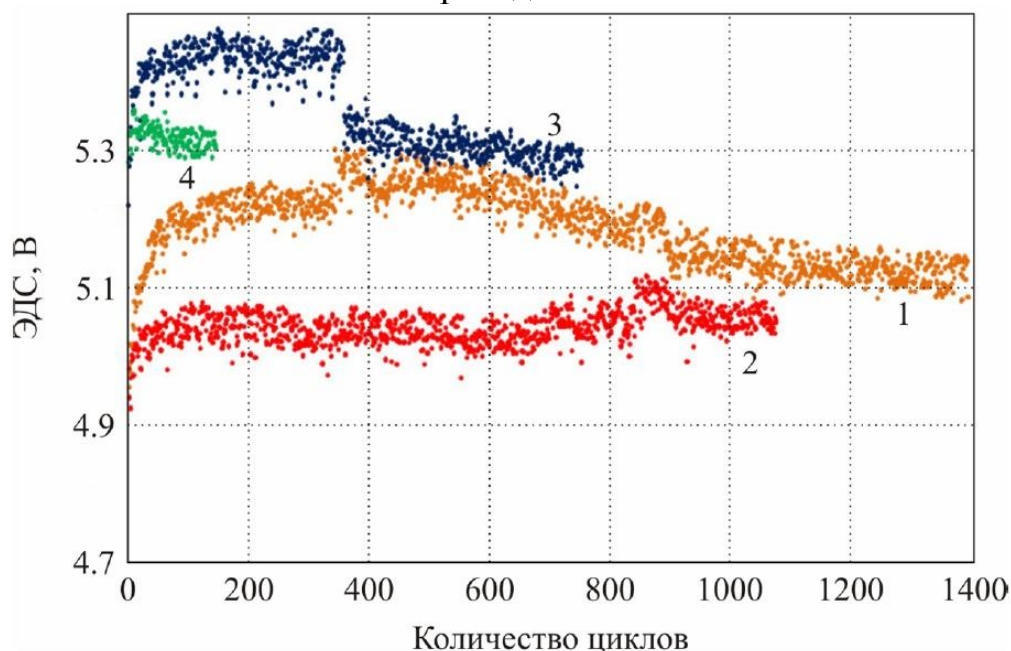


Рисунок 9 – График изменения ЭДС образцов ТЭБ при  $T_r = 300^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta T = 240^{\circ}\text{C}$  вырабатываемой образцами: 1 – №1; 2 – №6; 3 – №4; 4 – №5 в ходе испытаний на устойчивость к циклическому изменению температур на теплорезах



Сколько либо значимые значения надёжности (определяется количеством циклов изменения температуры) были получены на образцах №1 и №№ 4 – 6. На рис. 8 и 9 приведены графики изменения соответственно полезной мощности и ЭДС от числа термоциклов для исследуемых образцов. Каждая точка графика, изображённого на рис.8 получена при условии максимальной мощности, т.е. когда сопротивление нагрузки равно внутреннему сопротивлению ТЭБ. А каждая точка на графике рис. 9 соответствует измеренному значению ЭДС батарей в рабочей точке: температура горячей стороны  $T_H = 300^\circ\text{C}$ ,  $\Delta T = 240^\circ\text{C}$ .

Анализ графиков позволяет сделать следующие выводы: для батарей №1 и №6 с экструдированными ветвями и №4 на начальном этапе проведения испытания (первые 50 – 70 циклов) наблюдается рост максимальной мощности, обусловленный ростом ЭДС батарей, что в свою очередь из может быть связано с ростом «реальной» разности температур  $\Delta T$  на контактных поверхностях ветвей термоэлектрических элементов, т.е. снижением теплового сопротивления на теплопереходах ТЭБ. Так же, увеличение ЭДС на этом этапе может быть связано с ростом коэффициента термоЭДС  $\alpha$  материала ветвей, за счёт возникающего при циклировании температурного отжига полупроводникового материала в составе работающей батареи.

Для батареи № 5 при циклировании не было отмечено столь значимого роста максимальной мощности, напротив, как и в случае с образцами №2 и №3, наблюдалось плавное уменьшение максимальной мощности без значительного изменения ЭДС. Падение мощности связано со значительным ростом внутреннего сопротивления ТЭБ: перед проведением испытания внутреннее сопротивление батареи №5, измеренное при комнатной температуре составляло 0,37 Ом, а после проведения 160 температурных циклов - 0,45 Ом.

Характеристики батареи №4 были относительно стабильными до 366 термоцикла, после которого ЭДС относительно резко снизилась на 0,1 В. Анализ ТЭБ после снятия с испытаний показал растрескивание и отслоение керамического теплоперевода в одном из углов по горячей стороне батареи. В этом углу был нарушен тепловой поток через термоэлементы с образованием локального перегрева коммутации по горячей стороне за счёт увеличившегося выделения Джоулевого тепла. Всё это ускорило процесс разрушения ТЭБ (рост внутреннего сопротивления) в ходе последовавших далее термоциклов. Перед проведением испытания внутреннее сопротивление батареи, измеренное при комнатной температуре, составляло 0,344 Ом, а после проведения 765 температурных циклов - 0,407 Ом.

Разность температур на теплопереходах ТЭБ приводит к возникновению статистических и динамических механических напряжений на входящих в его конструкцию компонентах. При этом циклические тепловые, а значит и механические воздействия на конструктивные элементы ТЭБ, соответственно сжатие, расширение и изгиб, могут приводить к механическим напряжениям, превышающим пределы прочности материалов, входящих в батарею. Усталость материалов при циклических механических воздействиях является причиной разрушения батарей.

Очевидное разрушение батареи №1 с ветвями из экструдированного мате-

риала началось после 830 термоциклов. Максимальная мощность начала относительно резко падать, хотя ЭДС снижалась весьма медленно. Падение мощности обусловлено ростом внутреннего сопротивления. Перед проведением испытания внутреннее сопротивление батареи, измеренное при комнатной температуре составляло 0,26 Ом. После проведения 830 температурных циклов – 0,31 Ом. К концу испытания ТЭБ (после 1620 циклов) внутреннее сопротивление батареи составляло 0,47 Ом и она продолжала генерировать 10,4 Вт максимальной мощности.

Был изучен боковой шлиф термоэлемента извлечённого из образца №1 с использованием оптического микроскопа OLYMPUS GX51 с увеличениями до 1000 крат и растрового электронного микроскопа (РЭМ) Quanta 200 3D, которым изучалась морфология образца: в режиме вторичных электронов (SE) и в режиме обратно-рассеянных электронов (BSE). Установлено, что находясь в перепаде температур, в батарее возникают механические сдвиговые напряжения, приводящие к разрушениям в основном по полупроводниковому материалу в непосредственной близости к коммутационным слоям и по переходу полупроводник - барьерный слой. Разрушения возникают как по холодной стороне, так и по горячей. Максимальные разрушения возникают в термоэлектрических элементах, находящихся в рядах ветвей по периметру батареи, при этом в углах батареи возникают максимальные механические напряжения. Следствием механического разрушения полупроводникового материала является повышение внутреннего сопротивления ТЭБ, что в свою очередь приводит к уменьшению полезной электрической мощности.

В приложении к диссертации приведён Акт внедрения разработанной в ходе работы методики экспресс-испытаний ТЭБ на предприятии ООО «Термо-ЭНЕРГИЯ БелГУ».

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

В процессе решения задач, поставленных в диссертационной работе, получены следующие основные результаты:

1. Исследованы свойства высокоэффективных низкотемпературных термоэлектрических материалов на основе твёрдых растворов  $n$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и  $p$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) типов проводимости выпускаемых промышленными методами зонной плавки, горячей экструзии и горячего прессования. Для данных термоэлектриков методом отдельного измерения основных термоэлектрических свойств в едином температурном цикле получены температурные зависимости термоЭДС, электропроводности и теплопроводности. Изучены механические свойства испытаниями деформацией на сжатие и на срез, получены значения микротвёрдости контактных поверхностей ветвей.

2. На основе анализа температурных зависимостей основных термоэлектрических свойств материалов из твёрдых растворов  $n$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и  $p$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) типов проводимости рассчитаны теоретически параметры конструкции термоэлектрической батареи панельного типа. Построены полученные теоретически температурные зависимости главных электрофизических ха-

рактических разработанных конструкций батареи. В конструкции отсутствует уменьшающий КПД металлический чехол, герметизация и защита от возможной сублимации осуществляется нанесением термостойких кремнийорганических компаундов.

3. Разработана методика коммутации полупроводниковых ветвей термоэлементов панельных термоэлектрических батарей методом плазменно-дугового напыления барьерных слоёв молибдена с последующим нанесением коммутационного покрытия из сплава алюминия. Способ имеет высокую производительность и применяется в промышленном изготовлении термоэлектрических батарей с использованием ветвей термоэлементов из материалов на основе твёрдых растворов  $n$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и  $p$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) типов проводимости.

4. Исследованы характеристики термоэлектрических батарей, изготовленных с применением ветвей из материалов, полученных разными методами. Исследованные образцы изготавливались по единой методике коммутации ветвей термоэлементов плазменно-дуговым методом напыления. Построены температурные зависимости экспериментально полученных электрофизических характеристик изготовленных образцов термоэлектрических батарей. Испытания опытных образцов батарей в различных температурных перепадах подтвердили перспективность использования данного метода коммутации.

5. Разработана, апробирована и внедрена в производство на предприятии ООО «ТермоЭНЕРГИЯ БелГУ» методика тестирования термоэлектрических батарей генераторного и холодильного типа. Методика позволяет с минимальными трудозатратами выявлять несоответствующие техническим требованиям батареи без длительного процесса измерения вольтамперных характеристик в заданных перепадах температур.

6. Установлено, что ТЭБ, изготовленные с использованием коммутации по технологии плазменно-дугового напыления без применения в конструкции металлического чехла являются надёжными к циклическому изменению температур на теплопереходах и способны выдерживать более 1000 циклов изменения температуры от 300°C до 150°C по горячей стороне и от 60°C до 20°C по холодной стороне батареи при длительности цикла нагрева и охлаждения не более 17 мин. При этом основные технические характеристики батареи: электрическая мощность, внутреннее сопротивление и ЭДС не снижаются более чем на 5%. Подобные высоконадёжные панельные конструкции термоэлектрических батарей должны изготавливаться с использованием ветвей из экструдированных материалов на основе твёрдых растворов  $n$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) и  $p$ -( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) типов проводимости, порезанных методами, создающими наименьшие по толщине нарушенные слои контактных поверхностей, например электроэрозионной резкой.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ  
Статьи, опубликованные в рекомендованных ВАК изданиях

1. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Иванов О.Н. Новая конструкция радиально-кольцевой термоэлектрической генераторной батареи: особенности и преимущества над аналогами // Альтернативная энергетика и экология, 2012. – №10, – С.64-68.
2. Симкин А.В., Иванов О.Н. Термоэлектрическая генераторная батарея: особенности и характеристики // Альтернативная энергетика и экология, 2013. – №8, – С. 91 – 100.
3. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников О.Н., Иванов О.Н. Термоэлектрическая генераторная батарея с улучшенными техническими характеристиками // Энергобезопасность и энергосбережение, 2013. – №5, – С. 26 – 31.

Публикации в других научных изданиях

1. Бирюков А.В., Репников Н.И., Иванов О.Н., Симкин А.В. Преимущества использования электроэрозионной резки и газоплазменного напыления при коммутации термоэлементов на основе экструдированного теллурида висмута // Термоэлектричество, 2011. – №3, – С.36 – 42.
2. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Иванов О.Н. Влияние состояния контактной поверхности на адгезионную прочность коммутационных слоёв термоэлементов на основе экструдированного теллурида висмута // Термоэлектричество, 2012. – №2, – С.13 – 19.
3. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Иванов О.Н. Испытание на надёжность генераторных термоэлектрических батарей, изготовленных с применением метода плазменно-дугового напыления // Термоэлектричество, 2013. – №3, – С.93 – 102.
4. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Иванов О.Н. Повышение надёжности термоэлектрических генераторных батарей собранных с применением коммутации методом плазменно-дугового напыления // Доклады XIII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение». – СПб.: ПИЯФ РАН, 2012. – С. 134 – 138.
5. Железняк А.Г., Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И. Экспериментальное исследование возможности использования ультразвуковой дефектоскопии для неразрушающего контроля качества низкотемпературных генераторных материалов // Доклады XIII Межгосударственного семинара «Термоэлектрики и их применение». – СПб.: ПИЯФ РАН, 2012. – С. 160 – 169.
6. Симкин А.В., Бирюков А.В., Репников Н.И., Иванов О.Н. Термоэлектрическая эффективность низкотемпературных генераторных материалов и возможности её повышения // Журнал нано- и электронной физики, Т.5 – 2013 – №4, – С. 04070-1 – 04070-6.

Патенты на изобретения, ноу-хау:

1. Патент РФ на полезную модель № 124840 «Радиально-кольцевая термо-электрическая генераторная батарея». Заявка №2012138884 от 10.09.2012 г.
2. Патент РФ на полезную модель № 60425 «Алмазный режущий инструмент для резки пластин из твердых и хрупких материалов, преимущественно полупроводниковых» Заявка № 2006135088/22, от 03.10.2006 г.
3. Ноу-хау №10 от 24.09.2009 г. охраняемое НИУ БелГУ «Способ изготовления термогенераторной батареи плоской конструкции».
4. Ноу-хау №14 от 26.11.2011 г. охраняемое НИУ БелГУ: «Способ изготовления термогенераторной батареи радиальной конструкции».

**СИМКИН АНДРЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И КОНСТРУКЦИОННЫЕ СПОСОБЫ ПОВЫ-  
ШЕНИЯ НАДЕЖНОСТИ РАБОТЫ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ГЕНЕ-  
РАТОРНОЙ БАТАРЕИ.**

Специальность 05.27.06 – технология и оборудование для производства полу-  
проводников, материалов и приборов электронной техники

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

---

---

Подписано в печать 10.03.2014

Формат 60 × 84 1/16

Усл. п. л. 1,2

Заказ №1

Тираж 100 экз.

---

---

Отпечатано в Воронеже