

Д.М. Фреїк, Л.І. Никируй, О.С. Криницький
Досягнення і проблеми термоелектрики
1. Історичні аспекти (Огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, e-mail: freik@pu.if.ua*

Виконано огляд історичних аспектів розвитку термоелектрики. Визначено найбільш вагомі внески вчених, які заснували основи сучасної термоелектрики, проаналізовано діяльність найбільш відомих наукових шкіл у галузі термоелектрики, що займалися як формування її теоретичних основ, дослідженнями у галузі термоелектричного матеріалознавства від перших бінарних масивних матеріалів до нових низькорозмірних структур. Окреслено сучасні виклики, на вирішення яких повинні бути спрямовані зусилля вчених.

Ключові слова: термоелектрика, історія науки.

Стаття поступила до редакції 12.01.2012; прийнята до друку 15.03.2012.

Зміст

Вступ

1. Ефект Зеєбека
2. Ефект Пельтьє
3. Ефект Томсона
4. А.Ф. Іоффе і напівпровідникові термоелектричні матеріали
5. Л.І. Анатичук та об'єднана термоелектрична теорія
6. Алессандро Волта – першовідкривач термоелектрики
7. Внески вчених у новітні досягнення термоелектрики
 - 7.1. Становлення теоретичних основ термоелектричного матеріалознавства
 - 7.2. Наноструктуровані термоелектричні матеріали
 - 7.3. Прикладні досягнення у термоелектриці
8. Форуми та конференції з термоелектрики
9. Новітні виклики для термоелектрики

Вступ

Щорічне світове споживання енергії еквівалентно 13 ТВт (TW). До кінця цього століття, прогнозована чисельність населення та економічне зростання підвищаться більше ніж у три рази, що призведе до відповідного збільшення світового споживання енергії [1]. Все це, а також загроза глобальної зміни клімату, ставлять нові виклики, які

визнають енергетику як пріоритетну основу сьогодення: пошук нових, екологічно чистих та поновлюваних перспективних джерел енергії.

Європейська Комісія наголошує, що енергетична безпека “визначає задоволення енергетичних потреб як за рахунок використання адекватних внутрішніх ресурсів, які розробляються економічно обґрунтованим чином чи таких, що підтримуються в якості стратегічного резерву, так і за рахунок

доступних та стабільних зовнішніх джерел, які за необхідності можуть бути доповнені стратегічними резервами” [2].

Енергетична безпека – це розвиток нетрадиційних, зокрема, відновлюваних джерел енергії. Тому, вирішення проблеми енергетичної безпеки через підвищення значення альтернативної енергії є ключовим питанням як науки, так і економіки. Крім того, якщо ще до початку 2000 р. основною вимогою було збільшення виробництва електроенергії, то в останні 2-3 роки на передній план виходять додаткові умови: енергія повинна вироблятися екологічно чистим шляхом, має бути відновлювана та не пов'язана з вуглецем. Відповідно, зусилля багатьох вчених спрямовані на розвиток «зеленої» енергетики, в якій особливо гостро відчують потребу в Європі та США [3]. Термоелектрична генерація є одним із перспективних, а в деяких випадках єдиною доступним джерелом перетворення теплової енергії в електричну. Генератори, створені на основі термоелектричного ефекту, використовують не лише для перетворення сонячного тепла в електрику, але й тепла, яке виділяється від багатьох інших джерел, як наприклад, автомобільних відпрацьованих газів, термальних вод, промислових процесів агрегатів, навіть людського тіла чи окремих його органів. З іншого боку, термоелектричні модулі можуть бути використані для систем охолодження, в тому числі, холодильників. Враховуючи вкрай високу надійність термоелектричних пристроїв (твердотільні пристрої без рухомих частин), вони мають широке застосування в якості охолоджувачів інфрачервоних датчиків, комп'ютерних процесорів, тощо.

За останні десятиліття в різних промислових розвинених країнах були розроблені, випробувані і поставлені на серійне виробництво термоелектричні генератори (ТЕГ) потужністю від декількох мікровоат до десятків кіловат. Більшість ТЕГ призначені для так званої «малої енергетики». Вони володіють такими унікальними якостями, як повна автономність, висока надійність, простота експлуатації, безшумність та довговічність. ТЕГ використовуються для енергопостачання об'єктів, віддалених від ліній електропередачі, а також при цілому ряді умов, коли вони є єдиною можливим джерелом електричної енергії [4].

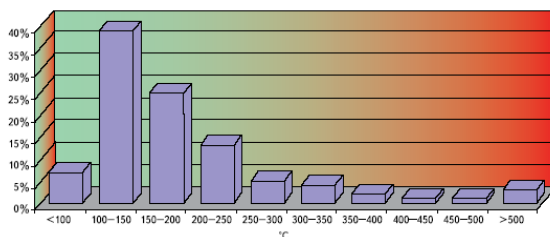


Рис. 1. Розподіл температур на поверхні промислових агрегатів [3].

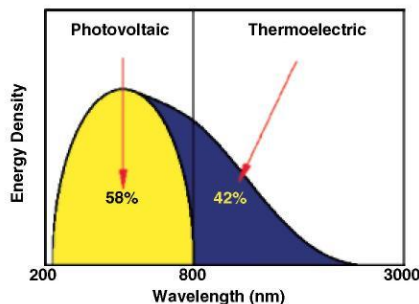


Рис. 2. Енергія сонячного випромінювання при 6000 $^{\circ}\text{C}$ для абсолютно чорної батареї із розділенням частин енергії в ультрафіолетовій та інфрачервоній областях спектру [5].

ТЕГ можна застосовувати при різних перепадах температур, хоча часто вважають, генератор буде економічно ефективним, якщо різниця температур буде не нижчою за 50 градусів. Але для важко доступних місць цей критерій є далеко не визначальним. Зовсім недавно практичне застосування отримали пристрої, які утилізують енергію теплових потоків при перепаді температур менше 10 $^{\circ}\text{C}$. Використання ж невисоких різниць температур стає актуальним, якщо врахувати, що до 90 % теплової енергії виділяється на промислових об'єктах та устаткуванні при температурі поверхонь до 300 $^{\circ}\text{C}$ (рис. 1) [3].

Таким чином, для вироблення достатньої кількості електричної енергії потрібна значна різниця температур (великі ΔT). Необхідну температуру гарячої сторони термоелемента може забезпечити використання інфрачервоної області сонячного спектра. Це важливе по тій причині, що ІЧ-випромінювання може виробляти тепло у звичайному напівпровіднику на основі сонячних

Таблиця 1

Співвідношення між фотоелектричною та термоелектричною частинами (у %) випромінюваного сонячного тепла [5].

	Довжина хвилі	Спектр	%
Фотоелектричне перетворення	~200-800 нм	Ультрафіолетове та видиме світло	58
Термоелектричне перетворення	~800-3000 нм	Інфрачервоний діапазон	42

фотоелементів.

До середини ХХ століття термоелектрика дуже повільно розвивалася, однак, використання напівпровідникових матеріалів спричинило широке практичне застосування таких генераторів. Недоліком цих пристроїв ще й на сьогодні є їх низька ефективність – від 3 до 8 %, що обмежує більш широке практичне застосування. Якщо вдасться суттєво покращити термоелектричну ефективність, тоді пристрої, які базуються на термоелектричному ефекті, зможуть стати важливою частиною вирішення енергетичної проблеми сьогодення.

Слід зазначити, що існують області, де термоелектрика є необхідною та незамінною. Такі перетворювачі використовуються як джерела електрики на космічних апаратах, застосовуються в портативних холодильних агрегатах у побуті, в електронному, медичному й науковому устаткуванні, зокрема для охолодження інфрачервоних приймачів і оптоелектронних обладнань, для отримання корисної енергії за рахунок відпрацьованих газів в автомобілях. Однак для нових та економічно вигідних промислових застосувань термоелектричних перетворювачів енергії необхідно істотно підвищення їх ефективності. В [3] наведено узагальнений перелік практичного використання термоелектричних перетворювачів:

- використання відпрацьованого тепла двигунів (автомобільних, корабельних та ін.);
- автономні джерела електроенергії для забезпечення роботи котельень, установок з переробки відходів та ін.;
- джерела живлення для катодного захисту нафто- і газопроводів;
- перетворення тепла природних джерел (наприклад, геотермальних вод) в електричну енергію;
- забезпечення живлення різних пристроїв телеметрії та автоматики на об'єктах, віддалених від ліній електропередачі;
- вимірювання теплових потоків (теплоти);
- забезпечення автономним живленням малопотужних електронних пристроїв (бездротові датчики) за рахунок накопичуваної енергії, яка збирається за наявності мінімальних перепадів температур (менше 10°C);
- отримання електричної енергії на сонячних концентраторах за рахунок різниці температур гарячого і охолодженого теплоносія в контурі.

У даному огляді окреслено історичні аспекти розвитку досліджень у термоелектриці. Такий аналіз дозволить розглянути загальну стратегію підвищення термоелектричної ефективності виходячи із перших принципів термоелектрики, а також ставить на меті популяризувати питання термоелектрики, ширше розкрити аспекти практичного використання цього явища.

I. Ефект Зеебека

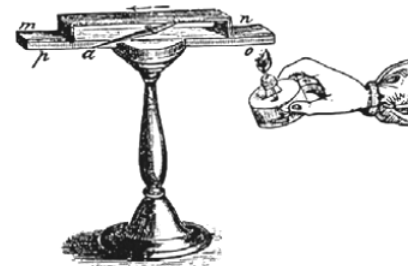
Як сьогодні добре відомо, існують три важливі ефекти, які закладені в основу термоелектричних явищ: Зеебека, Пельтьє та Томсона. У 1821 році Зеебек провів досліди, за результатами яких у 1822 р. опублікував у доповідях Пруської академії наук свої наукові результати, де було відзначено, що при замиканні кола, яке складалося із двох різнорідних металічних провідників, що підтримувалися при різних температурах, магнітна стрілка поводить себе так само, як і за наявності магніту (рис. 3). Зеебек розрахував, що кут, на який повертається стрілка, пов'язаний із величиною різниці температур у колі. Це явище отримало назву «ефекту Зеебека» і математично його можна записати у вигляді:

$$E_{AB} = S_{AB} \cdot \Delta T$$

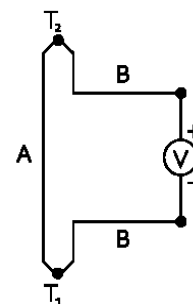
де S_{AB} – коефіцієнт термо-ЕРС (коефіцієнт Зеебека), ΔT – градієнт температури.



Томас Іоганн Зеебек (Thomas Johann Seebeck) (1770-1831)



а



б

Рис. 3. а – демонстрація ефекту Зеебека (14 грудня 1820 року); б – принципова схема ефекту Зеебека.

Однак, сам вчений не погоджувався поєднати до цього явища виникнення струму. У статті «До питання про магнітну поляризацію деяких металів та руд, яка виникає за наявності різниці температур» було наведено пояснення, згідно якого, різниця температур викликала намагнічування матеріалів [6]. Відповідно, він ввів термін «термомагнетизм». Термін «термоелектрика» вперше ввів датський фізик Ганс Крістіан Ерстед, який крім того також створив перший термоелемент та винайшов першу термоелектричну батарею (генератор) на основі пари металів плюмбум-бісмут. Зеебек часто консультувався із Ерстедом, який на той час уже був відомим фізиком із авторитетною думкою у наукових колах. Незважаючи на надані консультації, Ерстед ніколи не піддавав сумніву відкриття термоелектрики саме Зеебеком.



Густав Магнус (Heinrich-Gustav Magnus) (1802-1870)

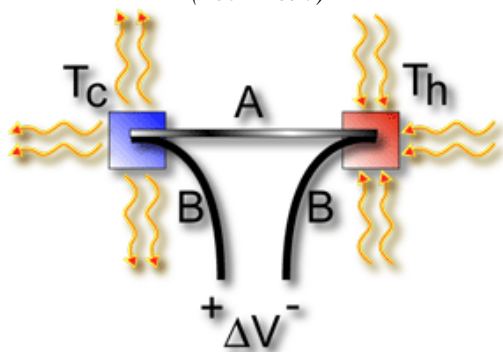


Рис. 4. Різниця потенціалів, V , яка виникає на розімкненому кінці кола, що складається із двох різномірних металів A і B , місця контакту яких знаходяться при різних температурах, прямо пропорційна різниці між гарячою та холодною температурами переходу $T_h - T_c$ [7].

Вироблена напруга в ефекті Зеебека є пропорційною до різниці температур між двома переходами. Коефіцієнт пропорційності (S або α) відомий як коефіцієнт Зеебека. Часто його називають термо-Е.Р.С., хоча більше він відноситься до потенціалу, ніж сили. У 1851 році Густав Магнус відкрив, що напруга Зеебека не залежить від розподілу температури між контактами металів [7],

що свідчило про те, що термо-Е.Р.С. є термодинамічною функцією стану (рис. 4). Це стало фізичною основою для створення термопар, які активно використовують для вимірювання температури.

II. Ефект Пельтьє

Протилежним до ефекту Зеебека є «ефект Пельтьє», відкритий французом Жаном-Шарлем Пельтьє (1785-1845 р.) у 1834 році [8]. При проведенні одного із експериментів він пропустив електричний струм через вісмут з приєднаними до нього мідними провідниками (рис. 5). В ході експерименту було виявлено, що один спай вісмут-мідь нагрівається, тоді як інший – охолоджується. Природу цього явища пояснив у 1838 р. російський фізик Еміль Ленц, який експериментував з краплею води, поміщеною на межі двох провідників – вісмуту та сурми. При пропусканні струму в одному напрямку крапля води замерзала, а в іншому напрямку струму – випаровувалася. Тим самим було встановлено поглинання чи виділення тепла при проходженні струму через контакт двох провідників. Це явище було названо «ефектом Пельтьє».



Жан Шарль Пельтьє (Jean-Charles Peltier) (1785-1845).

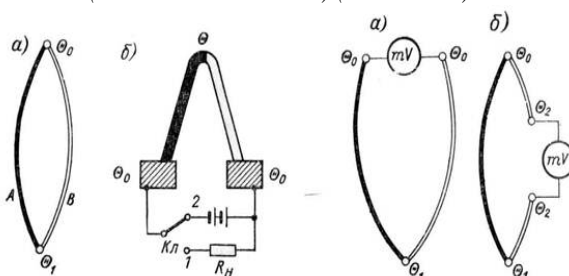


Рис. 5. Демонстрація термоелектричного охолодження (ефект Пельтьє, 1834 р.).

Класична теорія пояснює «ефект Пельтьє» тим, що при переході електронів провідності із одного металу в інший їх рух прискорюється або сповільнюється через наявність внутрішньої контактної різниці потенціалів між металами. У випадку прискорення, кінетична енергія електронів збільшується, що проявляється у вигляді тепла. У

протилежному випадку кінетична енергія зменшується, при цьому енергія поповнюється за рахунок енергії теплових коливань атомів другого провідника і починається процес охолодження. При більш повному розгляді враховується зміна не тільки потенціальної, але й повної енергії.

Уже в ХХ столітті було показано, що ефект Пельтьє значно сильніше проявляється на спаях різних типів напівпровідників. Залежно від напрямку протікання електричного струму через р-n-переходи внаслідок взаємодії електронів (n) і дірок (p), а також їх рекомбінацію, енергія або поглинається, або виділяється, в зв'язку із чим поглинається або виділяється тепло. Системи напівпровідникових пар р- та n-типу дозволяють створювати охолоджуючі елементи – термоелектричні модулі Пельтьє достатньо великої потужності. У 1938 році Еміль Ленц на ефекті Пельтьє досліджував поглинання та виділення тепла при пропусканні струму через контакт двох матеріалів.

На відміну від тепла Джоуля-Ленца, яке пропорційно квадрату сили струму ($Q = I^2 R t$), тепло Пельтьє пропорційне силі струму і може бути виражене формулою:

$$Q_p = P \cdot q, \quad (2)$$

де q – заряд, який проходить через контакт, P – коефіцієнт Пельтьє, який визначається природою матеріалів на контакті та їх температурами.

III. Ефект Томсона

У 1856 р. Вільям Томсон встановив, що за умови, коли вздовж провідника, по якому протікає струм, прикласти градієнт температури, причому напрям струму відповідатиме руху електронів від гарячого кінця до холодного, то при переході від більш гарячого перерізу до більш холодного (рис. 6), електрони передають надлишкову енергію оточуючим атомам (виділяється теплота), а у зворотному напрямку струму, рухаючись від більш холодної ділянки до більш гарячої, вони поповнюють свою енергію за рахунок оточуючих атомів (теплота поглинається матеріалом) [9].

У напівпровідниках важливим є той факт, що концентрація вільних носіїв у них залежить від температури. Якщо напівпровідник нагрітий нерівномірно, то концентрація носіїв заряду більшою буде там, де вища температура, тому градієнт температури призводить до градієнту концентрації, внаслідок чого виникає дифузійний потік носіїв заряду. Це призводить до поділу зарядів, який спричинює виникнення електричного поля, яке напрямлене протилежно. Таким чином, якщо в напівпровіднику є градієнт температури, то в ньому виникне об'ємне електричне поле E' .

В загальному випадку, кількість теплоти, яка виділяється або поглинається можна визначити через співвідношення:



Вільям Тóмсон, лорд Кéльвін (англ. William Thomson, 1st Baron Kelvin) (1824-1907)

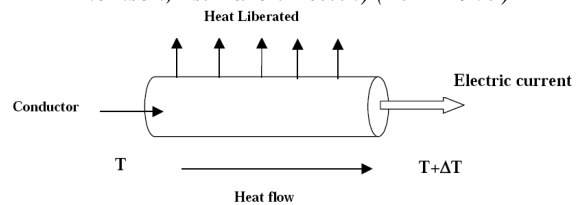


Рис. 6. Схема дослід, який демонструє ефект Томсона.

$$dQ = \sigma I \frac{dT}{dx} dx, \quad (3)$$

де dQ – кількість теплоти, яка виділяється або поглинається на ділянці провідника dx , I – сила струму, T – температура, σ – коефіцієнт Томсона.

Якщо аналізувати всі деталі становлення термоелектрики, то слід відзначити також і внески інших відомих на той час науковців у її розвиток [10]. Так, у 1823 р. Антуан Беккерель (1788–1878 рр.) створює термоелемент для дослідження температурної залежності термо-ЕРС «мідь-залізна» термопари, а в 1826 р. виготовляє першу термопару з двох різних зразків платини. У свій час навіть Георг Ом (1787–1854 рр.) використовував термобатарей для своїх дослідів і формулювання відомого на сьогодні закону Ома. У 1830 р. Леопольд Нобілі вперше використав термопари для вимірювання температури, а у 1856 р. Бенжамін Пайк систематизував прикладні технічні матеріали, у тому числі і термоелектричні [11]. Джон Релей у 1885 р. сформулював основні вимоги до матеріалів для термоелектричних батарей: високі значення коефіцієнта термо-ЕРС (коефіцієнта Зеєбека або термосили (позначають α або S)) і електропровідності (σ) та низькі значення теплопровідності (χ або κ). Він вперше запропонував використовувати ефект Зеєбека для генерування електроенергії. З 1886 р. бере свій початок сучасна термоелектрична термометрія та промислове виробництво термоелектричних термометрів завдяки системному вивченню термопар Анрі ле Шательє.

Ще одним важливим результатом зв'язку між Берліном та Великою Британією була робота

Едмунда Алтенкірча, який першим сконструював модель, що дозволяла відтворювано отримувати максимальну ефективність термоелектричного генератора (1909 р.), а також розробив охолоджувач (1911 р.), повністю оптимізований для заданих умов експлуатації [12]. Така «оптимізація» матеріалу пізніше перетворилася на "добротність" ZT, яка вказує, що добрі термоелектричні матеріали повинні мати високе значення коефіцієнта Зеебека, високу електропровідність (для зменшення нагрівання Джоуля через електричний опір) та низьку теплопровідність (для зведення до мінімуму втрат тепла). Хоча, саме Алтенкірч першим вказав на невисокі ефективності (ККД) термоелектричного генерування енергії, що, на його думку, не могло мати широкого практичного використання. Дещо пізніше Ейкен та Кун [13] при вимірюванні провідності твердих тіл з'ясували, що точкові дефекти, які проявляють у твердих розчинах значно понижують ґраткову теплопровідність. Така стратегія і на сьогоднішній день є важливою для термоелектричних матеріалів.

Цікавою є й сама історія підбору термоелектричних матеріалів. Так, Зеебек підбирав різні матеріали: елементи та мінерали, в тому числі антимонід цинку, халькогенідні мінерали (такі як PbS), арсенід кобальту (можливо, це був скуттерудит) та здійснив на їх основі якісне пояснення відкритого ним ефекту. У 1910 р. Вернер Хакен, після дослідження ZnSb і CdSb Беккерелем [14], кількісно характеризував коефіцієнт Зеебека та електропровідність багатьох елементів, сплавів і сполук на основі таких термоелектричних матеріалів як Sb₂Te₃, Bi₂Te₃, Bi_{0,9}Sb_{0,1}, SnTe, Cu-Ni, навіть вивчав PbTe [15].

Як підсумок щодо відкриття термоелектричних явищ, можна навести табл. 2, складену Коржуєвим М.А. та Катіним І.В [16].

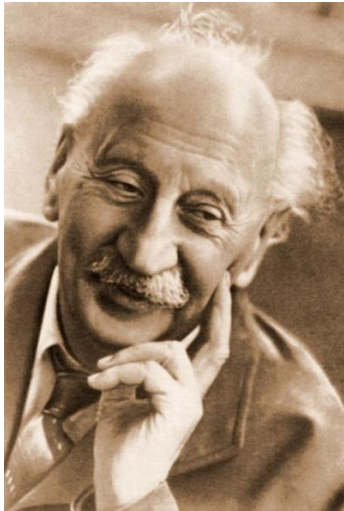
Вказані у табл. 2 «іонні» та «електронно-іонні» ефекти Епіноуса, Вільке й Вольта мають більшу величину і тому були виявлені у першу чергу. Термоелектричний ефект Зеебека має суто «електронну» природу та малу величину.

Таблиця 2

№ з/п	Ефект, його формула та характеристики	Теплове поле	ТЕАС	Характерні напруга й термо-Е.Р.С., U, B, /α/, мкВ/К	Електричний струм, I, А	Магнітне поле, H
1	Піроелектричний Епіноуса (1756 р.) $dT \rightarrow D \rightarrow P, U$ (Фізичний, «іонний», «посилений» віртуальним сегнетоелектричним фазовим переходом)	Однорідне	D – полярні кристалічні діелектрики	$\leq 1-100$ (10^4-10^6)	Короткочасний струм зсуву іонів	Короткочасне (за $I \neq 0$)
2	Спонтанний термоелектретний Вільке (1758 р.), $dT \rightarrow D \rightarrow P, U$ (Фізичний, «іонний», «посилений» фазовим переходом плавлення)	Однорідне	D – аморфні діелектрики з полярними молекулами	0,1–10 (10^3-10^5)	Короткотривалий струм орієнтації диполів	Короткотривале (при $I \neq 0$)
3	Дослід Вольти (1784 р.) а) гальванометричний $dT \rightarrow (M/E/M) \rightarrow U, I$ (Хімічний, іонно-електронний, «посилений» хімічною реакцією $M \rightarrow M'$); б) об'ємний Зеебека $dT \rightarrow (M) \rightarrow U, I$ (Фізичний, «електронний»)	Неоднорідне	Гальванічний елемент (Fe/E/Fe) Метал (Fe)	$\sim 0,1$ (10^3) 0,001 (10)	Постійні іонні й електронні струми в колі ГЕ	Постійне поле іонного й електронного струму
4	Термоелектричний Зеебека (1821 р.) $dT \rightarrow (M/M') \rightarrow U, I$ (Фізичний, «електронний», посилений фазовим переходом $M \rightarrow M'$;	Неоднорідне	Біметали (Bi/Cu)	$\sim 0,001-0,01$ (80)	Постійний струм електронів (замкнутий контур)	Постійне поле електронного струму

IV. А.Ф. Іоффе і напівпровідникові термоелектричні матеріали

Не дивлячись на довгу історію термоелектричних явищ, ще до сьогодення дня вони відносяться до розряду альтернативної енергетики, хоча питома роль і економічне значення зростають з року в рік.



Абрам Федорович Іоффе (1880-1960)

Насамперед це зумовлено тим, що ККД перших термоелектричних пристроїв не перевищувало 2–3% (хоча таке значення на зламі XIX–XX століть й було значно вищим за ККД перших теплових машин). Суттєві міни відбулися в середині XX сторіччя, коли академік А.Ф. Іоффе запропонував використовувати напівпровідникові термоелектричні генератори, які сьогодні мають ряд переваг перед традиційними електричними генераторами: простота конструкції, відсутність частин, що рухаються, безшумність роботи, висока надійність, можливість мініатюризації без втрати ефективності. Вони використовуються також і в екологічно чистих холодильних агрегатах, оскільки перетворення енергії з їхньою допомогою можливе в обох напрямках.

Після цього, в середині 1950-их років ефективність термоелектричних генераторів досягла 5%.

У 1949 р. Абрам Федорович Іоффе розробив сучасну теорію термоелектрики використовуючи поняття "добротність" ZT. Основи досліджень Іоффе були викладені у 1956 р. в монографії "Напівпровідникові термоелементи" [17]. Іоффе і його інститут в Санкт-Петербурзі активно проводили термоелектричні дослідження й розробки в СРСР, що призвело до створення перших комерційних генераторів та охолоджувальних пристроїв нового покоління. Іоффе був одним із перших, хто з метою зменшення теплопровідності запропонував введення легуючих домішок в якості точкових дефектів решітки.

V. Л.І. Анатичук і об'єднана термоелектрична теорія

Одним із перспективних напрямків підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії є використання нових підходів, заснованих на висновках, що слідує із узагальненої теорії термоелектрики з використанням сформульованого Л.І. Анатичуком закону термоелектричної індукції [18]. Наслідком цієї теорії стала повна класифікація



Лук'ян Іванович Анатичук (Lukjan Anatyshuk, Ukraine)

всіх видів термоелектричного перетворення енергії, яку вдалося звести у єдину таблицю, по аналогії до Періодичної таблиці хімічних елементів. Така класифікація дала можливість прогнозувати нові варіанти термоелектричних перетворювачів та здійснити системний підхід при плануванні досліджень у термоелектриці. Відповідно до узагальненої теорії, були розроблені методи відкриття принципово нових типів термоелементів, які базуються на індукції термоелектричного струму. Таким чином було знайдено більше 20 нових типів термоелементів, запатентованих у США, Японії, Англії, Франції, тощо. Суттєво розширилася область застосування термоелектрики [19].

З розробленого Лу'яном Івановичем підходу випливає, що термодинамічна модель перетворювача енергії є тільки частковим випадком із багатьох можливих варіантів перетворювачів енергії, і що подальший прогрес у термоелектриці пов'язаний не тільки з зростанням добротності термоелектричних матеріалів, а й з використанням нових фізичних підходів при формуванні раціональних фізичних моделей термоелектричних перетворювачів енергії. Тобто, існують по крайній мірі два напрямки підвищення ефективності термоелектричного перетворення енергії: перший обумовлений переходом від термоелектричного середовища з різко вираженою неоднорідністю (класична термодинаміка), до середовищ з просторовою неоднорідністю, яка викликає появу об'ємних термоелектричних ефектів [19].

Цикл робіт, присвячений дослідженню таких матеріалів, які названо функціонально-градієнтними, дозволив здійснити реальні зрушення у підвищенні ефективності термоелектричних перетворювачів енергії.

Другим напрямком покращення ефективності термоелектричних перетворювачів енергії є використання більш загальних фізичних моделей перетворювачів енергії, у яких теплові стоки та витоки не локалізовані у місцях неоднорідностей, а є просторовими функціями координат. Варіантами реалізації таких моделей є проникні термоелементи, які представляють собою термоелектричні матеріали з каналами (порами), по яких переноситься теплоносій (рідина або газ). Було встановлено, що використання таких просторових розподілів джерел тепла та стоків дозволяє підвищити ефективність термоелектричних перетворювачів енергії [20].

VI. Алессандро Вольта – першовідкривач термоелектрики

Однак зовсім недавно українські науковці, аналізуючи доробок іншого відомого фізика – Алессандро Вольта, дослідили, що ще у далекому 1794 р., в книзі Маріо Глозі «Storia della Fisica» вперше була представлена й робота А. Вольта. У ній італієць описував, як брав дві склянки з водою й між ними розміщував препаровану жабу, що слугувала своєрідним індикатором слабких електричних сигналів [4].



Алессандро Вольта (Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta) (1745-1827)

Після розігрівання одного кінця залізної дуги у киплячій воді та наступного занурення кінців дуги у дві склянки, він помітив, як жаба почала смикатися. Вольта записав: «Я побачив, як жаба скорочується доти, поки температура на кінцях дуги не вирівнюється». При цьому ним було зроблено висновок про проходження струму. Більше того, він помічає ще більш тонке явище: «Іноді я бачив, як навіть без розігріву жаба скорочувалася. Я зрозумів, що мав неоднорідне залізо – перша частина чимось відрізнялася від другої...». Аналізуючи цього листа, директор Інституту термоелектрики НАН і МОН молодьспорту України, академік Л.І. Анатичук зробив висновок, що саме Алессандро Вольта є

першовідкривачем контактної різниці потенціалів. Результати історичного дослідження було повідомлено на Міжнародному форумі з термоелектрики в Чернівцях. Там же прийнято рішення увічнити пам'ять Вольта, після чого черговий міжнародний форум з термоелектрики відбувся у рідному місті Вольта – Комо (Італія), де була встановлена відповідна меморіальна дошка на будинку-музеї Вольта.

VII. Внески вчених у новітні досягнення термоелектрики

З відкриттям нових матеріалів, що володіють вищими ZT (наприклад, $ZT > 1$), відкрилися нові можливості застосування термоелектричних технологій. Про це свідчить величезний інтерес до термоелектричних матеріалів у тематичних публікаціях (рис. 7). У той час як в 1970 – 1990 р., кількість статей практично залишалася сталою, є два помітних періоди, коли число публікацій різко зростає: з 1955 р. по 1965 р. кількість робіт збільшується лінійно, в рік близько 100 (рис. 7, частина I); з 1995 р. по теперішній час кількість публікацій з термоелектрики зростає у геометричній прогресії (рис. 7, частина II). З цього рисунку чітко видно, що термоелектричні матеріали викликають до себе все більше зацікавлення.

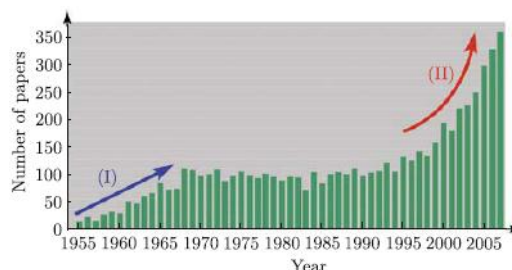


Рис. 7. Ріст кількості публікацій, які відносяться до термоелектрики у період з 1955 р. по 2007 р. [21].

Слід також зазначити, що в більшості посилань [22, 23], акцент робиться на тому, що ефект Зеєбека залежить тільки від різниці температур між цими двома переходами з різнорідних та однорідних провідників. При цьому не враховується розподіл температури (тобто градієнт температури) всередині цих провідників. Ця гіпотеза відома як закон Магнуса. Ізотропність та однорідність металу вимагають дотримання цього закону для провідників. Однак, оскільки існують напруги і деформації у будь-якому твердому металі за градієнта температури, універсальність застосування закону повинно бути поставлене під сумнів.

Бенедікс [24] стверджував, що існування інших термоелектричних ефектів, як правило, не слід приймати до уваги. Серед цих термоелектричних ефектів має місце і так званий “однорідний термоелектричний ефект”, згідно якого, різниця температур у стабільному стані між кінцями довгого

провідника призводить до стабілізації струму. Ці ефекти, як правило, вважаються досить малими, що ними можна нехтувати.

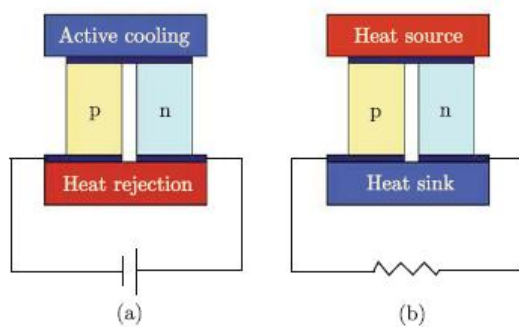


Рис. 8 Схематичне зображення термоелектричних модулів: (а) модуль охолодження, (б) модуль генерування електроенергії.

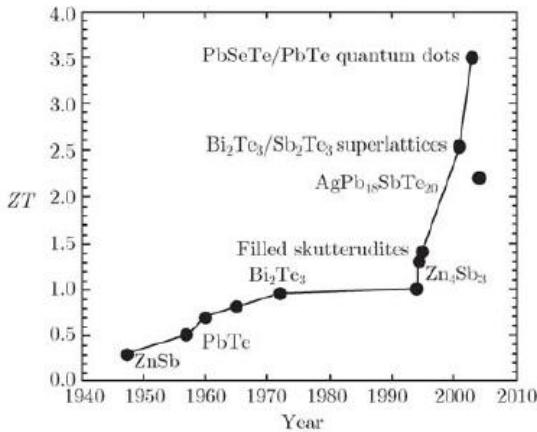


Рис. 9. Ріст ZT багатьох типових термоелектричних матеріалів з часом [27, 28].

Термоелектричні ефекти, описані вище, є основою для побудови термоелектричного модуля, який перетворює теплову енергію в електричну (рис. 8, а) або системи охолодження (рис. 8, б). Ефективність термоелектричних пристроїв характеризується безрозмірною величиною – добротністю термоелектричного матеріалу [25, 26], яка є функцією від декількох коефіцієнтів переносу:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}, \quad (4)$$

де σ – електропровідність, S – коефіцієнт Зеебека, T – робоча температура, κ – теплопровідність. Чим вища добротність, тим вищою є ефективність термоелектричного матеріалу чи електрогенератора. Таким чином, існує значний інтерес до підвищення якості термоелектричних матеріалів в багатьох промислових та енергетичних програмах. Аналіз історії розвитку термоелектричних матеріалів показує збільшення ZT (рис. 9).

Одну із перших демонстрацій термоелектричного охолодження здійснив Г. Джуліан Голдсміт, який у 1954 р. використав термоелементи на основі Bi_2Te_3 [29]. Також одним з перших він використав термоелектричну добротність матеріалу, як

співвідношення між поєднанням високих рухливості, ефективної маси та низькою теплопровідністю ґратки. Голдсміт є автором багатьох фундаментальних робіт у галузі термоелектрики [30-32].

У пошуках матеріалів із високими ZT загальна стратегія спрямована у напрямку дослідження напівпровідників із важких елементів, що



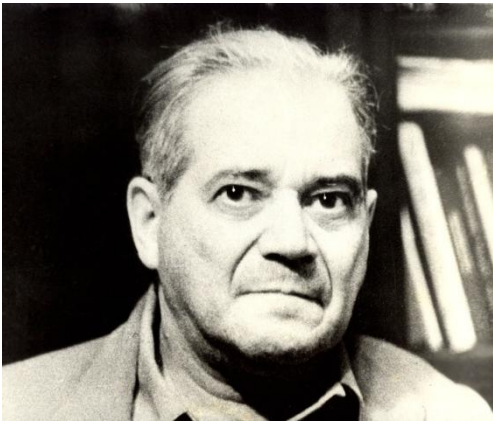
Джуліан Голдсміт (H. Julian Goldsmid, Sydney, Australia)

характеризуються малою шириною забороненої зони. Глен Слек підсумував, що кращі матеріали повинні нести у собі концепцію "фононне скло – електронний кристал", яка полягає у тому, що фонони повинні бути розупорядковані, як у склі, а електрони повинні мати високу рухливість, що властиво кристалічним напівпровідникам [33].

7.1. Становлення теоретичних основ термоелектричного матеріалознавства

Внесок у дослідження сучасних термоелектричних матеріалів внесла ціла когорта науковців з різних держав. Перші наукові роботи у напрямку напівпровідникового термоелектричного матеріалознавства беруть початок, як уже згадувалося, з середини минулого століття, зокрема, зі школи А.Ф. Іоффе.

Одними із перших, хто розробив теорію термоелектричних матеріалів, були Анатолій Григорович Самойлович та Лев Лейбович Коренбліт. З 1952 р. А.Г. Самойлович за порадою академіка А.Ф.Іоффе звернув свою увагу на розв'язання проблем теорії напівпровідників. Загальноновизнаними є результати А.Г. Самойловича та Л.Л. Коренбліта щодо магнітних властивостей, теорії екситонів, зонної теорії, загальної теорії кінетичних, а також теорії анізотропії електричних, магнітних і теплових властивостей напівпровідників. Значний внесок вони внесли і в теорію термоелектрики. Зокрема, слід відзначити дослідження термоелектричних явищ в феромагнетиках поблизу точки Кюрі та в анізотропних напівпровідниках, теорію вихрових струмів, теорію анізотропного розсіювання, теорію



*Самойлович Анатолій Григорович
(Anatoliy Samoylovich)*



*Лев Коренблит
(Lev Korenblit, Israel)*



*Гіцу Дмитро Васильович
(Dmytro Gitsu, Chisinau, Moldova)*

термоелектричних явищ у вісмуті та в твердих розчинах на основі телуриду вісмуту, дослідження анізотропії п'єзотермо-Е.Р.С. у кремнію та германію, теорію анізотропного термоелемента та ідею створення модулів на його основі [34-36].

Ще однією причиною бурхливого розвитку термоелектрики, зокрема, в СРСР, було створення численних філій наукових і виробничих установ по всій країні. Найбільш потужна філія перших дослідно-виробничих підприємств була створена у Молдові. Найкраще об'єднати зусилля молдовських вчених зміг академік АН Молдови Дмитро Васильович Гіцу [37]. Він створив міжнародну лабораторію високотемпературних напівпровідників та твердотільної електроніки, був директором Інституту інженерної електроніки. Саме завдяки йому там була створена школа термоелектричного напівпровідникового матеріалознавства, яка на сьогодні включає у себе багато знаних по цілому світі докторів і кандидатів наук. Тепер інститут, яким він керував, носить його ім'я.

В Україні вагомий внесок в розвиток одного з найбільш актуальних напрямків фізики напівпровідників, пов'язаного з теоретичними та експериментальними дослідженнями кінетичних

явищ у багатодолинних напівпровідниках вніс П.І. Баранський. Ще на початку своєї наукової кар'єри він, досліджуючи термоелектричні властивості монокристалу германію, виявив невиконання другого принципу термодинаміки [38]. Це було сенсацією. Як виявилось, причиною була неоднорідність монокристалу. Пізніше ним були розроблені методики дослідження неоднорідностей напівпровідникових кристалів на основі термоелектричних, магнітоелектричних та інших їх фізичних властивостей. Особливо слід зазначити, що Петро Іванович розвинув новий напрям – фізика градієнтно-неоднорідних структур. Ним проведено зіставлення дослідних даних з теоретичними результатами, де послідовно враховано ефект електрон-фотонної взаємодії (захоплення) як при відсутності, так і за наявності доволіної за величиною односпрямованої пружною деформації й магнітного поля, доволіно орієнтованого відносно кристалографічних осей [39-41].

Важливі досягнення у розвитку перспективних термоелектричних матеріалів на основі сполук II-VI, IV-VI та їх твердих розчинів зробив професор Дмитро Михайлович Фреїк. Він зумів поєднати у єдиному комплексі термодинамічний,



*Баранський Петро Іванович
(Petro Ivnovych Varanskiy, Київ, Україна)*



*Фреїк Дмитро Михайлович
(Dmytro Mykhaylovych Freik, Івано-Франківськ,
Україна)*

кристалохімічний, квазіхімічний та кристалоквазіхімічний підходи, що дозволило розвинути з високою точністю інженерію дефектної підсистеми напівпровідникових матеріалів [42]. Поєднання такого підходу із розробкою технологій синтезу та відпалу кристалів, а також парофазних методів отримання тонких плівок призвело до реєстрації ним близько сотні патентів на технології нових матеріалів із високими значеннями термоелектричної добротності [43]. Крім того, Дмитро Михайлович започаткував новий науковий напрям – фізико-хімічні основи матеріалознавства наноструктур, тонких плівок і кристалів на основі сполук IV-VI, перспективних для активних елементів опто-, мікроелектроніки, інфрачервоної техніки і термоелектрики [44-46].

Відомий фізик-теоретик Ю.Г. Гуревич розробив нелінійну теорію поширення електромагнітних хвиль у напівпровідниках і плазмі; теорію явищ переносу обмежених напівпровідників в сильних температурних і електричних полях; дослідив нові механізми генерування термо- і фотогальваніки в напівпровідниках; електричну нестійкість в напівпровідниках; визначив закони поширення електронних і фононних теплових хвиль у напівпровідниках [47-49]. А результатом його керування успішними міжнародними науково-дослідницькими проектами стало створення термоелектричних та екологічно чистих фотоелектричних перетворювачів.

Відомим науковцем, який в останні роки вніс чи не найбільший внесок у розвиток термоелектричних систем охолодження є Лев Петрович Булат. Однак, відомим він став значно раніше, коли розробив якісно нові підходи до теоретичного дослідження кінетичних явищ в конденсованих середовищах в умовах великих градієнтів температури, виявив десятки нових нелінійних і нелокальних ефектів. Деякі з цих ефектів були підтверджені експериментально. Показав, що має місце об'ємна та поверхнева неузгодженість температур фононів і носіїв заряду в умовах різких теплових неоднорідностей. Ним запропонована теорія, яка визначає межу термоелектричної добротності перетворювачів на основі просторово однорідних

матеріалів. Спільно з колегами Л.П. Булат розробив теорію термоелектричних явищ в об'ємних нанокристалічних структурах із врахуванням тунелювання та енергетичної фільтрації носіїв струму, розсіювання носіїв і фононів на границях нанозерен [50-52].

Ще один вчений, якого потрібно відзначити, це Євгеній Павлович Сабо, який виявив роль легуючих домішок і складу зернограничних фаз на концентрацію власних точкових дефектів, визначив роль резонансних станів у встановленні рівноважної концентрації носіїв заряду та їх розсіянні, що визначають термоелектричну ефективність халькогенідних матеріалів. Крім того, ним визначено критерії підбору компонентів твердих розчинів з метою підвищення термоелектричної ефективності. При дослідженні новітніх термоелектричних матеріалів Є.П. Сабо запропонував метод підвищення стабільності та механічної міцності телуриду свинцю р-типу провідності через введення зернограничної фази дителуриду кобальту [53-56].

7.2. Наноструктуровані термоелектричні матеріали

Цікавим є дослідження внеску жінок у термоелектриці. Особливо привертає увагу той факт, що найбільш значні результати при дослідженні наносистем були отримані саме ними.

Так, зокрема, професор Масачусетського університету Мілдред Дрессельхаус зробила великий внесок у вивчення термоелектрики, властивостей графіту, графітових аллотропних сполук, вуглецевих нанотрубок. Керована нею група вчених використовує методи розрахунку зонної структури, раманівського розсіювання та магнітотранспортні методи у високих полях. Її інтереси в галузі наукових досліджень – це електронні матеріали, зокрема наноауки і нанотехнології, наприклад, нанонитки вісмуту чи використання наноструктур в низьковимірній термоелектриці [57-59]. Вона тривалий час очолювала американське фізичне товариство. З недавнього часу спільно очолила



Гуревич Юрій Генріхович
(Yuriy Gurevich, Мехіко, Мексика)



Булат Лев Петрович
(Санкт-Петербург, Російська
Федерація)



Сабо Євгеній Павлович
(Сухумі, Абхазія)



*Мілдред Дрессельхаус
(Mildred Dresselhaus,
Массачусетський університет,
США)*



*Олена Іванівна Рогачова
(Olena Ivanivna Rogachova, Харків,
Україна)*



*Ніколаєва Альбіна Олександрівна
(Albina Nikolaeva, Кишинів,
Молдова)*

десятирічне дослідження Національної академії наук по «конденсованих речовинах та фізиці матеріалів».

Протягом 2000-2005 р.р. за підтримки CRDF в рамках Програми спільних наукових проєктів, у результаті спільних досліджень науковців Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут” під керівництвом професора Олени Іванівни Рогачової із американськими колегами з Массачусетського Технологічного Інституту (лабораторія проф. М. Дресселхаус) було виявлено ряд нових фізичних ефектів у галузі термоелектричної енергетики [60].

Отримані результати стосовно підвищення ефективності і поліпшення експлуатаційних властивостей термоелектричних матеріалів стали важливим кроком на шляху до розробки фізичних основ керування термоелектричними властивостями низькорозмірних структур, оскільки демонструють можливість створення нових матеріалів з високою термоелектричною ефективністю, причому діапазон практичного використання термоелектричних джерел енергії достатньо великий: від енергопостачання автоматичних метеостанцій, гідрографічних і навігаційних морських буїв до забезпечення енергією космічних апаратів.

Ці результати засвідчили реальну можливість підвищення ефективності термоелектричних матеріалів шляхом використання низькорозмірних структур, що є стимулом до подальших теоретичних, експериментальних та прикладних досліджень з використання нанотехнологій у термоелектричній енергетиці. Одним із найбільш резонансних результатів таких спільних досліджень є визначення та пояснення квантових осциляцій термоелектричних параметрів напівпровідників [61, 62].

Яскравим представником школи професора Гіцу є професор Альбіна Ніколаєва. Нею вперше розроблена технологія та отримані монокристалічні нанонитки на основі Ві та його сплавів у скляній оболонці, діаметром до 40 нм, на яких виявлені прояви квантового розмірного ефекту в залежностях електроопору, магнітоопору та термо-Е.Р.С. від температури, товщини і деформації й кристаліграфічної орієнтації [63, 64].

Відомі також роботи по визначенню закономірностей зміни фізичних властивостей (включаючи термоелектричні властивості) при переході від масивних монокристалів до низькорозмірних структур і наноструктур, виконані В.М. Грабовим. Ним проведено дослідження закономірностей зміни структури, явищ переносу, термоелектричних явищ при переході від масивних монокристалів до низькорозмірних структур і наноструктур на основі вісмуту та твердих розчинів вісмут-сурма [65]. Засновано науковий напрям, який досліджує закономірності нового класу передбачених та експериментально виявлених В.М. Грабовим із співробітниками, кінетичних явищ, названих термоелектрокінетичними явищами, що формуються у в'язких електропровідних середовищах за наявності переносу маси, теплоти, електричного заряду в термодинамічно нерівноважних умовах, включаючи умови формування процесів самоорганізації [66].

Грунтовні дослідження нанокристалічних напівпровідникових плівок в університеті Бен-Гуріона під керівництвом професора З.М. Дашевського призвели до розробки теоретичних основ та створення мініатюрних термоелектричних генераторів на тонких плівках [67-69].

Діяльність ще одного представника США – професора Террі Трітта, який детально вивчав електричні та термічні транспортні властивості й явища у нових матеріалах, зосереджена в основному, на синтезі та визначенні характеристик термоелектричних наноматеріалів і нанокомпозитів, а також характеристик параметрів термоелектричного матеріалу, особливо теплопровідності [70, 71]. Сам же Т. Трітт має значний досвід у вимірвальній техніці, завдяки чому він і створив всесвітньо відому лабораторію для проведення вимірювань.

Ще одним представником Молдови, який вивчає та отримав вагомі результати в дослідженні низькорозмірних структур є А.І. Касіян, який вивчає одиничні та періодичні р-п-гомо- і гетеропереходи [68].

Ним відкрито новий механізм виникнення термоелектричної напруги на потенціальному бар'єрі,



Грабов Володимир Минович
(Grabov Vladimir Minovich, Санкт-Петербург, Російська Федерація)



Дашевський Зіновій Мойсейович
(Dashevskiy Zinoviy, Бір Шіве, Ізраїль)



Tritt Terri
(Tritt Terri, Клемсський університет, США)



Касіян Анатолій Іррадіонович
(Anatoliy Kasian, Кишинів, Молдова)



Дружинін Анатолій Олександрович
(Anatoliy Druzhynin, Львів, Україна)

яка обумовлена термодифузією носіїв заряду. Ефект полягає в тому, що при певних умовах термодифузія носіїв призводить не до зменшення, а до зростання потенціального бар'єру та до виникнення на ньому термоелектричної напруги зі знаком, протилежним звичайній фотоелектричній напрузі. Спеціально здійснені експерименти підтвердили цей теоретичний висновок.

Також, ним було показано, що в структурах із р-п та р-п-р-переходами, на потенціальних бар'єрах виникають термоелектричні напруги, що значно перевищують, напруги на кінцях структури. Вони можуть бути використані у термоелектричних пристроях, а також повинні бути враховані для забезпечення надійності мікроелектронних приладів, що працюють в неізотермічних умовах.

Були визначені теоретично оптимальні параметри і максимальні значення безрозмірної термоелектричної добротності ZT в квантових ямах n-і р-типу PbTe / PbEuTe в більш реалістичній моделі.

На шляху до пошуку перспективних термоелектричних матеріалів А.І. Касіяном була запропонована і досліджена нова, більш повна модель квазіодномірного органічного у в якій враховано інтерференцію двох головних механізмів електрон-фононної взаємодії. Завдяки інтерференції, час релаксації носіїв як функція від енергії набуває різкого максимуму, типу Лоренціана. Носії в цих

станах будуть мати високу рухливість, а кристал – високу електропровідність. З іншої сторони, різка залежність часу релаксації від енергії забезпечить високі значення термо-Е.Р.С., що дає можливість реалізувати в певних квазіодномірних органічних кристалах високі значення фактора потужності [72].

Експериментатор та матеріалознавець А.О. Дружинін виявив та вивчив принципово нові механізми впливу фізичних величин на чутливі елементи мікроелектронних сенсорів, що дає можливість цілеспрямовано розробити мікро-і наноструктуровані матеріали та структури на їх основі, а також застосовувати нові фізичні принципи та науково-технічні підходи виготовлення мікроелектронних сенсорів із істотно підвищеними основними характеристиками - чутливістю, стабільністю та довговічністю [73, 74].

7.3. Прикладні досягнення у термоелектриці

Перші термоелектричні генератори (ТЕГ), що працюють з використанням ефекту Зеебека, були створені ще наприкінці XIX століття як джерела електричної енергії в побутових та технічних цілях. У цих ТЕГ ефективність перетворення теплової

енергії в електричну (ККД) не перевищувала 1%, оскільки вітки термоелементів були виготовлені з металів чи металевих сплавів. Тому, в першу чергу, термоелектрика знайшла використання у метрології, при вимірюванні температури за допомогою металевих термопар.

З кінця 1950-х років, при дослідженнях напівпровідникових термопар з'явилися повідомлення про застосування напівпровідникових термоелектричних пристроїв для систем охолодження та вироблення електроенергії, а пізніше для вироблення електроенергії у космосі, що успішно конкурувало у порівнянні з іншими видами невеликих електрогенераторів [75]. У 1990-х роках на ринку вже була велика кількість термоелектричних холодильників, і, починаючи приблизно з 2000 р., термоелектричні технології успішно почали використовуватися у автомобілебудуванні для створення систем термоелектричного охолодження, підігріву сидінь [76].

З практичної точки зору, інтенсивний розвиток термоелектрики відбувся в колишньому СРСР завдяки академіку Іоффе. Він прогнозував великі перспективи для термоелектрики у народному господарстві, навіть зумів переконати у цьому Сталіна. Відповідно, після розмови зі Сталіним у 1951 р. була дана директива відкрити промислове виробництво джерел живлення на основі термоелементів [77]. Першим директором такого виробництва було призначено Миколу Степановича Лідоренка.

Н.С.Лідоренко був видатним організатором сучасного виробництва. Під його керівництвом із звичайної лабораторії було створено завод «Термогенератор», велика кількість наукових груп і лабораторій. Декий час лише у Москві кількість працівників такої структури сягала 11 000 чоловік. Пізніше підприємство розширилося настільки, що на його основі бали створені та працювали десятки окремих заводів і наукових філій. Найбільші з них – Молдавська філія у м. Кишиневі, Ленінградська філія, на базі якої виникло науково-виробниче підприємство «Кріотерм», яке успішно працює й на даний час.

Під керівництвом М.С. Лідоренка були досягнуті значні успіхи в області термоелектричного матеріалознавства: оптимізовані напівпровідникові сплави на основі халькогенідів свинцю, германію та олова, вирішені питання фізико-хімічної сумісності матеріалів в термоелементах, розроблені матеріали для антидифузійних бар'єрів, технології нанесення електроізоляційних покриттів на плазмотронах [78, 79]. Це дозволило перейти на випуск термоелектричних генераторів потужністю 150 і 200 Вт з терміном служби 15 років. Загальна кількість термоелектричних генераторів, розроблених на газопроводах країни в умовах Крайньої Півночі, Сибіру і важкодоступних районах центру Росії, сягала 10 000 штук. Ним був отриманий критерій, названий «критерієм Лідоренко», який дозволив створити термоелектричні генератори магнітного поля, здатні працювати у високотемпературній плазмі.

Технологічні успіхи дозволили науковому виробництву створити унікальну, навіть за сьогоdnішнім рівнем, термоелектричну бортову електростанцію – ТЕГ-150 з атомно-реакторним нагріванням потужністю 150 кВт для атомного підводного човна. Інші його розробки використовувалися, як автономні джерела електроживлення для радіорелейних ліній магістральних трубопроводів, розташованих у районах Крайньої Півночі, Сибіру, у важкодоступних районах центру Росії та пустелях Середньої Азії. Під його керівництвом були розроблені ізотопні термоелектричні бортові джерела електричної енергії «Оріон» на полонії Po_{210} . Встановлені на двох штучних супутниках землі «Стріла-1» вони успішно відпрацювали гарантійний термін. В результаті, для створення бортового джерела електроживлення потужністю кілька кіловат було віддано перевагу ядерним енергетичним установкам.

Громадянська позиція М.С. Лідоренка чітко вказувала на необхідність використання екологічно нешкідливих видів енергії, до якої відноситься і термоелектрична [80]. Тому, логічним кроком стало створення термоелектричних генераторів наземного і космічного базування, які працюють за рахунок



*Лідоренко Микола Степанович
(M.S. Lidorenko, 1916-2009,
Москва, Російська Федерація)*



*Іорданішвілі Євген Костянтинівич
(E.K. Iordanishvili, 1928-2010,
Санкт-Петербург, Російська Федерація)*

нагріву від використання сонячної енергії. Сонячний термоелектричний генератор є поновлюваним джерелом електричної енергії, який не завдає шкоди екології і вказує на новий етап розвитку автономної енергетики.

Розвиток досліджень й розробки напівпровідникових каскадних термобатарей, що працюють в режимах генерації струму й охолодження у значній мірі визначився також і внеском Євгена Костянтиновича Іорданішвілі. Він активно займався дослідженням імпульсних режимів термоелектричного охолодження, нестационарних процесів в системах прямого перетворення енергії світла в фототермоелектричних перетворювачах [81]. Учений вніс значний внесок у створення термоелектричних приладів кріомедичного, загальнотехнічного та спеціального призначення, апаратури для забезпечення наукових експериментів на борту космічних кораблів [82-84].

Євген Костянтинович активно займався і загальними питаннями розвитку та популяризації термоелектрики. Зокрема, в статті «Термоелектрика XXI століття – зміна парадигм, або повільне сходження?» з'ясувалися причини, що перешкоджають не тільки технологам, а й фізикам здійснити значний прорив у створенні нових, високоефективних термоелектричних матеріалів [85]. Основну фізичну причину цієї перешкоди автор вбачав у тому, що енергетичні параметри двох типів руху (спрямованого потоку частинок і хаотичного теплового руху), які одночасно і сприяють, і перешкоджають термоелектричному перетворенню енергії, розрізняються за масштабами в тисячі і навіть мільйони разів. При таких реаліях, на думку автора, використання класичних методів підвищення ефективності матеріалів може мати лише скромні перспективи. Говорячи про зміну парадигм в термоелектриці, автор навів аргументи на користь, на перший погляд парадоксальної ідеї про можливість втручання в термодинамічний хаос з метою його, хоча б мінімального, «приручення» для перетворення теплової енергії в електричну. Автор вказав також і

на обставини не фізичного, а методичного і психологічного характеру, які перешкоджають кардинальним змінам традиційних для термоелектрики понять і принципів. До них відносяться зручні для теоретичного аналізу, але не мають реального фізичного сенсу віртуальні поняття та представлення.

Ще одним відомим експериментатором у термоелектриці є французький вчений та інженер Джон Стокгольм.

З 1981 Дж. Стокгольм займався термоелектричним водяним охолодженням для кондиціонування повітря з відведенням тепла в морську воду для військово-морського флоту. З такою ж надійністю була відпрацьована технологія для залізниці. Дослідження та випробування тривали 15 років, після яких встановлено цілу низку пристроїв. Було досліджено кондиціонування повітря локомотивних кабін в США. Крім того, ним одним із перших здійснено техніко-економічне обґрунтування термоелектрики для автомобілебудування [86-88].

С.О. Філін відноситься до тих, хто в числі перших зміг розробити справді ефективні термоелектричні холодогенератори. При використанні серійних термоелектричних модулів ним доведена технічна та економічна доцільність розширення діапазону застосування термоелектричних агрегатів в бік великих об'ємів камер (до 200 літрів) та високої холодопродуктивності (до 200 Вт), хоча ще й на сьогоднішній день переважна більшість виробників випускають термоохолодильники невеликих об'ємів [89]. Він вперше експериментально довів конкурентноздатність термоелектричного способу охолодження в холодильниках, вітринах та льодогенераторах у порівнянні із використанням компресорного охолодження, а отримані показники наведеної споживаної потужності згаданих термоелектричних виробів стали кращими, ніж у компресорних аналогів [90].

Практичне застосування термоелектрики часто ставить завдання щодо охолодження пристроїв



Джон Стокгольм
(John Stockholm, Marvel
Thermoelectrics Sarl, France)



Давид Майкл Роу
(David Mickle Rowe, Cardiff, UK)



Філін Сергій Олександрович (Filin
Sergey, Szczecin, Poland)

невеликого розміру. У цьому напрямку професор Давид Майкл Роу із Уельського університету у 1986 р. отримав та запатентував перший мініатюрний термоелектричний багато каскадний елемент, який міг бути впровадженим в інтегральну схему.

Група науковців із Кардіффа разом із Роу вперше провела дослідження з термоелектричної регенерації відпрацьованого тепла. Генеруюча система, яка живиться від теплої води, була продемонстрована на енергетичному саміті з питань глобального потепління в Кіото (1997 р.). У 2000 р. професор Роу у співавторстві створив перший термоелектричний генератор, що використовував тепло від печі, яка працювала на дровах, для забезпечення електроенергією сільської місцевості.

Професор Роу був не лише добрим експериментатором, але й відомим науковцем, який досліджував властивості термоелектричних матеріалів. Він ще у 80-их роках минулого століття почав отримувати нові матеріали із дуже малими включеннями у їх структурі, які тепер відносяться до сфери наноматеріалів [91-93].

VIII. Форуми та конференції з термоелектрики

Окремо слід зазначити організації, які пропагують дослідження в галузі термоелектрики в світі, займаються об'єднанням зусиль різних університетів, наукових шкіл та окремих вчених. Насамперед, хочемо вказати на зусилля Лук'яна Івановича Анатичука, який на базі заснованого ним у Чернівцях (Україна) Інституту термоелектрики НАН і МОНмолодьспорту України зумів організувати кілька різних інституцій, які сприяють розвитку термоелектрики. Це і Міжнародна термоелектрична академія, яка об'єднує зусилля провідних

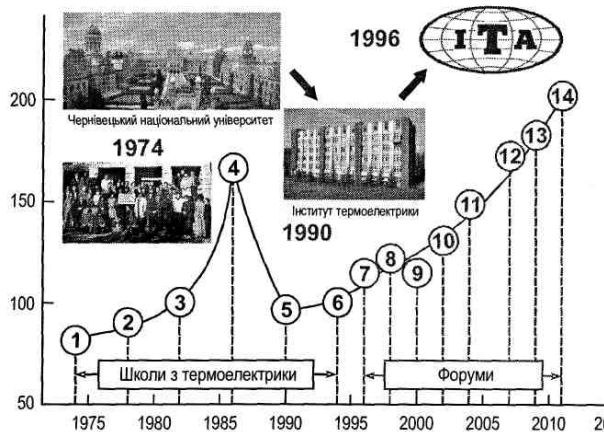


Рис. 10. Міжнародні форуми з термоелектрики, організовані кафедрою термоелектрики та Інститутом термоелектрики НАН і МОНмолодьспорту України [94].

спеціалістів в області термоелектрики для сприяння прогресу в цьому науково-технічному напрямку, концентрації їх наукового потенціалу на вирішенні термоелектричних проблем, що мають міжнародну значимість, і періодичні міжнародні форуми з термоелектрики і міжнародний науковий журнал «Термоелектрика» [94].

Якщо звернутися до історії Міжнародних форумів, то вони беруть початок з 1974 р. Спочатку це були школи, на які запрошували провідних фахівців з оглядовими доповідями – лекціями з актуальних напрямків термоелектрики для молодих вчених, студентів, інженерів. Коротко історія таких форумів наведена на рис. 10, де вказано як роки проведення форумів, так і кількість учасників.

Діяльність Міжнародної термоелектричної академії сьогодні теж розгорнулася по всьому світі. Вона тепер налічує 78 провідних вчених із 24 країн



Рис. 11. Географічний спектр діяльності Міжнародної термоелектричної академії [94].

Таблиця 3

Кількість організацій, які займаються термоелектрикою.

Японія	118	Австралія	14	Колумбія	5	Філіппіни	1
Німеччина	94	Канада	13	Данія	5	Узбекістан	1
США	85	Швеція	12	Фінляндія	4	Туркменістан	1
Росія	76	Тайвань	12	Малайзія	4	Словаччина	1
Китай	70	Таїланд	11	Португалія	3	Нова Зеландія	1
Україна	44	Греція	11	Молдова	3	Мозамбик	1
Франція	42	Ізраїль	10	Іран	3	Марокко	1
Корея	27	Румунія	8	Грузія	3	Люксембург	1
Англія	27	Білорусь	8	Угорщина	3	Литва	1
Індія	25	Єгипет	7	Вірменія	3	Ліхтенштейн	1
Бельгія	24	Мексика	6	Азербайджан	3	Кіпр	1
Італія	22	Чехія	5	Саудівська Аравія	2	Індонезія	1
Іспанія	22	Туреччина	5	Аравія		Гонгконг	1
Швейцарія	16	Сінгапур	5	Казахстан	2	Венесуела	1
Нідерланди	15	Польща	5	Естонія	1	Бразилія	1
Австрія	15	Норвегія	5	Хорватія	1		1

(рис. 11).

Цікавим є аналіз стану термоелектричних проблем, виконаний на базі Інститут термоелектрики. Зокрема, було встановлено, що на даний час термоелектрикою займаються (як науковими дослідженнями, так і серійним виробництвом) понад 900 організацій по всьому світу (табл. 3). Таким же важливим аналітичним дослідженням є видання довідника «Хто є хто в термоелектриці» [95].

Також потрібно вказати на діяльність Міжнародного термоелектричного товариства (International Thermoelectric Society: www.its.org).

Міжнародне термоелектричне товариство (ITS) є некомерційною організацією, яка об'єднує професійні товариства, організовані для:

- сприяння розуміння ролі термоелектричних технологій для навколишнього середовища та пом'якшення наслідків глобальної зміни клімату;
- поліпшення сфери термоелектричної науки і техніки;
- сприяння збору та обміну інформацією, а також для покращення навчання, яке піде на користь термоелектричного співтовариства;
- сприяння систематизації методів вимірювання та порівняння матеріалів і пристроїв;
- підвищення обізнаності про більш широкі кола, причетні до термоелектрики та залучення більш широкої участі інших організацій;
- сприяння розвитку обміну інформацією і досягнень через організацію різних форумів;
- сприяння механізмів координації та проведення конференцій;
- інші благодійні заходи, пов'язані із цілями термоелектрики.

ІХ. Новітні виклики для термоелектрики

Тепло грає важливу роль в світовому споживанні енергії. Тепло як саме по собі може бути кінцевим об'єктом використання енергії (наприклад, житлове опалення), так і побічним продуктом в процесі перетворення енергії, наприклад, у виробництві та передачі електроенергії.

Понад 60% виробленої енергії, яка виділяється у вигляді тепла, ніколи не використовується у світі. Термоелектричні матеріали дозволяють здійснювати пряме перетворення між тепловою та електричною енергіями, тому вони можуть сприяти відновленню частини цієї втраченої енергії. Серед сучасних викликів, найбільші втрати тепла існують у транспортному секторі, де лише 20% енергії палива використовуються для вироблення корисної енергії.

Теплова енергія є сполучною ланкою між багатьма видами енергії. Це означає, що ефективно перетворення теплової енергії в електричну створить новий крок щодо поліпшення використання енергії. Відновлення ж частини тепла є черговим кроком на шляху до зменшення потреб людства у енергії.

Поліпшення вказаної ефективності у раціональному використанні теплової енергії стає основним фактором для скорочення викидів вуглекислого газу.

Прикладом високого споживання енергії з низькою ефективністю є автомобілі. Близько 75 % енергії, яка виробляється при спалюванні палива, витрачається через відпрацьовані гази та охолоджуючі рідини. Використовуючи частину цієї втраченої теплової енергії можна суттєво покращити економію пального, здійснювати зарядку акумулятора без використання генератора (що у свою чергу створює додаткові навантаження для двигуна). Загальна ж економія палива може бути збільшена приблизно на 10%. Крім того, термоелектричні

генератори ідеально підходять для масового використання через свої невеликі розміри та відсутність рухомих частин. Так, на автомобілях Chrysler термоелектричні системи клімат-контролю впровадили ще у 1954 р. У даний час успішно працюють багато систем термоелектричного клімат-контролю для підігріву сидінь, які служать і як охолоджувачі, і як підігрівачі сидінь. Крім того, мільйони термоелектричних модулів використовують для охолодження напоїв.

Також термоелектричні системи є ідеальним рішенням для невеликих будівель, наприклад, будинку для однієї сім'ї. Навіть не дивлячись на теперішню невисоку ефективність таких систем, у порівнянні із динамічними тепловими двигунами, електрика буде вироблятися із високою ефективністю (у співвідношенні електроенергія / додаткове споживання палива), оскільки не буде суттєвих нераціональних втрат тепла.

Ще одним перспективним прикладом використання термоелектрики є наручні годинники Seiko і Citizen, а також біотермоелектричні кардіостимулятори, які сьогодні працюють на дуже незначній різниці температур всередині тіла людини або між тілом і навколишнім середовищем.

Важливими здобутками термоелектрики, які потребують подальших досліджень і розвитку є застосування таких пристроїв у медицині. Саме термоелектричне охолодження сьогодні є пріоритетним у цій сфері. Серед переваг термоелектрики тут слід зазначити [85]:

- можливості практично миттєвої зміни режиму охолодження на режим нагрівання;
- можливості досягати високих значень питомої холодопродуктивності через збільшення співвідношення S/L (тут S – площа термоелементу, L – висота його віток);
- зниження теплової інерційності термоелектричних пристроїв простим зменшенням висоти віток термоелементів;
- гранично просте управління процесами охолодження-нагріву через зміну струму енергоживлення.

Завданнями, які окреслюються сьогодні в області термоелектрики для медицини є створення малогабаритних термоелектричних контейнерів із автономним живленням, а також, що можливо, найбільш актуальне, впровадженням у терапевтичну практику кріоакупунктури, оскільки переваги термоелектричних кріозондів стають незаперечними та практично монополярними.

Ще одним актуальним викликом для термоелектрики є поєднання фотоелектричного та

термоелектричного методів, оскільки світловий потік є одночасно і потоком теплової енергії.

І, на кінець, враховуючи існуючу важливість застосування термоелектричних перетворювачів у космосі, потрібно здійснювати пошук нових високотемпературних термоелектричних матеріалів, оскільки, енергія, яка виділяється в результаті ядерних реакцій призводить до отримання високих температур і термоелектричні генератори тут можуть бути найбільш надійними перетворювачами. Однак, системи Si-Ge, які зараз вважаються найбільш високотемпературними термоелектриками характеризуються робочими температурами порядку 900°C.

З точки ж зору теоретичних досліджень, майбутнє розширення використання перетворення енергії через термоелектричні технології пов'язане, у першу чергу, із підвищенням продуктивності саме матеріалів та покращеним управлінням тепловими потоками. Кращий термоелектричний матеріал повинен містити собі якості матеріалу типу «фононне-скло електронний-кристал», тобто, він повинен демонструвати мінімальний розкид електронів, що властиво кристалічній речовині та ефективно розсіювати фонони, що спостерігається в аморфній речовині. Дослідники матеріалів вивчають різні системи матеріалів, включаючи типові вузькощілинні напівпровідники, оксиди, та нові структури матеріалів (скуттерудіти і клатрати). Ефективними вважаються матеріали із пониженою розмірністю, у тому числі надгратки, квантові точки та нанодропи сипких матеріалів. Крім того, останні досягнення в області наноконструктивних чи суміші наноматеріалів, викликали значний інтерес та дали надії на перспективність цих матеріалів для термоелектрики. Такі наноконструктиви можуть мати більш високі значення ZT за рахунок пониження теплопровідності при збереженні високих електронних властивостей.

Робота виконана у рамках наукових проектів МОН України (№ реєстрації 0111U001766), ДФФД Держінформнауки (№ реєстрації 0111U005500; 0112U003693) НАН України (№ реєстрації 0110U006281).

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри;

Никируй Л.І. – кандидат фізико-математичних наук, доцент;

Криницький О.С. – аспірант.

[1] Basic Research Needs for Solar Energy Utilization, Report of the Basic Energy Sciences Workshop on Solar Energy Utilization, USA: DOE, April 18–21, 2005.

[2] European Commission. Energy. Energy 2020: Roadmap 2050. – http://ec.europa.eu/energy/energy2020/roadmap/index_en.htm

[3] P. Shostakovskij. Novye tehnologii 12, 131 (2010).

- [4] Oleksandr Rozhen. Termoelektrika: vid Alessandro Vol'ta do Luk'jana Anatichuka («Dzerkalo tizhnja» 36, 17 veresnja 2005, http://dt.ua/SCIENCE/termoelektrika_vid_alessandro_volta_do_lukyana_anatichuka-44555.html)
- [5] Terry M. Tritt, Harald Böttner, and Lidong Chen. MRS bulletin 33, 366 (2008).
- [6] Th. J. Seebeck "Magnetische Polarisation der Metalle und Erze Durch Temperatur-Differenz" 1822-23 in Ostwald's Klassiker der Exakten Wissenschaften Nr. 70 (1895). Seebeck Biography 1. Seebeck Biography 2.
- [7] G. Magnus. Poggendorf's Annalen der Physik 83, 469 (1851).
- [8] Jean-Charles-Athanase Peltier. Encyclopædia Britannica. Encyclopædia Britannica Online.
- [9] Encyclopædia Britannica Inc., 2012. Web. 11 Jun. 2012
- [10] <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/449420/Jean-Charles-Athanase-Peltier>.
- [11] W. Thomson "On the Dynamical Theory of Heat. Trans." R. Soc. Edinburgh: Earth Sci., 3, 91–98 (1851).
- [12] A.A. Koz'ma, Є.Ю. Peresh, І.Є. Barchij, М.Ю. Cabov. Nauk. Visnik Uzhgorods'kogo un-tu (Ser. Himija) 1(25), 26 (2011).
- [13] B. Pike. Pike's Illustrated Descriptive Catalogue of Optical, Mathematical, and Philosophical Instruments. In II Volumes. Vol. II. New York: Published by author at the his manufactory 294 Broadway, 372 p. (1856) (veb-resurs: <http://www.scribd.com/doc/46292317/1856-Pike-s-Illustrated-Descriptive-Catalogue-of-Optical-Mathematical-Philosophical-Instruments-Volume-1>).
- [14] E. Altenkirch, Physikalische Zeitschrift 10, 560 (1909); Physikalische Zeitschrift 12, 920 (1911).
- [15] Eucken and G. Kuhn Z. Phys. Chem. 134, 193 (1928)
- [16] E. Becquerel, Ann. de chim. et phys. 4(8), (1866).
- [17] W. Haken, Annalen der Physik, 832, 291 (1910).
- [18] M.A. Korzhuev, I.V. Katin. Termoelektrika 3, 83 (2011).
- [19] M.V. Vedernikov and E.K. Iordanishvili, A.F. Ioffe. 17th Int. Conf. on Thermoelectrics, 1, 37 (1998);
- [20] A.F. Ioffe. Poluprovodnikovye termojelementy (Izd. AN SSSR, Moskva, 1956).
- [21] L.I. Anatyuk. Vihrevye termojelektricheskie toki i vozmozhnosti ih prakticheskogo ispol'zovanija. Dis... doktora fiz.-mat.nauk: 01.04.07 (L'vov, 1973).
- [22] L.I. Anatichuk. Termojelementy i termojelektricheskie ustrojstva. Spravochnik (Naukova dumka, Kiev, 1979).
- [23] Cherkez Radion Georgijovich. Pronikni termoelementi z funkcional'no-gradientnih materialiv: dis... kand. fiz.-mat. nauk: 01.04.01 (NAN Ukraïni ta MON Ukraini, ; Institut termoelektriki, Chernivci, 2004).
- [24] Data obtained from database of "ISI Web of Knowledge" with search option of "thermoelectric or thermoelectrics" in Title only, <http://www.isiwebofknowledge.com/>, accessed March 19 (2008)
- [25] P.W. Bridgman. Thermodynamics of Electrical Phenomena in Metals and a Condensed Collection of Thermodynamic Formulas (MacMillan, 1934).
- [26] H.N. Pollack, S.J. Hurter, & J.R. Johnson, D.K. Benediks. Nemetallicheskie vključenija v zheleze i stali (K. Benediks, H. Lefkvist, 1933).
- [27] H.J. Goldsmid, Electronic Refrigeration (Pion, London, 1986).
- [28] G.D. Mahan, and J.O. Sofo, Proc. Natl. Acad. Sci. USA (1996).
- [29] J. Yang, Designing Advanced Thermoelectric Materials for Automotive Applications, 2004 DOE/EPRI High Efficiency Thermoelectric Workshop (CA, San Diego, 2004).
- [30] F. R. Stabler, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 886, # 0886-F01-04.1 (2006).
- [31] H. J. Goldsmid and R. W. Douglas British J. Appl. Phys. 5, 386 (1954).
- [32] G. J. Nolas, J. W. Sharp and H. J. Goldsmid. Springe, (2001)
- [33] J. W. Sharp, S. J. Poon and H. J. Goldsmid. Phys. Stat. Solidi (a) 187, 507 (2001).
- [34] H. J. Goldsmid and G. J. Nolas, Proc. 20th Int. Conf. on thermoelectrics (Beijing, 2001).
- [35] Glen Slack in CRC Handbook of Thermoelectrics (ed. Rowe, M.), (1995).
- [36] A.G. Samojlovich, L.L. Korenblit. UFN XLIX(2), 243 (1953).
- [37] A.G. Samojlovich, L.L. Korenblit. UFN XLIX(3), 337 (1953).
- [38] A.G. Samojlovich, L.L. Korenblit. UFN LVII(4), 577 (1955).
- [39] D.V. Gicu. Issledovanie binarnyh poluprovodnikov (Shtiinca, Kishinev, 1983).
- [40] Є.N. Dimarova. Kafedra mikroelektroniki NTUU KPI. Stattja na veb-resursi <http://me.kpi.ua/index.php?id=87> (2002).
- [41] P.I. Barans'kij, A.V.Fedosov, G.P.Gajdar. Fizichni vlastivosti kristaliv kremniju ta germaniju v poljah efektyvnogo zovnishn'ogo vplivu (Nadstir'ja, Luc'k, 2000).
- [42] P. I. Barans'kij. Neodnorodnosti napivprovodnikov i aktual'ni zadachi mizhdefektnoi vzaemodii v radiacijnij fizici i nanotehnologii (Luc'k, 2006).
- [43] P.I. Barans'kij, G.P. Gajdar. Termoelektrika 4, 42 (2005).
- [44] D.M. Freik, V.V. Prokopiv, M.O. Galushhak ta in. Kristalohimija i termodinamika defektiv u spolukah AIVBVI (Plaj, Ivano-Frankivs'k, 1999).

- [45] D.M. Freik, M.A. Galushhak, L.I. Mezhirovskaja. Fizika i tehnologija poluprovodnikovyh plenok (Izdatel'stvo L'vovskogo universiteta, L'vov, 1988).
- [46] D.M. Freik, V.M. Chobanjuk, L.I. Nikiruj. Fizika i himija tverdogo tila 7(3), 405 (2006)
- [47] D.M. Freik, M.A. Lopjanko, B.S. Dzundza, R.I. Nykyruy. Thermoelectricity 3, 52 (2010).
- [48] D.M. Freik, I.K. Jurchishin, V.M. Chobanjuk, R.I. Nikiruj, Ju.V. Lisjuk. Sensorna i mikrosistemna tehnika 2(8)(1), 3, (2011).
- [49] Yu. G. Gurevich. Ukrainsky Fiz. Zh. 24, 1601 (1979).
- [50] Yu. G. Gurevich, G. N. Logvinov. Semicond. Sci. Technol. 20, R57 (2005).
- [51] Yu. G. Gurevich, G. N. Logvinov. Journal of Thermoelectricity 1, 13 (2008).
- [52] L.P. Bulat, E.K. Iordanishvili, A.A. Pustovalov, M.I. Fedorov. Termojelektrichestvo 4, 7 (2009).
- [53] L.I. Anatychuk, L.P. Bulat, D.D. Nikirsa, V.G. Jacjuk. FTP 21(2), 340 (1987).
- [54] L.P. Bulat. Refrigerating business 8, 10 (2008).
- [55] Journal of Thermoelectricity 3, 29 (2000).
- [56] Journal of Thermoelectricity 4, 50 (2000).
- [57] Journal of Thermoelectricity 1, 25 (2001).
- [58] Journal of Thermoelectricity 2, 45 (2001).
- [59] Carbon Nanotubes Edited By M. S. Dresselhaus G. Dresselhaus Ph. Avouris (Published by Springer-Verlag Berlin, Germany, 2000).
- [60] M.S. Dresselhaus and J. P. Heremans. Recent Developments in Low dimensional thermoelectric Material, Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano-structured Materials, Edited by D. M. Rowe (CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida, USA, 2004).
- [61] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J. Heremans and G. Chen. Low Dimensional Thermoelectricity (Springer-Verlag, Berlin, 2005).
- [62] E. Rogacheva, O. Vodorez, O. Nashchekina, A. Sipatov, A. Fedorov, S. Olkhovskaya, M.S. Dresselhaus. J. Electronic Materials. 39(9), 2085 (2010).
- [63] E.I. Rogacheva, S.I. Ol'hovskaja, A.Ju. Sipatov, A.G. Fedorov. Visnik Harkivs'kogo Nacional'nogo Universitetu im. V.N. Karazina. Serija "Fizika» V 13(914), 115 (2010).
- [64] Veb-resurs: www.crdf.org.ua
- [65] D.F. Meglei, T.E. Huber, M.P. Dyntu, A.A. Nikolaeva. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1267 (Warrendale, PA, 2010).
- [66] E.P. Sinyavskii, L.A. Konopko, A.A. Nikolaeva, V.G. Solovenko, T.E. Huber. Journal of Thermoelectricity 2, (2007).
- [67] V.M. Grabov, G.A. Ivanov, V.S. Ponarjadov. FTT 12(1), 267 (1970).
- [68] V.M. Grabov. Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Povolzhskij region. Estestvennye nauki 6(9), 104 (2003).
- [69] Z. Dashevskij. Termojelektrichestvo v hal'kogenidakh svinca (glava v knige «Fizika i primenenie poluprovodnikov IV-VI grupp»). Pod red. D.Hohlova (Gordon & Brich, 2002).
- [70] I.I. Balmush, Z.M. Dashevskij, A.I. Kasijan. Termojelektricheskie jeffekty v mnogoslujnyh poluprovodnikovyh strukturah (Shtinica, Kishinev, 1992).
- [71] B.M. Gol'cman, 3.M. Dashevskij, V.I. Kajdanov, H.V. Kolomoec. Plenochnye termojelementy: fizika i primenenie (Nauka, Moskva, 1985).
- [72] Thermoelectric Materials – New Directions and Approaches. Edited by Terry M. Tritt, M. Kanatzidis, G. Mahan and H. B. Lyon, Jr. Proceedings of the Materials Research Society 478, (1997).
- [73] J.Y. Peng, P.N. Alboni, J. He, B. Zhang, T. Holgate, Z. Su, N. Gothard and T.M. Tritt. Proceedings of ICT 2008 Corvallis Oregon, Aug, 3-7, 2008, (July 2009 Special Issue), Journal of Elec. Mats. 38, 981 (2009).
- [74] Casian. J. of Thermoelectricity 3, 45, (2007).
- [75] Ja.S. Budzhak, A.A. Druzhinin, I.P. Ostrovskij, N.S. Ljah. Termojelektrichestvo 1, 37 (2003).
- [76] A.O. Druzhynin, I.P. Ostrovsky, Yu.R. Kohut. Thermoelectricity 3, 86 (2007).
- [77] C. Wood, Rep. Prog. Phys. 51, 459 (1988).
- [78] F.R. Stabler. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 886, F01 (12006).
- [79] S.I. Plehanov, A.Ja. Terekov. Vklad chlena-korrespondenta RAN N.S. Lidorenko v razvitie termojelektrichestva v Rossii. V kn.: Nikolaj Stepanovich Lidorenko: inzhener, konstruktor, uchenyj. V kn. materiallov press-sluzhby OAO «NPP» Kvant (Inek, Moskva, 2011).
- [80] N.S. Lidorenko i dr. Vvedenie v molekularnuju jelektroniku: monografija. Pod red. N.S. Lidorenko (Jenergoatomizdat, Moskva, 1984).
- [81] Plenochnye termojelementy: fizika i primenenie: monografija. Akademija nauk SSSR, Vsesojuznyj nauchno-issledovatel'skij institut istochnikov toka; otv. red. N.S. Lidorenko (Nauka, Moskva, 1985).
- [82] M.S. Lidorenko. Nauchnye i tehnologicheskie osnovy jekologicheskoy jenergetiki HHI veka. V kn. materiallov press-sluzhby OAO "NPP "Kvant (Inek, Moskva, 2011).

- [83] N.H. Abrikosov, V.S. Zemskov, E.K. Iordanishvili, A.B. Petrov, V.V. Rozhdestvenskaja. Fizika i tehnika poluprovodnikov 2(12), 1762 (1968).
- [84] A.F. Ioffe, L.S. Stil'bans, E.K. Iordanishvili, S.V. Stavickaja. Termojelektricheskoe ohlzhdenie (Izdatel'stvo AN SSSR, Moskva, 1956).
- [85] E.K. Iordanishvili. Jelektrotehnika 11, 10 (1980).
- [86] E.K. Iordanishvili. Termojelektricheskije istochniki pitaniya (Sovetskoe Radio, Moskva, 1968).
- [87] E.K. Iordanishvili. Termoelektrika 1, 5 (2010).
- [88] J.G. Stockholm. "Chapter 53 Large scale cooling: Integrated thermoelectric element technology", CRC Handbook of Thermoelectrics (Boca Raton U.S.A. CRC Press Inc. 1995).
- [89] J.G. Stockholm. "Future prospects in thermoelectric cooling systems", Proceedings XII th International Conference on Thermoelectrics (Yokohama, Japan, IEEJ, 1993).
- [90] Modern Thermoelectric Cooling Technology. J. G. Stockholm. in Proceedings of 9 th International Conference on Thermoelectrics (Pasadena California, 1990).
- [91] S.O. Filin. Journal of Thermoelectricity 2, 82 (1997).
- [92] S.O. Filin. Holodil'noe delo 4, 33; 5, 28 (1998).
- [93] Thermoelectric Handbook, Macro to Nano, D.M. Rowe (editor). Materials and Manufacturing Processes 23(6), (2008).
- [94] C.M. Bhandari and D.M. Rowe. Thermal Conduction in Semiconductors (Wiley Eastern Ltd., 1988).
- [95] Handbook of Thermoelectrics by D.M. Rowe (1995).
- [96] L.I. Anatichek. Termoelektrika 2, 85 (2011).
- [97] N.I. Lelek, T.G. Podbegalina, O.V. Chahovskaja, A.A. Shevadzuckij. Kto est' kto v termojelektrichestve. Spravochnik. Izdanie I. (Institut termojelektrichestva NAN i MON Ukrainy, Chernovcy, 2011).

D.M. Freik, L.I. Nykyruy, O.S. Krynytskiy

Achievements and Problems of Thermoelectricity a. Historical Aspects (Review)

*Physicochemical Institute
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

There is a review of historical aspects of thermoelectricity. Determined the most important contributions of famous scientists in field of thermoelectricity who formed the modern fundamentals of thermoelectricity, analyzed the activity of the most famous schools in thermoelectricity, engaged in a form its theoretical foundations, research in the field of thermoelectric material science from the first binary bulk material to new low-dimensional structures. Outlined the current challenges for next solution should be directed efforts of scientists.

Keywords: Thermoelectricity, history of science.