

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**  
**ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ**  
Materials for Energy Applications Group

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΩΣΗ ΑΠΟΔΟΣΗΣ**  
**ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΑΞΗΣ ΤΕΓ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΗΣ**  
**ΜΕΘΟΔΟΥ ΤΩΝ ΠΕΠΕΡΑΣΜΕΝΩΝ ΣΤΟΙΧΕΙΩΝ**

ΠΡΩΤΟΨΑΛΤΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

κ. ΣΟΦΟΚΛΗΣ ΜΑΚΡΙΔΗΣ

ΚΟΖΑΝΗ (ΜΑΡΤΙΟΣ, 2013)

# Πρόλογος

Η θερμότητα αποτελεί τη βασικότερη μορφή ενέργειας του ανθρώπινου πολιτισμού. Η προσπάθεια του ανθρώπου να εκμεταλλευτεί το ενεργειακό της δυναμικό χάνεται στα βάθη της ιστορίας. Από την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης, η θερμότητα είναι η κινητήρια δύναμη των κοινωνιών μέσα από διάφορες εφευρέσεις που αλλάζουν τον ρου της ιστορίας, όπως οι ατμομηχανές και οι μηχανές εσωτερικής καύσης. Στη σύγχρονη εποχή, το μεγαλύτερο μέρος των ενεργειακών μας αναγκών καλύπτεται από διάφορες εφαρμογές μετατροπής της θερμότητας σε άλλες μορφές ενέργειας όπως η κινητική και η ηλεκτρική. Πίσω από τη συμπίεση μας με την αρχέγονη αυτή ενεργειακή πηγή, κρύβεται ένας μεγάλος και σιωπηρός αγώνας. Πρόκειται για τις προσπάθειες που καταβάλλονται σε τεχνικό και επιστημονικό επίπεδο με στόχο την όσο δυνατόν αποτελεσματικότερη εκμετάλλευση του ενεργειακού δυναμικού της. Η προσπάθεια αυτή είναι περισσότερο γνωστή ως «μεγιστοποίηση της απόδοσης» των διαφόρων συστημάτων τα οποία μετατρέπουν τη θερμότητα σε άλλες μορφές ενέργειας. Αυτή η προσπάθεια δεν είναι τυχαία. Οφείλεται στον υψηλό «εντροπικό χαρακτήρα» της θερμότητας, δηλαδή στην τάση που παρουσιάζει να διαφεύγει και να διαχέεται στερώντας μας τη δυνατότητα περαιτέρω αξιοποίησής της.

Είναι γνωστό ότι οι θερμικές μηχανές δε μπορούν να εκμεταλλευτούν τη θερμότητα στο 100% με αποτέλεσμα οι αποδόσεις τους να περιορίζονται σε χαμηλά ποσοστά τα οποία στις καλύτερες περιπτώσεις πλησιάζουν κατά μέσο όρο το 50%. Το υπόλοιπο ποσοστό αποτελεί ενεργειακή απώλεια που οδηγεί σε αυτό που χαρακτηρίζεται ως αύξηση της εντροπίας. Τεράστια ποσά θερμότητας εκλύονται καθημερινά σε παγκόσμια κλίμακα μέσα από τη λειτουργία διάφορων θερμικών μηχανών. Σε κάθε περίπτωση, το εύλογο ερώτημα που τίθεται είναι κατά πόσο είναι εφικτή η αξιοποίηση αυτού του- κατά τα άλλα χαμένου- ενεργειακού δυναμικού.

Πώς θα μπορούσαμε να εκμεταλλευτούμε με ένα σχετικά αποδοτικό τρόπο τη θερμότητα που ούτως ή άλλως θα απορριφθεί στο περιβάλλον αφού ολοκληρώσει τον κύκλο παραγωγής ισχύος σε μια θερμική μηχανή; Την απάντηση σε αυτό το ερώτημα επιχειρεί να δώσει μια τεχνολογία η οποία βασίζεται στα λεγόμενα θερμοηλεκτρικά υλικά. Τα υλικά αυτά έχουν την ιδιότητα να μετατρέπουν απ'ευθείας τη θερμότητα που δέχονται σε ηλεκτρισμό, χωρίς τη μεσολάβηση κάποιου ενδιάμεσου μηχανικού μέσου. Τα θερμοηλεκτρικά υλικά αποτελούν σήμερα τους μικρούς σιωπηρούς πρωταγωνιστές σε ορισμένες ειδικές εφαρμογές, όπως οι μετρήσεις θερμοκρασίας και σε μια σειρά άλλες εφαρμογές στο χώρο της διαστημικής τεχνολογίας. Ως πηγές ισχύος είναι μάλλον περιθωριοποιημένα, αφού η παραγωγή τους είναι αρκετά μικρή ώστε να ανταγωνιστούν τις κλασικές μηχανές παραγωγής ενέργειας.

Η σοβαρότητα όμως που αποκτά η εξοικονόμηση ενέργειας στις σύγχρονες κοινωνίες, τείνει να τα φέρει από τη φαινομενικά αφάνεια στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος, με προοπτική να αποτελέσουν μια σεβαστή πηγή ηλεκτρικής ενέργειας.[2]

## Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή της διπλωματικής μου εργασίας κ. Σοφοκλή Μακρίδη και τον υποψήφιο διδάκτορα κ. Βαγγέλη Γκανά για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου προσέφεραν. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, τους φίλους και συμφοιτητές μου για την πολύτιμη στήριξη και συμπαράστασή τους.

## Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, αρχικά γίνεται μία εισαγωγή στα θερμοηλεκτρικά υλικά, αναλύονται τα θερμοηλεκτρικά φαινόμενα και περιγράφεται η τεχνολογική τους χρήση. Αναλύεται η χρήση των θερμοηλεκτρικών στοιχείων ως ψυκτικές διατάξεις (TEC) και διατάξεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας (TEG), συνοδευόμενη από τις βασικές μαθηματικές σχέσεις που τις διέπουν. Κατόπιν με τη χρήση της μεθόδου των πεπερασμένων στοιχείων μέσω του λογισμικού Comsol Multiphysics 4.2a γίνεται μοντελοποίηση θερμοστοιχείου p και n τύπου για χρήση TEG από Βισμούθιο - Τελούριο ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) και προβολή των αποτελεσμάτων για το πεδίο της θερμοκρασίας και τάσης πάνω στο θερμοζεύγος. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται μελέτη δύο παραγόντων για την βελτίωση της απόδοσης του TEG. α) Αλλαγή των γεωμετρικών χαρακτηριστικών του θερμοζεύγους για στατική ανάλυση μοντέλου και β) επίδραση προσθήκης Αντιμονίου Sb για την δημιουργία  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ . Τέλος, πραγματοποιείται δυναμική ανάλυση του μοντέλου με την προσθήκη του Αντιμονίου Sb και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του πεδίου της τάσης και της θερμοκρασίας με την μεταβολή του χρόνου.

## Abstract

In the present diploma thesis, firstly there is an introduction in thermoelectric materials and the thermoelectric effects are being analyzed. Then, the thermoelectric module is being described both for thermoelectric cooling (TEC) and thermoelectric generator (TEG), by governing equations. Additionally, a Bismuth–Tellurium ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), p-n type thermocouple modeled with finite element analysis, by Comsol Multiphysics 4.2a. The results present the Temperature and Electric Voltage respectively. Two cases were being study in order to increase the figure of merit ZT. 1) Parametric study of geometric characteristics of the thermocouple for stationary analysis. 2) Antimony Sb was add in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  thermocouple and the effectiveness in the electric voltage is being presented. Finally the  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  was modeled with a time dependent analysis and results for Temperature and Electric Voltage according time are being presented.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>2</b>
<b>ΠΕΡΙΛΗΨΗ</b> .....	<b>4</b>
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> Εισαγωγή στα Θερμοηλεκτρικά υλικά</b> .....	<b>7</b>
1.1 Ιστορική ανασκόπηση .....	7
1.2 Θερμοηλεκτρικά φαινόμενα.....	8
1.2.1 Φαινόμενο Seebeck.....	9
1.2.2 Φαινόμενο Peltier .....	10
1.2.3 Φαινόμενο Thomson.....	10
1.2.4 Φαινόμενο Joule .....	10
1.3 Στοιχειώδης θεωρία ημιαγωγών.....	11
1.3.1 Ενδογενείς ημιαγωγοί .....	12
1.3.2 Ημιαγωγοί προσμίξεων .....	12
1.3.3 Η επαφή P-N .....	13
1.4 Θερμοηλεκτρικά υλικά.....	14
1.4.1 Γενικά .....	14
1.4.2 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες θερμοηλεκτρικών υλικών.....	16
1.4.3 Έρευνα και τάσεις στα θερμοηλεκτρικά υλικά .....	18
1.5 Θερμοηλεκτρικές διατάξεις.....	22
1.5.1 Περιγραφή - Τρόποι Σύνδεσης Θερμοηλεκτρικών (TE) Στοιχείων.....	22
1.5.2 TE modules : ως TE-cooler (TEC) και ως TE-generator (TEG).....	24
1.6 Συμπεράσματα – σύνοψη .....	27
<b>Κεφάλαιο 2<sup>ο</sup> Βασικές μαθηματικές σχέσεις</b> .....	<b>29</b>
2.1 Εισαγωγή.....	29
2.2 Φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας .....	29
2.3 Οι βασικές θεωρητικές σχέσεις στα Θερμοηλεκτρικά (TE) φαινόμενα .....	31
2.4 Θερμοηλεκτρική διάταξη (TE module) ως TE-generator : σχέσεις και αριθμητικό μοντέλο απόδοσης.....	34
2.5 Θερμοηλεκτρική διάταξη (TE module) ως TE-cooler : σχέσεις και αριθμητικό μοντέλο απόδοσης.....	37
2.6 Συμπεράσματα .....	39
<b>Κεφάλαιο 3ο Μοντελοποίηση θερμοστοιχείου TEG με χρήση του Comsol Multiphysics 4.2a</b> .....	<b>39</b>

3.1 Εισαγωγή εξισώσεων.....	39
3.2 Οριακές συνθήκες προβλήματος.....	41
3.3 Σχεδιασμός γεωμετρίας στο Comsol Multiphysics 4.2a .....	45
3.4 Πλέγμα και διακριτοποίηση γεωμετρίας στο χώρο .....	47
3.5 Εισαγωγή παραμέτρων και αρχικών τιμών .....	48
3.6 Επίλυση και αποτελέσματα .....	51
3.7 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων .....	55
<b>Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup> Βελτίωση απόδοσης θερμοζεύγους TEG και υπολογιστική μελέτη στο πεδίο του χρόνου.....</b>	<b>56</b>
4.1 Βελτίωση απόδοσης θερμοστοιχείου TEG .....	56
4.1.1 Επίδραση της αλλαγής γεωμετρίας στην παραγόμενη ηλεκτρική τάση του TEG .....	56
4.1.2 Επίδραση προσθήκης Αντιμονίου Sb στην παραγόμενη ηλεκτρική τάση ..	56
4.2 Υπολογιστική μελέτη του θερμοζεύγους TEG στο πεδίο του χρόνου .....	61
4.2.1 Επίλυση και αποτελέσματα.....	61
4.2.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων - συμπεράσματα.....	69
BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	70

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1<sup>ο</sup> Εισαγωγή στα Θερμοηλεκτρικά υλικά

## 1.1 Ιστορική ανασκόπηση

Η μελέτη των θερμοηλεκτρικών φαινομένων άρχισε το 1822, όταν ο Γερμανός φυσικός Thomas Johann Seebeck (1770-1831), στο άρθρο του *“The Magnetic Polarization of Metals and Ores Produced by Temperature Difference (Magnetische Plarisation der Matalle und Erze durch Temperatur-Differenz)”*, που δημοσιεύθηκε στα πρακτικά της Πρωσικής Ακαδημίας Επιστημών, παρατήρησε ότι ένα ηλεκτρικό κύκλωμα κατασκευασμένο από δύο διαφορετικά μέταλλα, εφ’ όσον οι επαφές τους διατηρούνται σε διαφορετικές θερμοκρασίες, προκαλεί μια απόκλιση στην βελόνα μαγνητικής πυξίδας. Παρατήρησε ακόμη, ότι η απόκλιση της βελόνας είναι ανάλογη της διαφοράς θερμοκρασίας ανάμεσα στα δύο μέταλλα και ότι η ένταση του μαγνητικού πεδίου μεταβάλλεται για διαφορετικά ζεύγη μετάλλων στην ίδια θερμοκρασιακή διαφορά. Πειραματίστηκε με πλήθος υλικών, ανάμεσα στα οποία υπήρχαν και κάποιοι ημιαγωγοί και τα κατέταξε με βάση το γινόμενο  $\alpha \cdot \sigma$ , όπου  $\sigma$  η ηλεκτρική τους αγωγιμότητα. Η σταθερά αναλογίας  $\alpha$  είναι σήμερα γνωστή, ως συντελεστής Seebeck.

Ο Seebeck πίστευε ότι η θερμοκρασιακή διαφορά προκαλεί μαγνητικό πεδίο, αρνούμενος την ηλεκτρική φύση του φαινομένου, σύντομα όμως διευκρινίστηκε από τον Hans Oersted, ότι η θερμοκρασιακή διαφορά προκαλεί ηλεκτρική τάση, η οποία σε ένα κλειστό κύκλωμα παράγει ρεύμα ανάλογο της θερμοκρασιακής διαφοράς. Το ρεύμα αυτό δημιουργεί από επαγωγή το μαγνητικό πεδίο. Ο Oersted ονόμασε το φαινόμενο θερμοηλεκτρικό, ενώ ο Seebeck επέμενε στον όρο θερμομαγνητισμός.

Το 1834 ο Γάλλος ωρολογοποιός Jean Charles Athanase Peltier, παρατήρησε ότι το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο μπορεί να λειτουργήσει και προς την αντίθετη κατεύθυνση, δηλαδή η εφαρμογή μιας τάσης, δημιουργεί μια θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στα δύο διαφορετικά μέταλλα.

Όπως και ο Seebeck, ο Peltier δεν είχε αντιληφθεί πλήρως την φύση του φαινομένου, ισχυριζόμενος ότι δεν ισχύει για χαμηλές εντάσεις ο νόμος των Joule – Lenz, που προβλέπει ότι η διέλευση ρεύματος προκαλεί εκπομπή θερμότητας. Τέσσερα χρόνια αργότερα, ο Ρώσος ακαδημαϊκός Emily Lenz, έδειξε ότι πρόκειται για αυτόνομο φυσικό φαινόμενο, που συνίσταται στην απορρόφηση ή απελευθέρωση πρόσθετης θερμότητας (πέραν της θερμότητας Joule) και η ψύξη ή θέρμανση της επαφής, εξαρτάται από την φορά του ρεύματος που διέρχεται απ’ αυτή. Η θερμοδυναμική θεώρηση των δύο φαινομένων από τον William Thomson (μετέπειτα λόρδο Kelvin) το 1851, έδωσε μια επαρκή εξήγησή τους, έδειξε την συσχέτιση μεταξύ τους και τον οδήγησε στην πρόβλεψη ενός τρίτου φαινομένου, που σήμερα είναι γνωστό ως φαινόμενο Thomson. Στο φαινόμενο αυτό, κατά την διέλευση ρεύματος μέσα από ένα ομογενές αγωγίμο υλικό με σταθερή θερμοκρασιακή διαβάθμιση, παράγεται ή απορροφάται θερμότητα, ανάλογη με την ένταση του ρεύματος και με την θερμοκρασιακή διαβάθμιση. Σε δυο εργασίες του το 1905 και 1911 ο Γερμανός

Edmund Altenkirch έδειξε ότι τα υλικά που είναι κατάλληλα για αποδοτική εφαρμογή των θερμοηλεκτρικών φαινομένων, θα πρέπει να παρουσιάζουν μεγάλη τιμή του συντελεστή Seebeck, με ταυτόχρονα χαμηλή θερμική αγωγιμότητα  $\lambda$  και υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα. Τα χαρακτηριστικά αυτά ενσωματώθηκαν στην τιμή  $Z = \alpha^2 \sigma / \lambda$  που σήμερα είναι γνωστή ως ενδείκτης ποιότητας του υλικού.

Στα τέλη της δεκαετίας του '30, η ανάπτυξη των συνθετικών ημιαγωγών έδωσε θερμοηλεκτρικά υλικά με συντελεστή Seebeck μεγαλύτερο κατά μια τάξη μεγέθους, σε σχέση με τα μέταλλα και κράματά τους που είχαν μελετηθεί ως τότε και το επιστημονικό ενδιαφέρον για τα θερμοηλεκτρικά φαινόμενα ανανεώθηκε. Το 1947 στα εργαστήρια της Westinghouse η Maria Telkes κατασκεύασε θερμοηλεκτρική γεννήτρια που χρησιμοποιούσε την ηλιακή θερμότητα, με βαθμό απόδοσης γύρω στο 3%. Το 1949 ο Abram Fedorovich Ioffe ανέπτυξε μια θεωρία για τα ημιαγωγά θερμοστοιχεία, η οποία χρησιμοποιείται έως σήμερα. Η έρευνα σε σύνθετους ημιαγωγούς (κυρίως για πιθανές εφαρμογές τρανζίστορ), οδήγησε σε νέα υλικά με βελτιωμένες θερμοηλεκτρικές ιδιότητες.

Το 1956 ο Ioffe έδειξε ότι ο λόγος της θερμικής προς την ηλεκτρική αγωγιμότητα ενός θερμοηλεκτρικού υλικού, μπορεί να μειωθεί με την προσθήκη ενός ισόμορφου στοιχείου ή ένωσης. Την εποχή αυτή, κυρίως λόγω των πιθανών στρατιωτικών εφαρμογών της θερμοηλεκτρικής τεχνολογίας, άρχισε μια εντατική έρευνα πάνω στα υλικά, η οποία οδήγησε στην ανακάλυψη ημιαγωγών με αδιάστατο  $ZT$  που προσεγγίζει την τιμή 1,5.

Σήμερα, η ανάπτυξη των θερμοηλεκτρικών υλικών και διατάξεων συνεχίζει να έχει σημαντικό ενδιαφέρον, λόγω των πιθανών εφαρμογών τους τόσο στην ανάκτηση απορριπτόμενης θερμικής ενέργειας και σε εφαρμογές ήπιων μορφών ενέργειας, όσο και στην ψύξη ευαίσθητων ηλεκτρονικών διατάξεων.[2],[3]

## 1.2 Θερμοηλεκτρικά φαινόμενα

Το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο είναι η απευθείας μετατροπή των διαφορών θερμοκρασίας σε ηλεκτρική τάση και αντιστρόφως. Μια θερμοηλεκτρική συσκευή δημιουργεί μια τάση όταν βρίσκεται υπό διαφορετική θερμοκρασία σε κάθε πλευρά. Αντίθετα, όταν εφαρμόζεται τάση σε αυτή, δημιουργεί μια διαφορά θερμοκρασίας (γνωστό ως φαινόμενο Peltier). Σε ατομική κλίμακα (συγκεκριμένα, στους φορείς φορτίου) μία εφαρμοζόμενη βαθμιαία μεταβολή θερμοκρασίας ωθεί κάποιους φορείς του υλικού, είτε πρόκειται για ηλεκτρόνια ή οπές ηλεκτρονίων, να διαχέονται από τη θερμή στην ψυχρή πλευρά, όπως και σε ένα κλασικό αέριο που διαστέλλεται όταν θερμαίνεται.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, για τη μέτρηση της θερμοκρασίας και για τη θέρμανση ή την ψύξη αντικειμένων. Επειδή η κατεύθυνση της θέρμανσης και της ψύξης εξαρτάται από το πρόσημο της εφαρμοζόμενης τάσης, οι θερμοηλεκτρικές συσκευές κάνουν τους ελεγκτές θερμοκρασίας πολύ βολικούς. Παραδοσιακά, ο όρος θερμοηλεκτρικό



φαινόμενο ή θερμοηλεκτρισμός περιλαμβάνει τρία ξεχωριστά φαινόμενα. Το φαινόμενο Seebeck, το φαινόμενο Peltier, και το φαινόμενο Thomson.

Σε πολλά βιβλία, το θερμοηλεκτρικό φαινόμενο μπορεί επίσης να ονομάζεται φαινόμενο Peltier-Seebeck. Ο διαχωρισμός αυτός προκύπτει από τις ανεξάρτητες ανακαλύψεις του Γάλλου φυσικού Jean Charles Peltier και του Εσθονογερμανού φυσικού Thomas Johann Seebeck. Η θερμότητα Joule, δηλαδή η θερμότητα που παράγεται κάθε φορά που μια τάση εφαρμόζεται σε ένα υλικό με αντίσταση, συνδέεται κατά κάποιο τρόπο με τα θερμοηλεκτρικά φαινόμενα, αν και γενικά δεν αποκαλείται θερμοηλεκτρικό φαινόμενο. Τα φαινόμενα Peltier-Seebeck και Thomson μπορούν κατ'αρχήν να είναι θερμοδυναμικά αναστρέψιμα, ενώ η θερμότητα Joule δεν είναι. [1]

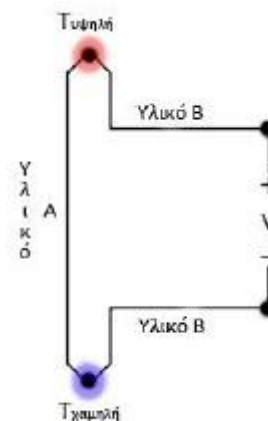
### 1.2.1 Φαινόμενο Seebeck.

Η μετατροπή της θερμικής ενέργειας, που εμφανίζεται ως ροή θερμότητας από σώματα υψηλής προς σώματα χαμηλότερης θερμοκρασίας, σε ηλεκτρική ενέργεια, γίνεται μέσω του φαινόμενο Seebeck χρησιμοποιώντας θερμοηλεκτρικά στοιχεία που ονομάζονται Θερμοηλεκτρογεννήτριες.

Στο φαινόμενο Seebeck βασίζεται η λειτουργία των γνωστών σε όλους θερμοζευγών, στοιχείων από τα οποία αποτελούνται οι θερμοηλεκτρογεννήτριες. Όταν δύο διαφορετικά θερμοηλεκτρικά υλικά, A και B, έχουν αντίστοιχα τις δύο άκρες τους σε δύο διαφορετικές θερμοκρασίες, Τ<sub>υψηλή</sub> και Τ<sub>χαμηλή</sub> και ενωθούν σε σειρά μεταξύ τους ηλεκτρικά, όπως φαίνεται και στο σχήμα 1, τότε εμφανίζεται ηλεκτρεγερτική δύναμη που είναι ανάλογη της διαφοράς θερμοκρασίας και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα δύο διαφορετικά χρησιμοποιούμενα υλικά. Η διαφορά δυναμικού αυτή, οφείλεται στην μετακίνηση των ελεύθερων φορτίων, όπως είναι τα ηλεκτρόνια και οι οπές, καθώς και στις ταλαντώσεις πλέγματος, που περιγράφονται με τα κβάντα κυμάτων που ονομάζονται φωνόνια. [4] Η ηλεκτρεγερτική δύναμη που παράγεται λοιπόν δίνεται από τον τύπο:

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta T} \quad (1) \quad V = (S_A - S_B)(T_{υψηλή} - T_{χαμηλή}) \quad (2)$$

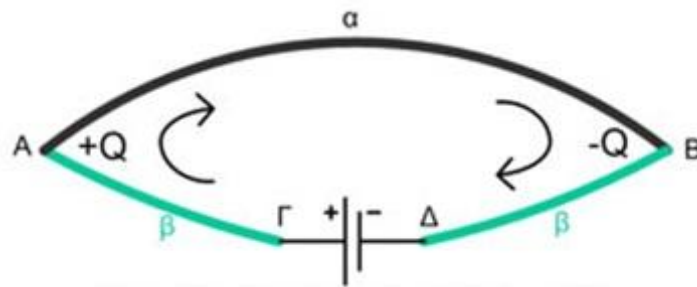
όπου  $S_A$  και  $S_B$  είναι οι συντελεστές Seebeck των υλικών A και B αντιστοίχως, και είναι μη-γραμμικές συναρτήσεις της θερμοκρασίας τους. Για την περίπτωση που οι συντελεστές Seebeck των υλικών A και B θεωρηθεί σταθερός για το θερμοκρασιακό εύρος λειτουργίας τότε η Εξίσωση (1) απλουστεύεται στην μορφή



Εικόνα 1 - Φαινόμενο Seebeck

### 1.2.2 Φαινόμενο Peltier.

Αν στα σημεία Γ και Δ του θερμοζεύγους προστεθεί μια πηγή ΗΕΔ δημιουργώντας ρεύμα έντασεως  $I$ , ένα ποσό θερμότητας  $-Q$  απορροφάται από την επαφή Β εκλυόμενο στη μονάδα του χρόνου ως θερμότητα  $Q$  από την επαφή Α (ακριβέστερα, συμπεριλαμβάνοντας τη θερμότητα του φαινομένου Joule λόγω της δαπανώμενης ηλεκτρικής ενέργειας  $EJ$ , τα παραπάνω ποσά είναι  $-Q + EJ/2$  και  $Q + EJ/2$  αντίστοιχα). Το εξωτερικά αισθητό αποτέλεσμα είναι η θέρμανση της επαφής Α και η ψύξη της επαφής Β. Το φαινόμενο αυτό, που είναι ουσιαστικά αντίστροφο του φαινομένου Seebeck, ονομάζεται φαινόμενο Peltier.  $\Pi_{AB}$



Εικόνα 2 - Φαινόμενο Peltier

Ο λόγος  $\pi_{\alpha\beta} = \frac{Q}{L}$ , όπου  $\pi_{\alpha\beta} = \pi_{\alpha} + \pi_{\beta}$ , ονομάζεται συντελεστής Peltier του

θερμοζεύγους ή ακριβέστερα αθροιστικός συντελεστής Peltier  $\pi_{\alpha\beta}$ , επειδή εκφράζει το άθροισμα των απόλυτων συντελεστών Peltier των δυο υλικών. Για δεξιόστροφη φορά της έντασης του ρεύματος, εάν το πρόσημο του  $\pi_{\alpha\beta}$  είναι θετικό, η επαφή Α θερμαίνεται ενώ η Β ψύχεται. Ο συντελεστής Peltier μετράται σε W/A ή σε V.

### 1.2.3 Φαινόμενο Thomson

Στο φαινόμενο αυτό, κατά την διέλευση ρεύματος μέσα από ένα ομογενές αγωγίμο υλικό με σταθερή θερμοκρασιακή διαβάθμιση παράγεται ή απορροφάται θερμότητα. Για μικρές θερμοκρασιακές διαφορές, είναι:  $Q = \tau \Delta T$ . Η σταθερά  $\tau$  ονομάζεται συντελεστής Thomson και όπως ο συντελεστής Seebeck, μετράται σε V/K. Το φαινόμενο Thomson έχει μικρή επίδραση στις θερμοηλεκτρικές διατάξεις, ωστόσο πρέπει να λαμβάνεται υπ' όψη όταν χρειάζονται ακριβείς υπολογισμοί.

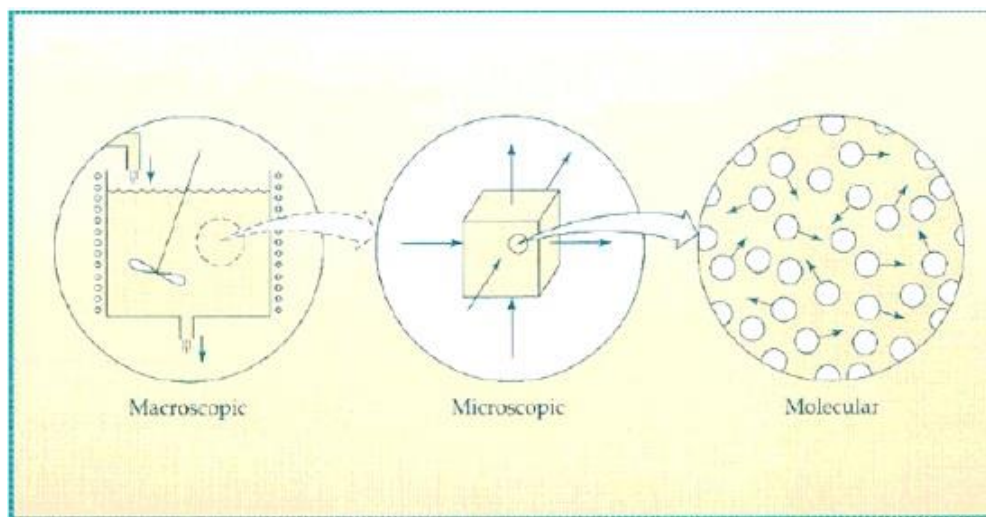
### 1.2.4 Φαινόμενο Joule

Το φαινόμενο Joule αν και δεν κατατάσσεται στα θερμοηλεκτρικά φαινόμενα, αναφέρεται εδώ επειδή εμφανίζεται όπου υπάρχει διέλευση ρεύματος, προκαλώντας (ανεξάρτητα της κατεύθυνσης του ρεύματος) έκλυση θερμότητας. Το φαινόμενο Joule

σε αντίθεση με τα θερμοηλεκτρικά φαινόμενα δεν είναι θερμοδυναμικά αντιστρεπτό και εξαρτάται από τις διαστάσεις της επαφής και των αγωγών. Η θερμότητα που παράγεται περιγράφεται από τη γνωστή σχέση  $P = I^2 \cdot R$ , όπου P είναι η θερμότητα που παράγεται στη μονάδα του χρόνου, I η ένταση του ρεύματος και R η αντίσταση του αγωγού.

### 1.3 Στοιχειώδης θεωρία ημιαγωγών

#### Εισαγωγικά



Είναι σημαντικό να κατανοήσουμε τα φυσικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε μοριακό και ατομικό επίπεδο για την καλύτερη κατανόηση των Θερμοηλεκτρικών φαινομένων. Αυτό που έχουμε κάνει ως τώρα είναι μία μακροσκοπική μελέτη των φαινομένων, ενώ σε αυτήν την ενότητα θα δώσουμε μία περιγραφή των φαινομένων σε μοριακό και ατομικό επίπεδο, δηλαδή μια μικροσκοπική προσέγγιση.

Αυτό που συμβαίνει πρακτικά είναι το εξής :

Τα ηλεκτρόνια από τη θερμή περιοχή του μετάλλου έχουν περισσότερη ενέργεια, άρα και μεγαλύτερες ταχύτητες, συγκριτικά μ' αυτά στην ψυχρή. Άρα θα παρατηρηθεί διάχυση ηλεκτρονίων από τη θερμή περιοχή στην ψυχρή, άρα θα έχω συσσώρευση ηλεκτρονίων στην ψυχρή περιοχή και δημιουργία απογυμνωμένων θετικών μεταλλικών ιόντων στην θερμή. Η διαδικασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία δυναμικού το οποίο τελικά θα πάρει τιμή ικανή να εμποδίσει οποιαδήποτε περαιτέρω μετατόπιση ηλεκτρονίων.[5]

#### Θεωρία ημιαγωγών

Οι ημιαγωγοί αποτελούν μια κατηγορία στερεών σωμάτων που χαρακτηρίζονται από μικρό αριθμό ελεύθερων ηλεκτρονίων σε αντίθεση με τα μέταλλα που παρουσιάζουν μεγάλο πλήθος ελεύθερων ηλεκτρονίων και τους μονωτές που διαθέτουν ελάχιστα ελεύθερα ηλεκτρόνια.

Πιο συγκεκριμένα οι ημιαγωγοί έχουν τιμές ειδικής αντίστασης στην περιοχή  $10^{-4} - 10^{-7} \Omega \cdot \text{m}$ , ενώ τα μέταλλα τιμές της τάξης του  $10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$  και οι μονωτές μεγαλύτερες του  $10^{12} \Omega \cdot \text{m}$ . Μια άλλη σημαντική διαφορά που εμφανίζουν σε σχέση με τους αγωγούς και τους μονωτές είναι αυτή που σχετίζεται με τις τιμές που εμφανίζει το ενεργειακό χάσμα  $E_g$  (energy gap) μεταξύ των ζωνών αγωγιμότητας και σθένους.

### 1.3.1 Ενδογενείς ημιαγωγοί

Έτσι ονομάζονται οι ημιαγωγοί οι οποίοι δεν έχουν καμία πρόσμιξη. Οι πλέον συνηθισμένοι ημιαγωγοί σε ηλεκτρονικές διατάξεις είναι το γερμάνιο (Ge) και το πυρίτιο (Si).

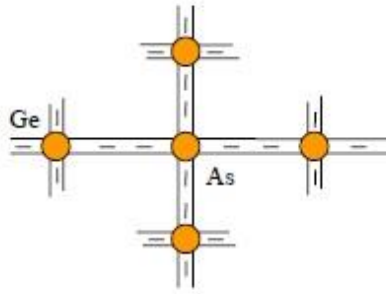
Το άτομο του Ge αποτελείται από πυρήνα με 32 πρωτόνια γύρω από τον οποίο περιστρέφονται 32 ηλεκτρόνια. Τα ηλεκτρόνια σθένους που βρίσκονται στην εξωτερική στοιβάδα είναι 4. Κάθε άτομο γερμανίου συνεισφέρει κάθε ένα από τα 4 ηλεκτρόνια σε αντίστοιχο γειτονικό άτομο και έτσι δημιουργούνται **ομοιοπολικοί δεσμοί** που συγκρατούν τα άτομα μεταξύ τους στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Όταν η θερμοκρασία του ημιαγωγού είναι κοντά στο απόλυτο μηδέν τα ηλεκτρόνια σθένους συγκρατούνται στους ομοιοπολικούς αυτούς δεσμούς, ενώ όταν η θερμοκρασία αυξηθεί είναι δυνατό να μεταπηδήσουν ορισμένα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας ξεπερνώντας το ενεργειακό χάσμα. Έτσι δημιουργούνται ελεύθερα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας και αντίστοιχες σπές στη ζώνη σθένους με φορτία ( $h^+$ ) η κάθε μια. Όταν στον ημιαγωγό εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο θα συμβεί όχι μόνο μετακίνηση των ηλεκτρονίων της ζώνης αγωγιμότητας αλλά ταυτόχρονα και οπών σε αντίθετη φορά. [6]

### 1.3.2 Ημιαγωγοί προσμίξεων

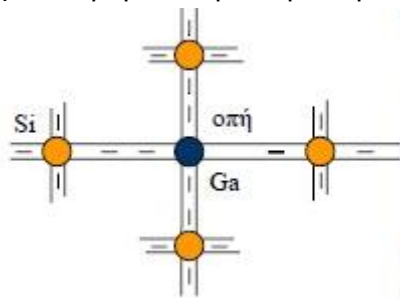
#### Ημιαγωγοί τύπου N

Αν σε ένα ενδογενή ημιαγωγό, όπως το Ge, προστεθεί μικρή ποσότητα πεντασθενούς στοιχείου π.χ αρσενικού (As), τα 4 ηλεκτρόνια σθένους του As θα δημιουργήσουν με τα αντίστοιχα 4 των γειτονικών ατόμων του Ge ομοιοπολικούς δεσμούς και θα μείνει αδέσμευτο το 5<sup>ο</sup> ηλεκτρόνιο του ατόμου του As όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα, που μπορεί να απομακρυνθεί σχετικά εύκολα λόγω της θερμικής κίνησης, ακόμη και σε χαμηλή θερμοκρασία. Το άτομο του αρσενικού λέγεται **δότης**. Αυξάνοντας τον αριθμό των δοτών σ' ένα ημιαγωγό γερμανίου, αυξάνουμε τον αριθμό των ελεύθερων ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα την δημιουργία ενός μικρού ρεύματος, όταν ο ημιαγωγός βρεθεί σε ηλεκτρικό πεδίο. Οι ημιαγωγοί του τύπου αυτού καλούνται **ημιαγωγοί τύπου n**.



### Ημιαγωγοί τύπου P

Αν ένα τρισθενές στοιχείο π.χ το γάλιο, εισαχθεί στον ημιαγωγό Si τότε τα τρία ηλεκτρόνια σθένους του Ga δημιουργούν ομοιοπολικούς δεσμούς με τα τρία ηλεκτρόνια σθένους τριών γειτονικών ατόμων Si, ενώ αυτό δεν συμβαίνει με το 4<sup>ο</sup> γειτονικό άτομο του Si όπως φαίνεται στην παρακάτω εικόνα. Η θέση του ηλεκτρονίου που "λείπει" για να συμπληρωθεί ο ομοιοπολικός δεσμός είναι μια οπή στο κρυσταλλικό πλέγμα και μπορεί να καλυφθεί από ένα ηλεκτρόνιο σθένους ενός γειτονικού ατόμου Si που θα μεταπηδήσει στη θέση αυτή.

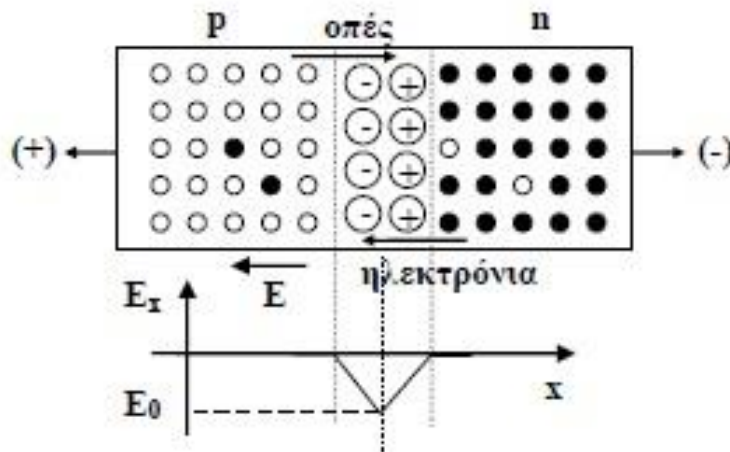


Οι προσμίξεις αυτές των οποίων τα άτομα αποδίδουν οπές στο κρυσταλλικό πλέγμα και συνεπώς δέχονται ηλεκτρόνια ονομάζονται ημιαγωγοί τύπου p (αποδέκτες). Στους ημιαγωγούς αυτού του τύπου ο αριθμός των οπών είναι κατά πολύ μεγαλύτερος αυτού που διαθέτει ο ενδογενής ημιαγωγός.

### 1.3.3 Η επαφή P-N

Θεωρούμε έναν ενδογενή ημιαγωγό από τον οποίο έχουν προκύψει με προσμίξεις δυο τύποι ημιαγωγών: ένας τύπου p και ένας τύπου n, όπως προαναφέραμε. Αν οι δυο αυτοί ημιαγωγοί ενωθούν, η διαχωριστική τους επιφάνεια ονομάζεται επαφή p-n. Αμέσως μετά την ένωση των δυο ημιαγωγών τα ηλεκτρόνια που πλεονάζουν στην περιοχή n αρχίζουν να διαχέονται προς την περιοχή p και αντιστρόφως οι οπές να διαχέονται από την περιοχή p προς την περιοχή n. Τα εισερχόμενα ηλεκτρόνια στην περιοχή p εξουδετερώνουν ένα αριθμό οπών με αποτέλεσμα τη δημιουργία αρνητικών ιόντων.

Το αντίστροφο παρατηρείται στην περιοχή n, όπου οι εισερχόμενες, λόγω διάχυσης οπές εξουδετερώνονται από τα ηλεκτρόνια αυτού του τμήματος. Έτσι τα άτομα εδώ επειδή χάνουν ηλεκτρόνια μετατρέπονται σε θετικά ιόντα (Σχήμα 4).



Σχήμα 4

Με αυτόν τον τρόπο σε μία στενή περιοχή γύρω από την επαφή (τάξης 1-2  $\mu\text{m}$ ) δεν υπάρχουν ούτε ελεύθερα ηλεκτρόνια ούτε οπές. Υπό αυτή την έννοια η περιοχή καλείται περιοχή απογύμνωσης.

Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου που δημιουργείται στην περιοχή αυτή κατευθύνεται από την περιοχή n προς την περιοχή p. Όταν η ένταση αυτή αποκτήσει ορισμένη τιμή παύει το φαινόμενο της διάχυσης των ηλεκτρονίων και οπών. [6]

## 1.4 Θερμοηλεκτρικά υλικά

### 1.4.1 Γενικά

Τα υλικά που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως ημιαγωγοί. Οι αυξημένες απαιτήσεις των εφαρμογών οδηγούν την έρευνα στη συνεχή αναζήτηση νέων και βελτιωμένων υλικών. Έτσι η μελέτη των θερμοηλεκτρικών υλικών αποτελεί πλέον σύγχρονο αντικείμενο σε θέματα έρευνας και τεχνολογίας προηγμένων υλικών σε παγκόσμιο επίπεδο επειδή ακριβώς σχετίζεται άμεσα με την παραγωγή ενέργειας.

Στην βιβλιογραφία έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά θερμοηλεκτρικά υλικά. Τα θερμοηλεκτρικά υλικά που θα χρησιμοποιηθούν στην εκάστοτε εφαρμογή, είτε για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας είτε για ψύξη/θέρμανση, πρέπει να επιλέγονται πρωτίστως σύμφωνα με τις επικείμενες θερμοκρασίες λειτουργίας.

Αρχικά, στα μονωτικά υλικά παρόλο που ο συντελεστής Seebeck μπορεί να είναι αρκετά μεγάλος, η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι υπερβολικά μικρή με αποτέλεσμα ο συντελεστής ZT να είναι επίσης πολύ μικρός. Τα μέταλλα, παρομοίως, έχουν μικρό συντελεστή ZT διότι μολονότι έχουν αρκετά μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα, παρουσιάζουν μικρό συντελεστή Seebeck αλλά και μεγάλη θερμική αγωγιμότητα [19],[4]. Επομένως, τα παραπάνω επιθυμητά χαρακτηριστικά που επιζητούνταν για θερμοηλεκτρικές εφαρμογές εντοπίστηκαν τελικά στους ημιαγωγούς και σε διάφορα κράματα μεταξύ τους αφού υποστούν διάφορες διαδικασίες επεξεργασίας, όπως είναι αυτή του ντοπαρίσματος. Έτσι σε όλα τα θερμοηλεκτρικά υλικά που χρησιμοποιούνται, γίνονται κατάλληλες διαδικασίες ντοπαρίσματος και σχηματίζονται διαφορετικά κράματα με προσμίξεις p και n τύπου αντίστοιχα, τα οποία χρησιμοποιούνται για την δημιουργία των θερμοζευγών.

Τεχνολογικά, οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες έχουν λίγα κοινά με τις ψήκτρες. Οι θερμοηλεκτρικές ψήκτρες έχουν μέγιστο συντελεστή απόδοσης για μικρές σχετικά θερμοκρασιακές διαφορές σε αντίθεση με τις θερμοηλεκτρογεννήτριες οι οποίες έχουν μέγιστη απόδοση για μεγάλες θερμοκρασιακές διαφορές. Ως συνέπεια των υψηλών θερμοκρασιών λειτουργίας των θερμοηλεκτρικών γεννητριών, απαιτείται διαφορετική τεχνολογία συγκολλήσεων σε σχέση με τις θερμοηλεκτρικές ψήκτρες.

Επιπροσθέτως, απαιτείται η χρήση διαφορετικών θερμοηλεκτρικών υλικών. Τα πλέον ευρέως χρησιμοποιούμενα θερμοηλεκτρικά υλικά για τις θερμοηλεκτρικές γεννήτριες είναι κράματα χημικής ενώσεως Μολύβδου και Τελλουρίου ( PbTe ) καθώς επίσης και Πυριτίου και Γερμανίου. Οι θερμοηλεκτρικές ψήκτρες αποτελούνται κατά κύριο λόγο από κράματα Βισμούθιου ( Bi ), Αντιμονίου ( Sb ), Τελλουρίου ( Te ) και Σεληνίου ( Se ) βελτιστοποιημένα για λειτουργία σε θερμοκρασίες από  $-90^{\circ}\text{C}$  μέχρι και  $125^{\circ}\text{C}$ . Αυτά τα υλικά παρουσιάζουν την καλύτερη θερμοηλεκτρική απόδοση σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος είτε πρόκειται για ψύξη, είτε για άντληση θερμότητας, είτε για παραγωγή ενέργειας. Συνεπώς, μια θερμοηλεκτρική ψήκτρα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή ενέργειας με μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με μια θερμοηλεκτρική γεννήτρια για χαμηλές θερμοκρασιακές διαφορές, όπως αυτές που συναντώνται στο περιβάλλον [21].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, για την αξιολόγηση των διαφορετικών υλικών χρησιμοποιείται κατεξοχήν ο συντελεστής ZT. Για τα περισσότερα εμπορικά θερμοηλεκτρικά στοιχεία ο συντελεστής αυτός παίρνει τιμές κοντά στο 0,7 σε θερμοκρασίες δωματίου. Στο σχήμα 7 απεικονίζεται ο συντελεστής ZT για μερικά από τα πιο ευρέως εμπορικά χρησιμοποιούμενα θερμοηλεκτρικά υλικά ως συνάρτηση της θερμοκρασίας. Τα προαναφερθέντα θερμοηλεκτρικά υλικά δεν προβλέπεται να αντικατασταθούν από καινούρια για τα επόμενα χρόνια [22]. Με την ανάπτυξη της νανοτεχνολογίας τα τελευταία χρόνια δίνεται η δυνατότητα να τροποποιούνται τα υπάρχοντα θερμοηλεκτρικά υλικά και μέσω αυτών να κατασκευάζονται καινούρια. Τέτοιου είδους καινούρια υλικά που κατασκευάστηκαν εργαστηριακά αποτελούν και τα κβαντικά πηγάδια ( Quantum Wells ). Αυτά αποτελούνται από διαδοχικά στρώματα Πυριτίου και κράματος Γερμανίου-Πυριτίου, πάχους 10 nm. Με τα υλικά

αυτά βελτιώνονται όλες οι θερμοηλεκτρικές ιδιότητες, με αποτέλεσμα πειραματικές μετρήσεις να έχουν δώσει τιμές ZT καλύτερες από 3 σε θερμοκρασία δωματίου [23].

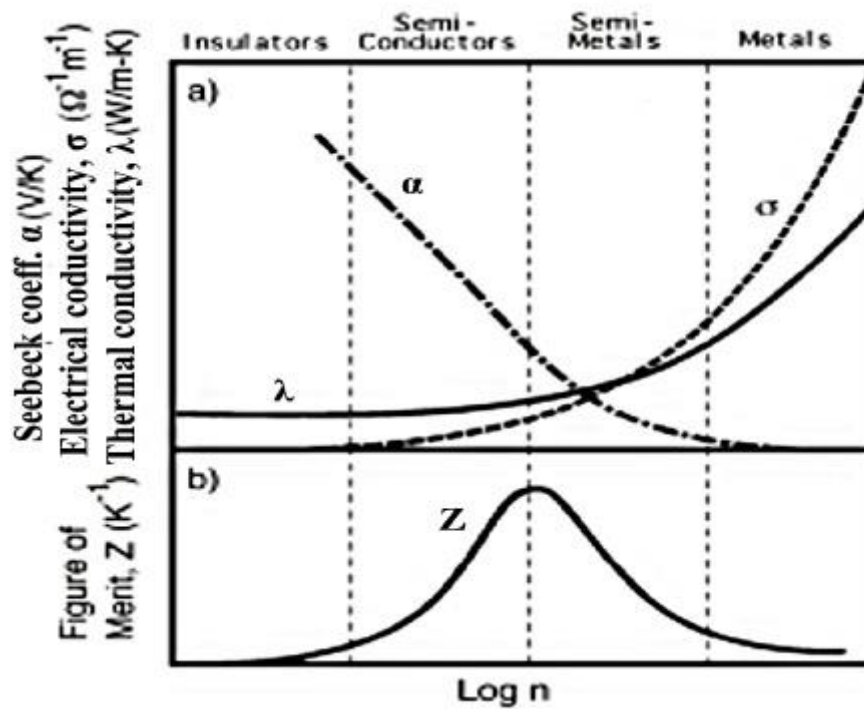
#### 1.4.2 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες θερμοηλεκτρικών υλικών

Η θερμοηλεκτρική τεχνολογία, μια τεχνολογία φιλική στο περιβάλλον, προσελκύει όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια, λόγω των πλεονεκτημάτων της και των πολλαπλών εφαρμογών της.

Οι θερμοηλεκτρικές διατάξεις είναι διατάξεις στερεάς κατάστασης που χρησιμοποιούνται σε ολοένα και μεγαλύτερο αριθμό εφαρμογών, κυρίως σε εξειδικευμένες εφαρμογές ψύξης, αλλά και σε γεννήτριες παραγωγής ρεύματος, λόγω της ικανότητας τους να μετατρέπουν την θερμική ενέργεια σε ηλεκτρική και το αντίστροφο. Με δεδομένη την επιτακτική ανάγκη για εναλλακτικές μορφές ενέργειας, οι θερμοηλεκτρικές γεννήτριες παραγωγής ισχύος υπόσχονται σημαντικότερες εφαρμογές όσον αφορά την μετατροπή της συνήθως χαμένης θερμικής ενέργειας (π.χ. εξατμίσεις αυτοκινήτων) σε ηλεκτρική ενέργεια.

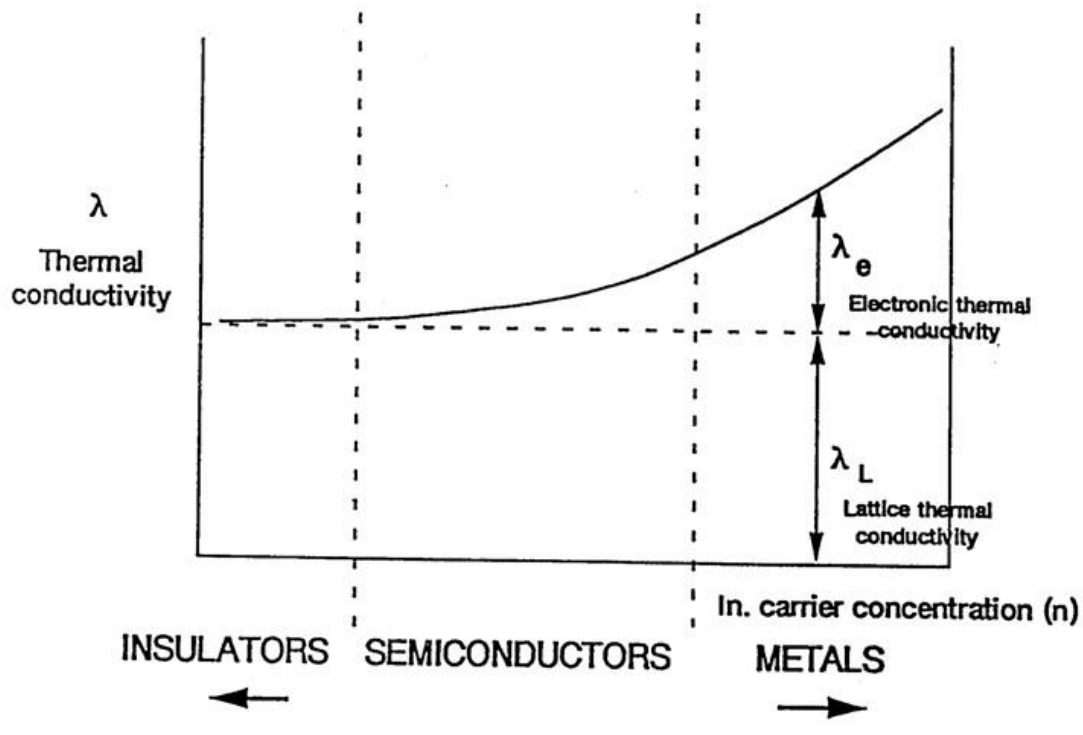
Για την κατασκευή αποδοτικών TEC και TEG, απαιτείται από τα θερμοηλεκτρικά υλικά μεγάλη τιμή του συντελεστή Seebeck. Τα μέταλλα έχουν συντελεστές Seebeck της τάξης των  $\mu\text{V/K}$ . Οι τιμές αυτές είναι πολύ χαμηλές για πρακτικές εφαρμογές. Επομένως η χρήση τους περιορίζεται στην κατασκευή θερμοζευγών. Αντίθετα, πολλοί ημιαγωγοί έχουν συντελεστές Seebeck της τάξης των εκατοντάδων  $\mu\text{V/K}$ . Ωστόσο, υπάρχουν και άλλοι σημαντικοί παράγοντες για τον χαρακτηρισμό ενός θερμοηλεκτρικού υλικού. Η μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα ( $\sigma$ ) είναι πολύ σημαντική, για την αποφυγή της θερμότητας Joule, που είναι απώλεια. Επιπλέον, ένα καλό θερμοηλεκτρικό υλικό πρέπει να έχει μικρή θερμική αγωγιμότητα ( $\lambda$ ), ώστε να μπορεί να διατηρηθεί εύκολα η θερμή και ψυχρή περιοχή στα δύο άκρα του. Όλα τα πιο πάνω χαρακτηριστικά, μπορούν να ενσωματωθούν στην τιμή  $Z = \alpha^2 \frac{\sigma}{\lambda}$ , που είναι ο “ενδείκτης ποιότητας” (figure of merit) ενός θερμοηλεκτρικού υλικού. Επειδή ο Z μεταβάλλεται με την θερμοκρασία (μονάδα 1/T), ένα χρήσιμο μέγεθος για την κατάταξη των υλικών είναι ο “αδιάστατος figure of merit”  $Z^*T$ .





Εικόνα 5 α)Θερμοηλεκτρικά χαρακτηριστικά των μετάλλων, ημιαγωγών και μονωτών συναρτήσει της συγκέντρωσης φορέων n. β) Figure of merit [7].

Οι τρεις παράμετροι  $\alpha$ ,  $\sigma$  και  $\lambda$ , εξαρτώνται από την συγκέντρωση των φορέων του υλικού  $n$ , όπως φαίνεται στην Εικόνα 5. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνει με την αύξηση της συγκέντρωσης φορέων  $n$ , ενώ η θερμική αγωγιμότητα έχει δυο συνεισφορές: τη συνεισφορά του πλέγματος  $\lambda_L$  και τη συνεισφορά των φορέων φορτίου  $\lambda_e$  (Εικόνα 6). Η συνεισφορά των φορέων φορτίου στη θερμική αγωγιμότητα αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του  $n$ . Τα μέταλλα έχουν πολύ υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα (συγκέντρωση φορέων περίπου  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ), αλλά πολύ χαμηλό συντελεστή Seebeck και υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Αντίθετα, οι μονωτές έχουν υψηλό συντελεστή Seebeck και χαμηλή θερμική αγωγιμότητα, η ηλεκτρική τους όμως αγωγιμότητα είναι πολύ χαμηλή. Η καλύτερη επιλογή φαίνεται να είναι οι υψηλής πρόσμιξης (heavily doped) ημιαγωγοί με συγκέντρωση φορέων  $10^{19} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  και με τιμές των  $\alpha$  (συντελεστής Seebeck) και  $\sigma$  (ηλεκτρική αγωγιμότητα) ενδιάμεσες των μετάλλων και μονωτών. [1] Στην περιοχή αυτή, εμφανίζονται και οι μέγιστες τιμές του ενδείκτη ποιότητας  $Z$ .



Εικόνα 6 - Μεταβολή της θερμικής αγωγιμότητας των υλικών συναρτήσει της συγκέντρωσης φορέων  $n$ .

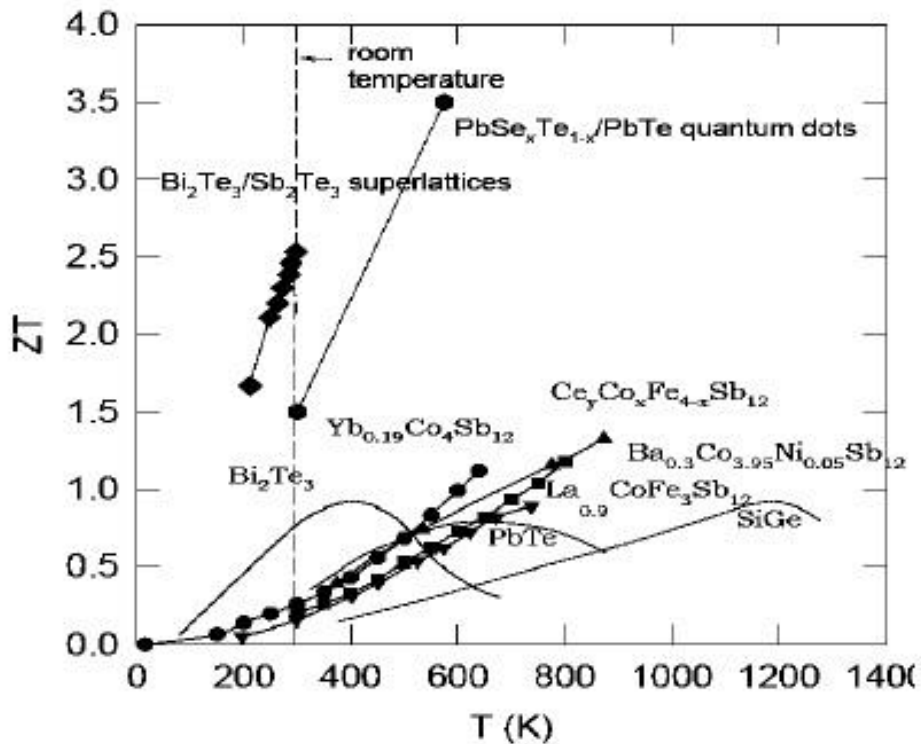
Είναι σημαντική επίσης και η επιλογή του τύπου των φορέων. Η κατεύθυνση των φαινομένων Seebeck και Peltier εξαρτάται από το είδος των φορέων, αν δηλαδή επικρατούν τα ηλεκτρόνια ή οι οπές. Όταν στο υλικό υπάρχουν και οι δύο τύποι φορέων, ο συντελεστής Seebeck δίδεται από τη σχέση  $\alpha = \frac{\alpha_n \sigma_n + \alpha_p \sigma_p}{\sigma_n + \sigma_p}$  [8], όπου  $\alpha_n$

και  $\alpha_p$  οι συνεισφορές των ηλεκτρονίων και οπών και  $\sigma_n$  και  $\sigma_p$  οι ηλεκτρικές τους αγωγιμότητες. Δεδομένου ότι τα  $\alpha_n$  και  $\alpha_p$  έχουν αντίθετο πρόσημο, ο συνολικός συντελεστής Seebeck  $\alpha$  μειώνεται όταν το πλήθος των δύο τύπων φορέων είναι στην ίδια τάξη μεγέθους. Οι καθαροί ημιαγωγοί περιέχουν και τους δύο τύπους φορέων, επομένως δεν είναι πολύ κατάλληλα θερμοηλεκτρικά υλικά. Αντίθετα, οι ημιαγωγοί με προσμίξεις (extrinsic), όπου επικρατεί ένας τύπος φορέων, φαίνεται να είναι η καλύτερη επιλογή.

### 1.4.3 Έρευνα και τάσεις στα θερμοηλεκτρικά υλικά

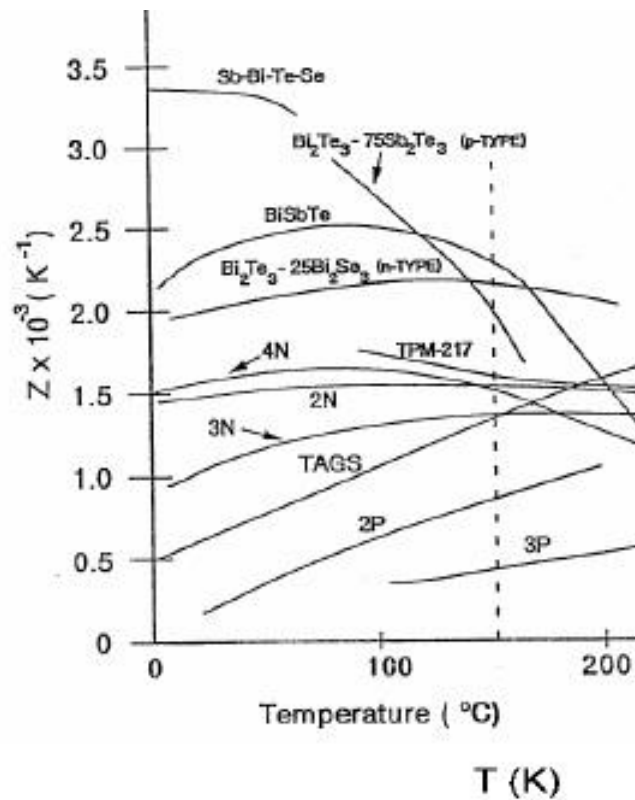
Στις εφαρμογές TEG, η απόδοση εξαρτάται από την διαφορά θερμοκρασιών  $\Delta T$  στις οποίες λειτουργεί η διάταξη, από την μέση θερμοκρασία λειτουργίας  $T_m$  και από την ικανότητα του θερμοηλεκτρικού υλικού, που εκφράζεται από την τιμή του  $Z$ . Στις εφαρμογές ψύξης, τόσο η ελάχιστη θερμοκρασία όσο και ο συντελεστής

επίδοσης COP (coefficient of performance) εξαρτώνται από την τιμή του Z. Επομένως και στις δυο περιπτώσεις, για συγκεκριμένη περιοχή θερμοκρασιών λειτουργίας, είναι επιθυμητή μια μεγάλη τιμή του Z. Οι προσπάθειες των ερευνητών κατευθύνονται στην αύξηση της απόδοσης των υπάρχοντων θερμοηλεκτρικών υλικών αλλά και στην δημιουργία νέων. Οι προσπάθειες επικεντρώνονται στη μείωση της θερμικής αγωγιμότητας του πλέγματος με την ανάπτυξη τεχνικών που επηρεάζουν την μικροδομή του υλικού. Τέτοιες τεχνικές περιλαμβάνουν την κραμάτωση στερεών διαλυμάτων (solid-solution alloying) ημιαγωγών και τη διασπορά αδρανών σωματιδίων, ώστε να διαταραχθεί η κανονική δομή των κρυστάλλων και να μειωθεί η ικανότητα του υλικού να μεταφέρει θερμότητα μέσω των δονήσεων του πλέγματος (φωνόνια) [7]. Μια άλλη ιδέα είναι να αυξηθεί ο παράγοντας  $a^2\sigma$  με την διαχείριση της ηλεκτρονικής πυκνότητας καταστάσεων (DOS) χρησιμοποιώντας κβαντικά φαινόμενα περιορισμού (quantum confinement effects) [9]. Ακόμη, μια προσπάθεια για την αύξηση του ZT γίνεται με την εισαγωγή μιας στενής συνάρτησης κατανομής μεταφοράς ηλεκτρονίων  $\Sigma(\epsilon)$  κοντά στο χημικό δυναμικό [10]. Οι δυο τελευταίες κατευθύνσεις προϋποθέτουν καταστάσεις συντονισμού (resonant-like states) κοντά στην ενέργεια Fermi. Μια ομάδα από σύμπλοκα chalcogenide compounds ( $AgPbmSbTe_{2-m}$ ) δίνει νέες ελπίδες για την κατασκευή βελτιωμένων θερμοηλεκτρικών υλικών υψηλών θερμοκρασιών. Κάποια μέλη της ομάδας αυτής ( $m=18$ ), με κατάλληλες προσμίξεις, αναφέρεται ότι εμφανίζουν μεγάλες τιμές ZT ( $\sim 2.2$ ) στους 8000 K. [11] Στα τέλη της δεκαετίας του 90, διαπιστώθηκε ότι υμένια κβαντικού φρέατος (quantum well films) από Si/SiGe, που είχαν κατασκευαστεί για άλλους σκοπούς, παρουσίαζαν πολύ καλές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες. Από τότε, έχουν μελετηθεί επίσης υμένια από B4C/B2C καθώς και από Si/SiC (για την αντικατάσταση του Si/SiGe στις ψηλές θερμοκρασίες). Τα υμένια κβαντικού φρέατος φαίνεται να είναι από τα υποψήφια υλικά για εφαρμογές μετατροπής ενέργειας, καθώς έχουν δείκτη ZT έως 4 (Εικόνα 7), με δυνατότητες και περαιτέρω αύξησής του. [12]



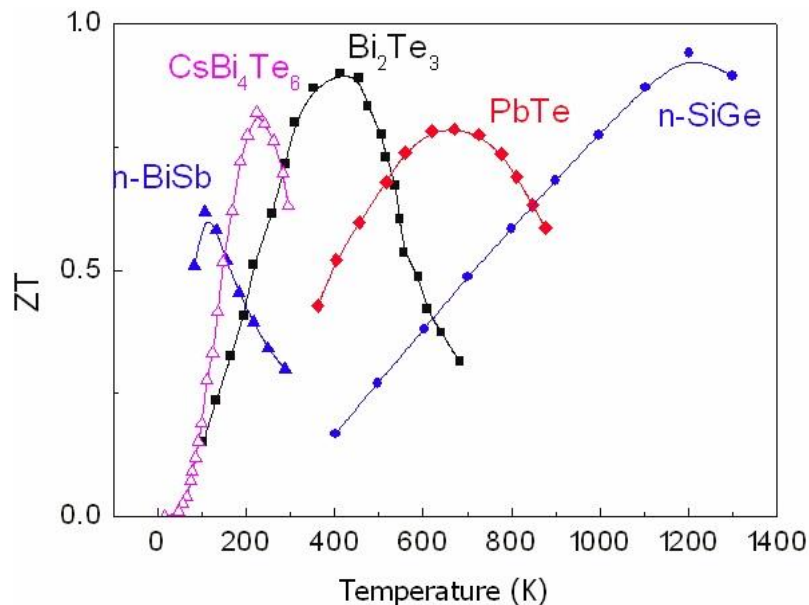
Εικόνα 7 - Αδιάστατος συντελεστής ZT (figure of merit) θερμοηλεκτρικών υλικών στην περιοχή θερμοκρασιών 0-1300K [8]

Στις υπάρχουσες σήμερα εφαρμογές, γενικά χρησιμοποιούνται ημιαγωγοί στενού ενεργειακού χάσματος, τόσο για διατάξεις TEC όσο και για TEG. Τα θερμοηλεκτρικά στοιχεία των περισσότερων διατάξεων ψύξης κατασκευάζονται από κράματα (75:25%) ενώσεων βισμούθιου-τελλουρίου ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) / αντιμονίου-τελλουρίου ( $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ) (p τύπου) και βισμούθιου-τελλουρίου / βισμούθιου σεληνίου ( $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ) (n τύπου), που είναι τα γνωστά σήμερα υλικά με τις μεγαλύτερες τιμές Z για περιοχές λειτουργίας κοντά στη θερμοκρασία δωματίου (Εικόνα 8).



Εικόνα 8 - Συντελεστής Z (figure of merit) θερμοηλεκτρικών υλικών στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών [1]

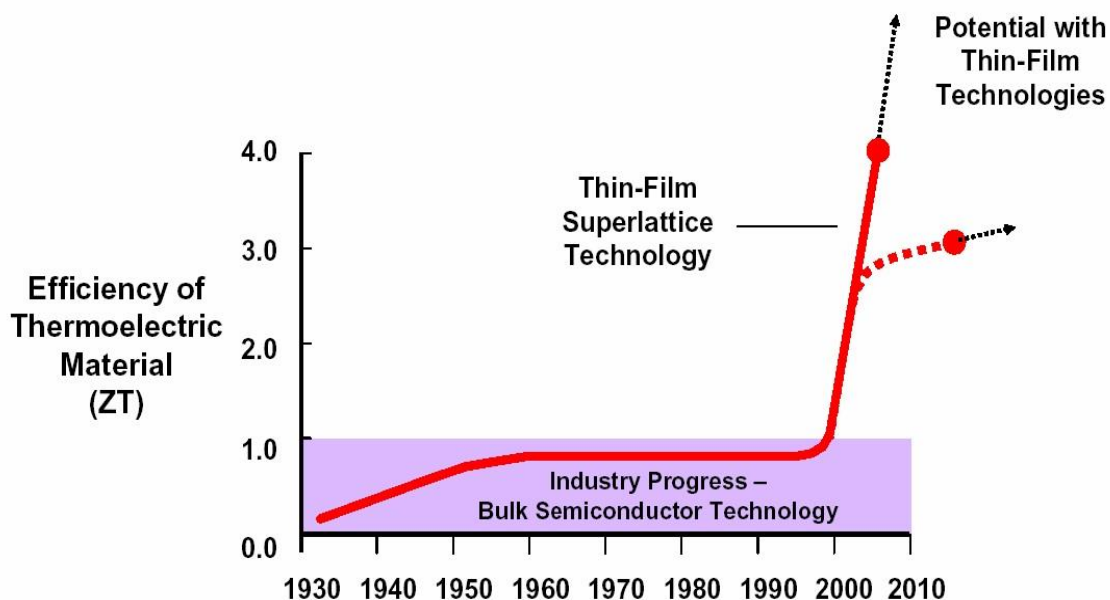
Για εφαρμογές TEG σε υψηλότερες θερμοκρασίες, συχνά χρησιμοποιούνται ενώσεις μολύβδου –τελλουρίου (PbTe) και κράματα πυριτίου –γερμανίου (Si-Ge) (Εικόνα 9).



Εικόνα 9 - Αδιάστατος συντελεστής ZT (figure of merit) θερμοηλεκτρικών υλικών στην περιοχή θερμοκρασιών 0-1300K [14]

Η πιθανή αύξηση στο μέλλον του figure of merit των θερμοηλεκτρικών υλικών

(Εικόνα 10) αναμένεται να διευρύνει σημαντικά το πεδίο των εφαρμογών τους και να τους δώσει κυρίαρχο ρόλο στον τομέα ανάκτησης της απορριπτόμενης ενέργειας [15],[16], [17],[18].

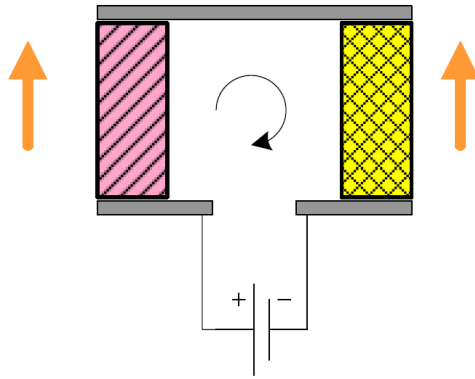


Εικόνα 10 - Πορεία αύξησης του *figure of merit* των θερμοηλεκτρικών υλικών έως σήμερα και πιθανή περαιτέρω εξέλιξη. [15]

## 1.5 Θερμοηλεκτρικές διατάξεις

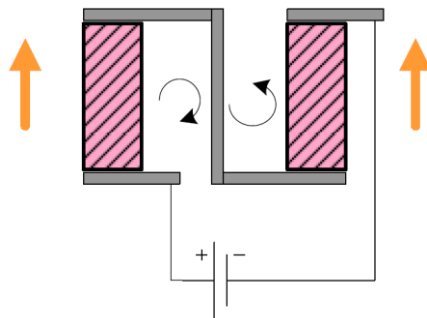
### 1.5.1 Περιγραφή - Τρόποι Σύνδεσης Θερμοηλεκτρικών (TE) Στοιχείων

Το απλούστερο θερμοηλεκτρικό στοιχείο (Thermoelectric Element – TE), TEG ή TEC, μπορεί να κατασκευαστεί από δύο παραλληλεπίπεδα τεμάχια θερμοηλεκτρικού υλικού, όπου το ένα είναι p τύπου ενώ το άλλο n τύπου. Οι επίπεδες επιφάνειές τους συνδέονται ηλεκτρικά με μεταλλικούς αγωγούς. Τα υλικά τύπου p μεταφέρουν την θερμότητα προς την ίδια κατεύθυνση με τη φορά του ηλεκτρικού ρεύματος, ενώ τα τύπου n προς την αντίθετη. Επομένως, στη διάταξη του σχήματος, οι κάτω επιφάνειες απορροφούν θερμότητα και ψύχονται, ενώ οι επάνω δέχονται την μεταφερόμενη θερμότητα και θερμαίνονται.



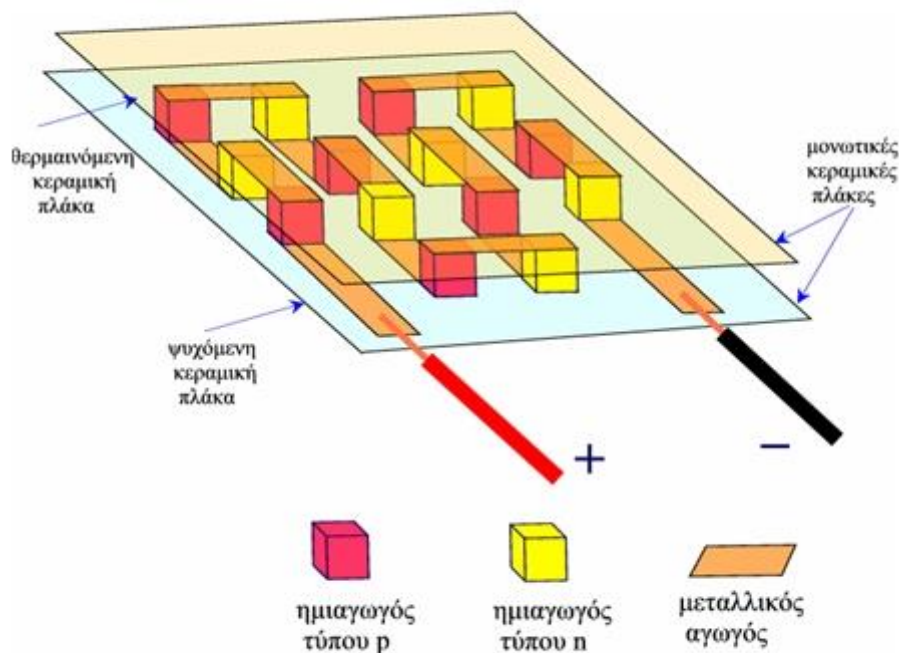
Εικόνα 1: Σχηματικό διάγραμμα θερμοηλεκτρικού στοιχείου ψύξης που αποτελείται από p και n τύπου θερμοηλεκτρικά υλικά

Αντίστοιχα, θα μπορούσε να κατασκευαστεί θερμοηλεκτρικό στοιχείο με την χρήση δύο τεμαχίων τύπου p (ή δύο τύπου n). Στην περίπτωση όμως αυτή, οι μεταλλικοί αγωγοί σχηματίζουν ανεπιθύμητες θερμογέφυρες και η πολυπλοκότερη ηλεκτρική συνδεσμολογία δημιουργεί κατασκευαστικά προβλήματα, ειδικά όταν πρόκειται να συνδεθούν περισσότερα των δύο θερμοστοιχεία.



Εικόνα 2: Σχηματικό διάγραμμα θερμοηλεκτρικού στοιχείου ψύξης, που αποτελείται από δύο τύπου p θερμοηλεκτρικά υλικά

Οι θερμοηλεκτρικές διατάξεις (TE modules) κατά κανόνα κατασκευάζονται ως συστοιχία p/n θερμοηλεκτρικών στοιχείων, τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους ηλεκτρικά σε σειρά, ενώ θερμικά παράλληλα. Δύο κεραμικές πλάκες στην επάνω και κάτω πλευρά, εξασφαλίζουν την ηλεκτρική μόνωση των στοιχείων και την μεταφορά της θερμότητας. Ένα tec υψηλής ισχύος συνήθως έχει 127 ζεύγη (couples) συνδέσεων οπότε τα  $\sim 55\text{mV}$  κάθε σύνδεσης μας δίνουν μια λογική τάση τροφοδοσίας ( $127 \times 2 \times 55\text{mV} = 14\text{V}$ )



Εικόνα 14: Σχηματικό διάγραμμα θερμοηλεκτρικής διάταξης αποτελούμενη από ημιαγωγούς p και n τύπου . Τα θερμοηλεκτρικά στοιχεία συνδέονται ηλεκτρικά σε σειρά και θερμικά παράλληλα

Οι θερμοηλεκτρικές διατάξεις που διατίθενται εμπορικά, περιέχουν από ένα ζεύγος έως μερικές εκατοντάδες θερμοστοιχεία από βισμούθιο-τελλούριο ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ), ενώ για την επίτευξη υψηλότερης θερμοκρασιακής διαφοράς ( $\Delta T$ ) στην ψύξη, κατασκευάζονται διατάξεις περισσότερων του ενός (έως και έξι) επιπέδων .Η τάση, το ρεύμα και οι θερμοκρασίες λειτουργίας των διαφόρων θερμοηλεκτρικών διατάξεων ποικίλλει, όπως και η ικανότητα άντλησης θερμότητας. Η τάση που επικρατεί τελευταία, είναι η κατασκευή modules με μεγάλο αριθμό ζευγών, που λειτουργούν σε χαμηλότερες εντάσεις ρεύματος .Η θερμοκρασία λειτουργίας της θερμής πλευράς των περισσότερων TE modules περιορίζεται στην περιοχή των  $80\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ , αν και κατασκευάζονται σειρές που αντέχουν έως  $225\text{ }^\circ\text{C}$ . Το κύριο πρόβλημα στις ψηλές θερμοκρασίες, είναι η αντοχή των συγκολλήσεων. Οι κεραμικές πλάκες κατασκευάζονται κατά κανόνα από αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) και οι συγκολλήσεις γίνονται από BiSn ή SnSb στις σειρές που είναι ανθεκτικές στις ψηλές θερμοκρασίες.

### 1.5.2 TE modules : ως TE-cooler (TEC) και ως TE-generator (TEG)

Η αντιστρεπτότητα του φαινομένου Peltier, επιτρέπει την χρήση των TE modules τόσο για εφαρμογές ψύξης με την παροχή ρεύματος, όσο και για εφαρμογές παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος με την εφαρμογή θερμοκρασιακής διαφοράς ανάμεσα στις δύο επιφάνειες του module. Αν και θεωρητικά θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί το ίδιο TE module και για τις δύο περιπτώσεις, αυτό γίνεται σπάνια. Συνήθως για την



περίπτωση παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος, κατασκευάζονται από τις εταιρείες διαφορετικού τύπου modules (TEGs) με τη χρήση βελτιστοποιημένων θερμοηλεκτρικών υλικών για την εφαρμογή αυτή. Στις εφαρμογές ψύξης, με δεδομένα την ακόμη σχετικά μικρή απόδοση και υψηλό κόστος των TECs, η χρήση τους έχει ορισμένα ισχυρά πλεονεκτήματα απέναντι στις συμβατικές διατάξεις ψύξης με συμπιεστή και σε ορισμένες περιπτώσεις η εφαρμογή τους είναι μονόδρομος, διότι:

- Είναι ολοκληρωμένες ψυκτικές διατάξεις που απαιτούν ελάχιστο χώρο έχοντας πολύ μικρό βάρος και όγκο.
- Δεν έχουν κινούμενα μέρη, επομένως απαιτείται ελάχιστη συντήρηση.
- Η διάρκεια ζωής τους ξεπερνά τις 100.000 ώρες.
- Δεν περιέχουν χλωροφθοράνθρακες ή άλλα υλικά που χρειάζονται περιοδική αναπλήρωση και έχουν αρνητικές περιβαλλοντολογικές συνέπειες.
- Μπορεί να επιτευχθεί πολύ ακριβής έλεγχος της θερμοκρασίας (με ακρίβεια 1 °F) με τη χρήση κατάλληλων κυκλωμάτων υποστήριξης.
- Η λειτουργία τους δεν εξαρτάται από την θέση και την κλίση τοποθέτησης.
- Μπορούν να λειτουργήσουν σε συνθήκες κενού.
- Χρησιμοποιούν συνεχές ρεύμα χαμηλής τάσης, που σε ορισμένες εφαρμογές είναι εύκολα διαθέσιμο.
- Η λειτουργία τους είναι εύκολα αντιστρέψιμη. Με αλλαγή της πολικότητας του ρεύματος, μπορούν να λειτουργήσουν ως θερμαντήρες (heaters). Ο αριθμός και η ποικιλία των χρήσεων των TEC είναι συνεχώς αυξανόμενος. Εφαρμογές τους συναντώνται στην ψύξη ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, σε κλιματιστικά μικρών χώρων και θαλάμων, σε εργαστηριακές πλάκες ψύξης και θέρμανσης (solid-state air/plate heat pumps), σε ψύκτες νερού, υγρών και αναψυκτικών, σε εφαρμογές laser, σε όργανα ακριβείας και ελέγχου. Η συμβατότητα των TECs με την τάση του αυτοκινήτου, τα καθιστά ιδιαίτερα κατάλληλα για εφαρμογές μικρών ψυκτικών διατάξεων αυτοκινήτου.



Εικόνα 15 – Εφαρμογές TEC

Τα πλεονεκτήματα που αναφέρθηκαν προηγούμενα, ισχύουν και για τη χρήση των TE modules ως πηγών ηλεκτρικής ισχύος, με το πρόσθετο πλεονέκτημα της μη εκπομπής διοξειδίου του άνθρακα. Σε περιπτώσεις μετατροπής απορριπτόμενης θερμικής ενέργειας σε ηλεκτρική και σε απομακρυσμένες περιοχές εκτός δικτύου, όπου χρειάζεται ηλεκτρική ενέργεια, η χρήση τους μπορεί να αποβεί συμφέρουσα, παρά τον μικρό τους βαθμό απόδοσης. Έτσι υπάρχουν εκτεταμένες εφαρμογές των TEG στην διαστημική τεχνολογία και φαίνεται πολύ πιθανή η χρήση τους για ανάκτηση απορριπτόμενης ενέργειας από θερμοηλεκτρικούς σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας και από τους κινητήρες εσωτερικής καύσης των αυτοκινήτων.



Εικόνα 16: Εφαρμογές παραγωγής ηλεκτρικής ισχύος με TEG: α)Θερμοηλεκτρική γεννήτρια για την εκμετάλευση της απορριπτόμενης θερμότητας και την μετατροπή της σε ηλεκτρική ενέργεια

Σε κάθε περίπτωση, για την αποδοτική εφαρμογή των TE modules ως TEG, απαιτείται πέρα από την πηγή θερμότητας και η αποτελεσματική απαγωγή της, η όλη σχεδίαση της διάταξης αποτελώντας μια πρόκληση για τους σχεδιαστές.

Επιπλέον για την απόδοση της μέγιστης ισχύος, πρέπει η αντίσταση του ηλεκτρικού φορτίου να εξισωθεί με την αντίσταση του TEG. Αυτό σημαίνει ότι πρέπει να επιλεγεί ο βέλτιστος συνδυασμός των παράλληλα και σε σειρά συνδεδεμένων TE modules. Ακόμη, η όλη διάταξη θα πρέπει να σχεδιαστεί για την χειρότερη περίπτωση  $\Delta T$ , και να ληφθεί πρόβλεψη ότι η θερμή πλευρά δεν θα ξεπεράσει την μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας του TEG.

## 1.6 Συμπεράσματα – σύνοψη

Κατά το φαινόμενο Seebeck, δημιουργείται τάση στα άκρα θερμοζεύγους παρουσία θερμοκρασιακής διαφοράς, ενώ κατά το φαινόμενο Peltier η διέλευση ρεύματος δημιουργεί θερμοκρασιακή διαφορά. Ουσιαστικά, πρόκειται για την αντιστροφή του ίδιου φαινομένου. Ένα αποδοτικό ως γεννήτρια αλλά και ως ψυκτικό στοιχείο θερμοηλεκτρικό υλικό, πρέπει να παρουσιάζει ταυτόχρονα μεγάλη τιμή του συντελεστή Seebeck, μεγάλη ηλεκτρική αγωγιμότητα και μικρή θερμική αγωγιμότητα. Η ικανότητα αυτή, μπορεί να εκφραστεί από τον ενδείκτη ποιότητας  $Z$  ("figure of merit"). Καθώς η ικανότητα αυτή μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία, ένας πιο αντιπροσωπευτικός ενδείκτης αξίας είναι ο αδιάστατος παράγοντας  $ZT$ . Οι προσπάθειες των ερευνητών κατευθύνονται στην αύξηση της απόδοσης των υπάρχοντων θερμοηλεκτρικών υλικών αλλά και στην δημιουργία νέων. Τα σημερινά εμπορικά διατιθέμενα θερμοηλεκτρικά στοιχεία κατασκευάζονται από κράματα βισμούθιου-τελλουρίου και έχουν  $ZT$  λίγο χαμηλότερο από την μονάδα. Τα σύμπλοκα chalcogenide compounds για υψηλές θερμοκρασίες και τα θερμοηλεκτρικά στοιχεία κβαντικού φρέατος για χαμηλότερες, φαίνεται να είναι από τα υποψήφια υλικά για μελλοντικές εφαρμογές μετατροπής ενέργειας, καθώς έχουν δείκτη  $ZT$  έως 2,2 και 4 αντίστοιχα, με δυνατότητες και περαιτέρω αύξησής του.

Οι θερμοηλεκτρικές διατάξεις (TE modules) κατά κανόνα κατασκευάζονται ως συστοιχία  $p/n$  θερμοηλεκτρικών στοιχείων, τα οποία είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους ηλεκτρικά σε σειρά, ενώ θερμικά παράλληλα. Με δεδομένη την ακόμη σχετικά μικρή απόδοση και το υψηλό κόστος των TE modules, η χρήση τους περιορίζεται σε ορισμένες ειδικές εφαρμογές, όπου αναδεικνύονται τα ισχυρά τους πλεονεκτήματα απέναντι στις συμβατικές διατάξεις ψύξης με συμπιεστή, κυρίως των οποίων είναι η αξιόπιστη λειτουργία, οι μικρές διαστάσεις και η τοπική παραγωγή ψύξης. Εφαρμογές των TEC συναντώνται στην ψύξη ολοκληρωμένων κυκλωμάτων, σε κλιματιστικά μικρών χώρων, σε ψύκτες νερού και αναψυκτικών και σε εφαρμογές μικρών ψυκτικών διατάξεων αυτοκινήτου. Εκτεταμένες εφαρμογές των TEG, συναντώνται στη διαστημική τεχνολογία και σε απομακρυσμένες περιοχές εκτός δικτύου, όπου χρειάζεται ηλεκτρική ενέργεια.[18]

## Σύνοψη

Από μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στις ιδιότητες των θερμοηλεκτρικών υλικών, προκύπτει ότι τα χαρακτηριστικά των καλών θερμοηλεκτρικών υλικών θα πρέπει να είναι τα εξής:

1. Ο συντελεστής *Seebeck* θα πρέπει να έχει αρκετά μεγάλη τιμή. Οι ημιαγωγοί συνήθως έχουν μεγαλύτερο συντελεστή *Seebeck* από τα μέταλλα.
2. Το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού πρέπει να κυμαίνεται σε ένα λογικό εύρος τιμών για να έχουμε μεγάλο παράγοντα ισχύος. Κατά συνέπεια για ένα καλό θερμοηλεκτρικό υλικό το ενεργειακό χάσμα θα πρέπει να κυμαίνεται στην περιοχή  $5kBT < E_g < 10kBT$ . Όπως φαίνεται και από το εύρος του ενεργειακού χάσματος μπορεί να καθοριστεί και η κατάλληλη θερμοκρασία λειτουργίας.
3. Η συγκέντρωση των ελεύθερων φορέων πρέπει να είναι αρκετά υψηλή. Η μέγιστη τιμή του  $ZT$  αντιστοιχεί σε μια συγκέντρωση φορέων της τάξης του  $10^{18}$ - $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>.
4. Ένα άλλο χαρακτηριστικό των θερμοστοιχείων είναι ότι τα συζυγή ζεύγη πρέπει να προέρχονται από τον ίδιο ημιαγωγό με διαφορετικές προσμίξεις. Αυτός είναι ένας πρακτικός τρόπος παρασκευής συζυγών ζευγών με παρόμοιες θερμικές, ηλεκτρικές και μηχανικές ιδιότητες.
5. Ο συντελεστής της θερμικής αγωγιμότητας θα πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Επειδή όμως στον συντελεστή της θερμικής αγωγιμότητας συνεισφέρουν τόσο οι φορείς όσο και το πλέγμα, μπορούμε να ελαχιστοποιήσουμε μόνο την συνεισφορά του πλέγματος χωρίς να επηρεαστεί η ηλεκτρονική συνεισφορά.

Νέα συστήματα θερμοηλεκτρικών μιγμάτων και κραμάτων που βρίσκονται ακόμη υπό εξέταση όσον αφορά στις ιδιότητες τους είναι οι σύνθετες ενώσεις των χαλκογονιδίων με επιπλέον φύλλα ενδόθετων ατόμων, τα *Skutterudites* που είναι δομές με τις ιδιότητες να μεταφέρουν θερμότητα όπως το γυαλί και ηλεκτρισμό όπως ο u954 κρύσταλλος (*phonon glass electronic crystal*), τα *clathrates* που είναι υπερδομές με πολύ καλές θερμοηλεκτρικές ιδιότητες στη θερμοκρασία δωματίου και τα κράματα *half-Heusler* που προσφέρουν την επιλογή μείωσης της αγωγιμότητας πλέγματος χωρίς να επηρεαστεί ο αριθμός των φορέων.

Η τελευταία τάση στην έρευνα των θερμοηλεκτρικών υλικών είναι η ασχολία με μικροσκοπικές δομές κβαντικών διαστάσεων (*quantum dots, quantum wires, quantum superlattices*). Η θερμική αγωγιμότητα στις μικρές διαστάσεις διαφέρει από την αντίστοιχη του στερεού λόγω της μειωμένης διάστασης και της ύπαρξης 2D διεπιφανειών. Αυτό που προτάθηκε είναι ότι το φάσμα των φωνονίων βελτιώνεται λόγω της υπέρθεσης στις διεπιφάνειες. Πολλές μελέτες έδειξαν ότι σημαντική ελάττωση στην θερμική αγωγιμότητα σε σχέση με τα στερεά υλικά είναι εφικτή με τις υπερδομές.[20]

## Κεφάλαιο 2° Βασικές μαθηματικές σχέσεις

### 2.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό, παρατίθενται οι βασικές μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν τα θερμοηλεκτρικά φαινόμενα και είναι απαραίτητες για την κατασκευή ενός θεωρητικού μοντέλου υπολογισμού της ισχύος και απόδοσης μιας θερμοηλεκτρικής διάταξης.

Αρχικά, περιγράφεται η γενική εξίσωση που διέπει τα φαινόμενα και στη συνέχεια εφαρμόζεται σε ένα στοιχειώδες θερμοστοιχείο, που αποτελείται από δύο ισομήκη σκέλη τύπου  $p$  και τύπου  $n$  ημιαγωγών. Οι σχέσεις που προκύπτουν, καθορίζουν τις ροές θερμότητας στις δύο πλευρές του θερμοστοιχείου, ως συναρτήσεις των θερμοκρασιών της θερμής και της ψυχρής πλευράς, του ρεύματος και των ιδιοτήτων του θερμοηλεκτρικού υλικού. Αντίστοιχες σχέσεις παρατίθενται και για την περίπτωση θερμοηλεκτρικής διάταξης, που αποτελείται από πλήθος  $N$  όμοιων θερμοστοιχείων. Οι σχέσεις αυτές εξειδικεύονται για τις περιπτώσεις λειτουργίας της θερμοηλεκτρικής διάταξης ως γεννήτριας ρεύματος ή ως ψυκτικής διάταξης ενώ καταρτίζονται οι αντίστοιχες σχέσεις για τον υπολογισμό της ηλεκτρικής ισχύος και του βαθμού απόδοσης της διάταξης. Για καθεμία από τις δύο περιπτώσεις, σχεδιάζεται ένα ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα, που είναι χρήσιμο στη διερεύνηση της συμπεριφοράς της διάταξης υπό διαφορετικά ηλεκτρικά φορτία.

### 2.2 Φαινόμενα μεταφοράς θερμότητας

Η μεταφορά θερμότητας είναι ενέργεια σε κίνηση που προκαλείται από μια βαθμίδα θερμοκρασίας. Οποτεδήποτε δηλαδή υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας σε ένα μέσο ή μεταξύ δύο μέσων συμβαίνει αυθόρμητα μεταφορά θερμικής ενέργειας. Εκτός από τη μεταφορά θερμότητας υπάρχουν ακόμα και η μεταφορά ορμής καθώς και η μεταφορά μάζας, φαινόμενα τα οποία αλληλοσυσχετίζονται και είναι δυνατόν κάποιες φορές να συνυπάρχουν:

- Η Μεταφορά Ορμής (*Momentum transport*) συμβαίνει κατά τη διάδοση ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος από ένα μέσο ορισμένου δείκτη διάθλασης σε ένα άλλο.
- Η Μεταφορά Ενέργειας (*Heat Transfer*) έχει ως κινητήρια δύναμη τη διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ δύο μέσων.
- Η Μεταφορά Μάζας (*Mass Transfer*) είναι η κίνηση ενός χημικού συστατικού από μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης σε μια άλλη χαμηλότερης συγκέντρωσης, σε σχέση με τα υπόλοιπα χημικά είδη που βρίσκονται στο μέσο.

Η μελέτη των παραπάνω φαινομένων είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί σε μακροσκοπικό, μικροσκοπικό ή και μοριακό επίπεδο.

Μακροσκοπικό: Αναπτύσσουμε εξισώσεις (μακροσκοπικά ισοζύγια) που περιγράφουν πώς η ορμή, η μάζα και η θερμότητα στο σύστημα μεταβάλλονται, λόγω εισαγωγής και εξαγωγής διαφόρων ποσοτήτων (θερμότητας ή έργου από ή προς το περιβάλλον). Σε αυτό το επίπεδο δεν ενδιαφερόμαστε να κατανοήσουμε τις λεπτομέρειες του συστήματος.

Μικροσκοπικό: Εξετάζουμε τι συμβαίνει σε μια πολύ μικρή περιοχή του ρευστού. Αναπτύσσουμε εξισώσεις (μικροσκοπικά ισοζύγια ή εξισώσεις αλλαγής) οι οποίες περιγράφουν πώς η μάζα, η ενέργεια και η ορμή αλλάζουν στο σύστημα. Ο σκοπός είναι να συλλέξουμε πληροφορίες για τα προφίλ της ταχύτητας, θερμοκρασίας, πίεσης και συγκέντρωσης μέσα στο σύστημα.

Μοριακό: Στο μοριακό επίπεδο απαιτείται η θεμελιώδης κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς μάζας, ενέργειας και ορμής. Για παράδειγμα, πώς αυτοί αλλάζουν σαν συναρτήσεις της μοριακής δομής και των ενδομοριακών δυνάμεων

Η φυσική ιδιότητα που σχετίζεται με τη μεταφορά της θερμικής ενέργειας ονομάζεται θερμική αγωγιμότητα (*thermal conductivity*) και συμβολίζεται στη βιβλιογραφία συνήθως ως  $k$  ή  $\lambda$ . Οι μηχανισμοί για τη μεταφορά θερμότητας είναι οι παρακάτω:

- Αγωγή θερμότητας (*heat conduction*): μοριακός μηχανισμός μεταφοράς ενέργειας (*molecular energy transport*).
- Μεταφορά ενέργειας με συναγωγή -ή απλώς μεταφορά- (*convective energy transport*): εξαρτάται από τη ροή του ρευστού (*bulk fluid motion*) και έχει νόημα μόνο όταν υπάρχει ροή υγρών ή αερίων μαζών.
- Μεταφορά ενέργειας με διάχυση (*diffusive energy transport*): Ισχύει για μείγματα που αλληλοδιαχέονται (*interdiffusion or interdiffusing mixtures*).
- Μεταφορά ενέργειας με ακτινοβολία (*radiative energy transport*): δε χρειάζεται μέσον για να μεταδοθεί όπως για μετάδοση με αγωγή και συναγωγή καθώς μπορεί να μεταδοθεί και στο κενό.

Σύμφωνα με τον Νόμο του *Fourier*, η μεταφορά θερμότητας με αγωγή εκφράζει τη ροή θερμότητας  $Q$  από ένα σώμα στο άλλο μέσω επαφής και είναι ανάλογη με τη διαφορά θερμοκρασίας τους. Ειδικότερα ισχύει:  $Q = \lambda \cdot A \cdot (\Delta T / \Delta x)$  όπου  $\lambda$  η θερμική αγωγιμότητα του θερμαινόμενου υλικού και εξαρτάται από το υπό μελέτη υλικό,  $A$  είναι η επιφάνεια επαφής,  $\Delta T$  η θερμοκρασιακή διαφορά και  $\Delta x$  το πάχος του υλικού. Στα υγρά και τα αέρια η θερμότητα διαδίδεται με συναγωγή. Κατά τη μεταφορά αυτή, ποσότητες υγρού ή αερίου θερμαίνονται και μεταφέρονται σε ψυχρότερη περιοχή, όπου και προκαλούν τη θέρμανσή της. Μπορεί να υπάρξει διάδοση μεταξύ στερεού και υγρού ή αερίου σώματος. Η γενική σχέση είναι:  $Q = h \cdot A \cdot \Delta T$  όπου  $h$  ο συντελεστής συναγωγής ο οποίος εξαρτάται από το είδος του ρευστού και από την ταχύτητά του,  $A$  η επιφάνεια με την οποία το ρευστό βρίσκεται σε επαφή και  $\Delta T$  η διαφορά θερμοκρασιών ρευστού και επιφάνειας.

Η συναγωγή διακρίνεται σε Ελεύθερη (*Free Convection*) και Εξαναγκασμένη (*Forced Convection*). Όταν το ρευστό βρίσκεται σε ηρεμία έχουμε ελεύθερη συναγωγή και η κίνηση του είναι αποτέλεσμα δυνάμεων άνωσης που δημιουργούνται λόγω διαφοράς πυκνότητας η οποία οφείλεται στην αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας του. Όταν το ρευστό έχει κάποια ταχύτητα έχουμε εξαναγκασμένη συναγωγή. Στην εξαναγκασμένη συναγωγή έχουμε μεγαλύτερο ρυθμό μετάδοσης θερμότητας από ότι στην ελεύθερη μεταφορά λόγω αύξησης του συντελεστή μετάδοσης θερμότητας  $h$ .

Όπως είδαμε, για τη διάδοση της θερμότητας με αγωγή ή με συναγωγή χρειάζεται η παρουσία της ύλης (στερεά, υγρά ή αέρια). Η θερμότητα όμως διαδίδεται και στο κενό. Γνωστό παράδειγμα στη φύση είναι η θέρμανση της Γης από τον Ήλιο, όπου δεν υπάρχει μέσο διάδοσης. Ο τρόπος αυτός διάδοσης της θερμότητας λέγεται διάδοση με ακτινοβολία. Η θερμική ακτινοβολία διαδίδεται στο χώρο με ηλεκτρομαγνητικά κύματα (όμοια με τα φωτεινά), απορροφάται από τα διάφορα σώματα και τα θερμαίνει. Η μετάδοση θερμότητας με ακτινοβολία θεωρείται συνήθως αμελητέα σε χαμηλές θερμοκρασίες και έτσι δεν λαμβάνεται υπόψη. Για μέταλλα π.χ δεν συνυπολογίζεται για θερμοκρασίες χαμηλότερες της θερμοκρασίας ερυθροποίησης του μετάλλου.[23]

### 2.3 Οι βασικές θεωρητικές σχέσεις στα Θερμοηλεκτρικά (TE) φαινόμενα

Στη ροή θερμότητας και τη θερμοκρασιακή κατανομή σε ένα θερμοηλεκτρικό υλικό όγκου, συνεισφέρουν βασικά τέσσερα φαινόμενα: Το φαινόμενο Seebeck, το φαινόμενο Peltier, το φαινόμενο Thomson και το φαινόμενο Joule. Η συνεισφορά των φαινομένων αυτών στην ροή θερμότητας κατά κατεύθυνση  $x$ , σε ένα θερμοηλεκτρικό υλικό όγκου, που βρίσκεται σε κατάσταση θερμικής και ηλεκτρικής ισορροπίας, μπορεί να περιγραφεί από τη σχέση:

$$TJ \frac{d\alpha}{dx} + \tau J \frac{dT}{dx} - \rho J^2 - \frac{d}{dx} \left( \lambda \frac{dT}{dx} \right) = 0 \quad (1.1)$$

όπου  $T$  είναι η απόλυτη θερμοκρασία (K),  $J$  η πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει το υλικό (A/m<sup>2</sup>),  $\alpha$  ο συντελεστής Seebeck του υλικού (V/K),  $\tau$  ο συντελεστής Thomson (V/K),  $\rho$  η ειδική αντίσταση του υλικού (Ω.m) και  $\lambda$  η θερμική

αγωγιμότητα του υλικού (W/m.K).

Στην περίπτωση ενός θερμοστοιχείου που αποτελείται από δύο ισομήκη σκέλη τύπου p και τύπου n ημιαγωγών, λαμβάνοντας σταθερές μέσες τιμές  $\lambda_p, \lambda_n, T_p, T_n, \rho_p, \rho_n$  των αντιστοίχων συντελεστών για το p και το n υλικό και με την παραδοχή ότι ο συντελεστής Seebeck είναι ανεξάρτητος της θερμοκρασίας, η εφαρμογή της σχέσης (1.1) ανά μονάδα μήκους του υλικού για κάθε σκέλος, δίνει:

$$\lambda_p \cdot A_p \frac{d^2 T}{dx^2} + \tau_p \cdot J \frac{dT}{dx} + \rho_p \cdot J^2 = 0 \quad (1.2)$$

$$\lambda_n \cdot A_n \frac{d^2 T}{dx^2} + \tau_n \cdot J \frac{dT}{dx} + \rho_n \cdot J^2 = 0 \quad (1.3)$$

όπου  $A_p$ ,  $A_n$  οι διατομές των σκελών  $p$  και  $n$ . Θεωρώντας ότι η θερμότητα από το φαινόμενο Thomson είναι αμελητέα και θέτοντας  $J=I/A$ , οι σχέσεις (1.2) και (1.3) γίνονται:

$$-\lambda_p \cdot A_p \cdot \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{I^2 \cdot \rho_p}{A_p} \quad (1.4)$$

$$-\lambda_n \cdot A_n \cdot \frac{d^2 T}{dx^2} = \frac{I^2 \cdot \rho_n}{A_n} \quad (1.5)$$

Θέτοντας οριακές συνθήκες  $T=T_1$  για  $x=0$  και  $T=T_2$  για  $x=L$ , η λύση των εξισώσεων (1.4) και (1.5) δίνει:

$$\lambda_p \cdot A_p \cdot \frac{dT}{dx} = -\frac{I^2 \cdot \rho_p \cdot \left(x - \frac{L}{2}\right)}{A_p} + \frac{\lambda_p \cdot A_p \cdot (T_2 - T_1)}{L} \quad (1.6)$$

$$\lambda_n \cdot A_n \cdot \frac{dT}{dx} = -\frac{I^2 \cdot \rho_n \cdot \left(x - \frac{L}{2}\right)}{A_n} + \frac{\lambda_n \cdot A_n \cdot (T_2 - T_1)}{L} \quad (1.7)$$

Όταν ένα θερμοστοιχείο διαρρέεται από ρεύμα  $I$  και διατηρείται μια σταθερή θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στις δύο πλευρές του, τότε η ροή θερμότητας στη μονάδα του χρόνου σε κάθε σκέλος του είναι το αλγεβρικό άθροισμα της ροής θερμότητας λόγω φαινομένου Peltier-Seebeck και της ροής θερμότητας λόγω θερμικής αγωγιμότητας του υλικού:

$$\text{Στο } p \text{ σκέλος :} \quad Q_p = a_p \cdot I \cdot T - \lambda_p \cdot A_p \cdot \frac{dT}{dx} \quad (1.8)$$

$$\text{Στο σκέλος } n \text{ :} \quad Q_n = a_n \cdot I \cdot T - \lambda_n \cdot A_n \cdot \frac{dT}{dx} \quad (1.9)$$



Δεδομένου ότι ο συντελεστής Seebeck είναι θετικός για τα p υλικά και αρνητικός για τα n, η ροή θερμότητας λόγω φαινομένου Peltier-Seebeck  $I \cdot T \cdot \rho_a$ , είναι πάντοτε

αντίθετη της ροής λόγω θερμικής αγωγιμότητας  $\lambda \cdot A \cdot \frac{dT}{dx}$ .

Συνδυάζοντας τις σχέσεις (1.6) με (1.8) και (1.7) με (1.9) για  $\chi=0$ , προκύπτει η ροή θερμότητας στη μονάδα του χρόνου για κάθε σκέλος στην πλευρά του T1:

$$Q_{1p} = a_p \cdot I \cdot T_1 + \left( -\frac{\lambda_p \cdot A_p \cdot (T_2 - T_1)}{L} \right) - \frac{I^2 \cdot \rho_p \cdot L}{2A_p} \quad (1.10)$$

$$Q_{1n} = a_n \cdot I \cdot T_1 + \left( \frac{\lambda_n \cdot A_n \cdot (T_2 - T_1)}{L} \right) - \frac{I^2 \cdot \rho_n \cdot L}{2A_n} \quad (1.11)$$

Η συνολική ροή θερμότητας  $Q_1$  από το θερμοστοιχείο στη μονάδα του χρόνου, στην πλευρά του T1, είναι το άθροισμα των (1.10) και (1.11)

$$Q_1 = (a_p - a_n) \cdot I \cdot T_1 - \left( \frac{(\lambda_p \cdot A_p) + (\lambda_n \cdot A_n)}{L} \right) \cdot (T_2 - T_1) - \frac{I^2}{2} \left( \frac{\rho_p \cdot L}{A_p} + \frac{\rho_n \cdot L}{A_n} \right) \quad (1.12)$$

ο όρος  $\left( \frac{(\lambda_p \cdot A_p) + (\lambda_n \cdot A_n)}{L} \right)$  είναι η συνολική θερμική αγωγιμότητα  $K$  και ο όρος

$\left( \frac{\rho_p \cdot L}{A_p} + \frac{\rho_n \cdot L}{A_n} \right)$  είναι η συνολική ηλεκτρική αντίσταση  $R$  του θερμοστοιχείου.

Επομένως η σχέση (1.12) μπορεί να γραφεί ως:

$$Q_1 = (a_p - a_n) \cdot I \cdot T_1 - K \cdot (T_2 - T_1) - \frac{I^2}{2} \cdot R \quad (1.13)$$

Με αντίστοιχη διαδικασία για  $x=L$ , προκύπτει η ροή θερμότητας στη μονάδα του χρόνου στην πλευρά T2:

$$Q_2 = (a_p - a_n) \cdot I \cdot T_2 - K \cdot (T_2 - T_1) - \frac{I^2}{2} \cdot R \quad (1.14)$$

Για την περίπτωση θερμοηλεκτρικής διάταξης (TE module), που αποτελείται από πλήθος  $N$  θερμοστοιχείων, με την παραδοχή ότι η απόλυτες τιμές των

συντελεστών Seebeck των p και n σκελών είναι ίσες και  $\lambda_p = \lambda_n = \lambda$ ,  $\rho_p = \rho_n = \rho$ ,  $A_p = A_n = A$ , οι σχέσεις (2.1.13) και (2.1.14) γίνονται:

$$Q_{1\text{mod}} = a_{\text{mod}} \cdot I \cdot T_1 - K \cdot (T_2 - T_1) - \frac{I^2}{2} \cdot R \quad (1.15)$$

$$Q_{2\text{mod}} = a_{\text{mod}} \cdot I \cdot T_1 - K \cdot (T_2 - T_1) - \frac{I^2}{2} \cdot R \quad (1.16)$$

Όπου

$$a_{\text{mod}} = N \cdot (|a_p| + |a_n|) = 2 \cdot N \cdot a \quad (1.17)$$

$$K_{\text{mod}} = 2 \cdot N \cdot \lambda \left( \frac{A}{L} \right) = 2 \cdot N \cdot \lambda \cdot G \quad (1.18)$$

$$R_{\text{mod}} = 2 \cdot N \cdot \rho \left( \frac{L}{A} \right) = \frac{2 \cdot N \cdot \rho}{G} \quad (1.19)$$

Και  $G = \frac{A}{L}$  είναι ο παράγοντας γεωμετρίας των θερμοστοιχείων.[18]

## 2.4 Θερμοηλεκτρική διάταξη (TE module) ως TE-generator : σχέσεις και αριθμητικό μοντέλο απόδοσης

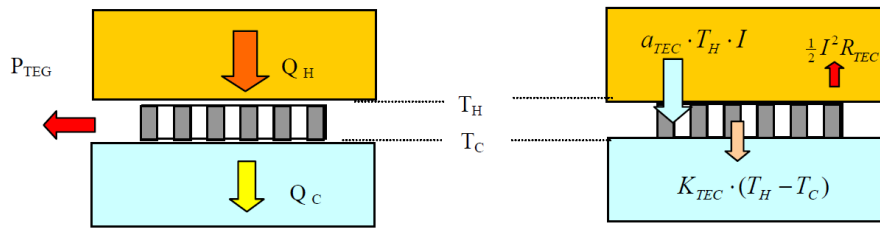
Στην περίπτωση που ένα TE module χρησιμοποιείται ως γεννήτρια ρεύματος (TE Generator – TEG), η μία πλευρά του διατηρείται σε υψηλή θερμοκρασία με τη χρήση μιας πηγής θερμότητας (Heat source), ενώ η άλλη διατηρείται σε χαμηλότερη θερμοκρασία με τη χρήση μιας δεξαμενής απαγωγής θερμότητας (Heat sink). Αν στην θερμότερη πλευρά η απόλυτη θερμοκρασία είναι  $T_H$  (T-hot) και η ροή θερμότητας στη μονάδα του χρόνου  $Q_H$  (Q-hot) και αντίστοιχα στην ψυχρότερη πλευρά  $T_C$  (T-cold) και  $Q_C$  (Q-cold), τότε στο σχήμα που ακολουθεί είναι  $T_1 = T_H$ ,  $Q_1 = Q_H$  και  $T_2 = T_C$ ,  $Q_2 = Q_C$ .

Οι σχέσεις (1.15) και (1.16) γίνονται τότε:

$$Q_H = K_T \cdot (T_H - T_c) + a \cdot T_H \cdot I - \frac{1}{2} I^2 R_T \quad (2.1)$$

$$Q_c = K_T \cdot (T_H - T_c) + a \cdot T_c \cdot I - \frac{1}{2} I^2 R_T \quad (2.2)$$

Στις σχέση (2.1), ο όρος  $a \cdot T_H \cdot I$  παριστά τη ροή θερμότητας στη μονάδα του χρόνου που αντλείται από την θερμή πλευρά, ο όρος  $\frac{1}{2} I^2 R_T$  παριστά το τμήμα της θερμότητας Joule που φτάνει κατά το ήμισυ στη θερμή πλευρά και ο όρος  $K_T \cdot (T_H - T_c)$  παριστά τη ροή θερμότητας στη μονάδα του χρόνου που μεταφέρεται από την θερμή προς την ψυχρή πλευρά λόγω της θερμικής αγωγιμότητας του θερμοηλεκτρικού υλικού.



Εικόνα 17: Σχηματική παράσταση της διάταξης TEG με τις συνολικές θερμικές ροές (αριστερά) και τις θερμικές ροές στην θερμή πλευρά (δεξιά).

Η παραγόμενη ηλεκτρική ισχύς, είναι η διαφορά των  $Q_H - Q_C$  :

$$P_T = Q_H - Q_c \quad (2.3)$$

$$P_T = a(T_H - T_C) \cdot I - I^2 R \quad (2.4)$$

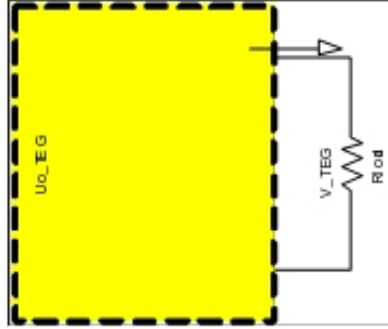
$$P_T = [a(T - T_c) - IR] \cdot I \quad (2.5)$$

$$P = V \cdot I \quad (2.6)$$

Από τις σχέσεις (2.5) και (2.6) προκύπτει:

$$V = a(T - T_c) - I \cdot R \quad (2.7)$$

Στην σχέση (2.7) ο όρος  $a(T - T_c)$  παριστάνει την ηλεκτρεγερτική δύναμη (emf)  $U_0\_TEG$  του ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος του TEG (ως πηγής τάσης), ενώ ο όρος  $R_{TEG}$  την εσωτερική ωμική αντίσταση του TEG  
 Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα του TEG :



Αν η ωμική αντίσταση του φορτίου είναι  $R_L$ , τότε η σχέση (2.7) γίνεται:

$$I \cdot R_L = a_T \cdot (T_H - T_2) - I \cdot R_T \Rightarrow a_T \cdot (T_H - T_c) = I \cdot (R_T + R_L)$$

$$I = \frac{a_T \cdot (T_H - T_c)}{R_T + R_L} \quad (2.8)$$

Είναι επίσης:

$$P_T = I^2 \cdot R_L \quad (2.9)$$

Αντικαθιστώντας την (2.2.8) στην (2.2.9) προκύπτει:

$$P_T = \left[ \frac{a_T \cdot (T_c - T_H)}{R_T + R_L} \right]^2 \cdot R_L \quad (2.10)$$

Η παραγωγή της σχέσης (2.10) δίνει ότι η μέγιστη ισχύς  $P_{TEG\_max}$  επιτυγχάνεται όταν  $R_{TEG} = R_L$ .

Η απόδοση του TEG ορίζεται ως ο λόγος της ηλεκτρικής ισχύος που παράγεται προς την συνολική θερμική ισχύ που παρέχεται:

$$n_T = \frac{P_T}{Q_H} \quad (2.11)$$

και με την παραδοχή ότι οι πλευρικές θερμικές απώλειες είναι μικρές, προκύπτει:

$$n_T = \frac{P_T}{Q_c + P_T} \quad (2.12)$$

$$n_T = \frac{Q_H - Q_c}{Q_H} = 1 - \frac{Q_c}{Q_H} \quad (2.13), [18]$$

## 2.5 Θερμοηλεκτρική διάταξη (TE module) ως TE-cooler : σχέσεις και αριθμητικό μοντέλο απόδοσης

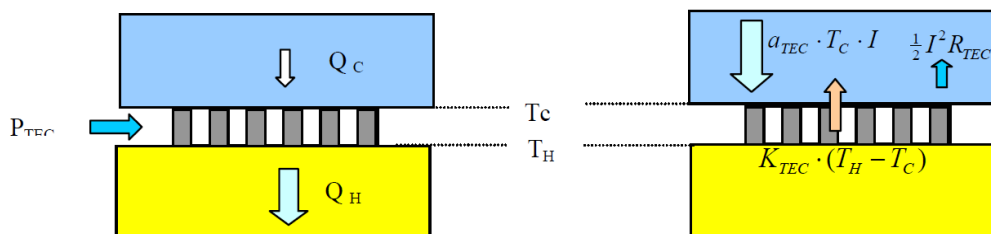
Στην περίπτωση που ένα TE module χρησιμοποιείται ως ψυκτική διάταξη (TE Cooler – TEC), με την παροχή ρεύματος  $I$ , η μία πλευρά του απορροφά θερμότητα από μια δεξαμενή θερμότητας (Heat source) και ψύχεται (ανάλογα με την θερμική αντίσταση μόνωσης της δεξαμενής), ενώ στην άλλη πλευρά η θερμότητα απάγεται με τη χρήση μιας δεξαμενής απαγωγής θερμότητας (Heat sink) υψηλότερης θερμοκρασίας. Αν στην θερμότερη πλευρά η απόλυτη θερμοκρασία είναι  $T_H$  (T-hot) και η ροή θερμότητας στη μονάδα του χρόνου  $Q_H$  (Q-hot) και αντίστοιχα στην ψυχρότερη πλευρά  $T_C$  (T-cold) και  $Q_C$  (Q-cold), τότε στο σχήμα 2.1.1 είναι  $T_2 = T_H$ ,  $Q_2 = Q_H$  και  $T_1 = T_C$ ,  $Q_1 = Q_C$ .

Οι σχέσεις (1.15) και (1.16) γίνονται:

$$Q_H = -K_T \cdot (T_H - T_C) + a_T \cdot T_H \cdot I + \frac{1}{2} I^2 \cdot R_T \quad (3.1)$$

$$Q_C = -K_T \cdot (T_H - T_C) + a_T \cdot T_C \cdot I + \frac{1}{2} I^2 \cdot R_T \quad (3.2)$$

Στην παραπάνω σχέση, ο όρος  $a_T \cdot T_C \cdot I$  παριστά τη ροή θερμότητας στη μονάδα του χρόνου που αντλείται από την ψυχρή πλευρά, ο όρος  $\frac{1}{2} I^2 \cdot R_T$  παριστά το τμήμα της θερμότητας Joule που φτάνει κατά το ήμισυ στη ψυχρή πλευρά και ο όρος  $K_T \cdot (T_H - T_C)$  παριστά τη ροή θερμότητας στη μονάδα του χρόνου που μεταφέρεται από την θερμή προς την ψυχρή πλευρά λόγω της θερμικής αγωγιμότητας του θερμοηλεκτρικού υλικού:



Εικόνα 18: Σχηματική παράσταση της διάταξης για ψύξη με τις συνολικές θερμικές ροές (αριστερά) και τις θερμικές ροές στην ψυχρή πλευρά (δεξιά).

Η παρεχόμενη στο TEC ηλεκτρική ισχύς  $P_{TEC}$  είναι:

$$P_T = Q_H - Q_c \quad (3.3)$$

$$P_T = a(T_H - T_C) \cdot I - I^2 R \quad (3.4)$$

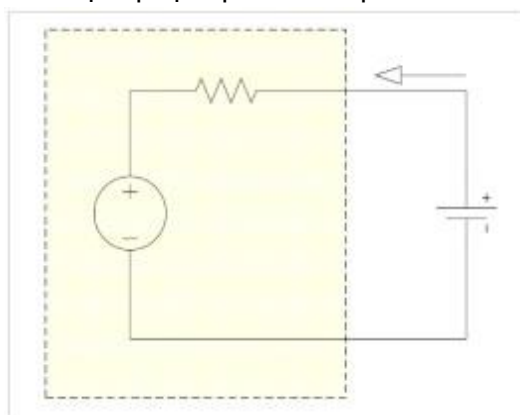
$$P_T = [a(T - T_c) - IR] \cdot I \quad (3.5)$$

$$P = V \cdot I \quad (3.6)$$

Από τις σχέσεις (2.3.5) και (2.3.6) προκύπτει

$$V = a(T - T_c) - I \cdot R \quad (3.7)$$

Στην σχέση (3.7) ο όρος  $a(T - T_c)$  παριστάνει την αντιηλεκτρεγερτική δύναμη (ΑΗΔ)  $U_0_{TEC}$  του ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος του TEC (ως ηλεκτροκινητήρα), ενώ ο όρος  $R_{TEG}$  την εσωτερική ωμική αντίσταση του TEC :



Εικόνα 19 Ισοδύναμο ηλεκτρικό κύκλωμα του TEC

Ο συντελεστής επίδοσης του TEC αποκαλείται COP (Coefficient Of Performance), που ορίζεται γενικότερα στη βιβλιογραφία για κάθε ψυκτική διάταξη ως ο λόγος της θερμότητας που αντλείται από την ψυχρή πλευρά προς την ηλεκτρική ισχύ που καταναλώνεται, δηλαδή:

$$COP = \frac{Q_c}{P_T} \quad (3.8)$$

και με την παραδοχή ότι οι πλευρικές θερμικές απώλειες είναι μικρές,

$$COP = \frac{Q_c}{Q_H - Q_c}$$

$$COP = \frac{Q_H - P_T}{P_T} = \frac{Q_H}{P_T} - 1 \quad (3.9) \text{ , [18]}$$

## 2.6 Συμπεράσματα

Όταν ένα θερμοστοιχείο διαρρέεται από ρεύμα και διατηρείται μια σταθερή θερμοκρασιακή διαφορά ανάμεσα στις δύο πλευρές του, τότε η ροή θερμότητας στη μονάδα του χρόνου σε κάθε σκέλος του, είναι το αλγεβρικό άθροισμα της ροής θερμότητας λόγω φαινομένου Peltier-Seebeck και της ροής θερμότητας λόγω θερμικής αγωγιμότητας του υλικού. Η ροή θερμότητας λόγω φαινομένου Peltier-Seebeck, είναι πάντοτε αντίθετη της ροής λόγω θερμικής αγωγιμότητας, γεγονός που ερμηνεύει τα θερμοηλεκτρικά φαινόμενα. Αντίστοιχα, το μισό της εκλυόμενης θερμότητας Joule φτάνει στην ψυχρή πλευρά ενώ το υπόλοιπο μισό στη θερμή.

Σε παράσταση ισοδύναμου ηλεκτρικού κυκλώματος, ένα θερμοηλεκτρικό στοιχείο μπορεί να προσομοιωθεί ως πηγή τάσης όταν λειτουργεί ως γεννήτρια και ως ηλεκτροκινητήρας, όταν λειτουργεί ως στοιχείο ψύξης.[18]

## Κεφάλαιο 3ο Μοντελοποίηση θερμοστοιχείου TEG με χρήση του Comsol Multiphysics 4.2a

### 3.1 Εισαγωγή εξισώσεων

Για τη μοντελοποίηση του θερμοστοιχείου χρησιμοποιήθηκε το πακέτο λογισμικού COMSOL MULTIPHYSICS 4.2a το οποίο χρησιμοποιεί την μέθοδο των πεπερασμένων στοιχείων. Η μέθοδος πεπερασμένων στοιχείων είναι μια αριθμητική μέθοδος (δηλ. μέθοδος υπολογισμού με χρήση  $H/Y$ ) για τον υπολογισμό προσεγγιστικών λύσεων μερικών διαφορικών εξισώσεων.

Για να εφαρμοστεί η μέθοδος των πεπερασμένων στοιχείων απαιτούνται τα εξής στάδια:

1. Εισάγεται η γεωμετρία της κατασκευής σε ένα πρόγραμμα CAD και δημιουργείται το τρισδιάστατο μοντέλο.
2. Χωρίζεται το μοντέλο σε πεπερασμένα στοιχεία και αφού ετοιμαστεί το πλέγμα επιλέγεται το είδος της επίλυσης και εισάγονται οι εξισώσεις και οι οριακές συνθήκες που περιγράφουν το πρόβλημα. Αυτή η διαδικασία γίνεται με προγράμματα που αποκαλούνται *pre processor*.
3. Όταν ετοιμαστούν τα δεδομένα για επίλυση, εισάγονται σε ένα πρόγραμμα το οποίο θα κάνει την επίλυση του προβλήματος. Τέτοιου είδους προγράμματα λέγονται *solver* και χρησιμοποιούν για τις επιλύσεις αριθμητικές μεθόδους.
4. Όταν τελειώσει η επίλυση τα αποτελέσματα πρέπει να χρησιμοποιηθεί ένα πρόγραμμα, που αποκαλείται *post processor*, για να μπορέσει ο μελετητής να δει τα αποτελέσματα.

Το COMSOL δεν περιλαμβάνει μία έτοιμη φόρμα μοντελοποίησης για τα προβλήματα των θερμοηλεκτρικών φαινομένων και για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκε με το PDE mode (λειτουργία εισαγωγής μερικών διαφορικών εξισώσεων). Το COMSOL επίσης, δεν παρέχει τη δυνατότητα εισαγωγής πολλαπλών

ειδικών εξισώσεων, αλλά χρησιμοποιεί γενικευμένους τύπους εξισώσεων μέσω των οποίων ορίζονται οι οποιοσδήποτε μεταβλητές. Για ανάλυση σε μη μεταβαλλόμενη με το χρόνο (stationary ανάλυση), η εξίσωση που παρέχεται σε μορφή PDE (ΜΔΕ) είναι η εξής (χωρίς τον χρονικό παράγοντα):

$$\nabla(-c\nabla u - au + \gamma) + au + \beta \cdot \nabla u = f \quad (4.1)$$

Όπου  $u$  είναι η εξαρτημένη μεταβλητή.

Ο στόχος είναι να μετασχηματιστεί η ΜΔΕ για οποιοδήποτε σύστημα σε αυτή τη μορφή και μετέπειτα να οριστούν οι συντελεστές  $c, a, \beta$  και ο όρος  $f$ . Από τη στιγμή που όλα πρέπει να γραφούν συναρτήσει των ορισμένων μεταβλητών, οι εξισώσεις θερμότητας και ροής του ρεύματος πρέπει να εισαχθούν συναρτήσει μόνο της θερμοκρασίας και της τάσης  $T, V$ . [24]

Οι εξισώσεις πυκνότητας ηλεκτρικού ρεύματος και ροής θερμότητας που χρησιμοποιήθηκαν είναι: [24], [25], [26], [27]

$$J = \sigma E - \sigma a \nabla T \quad (4.2)$$

$$q = aTJ - k \nabla T \quad (4.3)$$

Επίσης οι εξισώσεις ηλεκτρικής και θερμικής ισορροπίας :

$$\nabla \cdot J = 0 \quad (4.4)$$

$$\nabla \cdot q = \dot{Q} = E \cdot J \quad (4.5)$$

Και τέλος το ηλεκτρικό πεδίο εκφρασμένο συναρτήσει της τάσης:

$$E = -\nabla V \quad (4.6)$$

Αντικαθιστώντας τις άνωθεν εξισώσεις και με την κατάλληλη επεξεργασία [27] καταλήγουμε:

$$-\nabla \cdot \left( (\sigma a^2 T + k) \nabla T \right) - \nabla \cdot (\sigma a T \nabla V) = \sigma \left( (\nabla V)^2 + a \nabla T \cdot \nabla V \right) \quad (4.7)$$

$$\nabla \cdot (\sigma a \nabla T) + \nabla \cdot (\sigma \nabla V)$$

Με την παραδοχή ότι οι συντελεστές  $a, \sigma, k$  είναι εξαρτημένοι μόνο από τη θερμοκρασία, δεν εισάγονται στη διαφορική μορφή. Από τη στιγμή που γράφτηκαν οι εξισώσεις σε αυτή τη μορφή γίνεται αντιληπτή η εισαγωγή τους στην PDE μορφή του COMSOL. Επειδή οι χρησιμοποιούμενες μεταβλητές είναι δύο, η θερμοκρασία και η τάση η μεταβλητή  $u$  από βαθμωτή θα πάρει τη μορφή πίνακα- διανύσματος:



$$u = \begin{bmatrix} T \\ V \end{bmatrix} \quad (4.8)$$

Και οι μεταβλητές της γενικής διαφορικής εξίσωσης (4.1) θα αντικατασταθούν ως:

$$c = \begin{pmatrix} \sigma\alpha^2 + \lambda & \sigma\alpha\Gamma \\ \sigma\alpha & \sigma \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

$$f = \begin{pmatrix} \sigma((\nabla V)^2 + a\nabla T\nabla V) \\ 0 \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

### 3.2 Οριακές συνθήκες προβλήματος

Το COMSOL υποστηρίζει δύο από τις πιο κοινές οριακές συνθήκες, τη οριακή συνθήκη τύπου Neumann και τύπου Dirichlet.

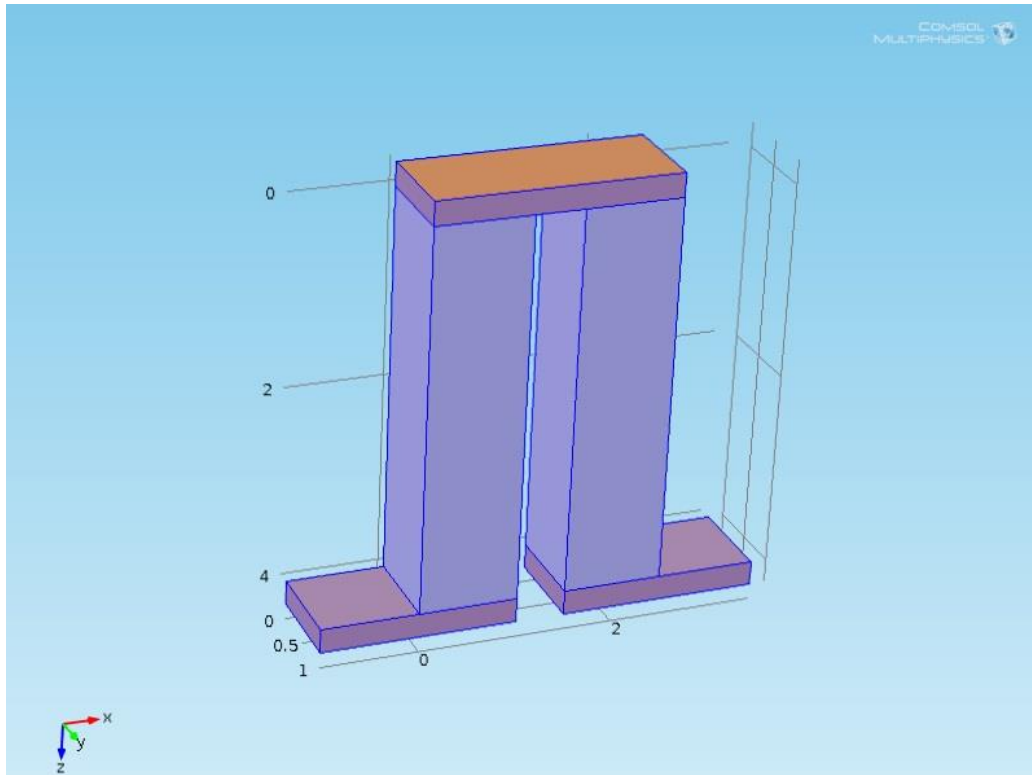
Γενικευμένη μορφή οριακής συνθήκης Neumann:

$$n \cdot (-c\nabla u - au + \gamma) + qu = g - h^T u$$

$$hu = r$$

Στο πρόβλημα που επιλύεται σε αυτήν την εργασία, η οριακή συνθήκη τύπου Neumann είναι στην ουσία η θερμική και ηλεκτρική μόνωση, που επιλέγεται με το zero flux στο Comsol, σε όλες τις πλευρές περιφερειακά της γεωμετρίας όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα εκτός από τις πλευρές στην κορυφή και στη βάση της γεωμετρίας.

Η εξίσωση που επιβάλλεται στις αντίστοιχες πλευρές με την εντολή zero flux στο Comsol είναι :  $n \cdot (-c\nabla u - au + \gamma) = 0$ , όπου το  $\gamma=0$  για stationary ανάλυση.



Εικόνα 20 : zero flux - Μοντέλο θερμοηλεκτρικού στοιχείου TEG στο Comsol Multiphysics 4.2a

Γενικευμένη μορφή της οριακής συνθήκης τύπου Dirichlet:

$$n \cdot (-c \nabla u - au + \gamma) + qu = g - h^T u$$

Η εξίσωση που επιβάλλεται στις αντίστοιχες πλευρές με την εντολή Dirichlet boundary condition στο Comsol είναι :

$$u = r$$

$$\text{όπου } u = [T, V]^T$$

Οι πίνακες των μεταβλητών  $c, a$  και  $\gamma$  έχουν ήδη οριστεί με την εισαγωγή των εξισώσεων και έτσι οι οριακές συνθήκες παίρνουν την εξής μορφή:

$$\begin{bmatrix} T \\ V \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \end{bmatrix}, \quad \begin{pmatrix} n_q \\ n_J \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} g_1 \\ g_2 \end{pmatrix}$$

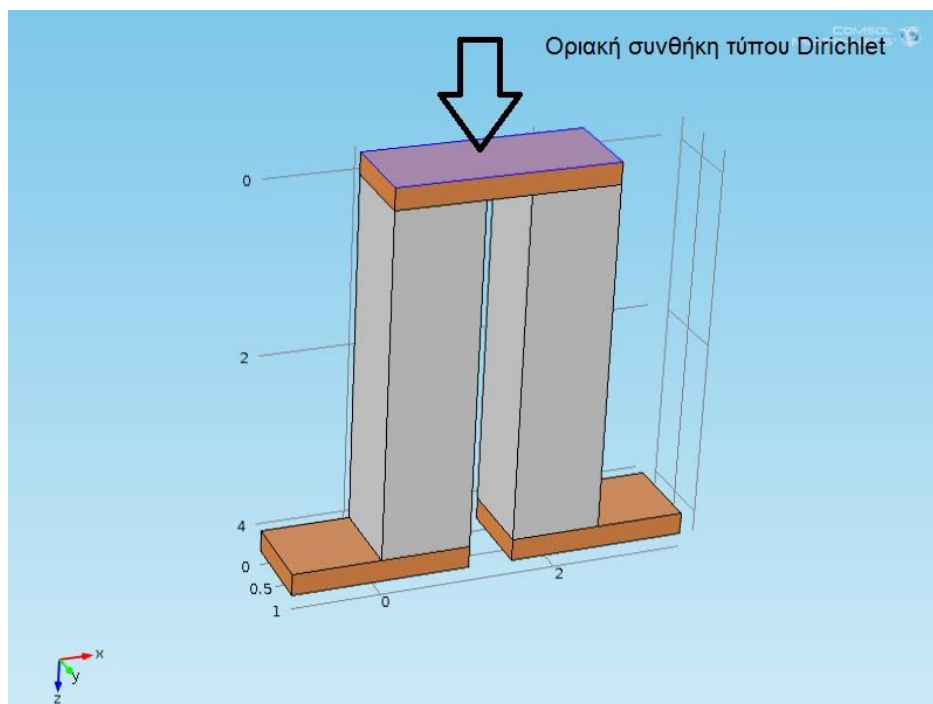
όπου  $n$  είναι το μοναδιαίο διάνυσμα κάθετο στην επιφάνεια του πεδίου θερμοκρασίας και ηλεκτρικού ρεύματος αντίστοιχα.

Επιτρέποντας το δυναμικό ή την ροή σε ένα άκρο του μοντέλου να παίρνει κατευθείαν τις σωστές μονάδες μέτρησης.

Η οριακή συνθήκη θερμικής και ηλεκτρικής μόνωσης (οριακή συνθήκη Neumann) που χρησιμοποιείται στις μονωμένες επιφάνειες θα είναι:

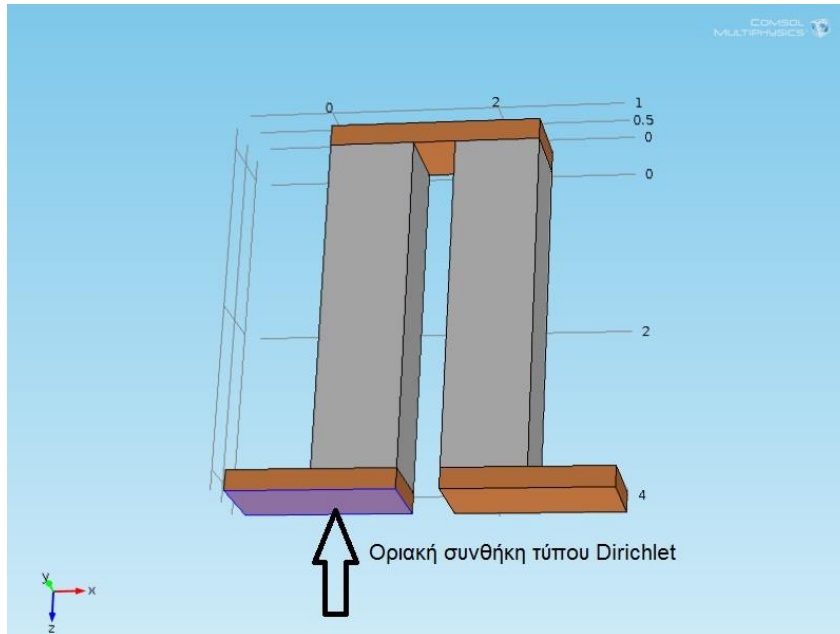
$$\begin{pmatrix} n_q \\ n_J \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \end{pmatrix}$$

Στην πλευρά της κορυφής του θερμοηλεκτρικού στοιχείου (Εικόνα 21) όπως αυτό φαίνεται στο παρακάτω σχήμα έχει εφαρμοστεί συνθήκη τύπου Dirichlet όπως αναλύθηκε πιο πάνω, μόνο που εδώ δίνουμε και μία τιμή για την θερμοκρασία  $T=400\text{ K}$  χωρίς να προσδιορίζουμε όμως τιμή για την ηλεκτρική τάση.



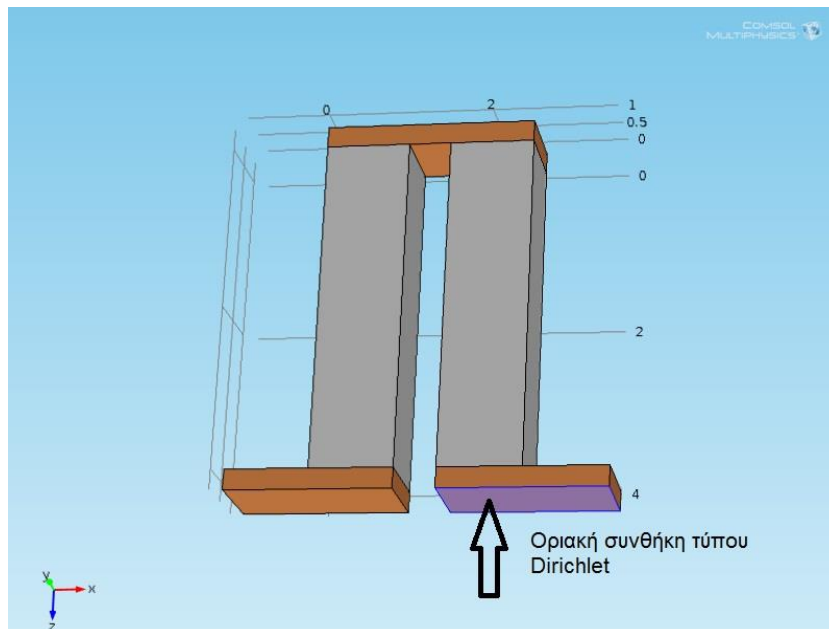
Εικόνα 21: Εφαρμογή οριακής συνθήκης τύπου Dirichlet  $T=400\text{ K}$

Στην αριστερή πλευρά στη βάση του θερμοηλεκτρικού στοιχείου ( Εικόνα 22) έχει εφαρμοστεί επίσης οριακή συνθήκη τύπου Dirichlet με οριακή τιμή στην θερμοκρασία  $T=300\text{ K}$



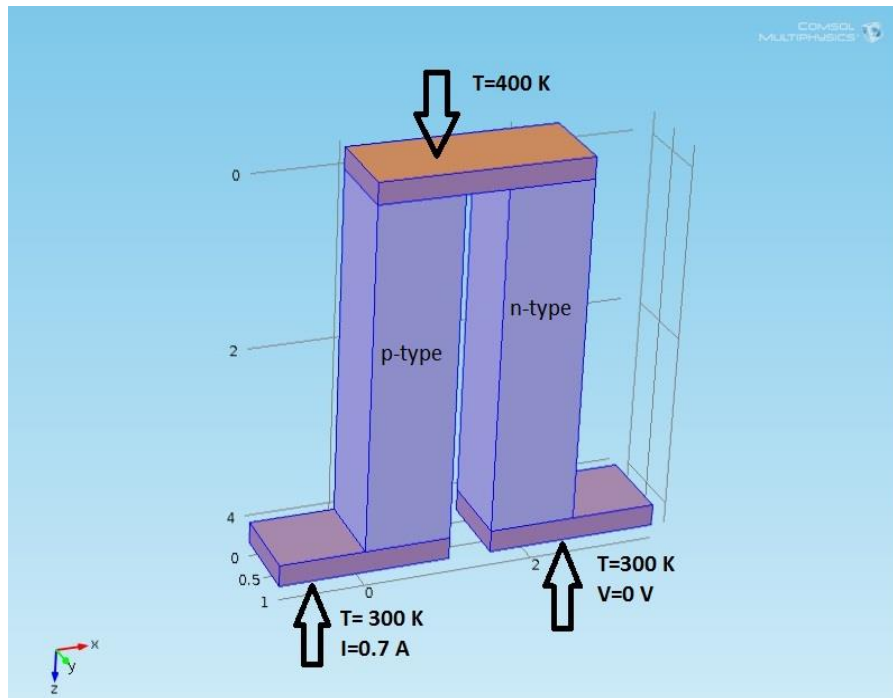
Εικόνα 22: Εφαρμογή οριακής συνθήκης τύπου Dirichlet  $T = 300 \text{ K}$

Στην δεξιά πλευρά στη βάση του θερμοηλεκτρικού στοιχείου (Εικόνα 23) έχει εφαρμοστεί επίσης οριακή συνθήκη τύπου Dirichlet, αλλά εδώ με οριακή τιμή στην θερμοκρασία  $T = 300 \text{ K}$  και στην τάση  $V = 0 \text{ Volt}$ .



Εικόνα 23 : Εφαρμογή οριακής συνθήκης τύπου Dirichlet  $T = 300 \text{ K}$  και  $V = 0 \text{ V}$ .

Τέλος εφαρμόστηκε ηλεκτρικό ρεύμα  $I = 0.7 \text{ A/mm}^2$  στην κάτω αριστερή επιφάνεια της βάσης του TEG μέσω της εντολής flux/source στο Comsol Multiphysics και το μοντέλο με όλες τις οριακές συνθήκες παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα.

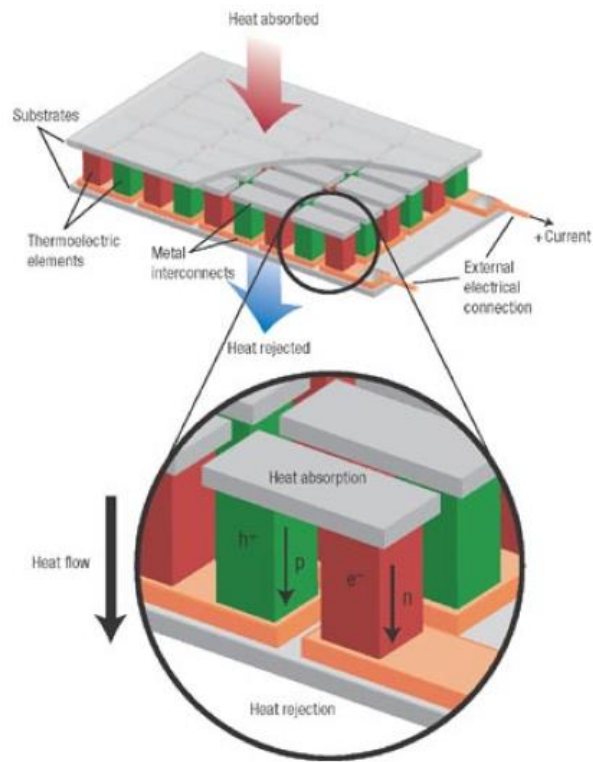


Εικόνα 24 : Εφαρμογή οριακών συνθηκών

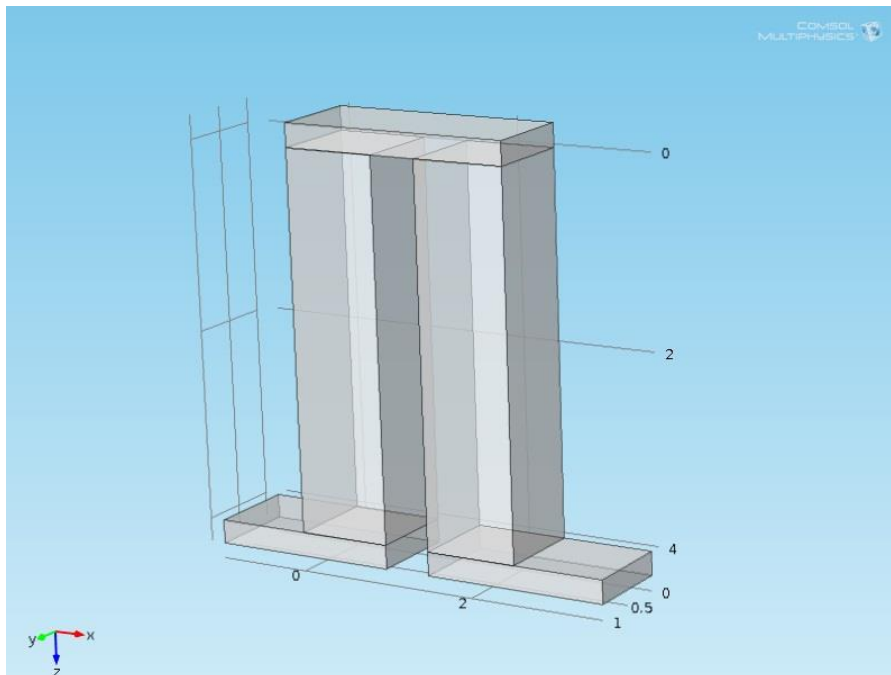
Οι αρχικές τιμές για την τάση και την θερμοκρασία θεωρήθηκαν ίσες με 0 Volt και 273 Κελvίη αντίστοιχα σε ολόκληρη την γεωμετρία εκτός των επιφανειών όπου ορίστικαν οι οριακές συνθήκες

### 3.3 Σχεδιασμός γεωμετρίας στο Comsol Multiphysics 4.2a

Επιλέχθηκε να σχεδιαστεί στο περιβάλλον CAD που διαθέτει το Comsol ένα θερμοζεύγος, μέρος ενός θερμοηλεκτρικού στοιχείου με διαστάσεις ημιαγωγών  $0.001 \times 0.001 \times 0.004$  m και κομμάτια χαλκού στο άνωθεν σημείο  $0.0025 \times 0.001 \times 0.00025$  m και τα κάτωθεν άκρα με διαστάσεις  $0.002 \times 0.001 \times 0.00025$  m και  $0.0025 \times 0.001 \times 0.002$  m αντίστοιχα. Μεταξύ των θετικού και αρνητικού ημιαγωγού αφέθηκε κενό 0.0005 m.



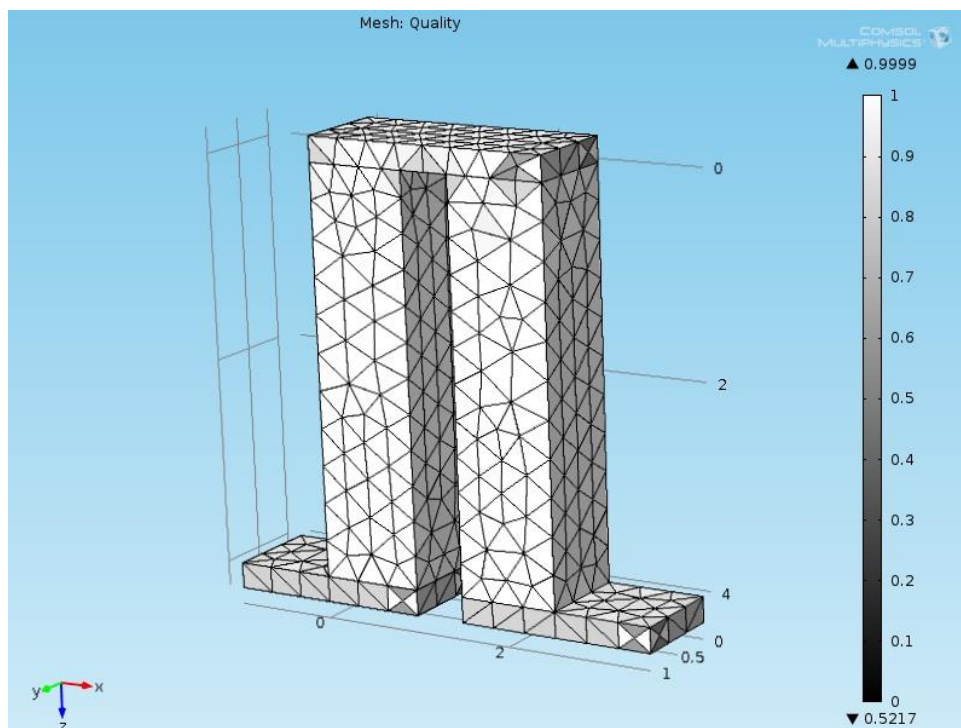
Εικόνα 25 : Θερμοζεύγος μέρος θερμοηλεκτρικού στοιχείου



Εικόνα 26 : Γεωμετρία στο Comsol Θερμοζεύγους, μέρος θερμοηλεκτρικού στοιχείου

### 3.4 Πλέγμα και διακριτοποίηση γεωμετρίας στο χώρο

Πραγματοποιήθηκε διακριτοποίηση της γεωμετρίας στον υπολογιστικό χώρο σε fine element size προκαθορισμένο για general physics. Η πλεγματοποίηση κατανέμεται με βάση την πυκνότητά της όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 26).



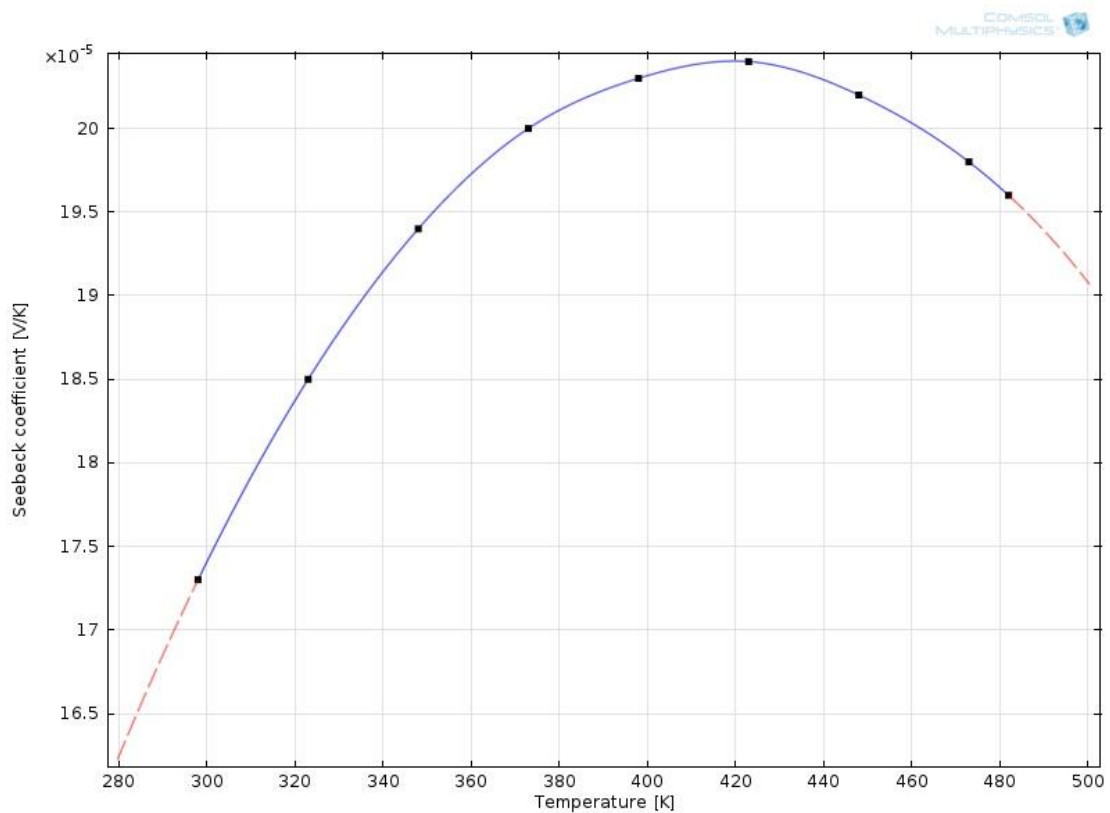
Εικόνα 26 : Κατανομή πλέγματος με βάση την πυκνότητά του

Το πλέγμα που χρησιμοποιήθηκε είναι το προκαθορισμένο πλέγμα που έχει το Comsol και συνίσταται για την επίλυση τέτοιου είδους προβλημάτων. Το πλήθος των στοιχείων είναι 3190 το οποίο θεωρητικά δεν είναι ικανοποιητικό, αλλά πραγματοποιήθηκε επίλυση του ίδιο μοντέλου σε υπολογιστή με μεγάλη υπολογιστική ισχύ με extra fine πυκνότητα πλέγματος και 200.000 περίπου στοιχεία και το αποτέλεσμα δεν είχε σχεδόν καμία διαφορά με το προηγούμενο.

### 3.5 Εισαγωγή παραμέτρων και αρχικών τιμών

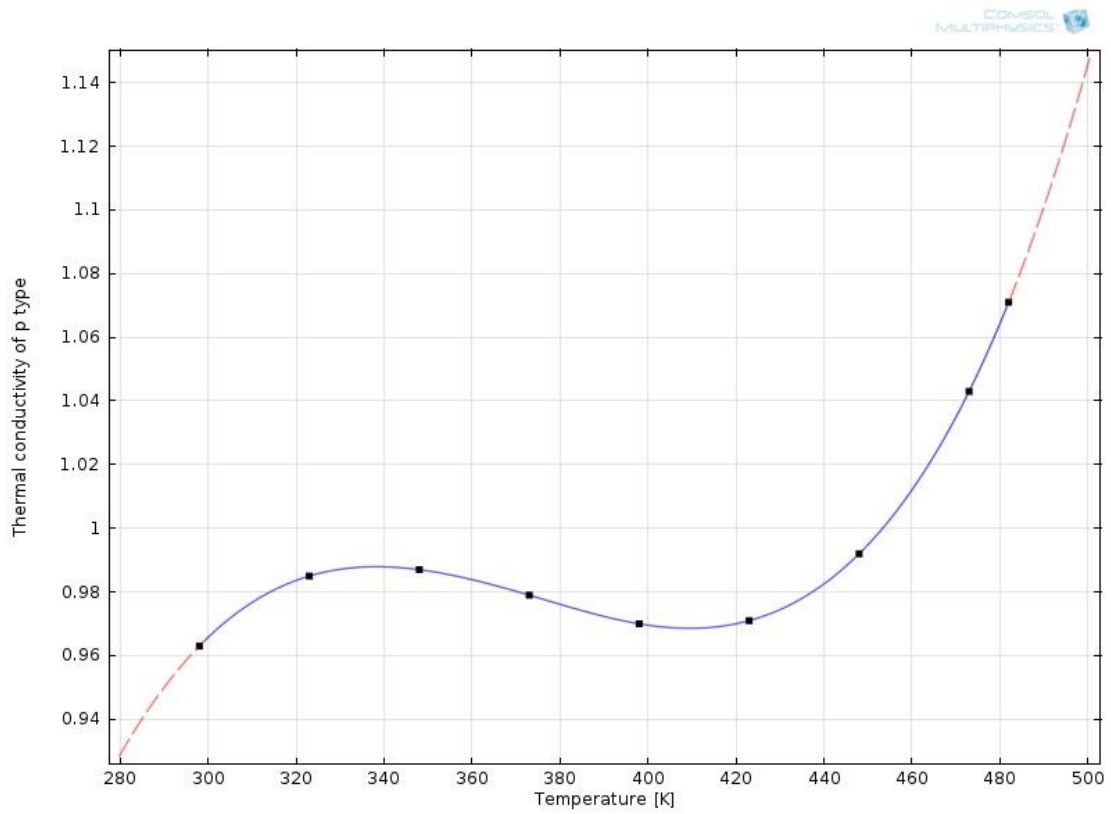
Στο κομμάτι εισαγωγής παραμέτρων εισήχθησαν οι μεταβλητές προς μελέτη και οι τιμές των αρχικών ιδιοτήτων του κάθε μέρους του θερμοζεύγους ( $\rho, \eta$  ημιαγωγοί από ΒΙΣΜΟΥΘΙΟ-ΤΕΛΛΟΥΡΙΟ ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) και ηλεκτρόδια από χαλκό) όπως η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, η πυκνότητα, η θερμοχωρητικότητα και ο συντελεστής Seebeck σύμφωνα με : [1]

Παρακάτω παρουσιάζονται με τη μορφή διαγραμμάτων η μεταβολή της θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας καθώς και του συντελεστή Seebeck σε σχέση με την μεταβολή της θερμοκρασίας για τους ημιαγωγούς  $\rho$  και  $\eta$  τύπου αντίστοιχα. Οι παραπάνω ιδιότητες θεωρήθηκαν ανεξάρτητες από την μεταβολή της θερμοκρασίας για τον χαλκό σύμφωνα με [1], [28].

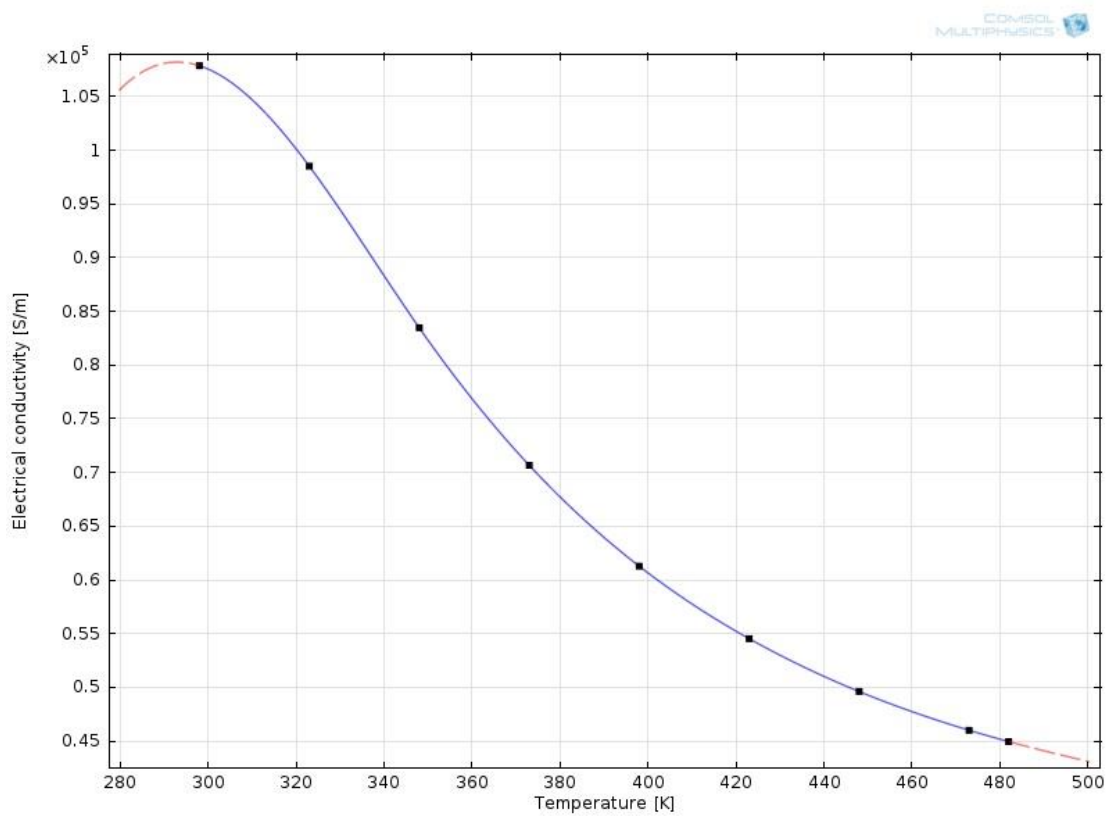


Εικόνα 27 : Επίδραση της θερμοκρασίας στον συντελεστή Seebeck για τον ημιαγωγό  $\rho$  type

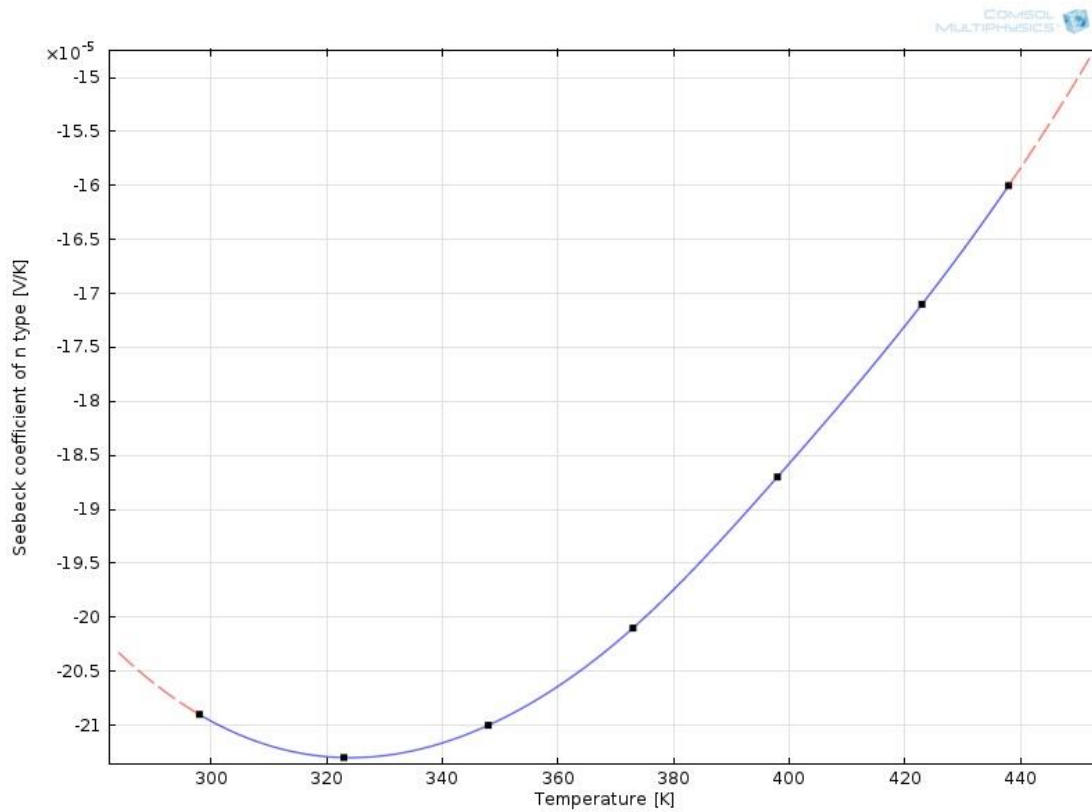




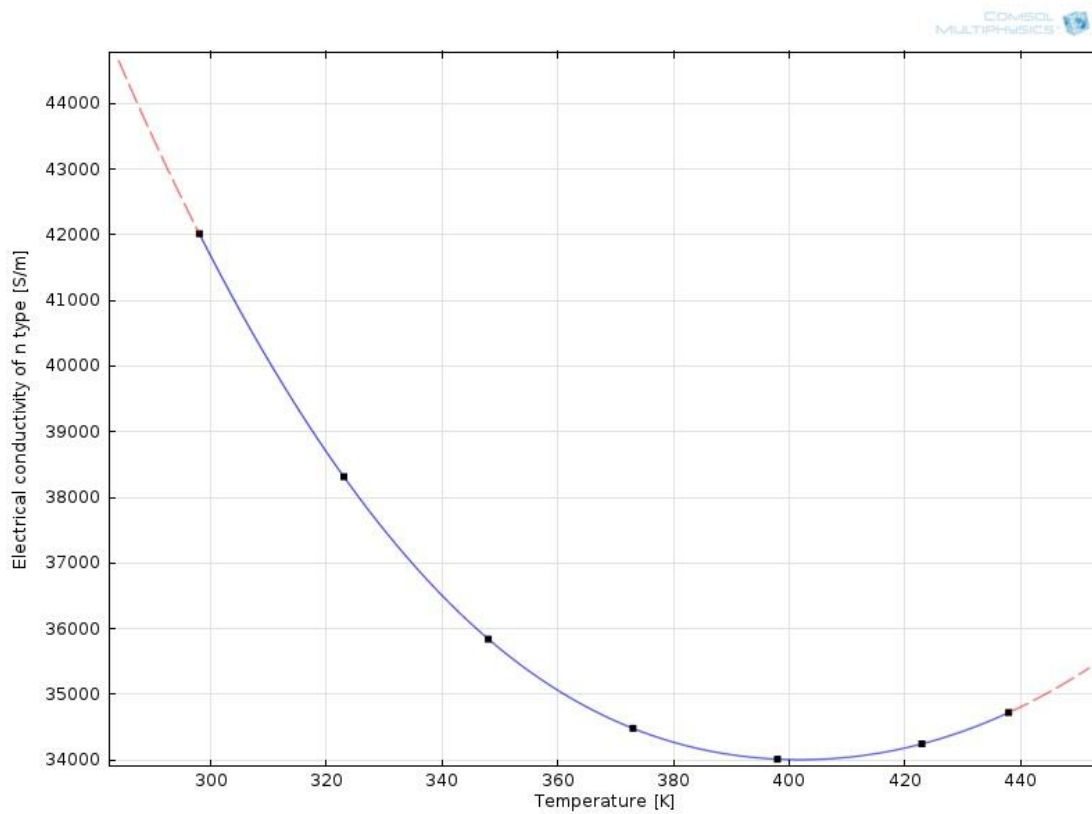
Εικόνα 27 : Επίδραση της θερμοκρασίας στην θερμική αγωγιμότητα για τον ημιαγωγό p type



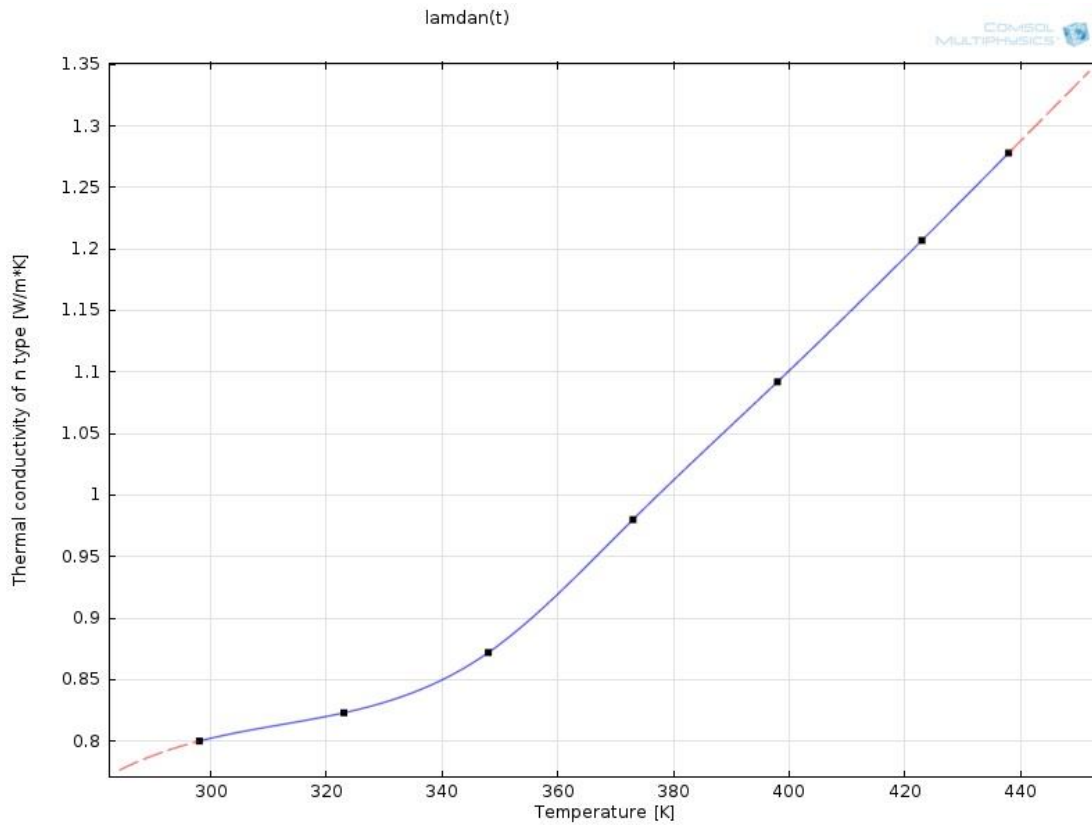
Εικόνα 28 : Επίδραση της θερμοκρασίας στην ηλεκτρική αγωγιμότητα για τον p type



Εικόνα 29 : Επίδραση της θερμοκρασίας στον συντελεστή Seebeck για τον ημιαγωγό n type



Εικόνα 30 : Επίδραση της θερμοκρασίας στην ηλεκτρική αγωγιμότητα για τον n type

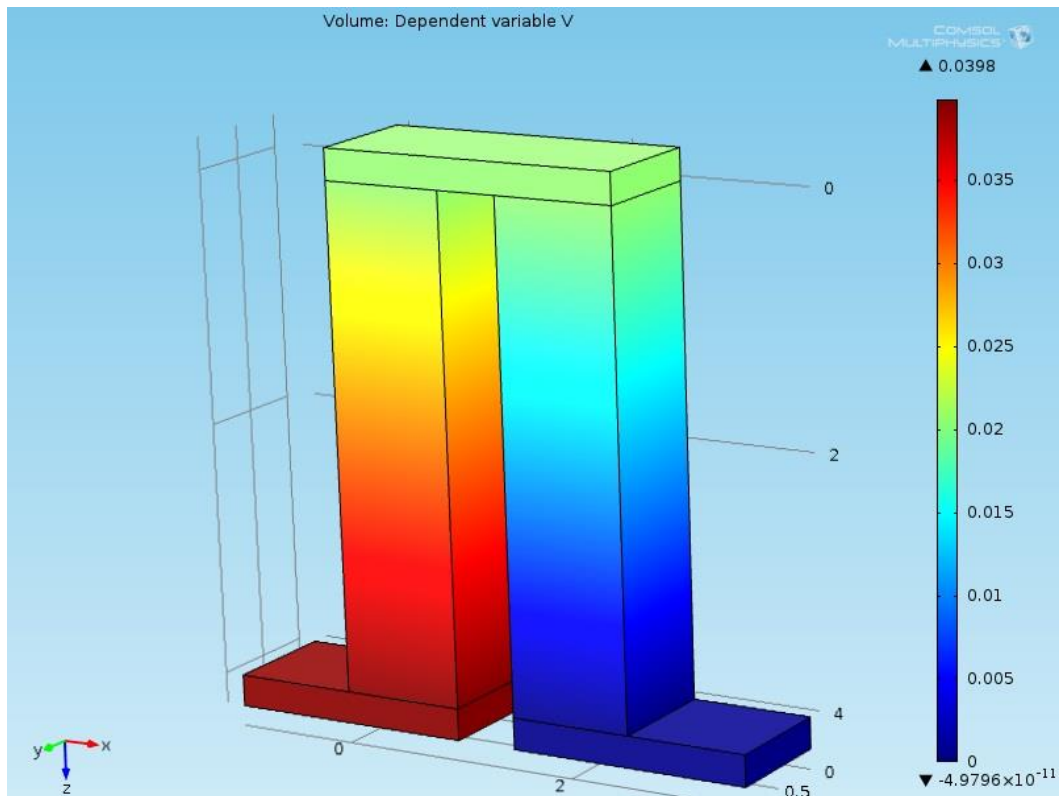


Εικόνα 31 : Επίδραση της θερμοκρασίας στην θερμική αγωγιμότητα για τον ημιαγωγό n type

Τέλος η ιδιότητες του χαλκού θεωρήθηκαν ως εξής : πυκνότητα  $\rho = 8920$  [kg/m<sup>3</sup>] θερμική χωρητικότητα  $C = 385$  [J/kg/K], ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma = 5.9e8$  [S/m], θερμική αγωγιμότητα  $\lambda = 350$  [W/m/K] και συντελεστής Seebeck  $\alpha = 1.84e-6$  [V/K].

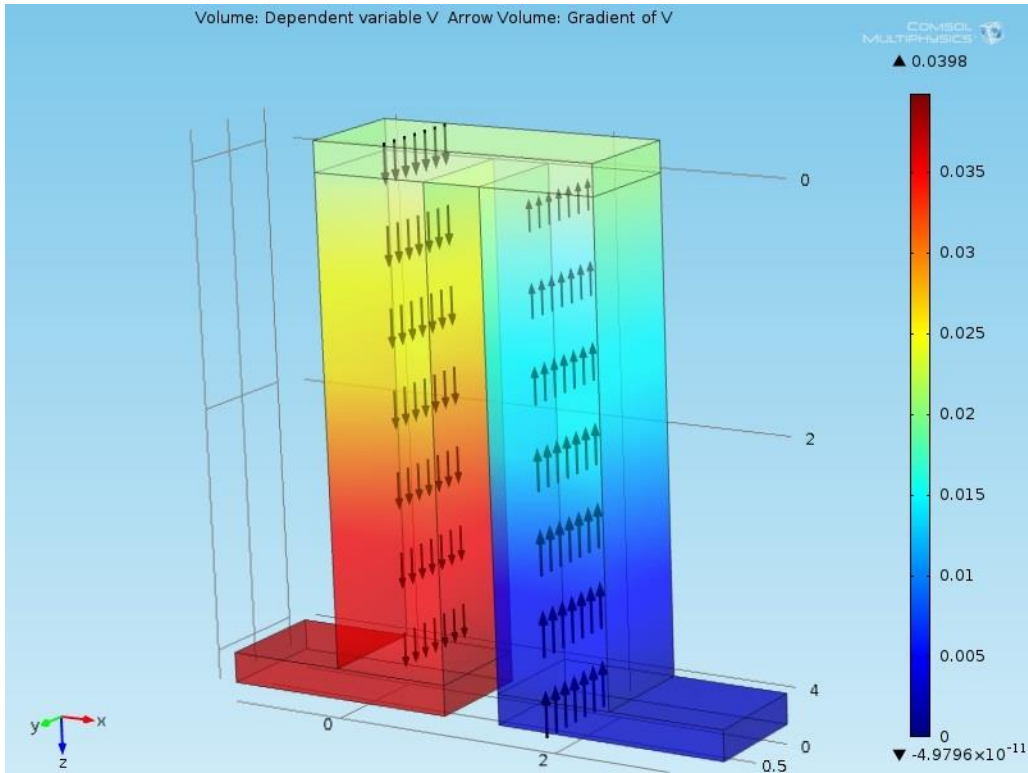
### 3.6 Επίλυση και αποτελέσματα

Τα αποτελέσματα που έδωσε η προσομοίωση για την κατανομή της τάσης και της θερμοκρασίας παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα :

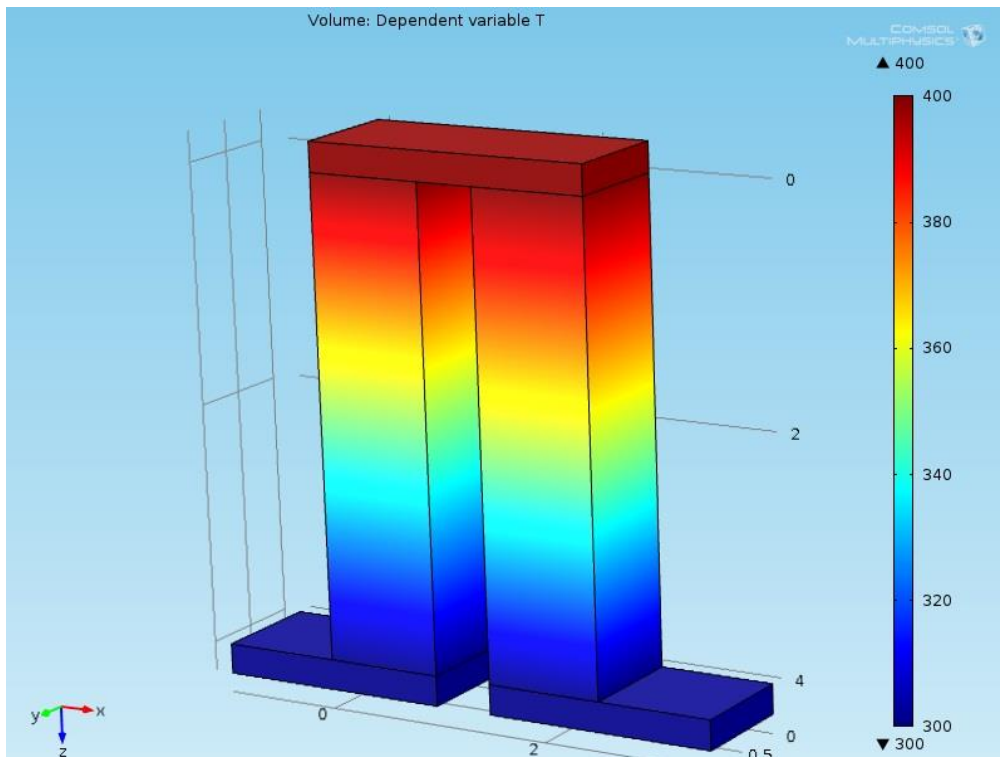


Εικόνα 32 : Κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού σ τη γεωμετρία του θερμοζεύγους. Η μέγιστη τάση που αναπτύσσεται είναι της τάξης των **0.0398 V**.

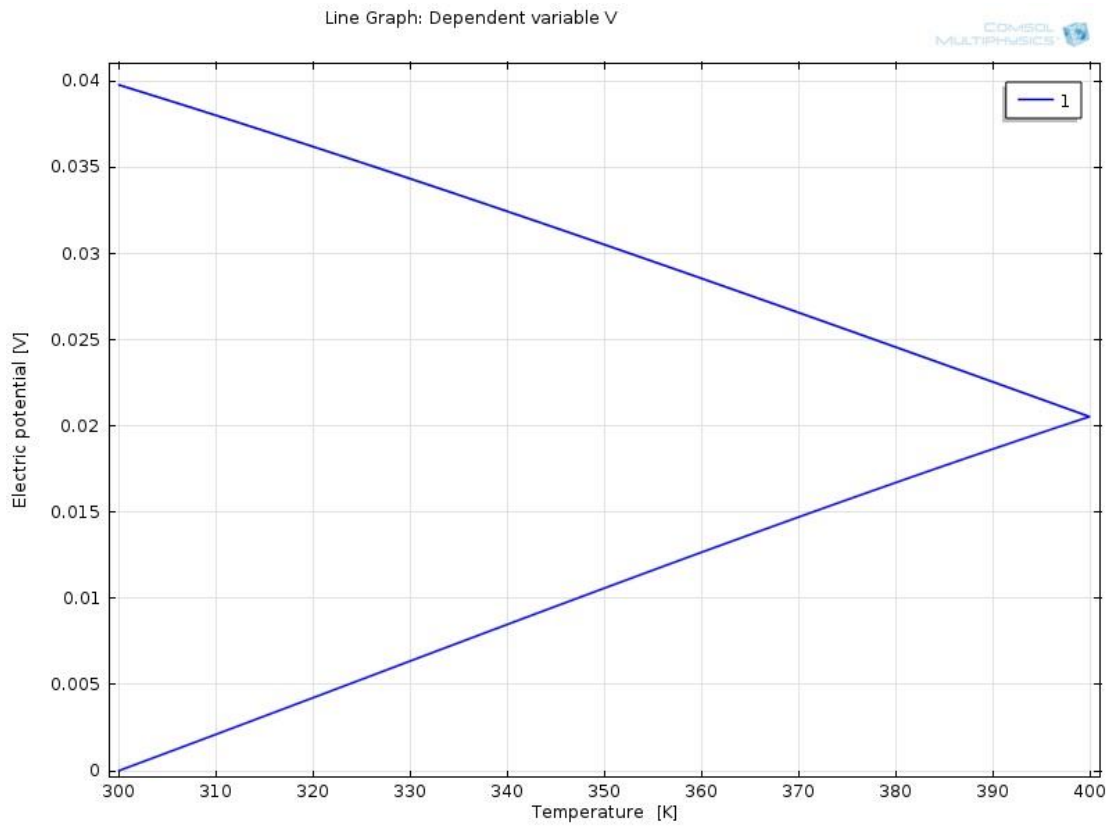
Τα ηλεκτρόνια από τη θερμή περιοχή του μετάλλου έχουν περισσότερη ενέργεια, άρα και μεγαλύτερες ταχύτητες, συγκριτικά μ' αυτά στην ψυχρή. Άρα θα παρατηρηθεί διάχυση ηλεκτρονίων από τη θερμή περιοχή στην ψυχρή, άρα θα έχω συσσώρευση ηλεκτρονίων στην ψυχρή περιοχή και δημιουργία απογυμνωμένων θετικών μεταλλικών ιόντων στην θερμή. Η διαδικασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία δυναμικού το οποίο τελικά θα πάρει τιμή ικανή να εμποδίσει οποιαδήποτε περεταίρω μετατόπιση ηλεκτρονίων.[5]



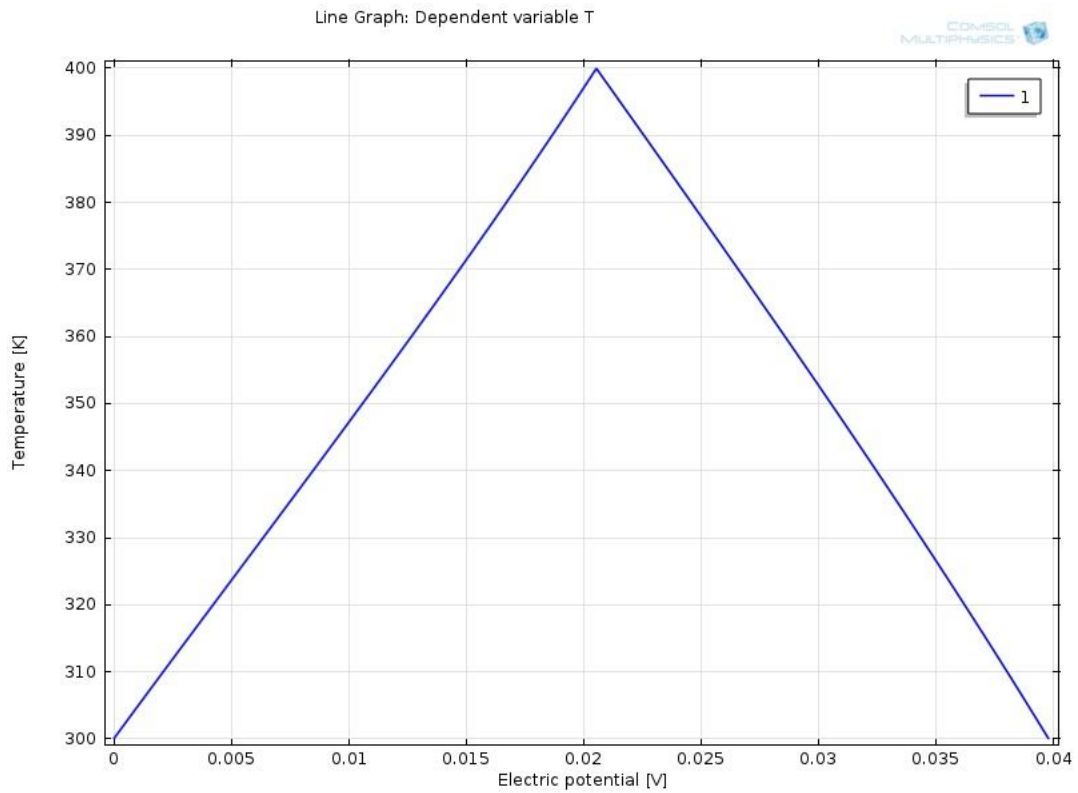
Εικόνα 33 : Με τα βέλη αναπαριστάται η κλίση της ηλεκτρικής τάσης σ τη γεωμετρία του θερμοζεύγους.



Εικόνα 34 : Σχήμα κατανομής της θερμοκρασίας στη γεωμετρία του θερμοζεύγους. Παρουσιάζεται θερμοκρασιακή διαφορά της τάξης των **100 K** με τη ψυχρή επιφάνεια στους 300 K και τη θερμή στους 400 K.



Εικόνα 35 : Διάγραμμα θερμοκρασιακής διαφοράς-ηλεκτρικού δυναμικού για το υπο μελέτη θερμοστοιχείο



Εικόνα 36 : Διάγραμμα ηλεκτρικού δυναμικού-θερμοκρασιακής διαφοράς για το υπο μελέτη θερμοστοιχείο

### 3.7 Αξιολόγηση αποτελεσμάτων

Για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων που έδωσε η προσομοίωση η καλύτερη μέθοδος θα ήταν η σύγκρισή τους με πειραματικά αποτελέσματα για την ίδια γεωμετρία και ίδιες οριακές συνθήκες, αλλά τέτοια πειράματα δεν βρέθηκαν στην βιβλιογραφία. Τα περισσότερα πειράματα γίνονται για να προσδιοριστούν οι συντελεστές Seebeck την εσωτερική ηλεκτρική αντίσταση  $R$  του αντίστοιχου ηλεκτρικού κυκλώματος και οι υπόλοιπες ιδιότητες των υλικών καθώς πειράματα για την ανάπτυξη νέων υλικών με καλύτερες θερμοηλεκτρικές ιδιότητες. Επομένως η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έγινε με βάση άλλες υπολογιστικές μελέτες που έχουν γίνει κατά καιρούς και έχουν δημοσιευθεί σε διεθνή επιστημονικά περιοδικά. Πιο συγκεκριμένα το μοντέλο που αναλύθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία έδωσε ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα με το αντίστοιχο μοντέλο (με διαφορετική γεωμετρία και διαφορετικές συνοριακές συνθήκες) στην εργασία του Martin Jaegle [28].

## Κεφάλαιο 4<sup>ο</sup> Βελτίωση απόδοσης θερμοζεύγους TEG και υπολογιστική μελέτη στο πεδίο του χρόνου

### 4.1 Βελτίωση απόδοσης θερμοστοιχείου TEG

Για την βελτιστοποίηση του θερμοστοιχείου TEG δεν χρησιμοποιήθηκε κάποια τυποποιημένη και αναγνωρισμένη μέθοδος καθώς δεν βρέθηκε κάτι αντίστοιχο στην βιβλιογραφία. Στην παρούσα εργασία εξετάστηκε αρχικά η επίδραση της αλλαγής της γεωμετρίας στην παραγόμενη ηλεκτρική τάση του TEG και στη συνέχεια η επίδραση της προσθήκης του Αντιμονίου Sb στην πρόσμιξη του  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  για την δημιουργία του  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ .

#### 4.1.1 Επίδραση της αλλαγής γεωμετρίας στην παραγόμενη ηλεκτρική τάση του TEG

Για να διαπιστωθεί η επίδραση της αλλαγής γεωμετρίας στην παραγόμενη ηλεκτρική τάση του θερμοζεύγους TEG έγινε μία παραμετρική μελέτη των εξής παρακάτω παραμέτρων :

1. Εμβαδόν διατομής ημιαγωγών σε εύρος 0.01 - 100  $\text{mm}^2$
2. Μήκος ποδιών ημιαγωγών σε εύρος 0,1 - 10 mm
3. Απόσταση μεταξύ p-type και n-type σε εύρος 0,05 - 5 mm
4. Ρεύμα λειτουργίας από 0,1 – 3 A, (εδώ οι απώλειες Joule θεωρήθηκαν αμελητέες).

Η μελέτη αυτή έγινε στο περιβάλλον CAD του Comsol Multiphysics 4.2a και μετά από παραμετρική μελέτη των παραπάνω παραμέτρων και επίλυση διαπιστώθηκε μια πολύ μικρή αλλαγή στην παραγόμενη τάση της τάξης του  $10^{-11}$  V η οποία πρακτικά δεν έχει καμία χρησιμότητα για μία τόσο μεγάλη αλλαγή στην τάξη μεγέθους της γεωμετρίας π.χ αλλαγή εμβαδού διατομής ημιαγωγών από 0.01 έως 100  $\text{mm}^2$ . Η μελέτη έγινε για μη χρονομεταβαλλόμενη ανάλυση (stationary).

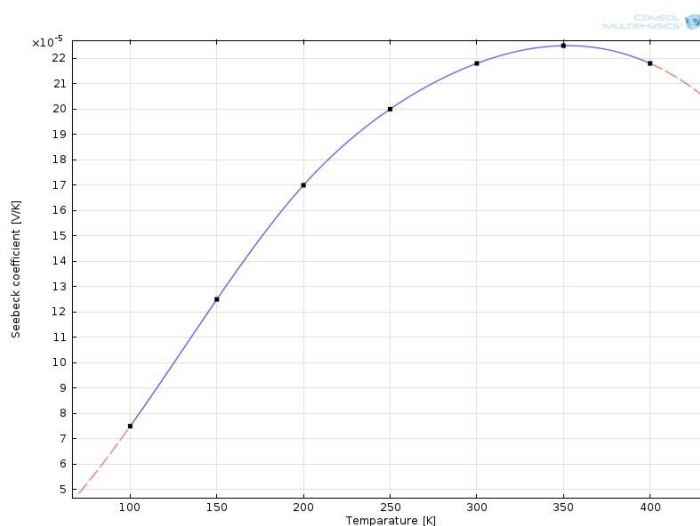
#### 4.1.2 Επίδραση προσθήκης Αντιμονίου Sb στην παραγόμενη ηλεκτρική τάση

Για την μελέτη βελτίωση της απόδοσης του θερμοζεύγους θέλουμε να αυξήσουμε όσο το δυνατόν περισσότερο τον όρο figure of merit  $ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\lambda}$  όπου η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι δεδομένες για συγκεκριμένο εύρος θερμοκρασιών και αποτελούν ιδιότητες του υλικού και συνεπώς αλλάζουν είτε αν επιλεγεί διαφορετικό υλικό είτε αν τροποποιήσουμε την δομή του υλικού με διάφορες

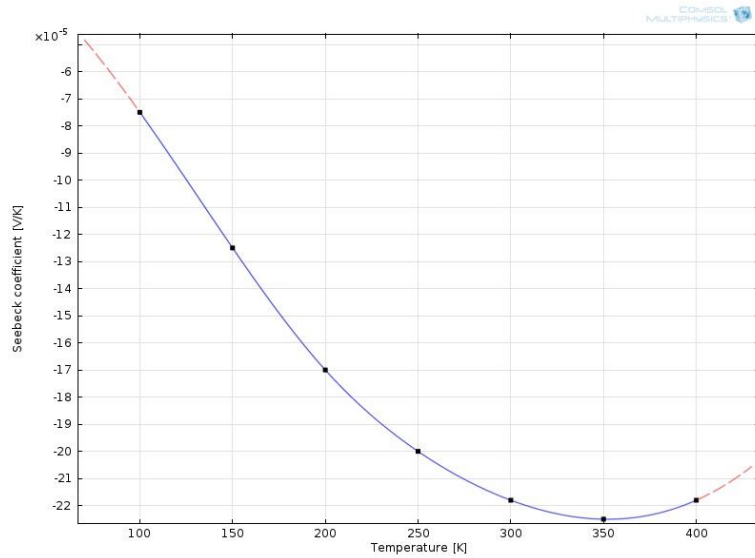


σύγχρονες μεθόδους στην επιστήμη της νανο-μηχανικής. Τέτοιες μέθοδοι δεν εξετάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία. Αυτό που εξετάστηκε ήταν η πιθανότητα να πάρουμε από την προσομοίωση μεγαλύτερη παραγόμενη τάση λόγω αύξησης του συντελεστή Seebeck  $\alpha = \frac{\Delta V}{\Delta T}$ , θεωρώντας τη διαφορά θερμοκρασίας είναι δεδομένη.

Για την αύξηση του συντελεστή Seebeck του θερμοζεύγους επιλέχθηκε υλικό από  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  και ακολουθήθηκε η ίδια ακριβώς διαδικασία όπως και στην μοντελοποίηση του θερμοζεύγους από  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ . Το μόνο που άλλαξε είναι ο εξαρτώμενος από τη θερμοκρασία συντελεστής Seebeck του  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ , ο οποίος επιλέχθηκε σύμφωνα με [29], όπως και οι υπόλοιπες ιδιότητες δηλαδή η ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma$  και η θερμική αγωγιμότητα  $\lambda$  και παρουσιάζονται σε μορφή διαγραμμάτων παρακάτω.

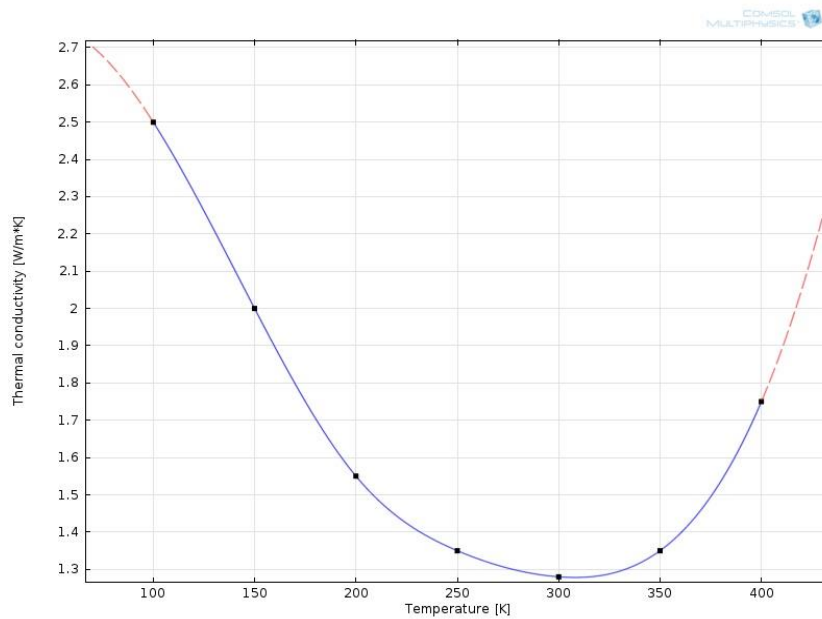


Εικόνα 37 : Επίδραση της θερμοκρασίας στον συντελεστή Seebeck για τον ημιαγωγό p type από  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$

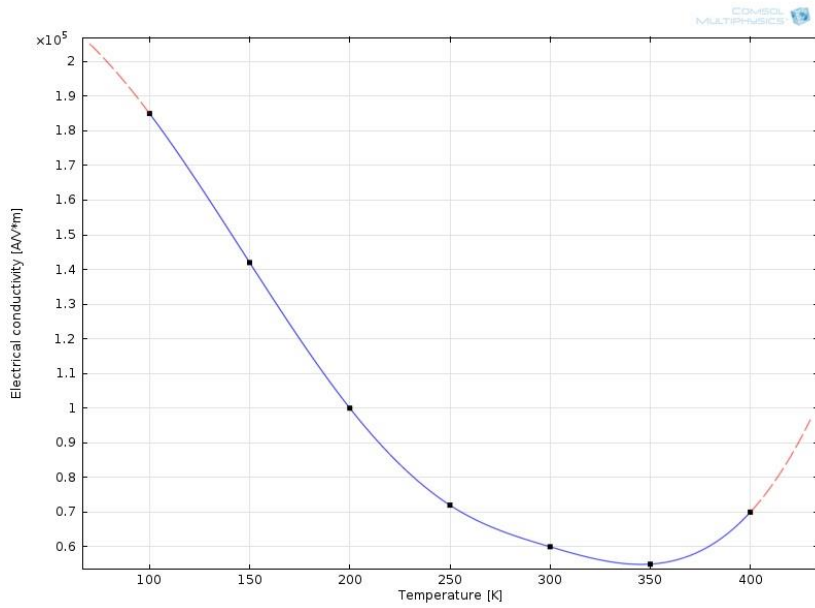


Εικόνα 37 : Επίδραση της θερμοκρασίας στον συντελεστή Seebeck για τον ημιαγωγό n type από  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$

Οι υπόλοιπες ιδιότητες του υλικού, δηλαδή η ηλεκτρική αγωγιμότητα  $\sigma$  και η θερμική αγωγιμότητα  $\lambda$  θεωρήθηκαν ίσες για τους δύο τύπους ημιαγωγών p και n τύπου.

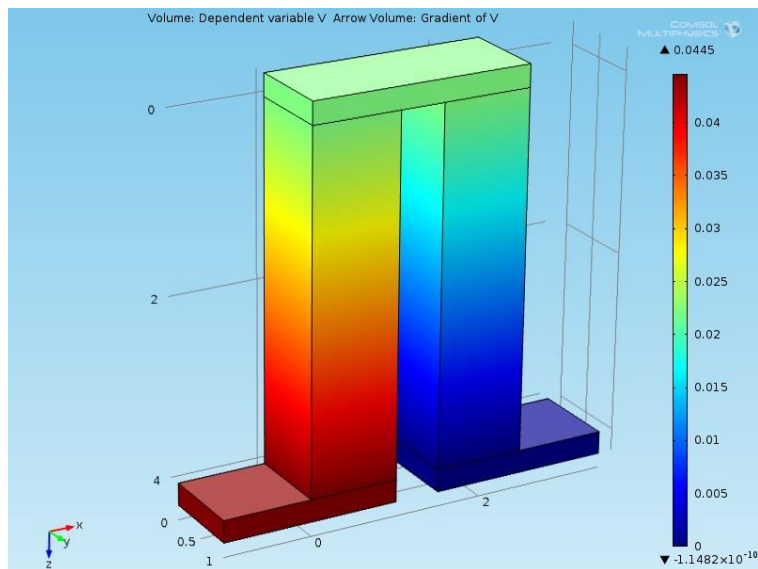


Εικόνα 38 : Επίδραση της θερμοκρασίας στην θερμική αγωγιμότητα για τον n και p type από  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$

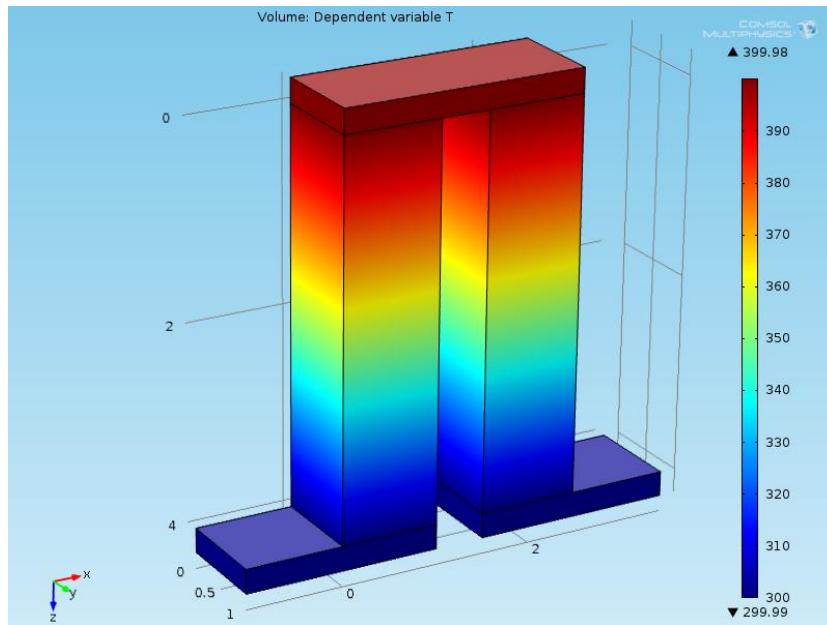


Εικόνα 39 : Επίδραση της θερμοκρασίας στην ηλεκτρική αγωγιμότητα για τον n και p type από  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$

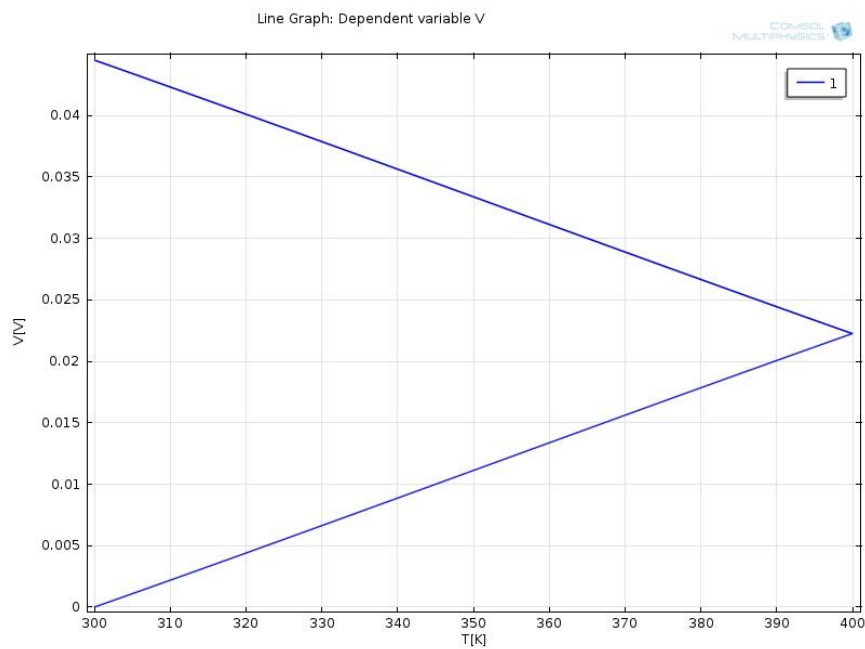
Τα αποτελέσματα που έδωσε η προσομοίωση για την κατανομή της τάσης και της θερμοκρασίας του θερμοστοιχείου από  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα :



Εικόνα 40 : Κατανομή του ηλεκτρικού δυναμικού σ τη γεωμετρία του θερμοζεύγους από  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ . Η μέγιστη τάση που αναπτύσσεται είναι **0.0445 V**.



Εικόνα 41 : Σχήμα κατανομής της θερμοκρασίας στη γεωμετρία του θερμοζεύγους από  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$ . Παρουσιάζεται θερμοκρασιακή διαφορά της τάξης των 100 K με τη ψυχρή επιφάνεια στους 300 K και τη θερμή στους 400 K



Εικόνα 42 : Διάγραμμα θερμοκρασιακής διαφοράς-ηλεκτρικού δυναμικού για το θερμοστοιχείο από  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$

Με την προσθήκη του αντιμονίου Sb στο θερμοστοιχείο από πρόσμιξη BiTe παρατηρήθηκε μια αύξηση της παραγόμενης τάσης από 0.0398 V σε 0.045 V σε σχέση με το θερμοστοιχείο χωρίς το Sb και αυτό οφείλεται κυρίως στον αυξημένο συντελεστή Seebeck του  $(\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})_2\text{Te}_3$  σε σχέση με αυτόν του  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

## 4.2 Υπολογιστική μελέτη του θερμοζεύγους TEG στο πεδίο του χρόνου

Για την υπολογιστική μελέτη του θερμοζεύγους TEG στο πεδίο του χρόνου έγινε μια time dependent (εξαρτημένη από το χρόνο) ανάλυση με τη χρήση του Comsol Multiphysics 4.2a . Χρησιμοποιήθηκε ο time dependent solver του λογισμικού και η ανάλυση έγινε για ορισμένο πεδίο του χρόνου από 0 -100 δευτερόλεπτα ανά 0.1 δευτερόλεπτο. Επίσης για να μετατραπεί η ανάλυση που έγινε στο προηγούμενο κεφάλαιο από σταθερή σε μεταβαλλόμενη με το χρόνο έγινε μία τροποποίηση στην αρχική εξίσωση που επιλύεται από το PDE mode του Comsol διότι σε ανάλυση μεταβαλλόμενη με το χρόνο πρέπει να ληφθεί υπ όψη στους υπολογισμούς η πυκνότητα των υλικών καθώς και θερμοχωρητικότητά τους.[28]

Επομένως η γενική μορφή της εξίσωσης που επιλύεται είναι η παρακάτω :

$$d_a \frac{\partial u}{\partial t} + \nabla(-c\nabla u - au + \gamma) + au + \beta \cdot \nabla u = f$$

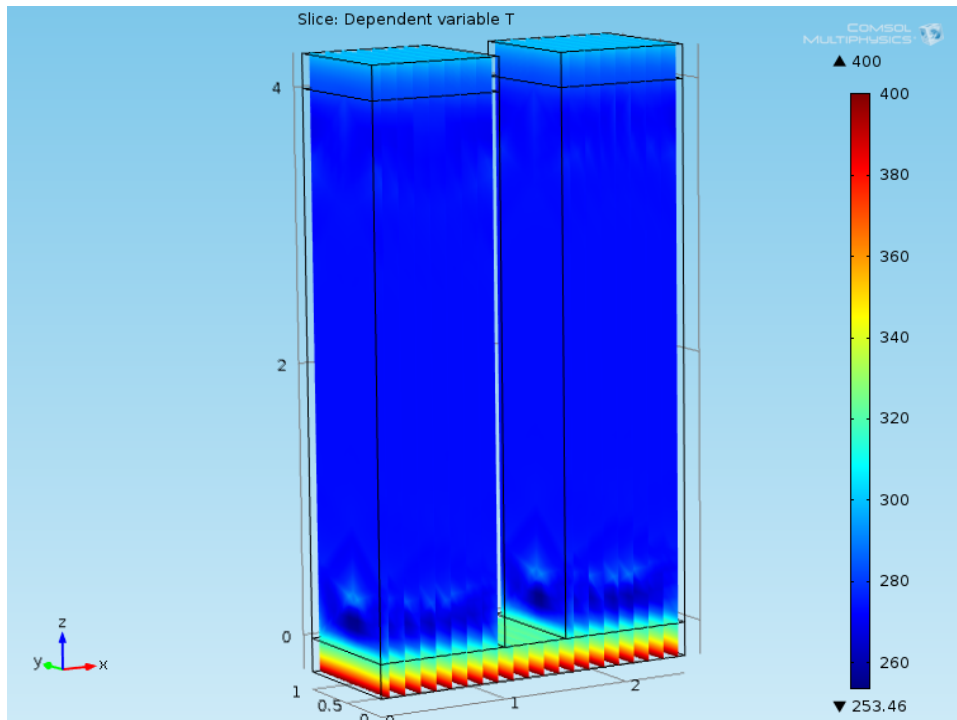
Η μόνη διαφορά που έχει με την εξίσωση για την μη μεταβαλλόμενη με το χρόνο ανάλυση είναι ο όρος  $d_a \frac{\partial u}{\partial t}$  ο οποίος εκφράζει την πυκνότητα και θερμοχωρητικότητά των υλικών και την επίδραση αυτών στο πεδίο τάσεων και θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου. Η μεταβλητή  $d_a$  ορίζεται ως εξής σύμφωνα με [28] :

$$d_a = \begin{pmatrix} \rho C \\ 0 \end{pmatrix}$$

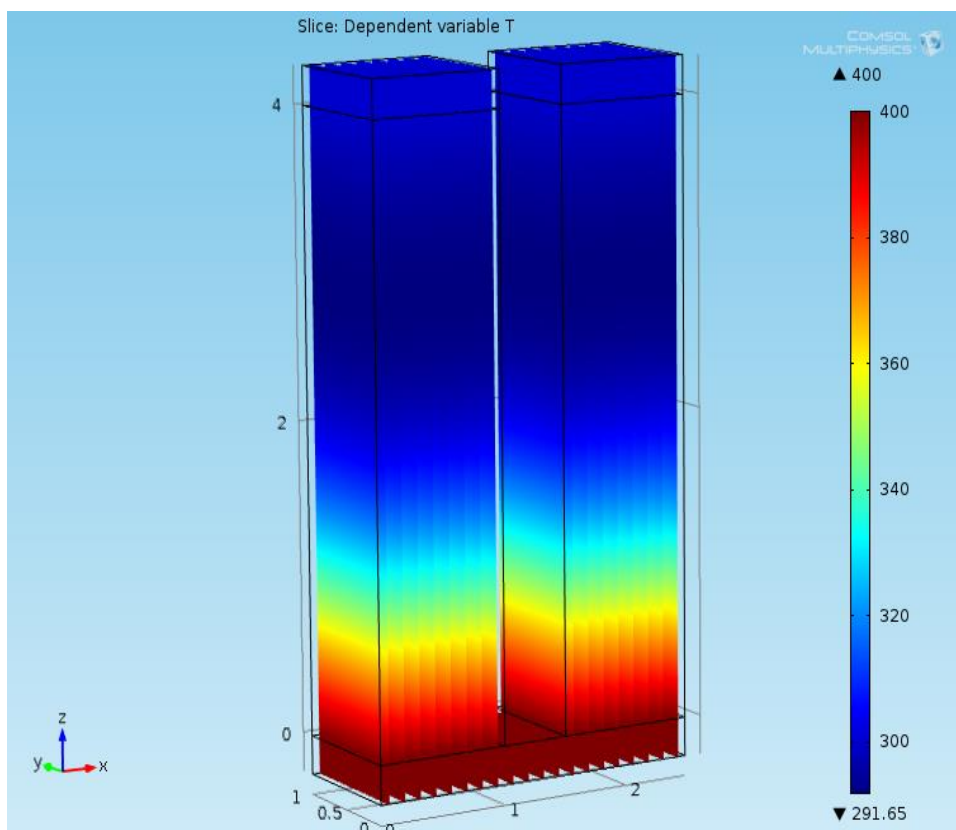
Όπου  $\rho$  είναι η πυκνότητα του κάθε υλικού και  $C$  είναι η αντίστοιχη θερμοχωρητικότητα.

### 4.2.1 Επίλυση και αποτελέσματα

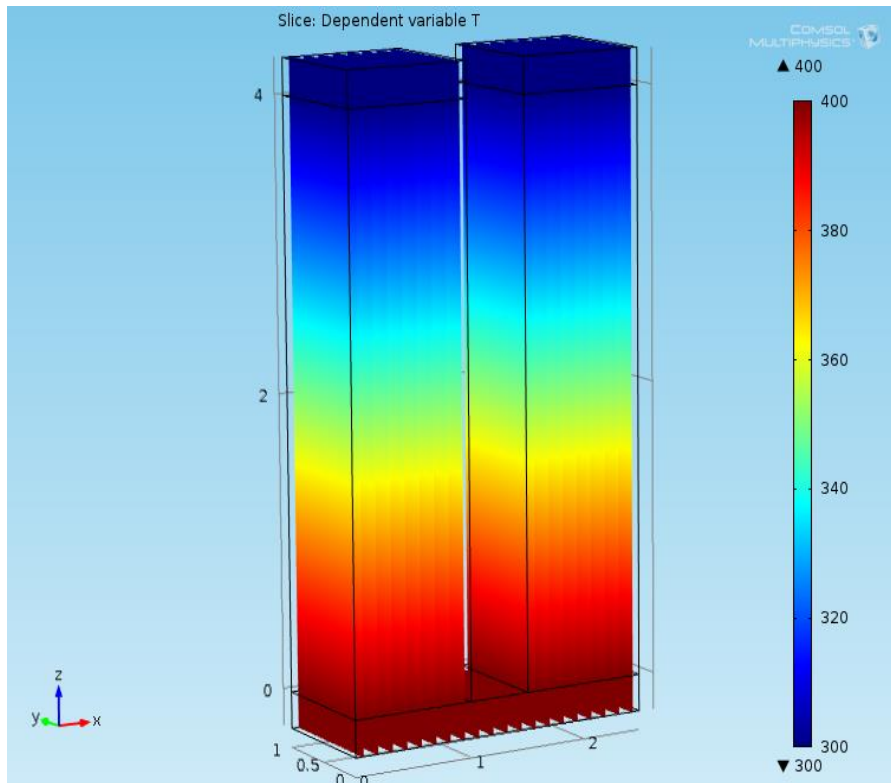
Μετά από επίλυση του χρονικά μεταβαλλόμενου μοντέλου προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα για το πεδίο θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου.



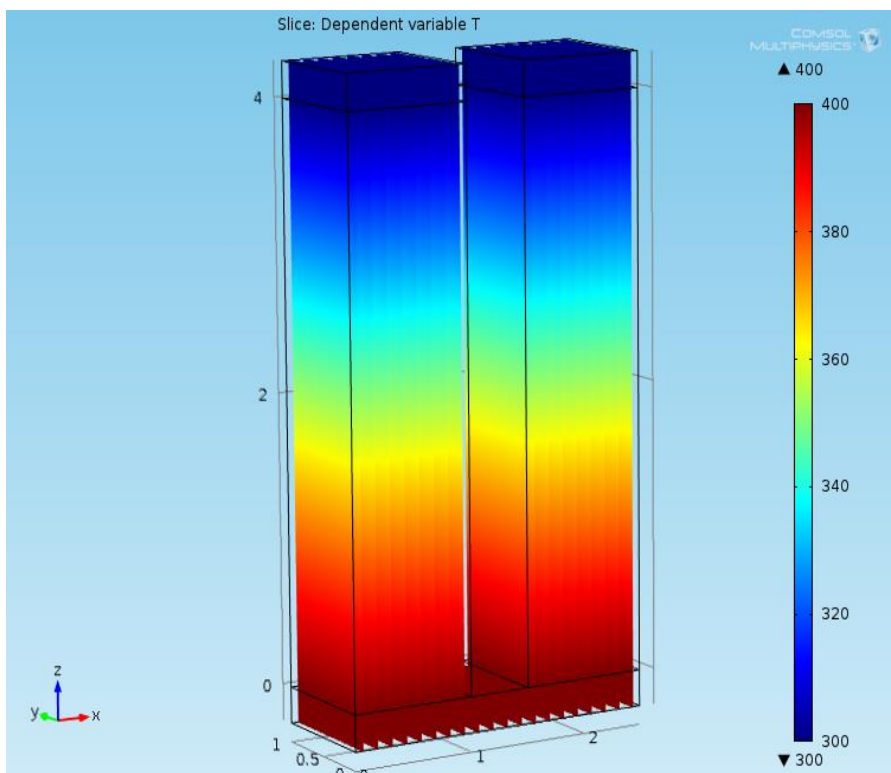
Εικόνα 43 : Πεδίο θερμοκρασιών σε Kelvin σε τομές κατακόρυφα της γεωμετρίας σε χρόνο  $t=0$  sec



Εικόνα 44 : Πεδίο θερμοκρασιών σε Kelvin σε τομές κατακόρυφα της γεωμετρίας σε χρόνο  $t=1$  sec

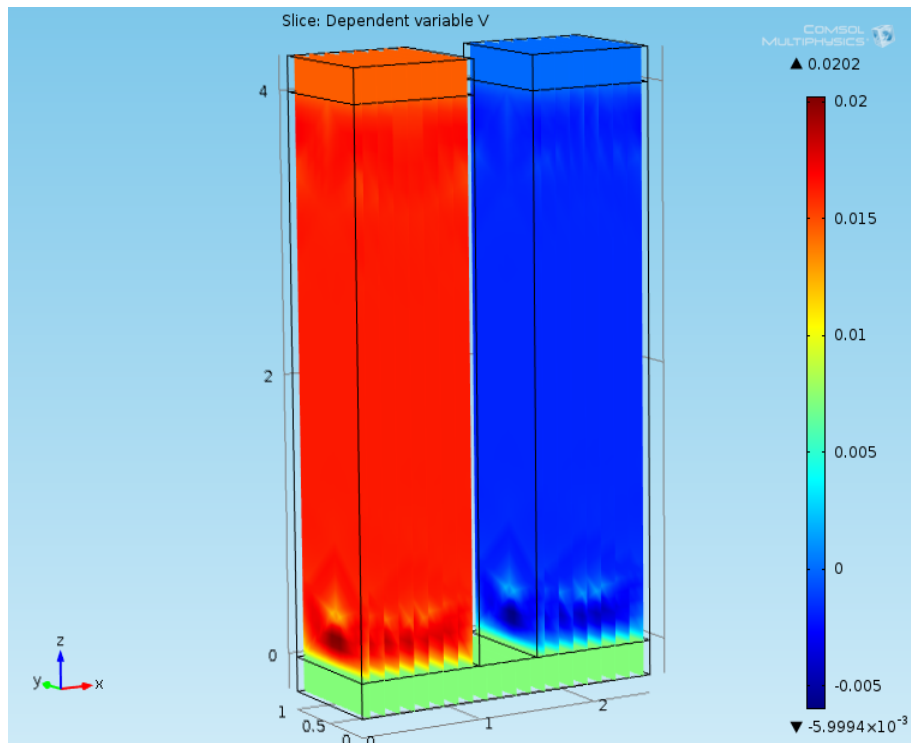


Εικόνα 45 : Πεδίο θερμοκρασιών σε Kelvin σε τομές κατακόρυφα της γεωμετρίας σε χρόνο  $t=5$  sec

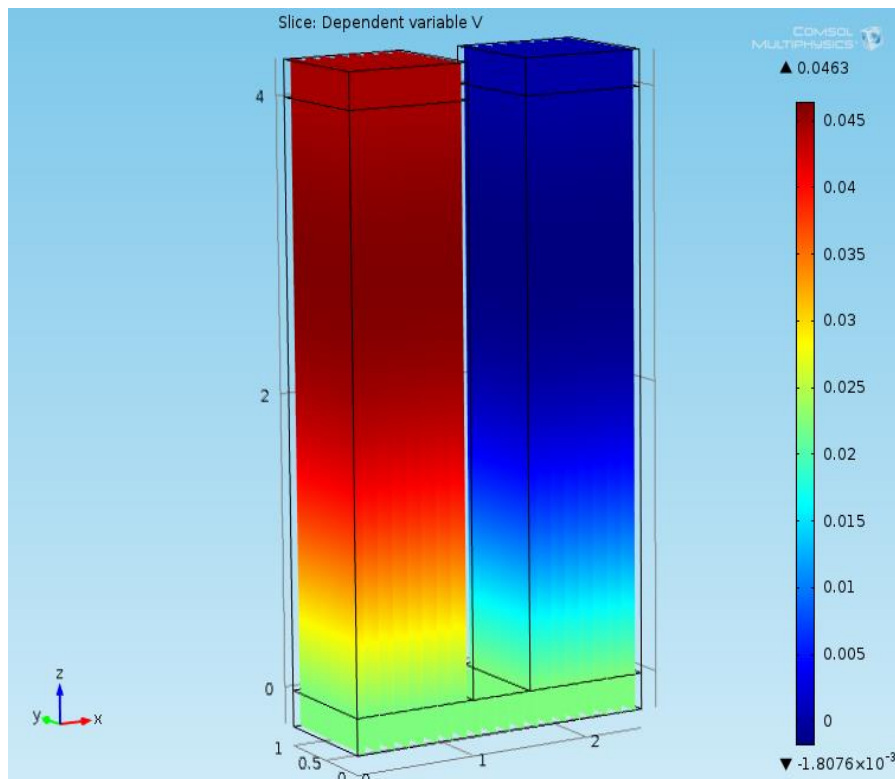


Εικόνα 46 : Πεδίο θερμοκρασιών σε Kelvin σε τομές κατακόρυφα της γεωμετρίας σε χρόνο  $t=100$  sec

Αντίστοιχα για το πεδίο των τάσεων :

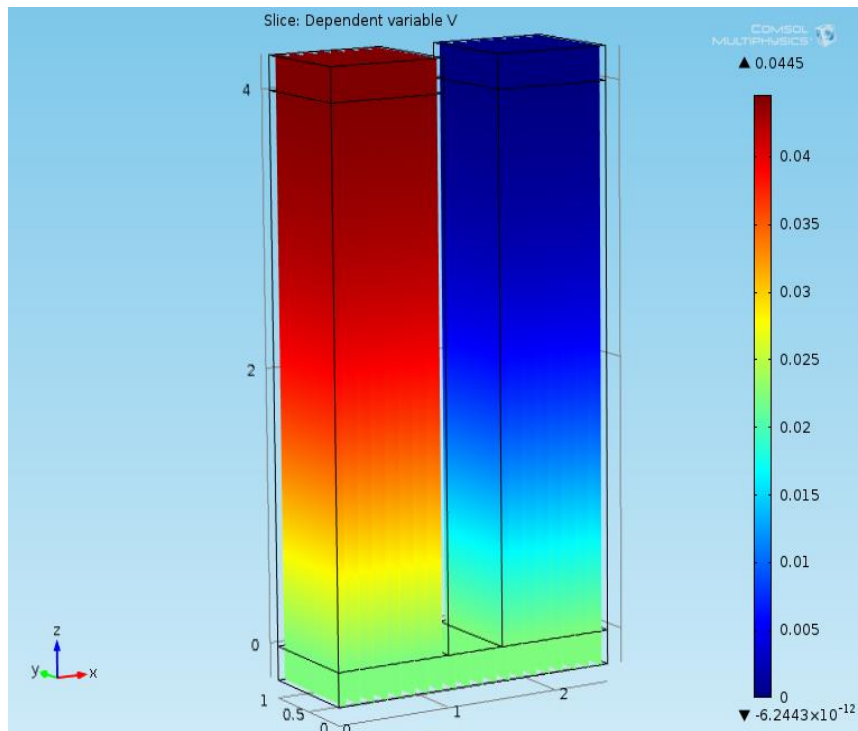


Εικόνα 47 : Πεδίο ηλεκτρικής τάσης σε Volt σε τομές κατακόρυφα της γεωμετρίας σε χρόνο  $t=0$  sec

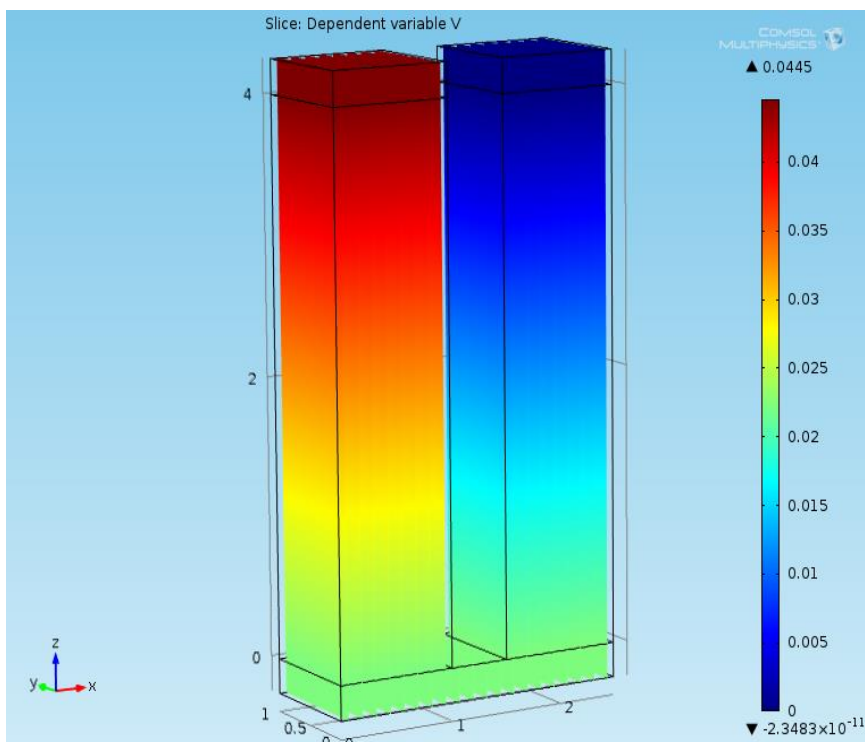


Εικόνα 48 : Πεδίο ηλεκτρικής τάσης σε Volt σε τομές κατακόρυφα της γεωμετρίας σε χρόνο  $t=1$  sec



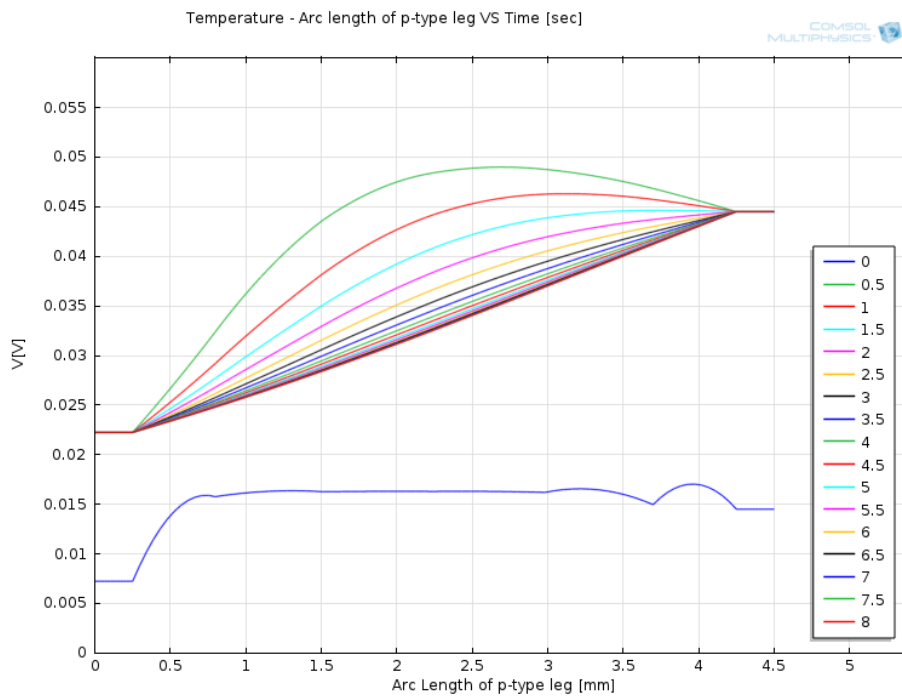


Εικόνα 49 : Πεδίο ηλεκτρικής τάσης σε Volt σε τομές κατακόρυφα της γεωμετρίας σε χρόνο  $t=2$  sec

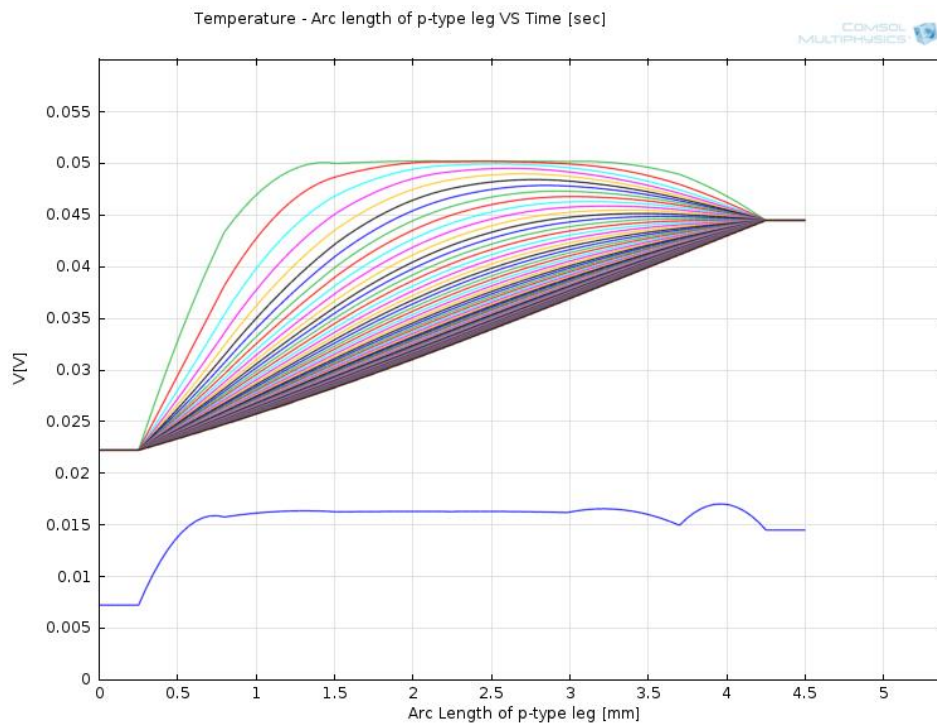


Εικόνα 50 : Πεδίο ηλεκτρικής τάσης σε Volt σε τομές κατακόρυφα της γεωμετρίας σε χρόνο  $t=100$  sec

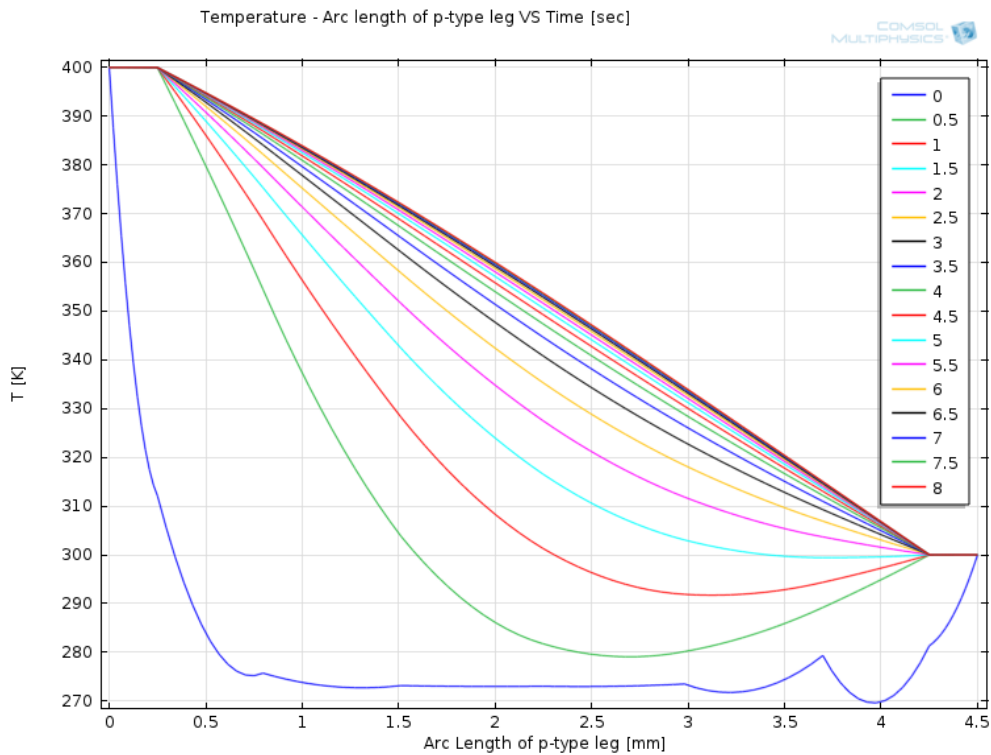
Η σχέση μεταξύ της παραγόμενης τάσης με την διαφορά θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου και του μήκους ως προς το κατακόρυφο ύψος του θερμοστοιχείου **τύπου p** φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



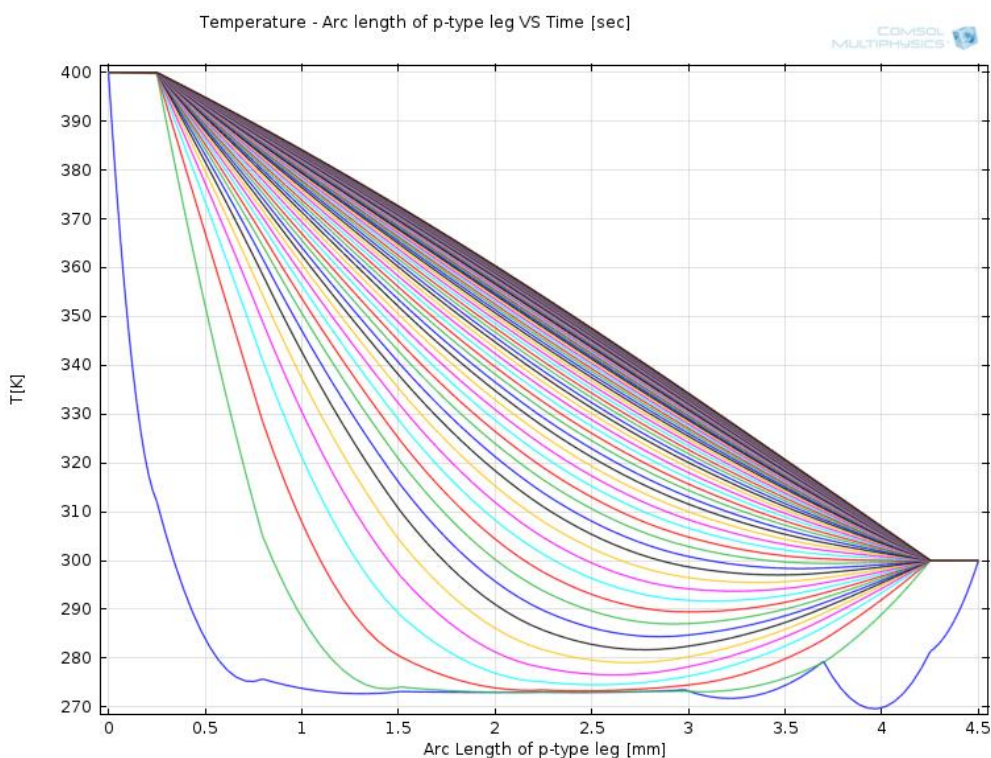
Εικόνα 51 : Σχέση μεταξύ παραγόμενης τάσης και μήκους θερμοστοιχείου τύπου p (καθ' ύψος) στο χρονικό πεδίο από 0-8 sec ανά 0.5 sec (0,0.5,8)



Εικόνα 52 : Σχέση μεταξύ παραγόμενης τάσης και μήκους θερμοστοιχείου τύπου p (καθ' ύψος) στο χρονικό πεδίο από 0-100 sec ανά 0.1 sec (0,0.1,100)

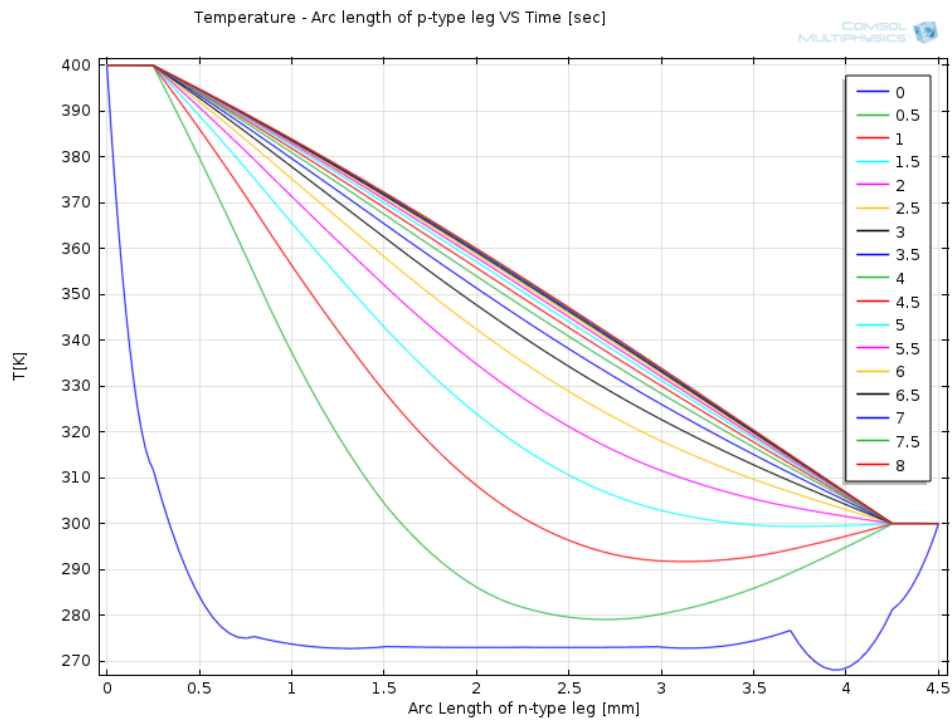


Εικόνα 53 : Σχέση μεταξύ θερμοκρασίας και μήκους θερμοστοιχείου τύπου p (καθ' ύψος) στο χρονικό πεδίο από 0-8 sec ανά 0.5 sec (0,0.5,8)

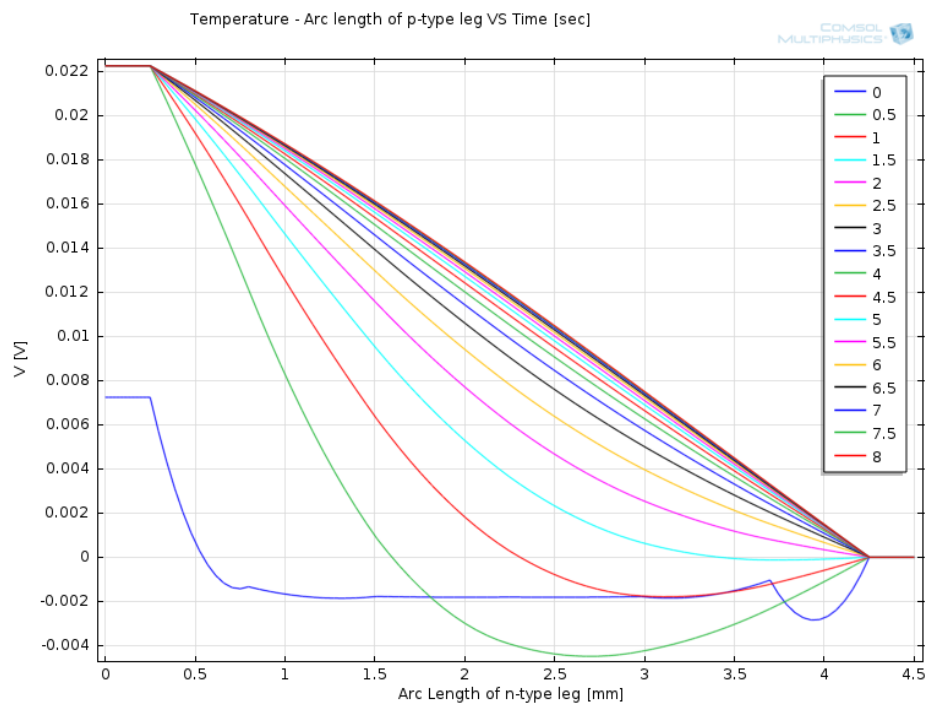


Εικόνα 54 : Σχέση μεταξύ θερμοκρασίας και μήκους θερμοστοιχείου τύπου p (καθ' ύψος) στο χρονικό πεδίο από 0-100 sec ανά 0.1 sec (0,0.1,100)

Η σχέσεις μεταξύ της παραγόμενης τάσης με την διαφορά θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου και του μήκους ως προς το κατακόρυφο ύψος του θερμοστοιχείου **τύπου n** φαίνονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Εικόνα 55 : Σχέση μεταξύ θερμοκρασίας και μήκους θερμοστοιχείου τύπου n (καθ' ύψος) στο χρονικό πεδίο από 0-8 sec ανά 0.5 sec (0,0.5,8)



Εικόνα 56 : Σχέση μεταξύ παραγόμενης τάσης και μήκους θερμοστοιχείου τύπου n (καθ' ύψος) στο χρονικό πεδίο από 0-8 sec ανά 0.5 sec (0,0.5,8)

#### 4.2.2 Σχολιασμός αποτελεσμάτων - συμπεράσματα

Τα αποτελέσματα της μεταβαλλόμενης με το χρόνο ανάλυσης έδειξαν όπως φάνηκε και στα παραπάνω διαγράμματα πως η τάση κατά μήκος του θερμοζεύγους τύπου  $p$  αυξάνεται και όσο περνάει ο χρόνος η αύξηση αυτή τείνει να γίνει γραμμική. Αυτό ήταν και το αναμενόμενο αποτέλεσμα καθώς η φυσική εξήγηση αυτού του φαινομένου, όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, είναι πως τα ηλεκτρόνια από τη θερμή περιοχή του μετάλλου έχουν περισσότερη ενέργεια, άρα και μεγαλύτερες ταχύτητες, συγκριτικά μ' αυτά στην ψυχρή, συνεπώς θα παρατηρηθεί διάχυση ηλεκτρονίων από τη θερμή περιοχή στην ψυχρή μέχρι να δημιουργηθεί δυναμικό το οποίο τελικά θα πάρει τιμή ικανή να εμποδίσει οποιαδήποτε περεταίρω μετατόπιση ηλεκτρονίων. Από την άλλη μεριά στον ημιαγωγό τύπου  $n$  η τάση μειώνεται κατά την αύξηση του κατακόρυφου ύψους και αυτό γίνεται διότι στους ημιαγωγούς τύπου  $n$  το ρεύμα δηλαδή η ροή των ηλεκτρονίων μεταφέρεται σε αντίθετη κατεύθυνση απ' αυτήν της ροής θερμότητας. Επίσης η διαφορά της τάσης στα άκρα του ημιαγωγού τύπου  $n$  είναι 0 Volt στο επάνω άκρο ( $z=4.5$  mm) και από τα αποτελέσματα προκύπτει ότι δημιουργείται μία ελαφρώς αρνητική τάση στο κάτω άκρο σε χρόνο  $t=0$  sec. Συνεπώς δημιουργείται μία ροή ρεύματος από το πάνω άκρο προς το κάτω. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα και από τους δύο ημιαγωγούς διαπιστώνεται πως προκαλείται μία ροή ηλεκτρονίων από τον ημιαγωγό  $n$  προς τον ημιαγωγό  $p$ .

Στα διαγράμματα συναρτήσεως του χρόνου στην αρχή και στο τέλος ως προς τον άξονα του μήκους του θερμοστοιχείου παρατηρείται μία οριζόντια σταθερή τιμή της τάσης, αυτό οφείλεται στο γεγονός πως σε εκείνες τις περιοχές το υλικό είναι ο χαλκός, για τον οποίο έχει θεωρηθεί σταθερή ηλεκτρική αγωγιμότητα καθώς και ειδική θερμοχωρητικότητα.

Για την συμπεριφορά της κατανομής της θερμοκρασίας στην γεωμετρία τους θερμοζεύγους παρατηρήθηκε μία μείωση της θερμοκρασίας με την αύξηση του ύψους του θερμοστοιχείου, η οποία σε χρόνο περίπου 4 sec και μετά τείνει να γίνει γραμμική. Το γεγονός αυτό ήταν απόλυτα αναμενόμενο καθώς στις οριακές συνθήκες είχαν θεωρηθεί το κάτω άκρο, ο σύνδεσμος χαλκού, ( $z=0$  mm) σε θερμοκρασία  $T=400$  K και τα πάνω άκρα ( $z=4.5$  mm) σε θερμοκρασία  $T=300$  K, με αρχική τιμή της θερμοκρασίας  $T=273$  K. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε και στους δύο τύπους ημιαγωγών καθώς όπως εξηγήθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, τα θερμοστοιχεία συνδέονται ηλεκτρικά σε σειρά ενώ θερμοικά παράλληλα.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] D. M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, 1995.
- [2] Μπαγιάτης Βασίλης Διπλωματική εργασία - ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΑ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΛΕΤΗ ΘΕΡΜΟΖΕΥΓΟΥΣ P ΚΑΙ N ΤΥΠΟΥ ΑΠΟ ΒΙΣΜΟΥΘΙΟ-ΤΕΛΛΟΥΡΙΟ ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ) ΜΕΣΩ ΤΟΥ ΛΟΓΙΣΜΙΚΟΥ COMSOL MULTIPHYSICS (2012)
- [3] [www.el.wikipedia.org](http://www.el.wikipedia.org)
- [4] Παπαχρήστου Αλέξανδρος Διπλωματική Εργασία - ΣΥΓΚΟΜΙΔΗ ΘΕΡΜΟΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΑΓΡΟΤΙΚΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ
- [5] Μπιζάς Β. Ε.Μ.Π Εργασία στα θερμοηλεκτρικά υλικά
- [6] Ντρίβας Ν. "ΜΕΛΕΤΗ ΗΜΙΑΓΩΓΩΝ"
- [7] Edmund J. Winder et al, "*Thermoelectric Devices: Solid-State Refrigerators and Electrical Generators in the Classroom*", Journal of Chemical Education, **73**, (1996) 940-946
- [8] C.Wood "*Materials for thermoelectric energy conversion*", Rep. Prog. Phys. 51 (1988) 459-539
- [9] L. D. Hicks and M. S. Dresselhaus, "*Thermoelectric figure of merit of a onedimensional conductor*", Phys. Rev. B **47**, (1993), 631-634
- [10] G. D. Mahan and J.O. Sofo, "*The best thermoelectric*", Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **93**,7436-7439, July 1996
- [11] K. F. Hsu et al, "*Cubic AgPbmSbTe<sub>2+m</sub>: Bulk Thermoelectric Materials with High Figure of Merit*", Science **303**, (2004), 818-821
- [12] S. Ghamaty et al, "*Quantum Well Thermoelectric Devices and Applications*", 22nd Int. Confer. of Thermoelectrics, 2003
- [13] Jihui Yang, "*Opportunities & Challenges of Thermoelectric Waste Heat Recovery in the Automotive Industry*", 2005 Diesel Engine Emissions Reduction (DEER) Conference Chicago, IL August 25, 2005
- [14] K.M. Paraskevopoulos, M.G. Kanatzidis, "*Application of Advanced Materials Thermoelectric Technology in the Recovery of Wasted Heat from automobile exhaust systems*", Project description, Scientific and Technological Cooperation between RTD Organisations in Greece and RTD Organisations in U.S.A, Canada, Australia, New Zealand, Japan, South Korea, Taiwan, Malaysia and Singapore
- [15] John W. Fairbanks, "*The 60 Percent Efficient Diesel Engine; Probable, Possible, or Just A Fantasy?*", 2005 Diesel Engine Emissions Reduction (DEER) Conference Presentations, Chicago, Illinois, August 21-25, 2005
- [16] Douglas T. Crane, "*Potential Thermoelectric Applications In Diesel Vehicles*", Proceedings of the 9th Diesel Engine Emissions Reduction (DEER) Conference, August 24-28, Newport, Rhode Island, 2003

- [17] ] John C. Bass et al, “*Development of an Underarmor 10 kW Thermoelectric Generator Waste Heat Waste Heat Recovery System for Military Vehicles*”, 2004 Diesel Engine Emissions Reduction (DEER) Conference Presentations, August 29-September 2, 2004, Coronado, California
- [18] Κωνσταντίνος Ζορμπάς “Μελέτη της ισχύος και απόδοσης των θερμοηλεκτρικών στοιχείων”
- [19] G. Meisner, “Advanced Thermoelectric Materials and Generator Technology for Automotive Waste Heat at GM”, Presented at 2nd Thermoelectrics Applications Workshop, San Diego, Ca, USA, Jan. 2011
- [20] Συνδυασμένη μελέτη θερμοηλεκτρικών υλικών - χαλκογενιδίων – Γεωργακάκη Δήμητρα Διπλωματική εργασία ΑΠΘ 2007
- [21] C. B. Vining, “Thermoelectric Technology of the Future”, Presented at Defense Science Research Council Workshop, CA, USA, Jul. 1994
- [22] V. Jovanovic, S. Ghamaty and J. C. Bass, “New Thermoelectric Materials and Applications”, 13th IEEE Intersociety Conference on Thermal and Thermomechanical Phenomena in Electronic Systems, pp. 1159-1169
- [23] Cengel Y.A., Μεταφορά Θερμότητας, Μια πρακτική προσέγγιση, Εκδόσεις Τζιόλα, (2005)
- [24] Modeling and Application of a Thermoelectric Generator, David Yan
- [25] A Thermoelectric Generation Subsystem Model for Heat Recovery Simulations Andrew P. Freedman
- [26] Volume 117 (2012) <http://dx.doi.org/10.6028/jres.117.009> Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology 168 *Computational Seebeck Coefficient Measurement Simulations*
- [27] E. E. Antonova and D. C. Looman, “Finite elements for thermoelectric device analysis in ansys,” 2005 24th International Conference on Thermoelectrics (ICT) (IEEE Cat. No.05TH8854C), (Clemson, SC, USA), pp. 215–18, IEEE, 2005
- [28] Martin Jaegle Multiphysics Simulation of Thermoelectric Systems - Modeling of Peltier - Cooling and Thermoelectric Generation
- [29] Seifert, W., Ueltzen, M., Müller, E.; One Dimensional Modelling of Thermoelectric Cooling; phys.stat.sol. (a) 194, No.1, pp 277 – 290; 2002