

## НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 621.362

### ПЕРСПЕКТИВНЫЕ РАЗРАБОТКИ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ И ГИБКИХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

© 2021 г. Д. Ю. Терехов<sup>1,\*</sup>, А. А. Шерченков<sup>1</sup>, И. А. Волощук<sup>1</sup>, Д. В. Пепеляев<sup>1</sup>,  
М. Ю. Штерн<sup>1</sup>, П. И. Лазаренко<sup>1</sup>, А. О. Якубов<sup>1</sup>, А. В. Бабич<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский университет “МИЭТ”, Москва, Россия*

*\*E-mail: gsm.ads@yandex.ru*

Поступила в редакцию 26.11.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принята к публикации 09.12.2020 г.

Исследованы температурные зависимости термоэлектрических свойств тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ( $p$ -тип) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  ( $n$ -тип), полученных методами магнетронного и вакуумно-термического испарения соответственно. Установлено влияние кристаллизации на коэффициент термоэдс тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Определены температурные зависимости факторов мощности исследованных тонких пленок. Пленочные термоэлементы на основе материалов  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  обладают достаточно высокими термоэлектрическими свойствами и могут быть применены для изготовления гибких пленочных термоэлектрических генераторов (ТЭГ). Проведено компьютерное моделирование характеристик гибкого пленочного ТЭГ с использованием предложенной мультифизической модели гибкого пленочного ТЭГ. Определены характеристики ТЭГ при различных температурах окружающей среды и различной электрической нагрузке, что позволило оптимизировать геометрические параметры термоэлементов. Определены оптимальные температуры эксплуатации ТЭГ для носимой электроники.

DOI: 10.1134/S1992722321030183

#### ВВЕДЕНИЕ

Термоэлектричество относится к одному из перспективных и активно развивающихся направлений разработки альтернативных источников энергии. Прирост производства термоэлектрических устройств составляет от 15 до 20% в год. Объем продаж термоэлектрических генераторов (ТЭГ) по прогнозам аналитической компании MarketsandMarkets™ к 2024 г. достигнет 1 млрд. долларов в год [1].

Повышенный интерес к ТЭГ обусловлен рядом причин. ТЭГ – устройства непосредственно преобразования тепловой энергии в электрическую, которые находят применение там, где требуются сверхнадежные источники электроэнергии, не требующие обслуживания в течение длительного срока эксплуатации. Однако применение традиционных объемных ТЭГ ограничено их большими геометрическими размерами. В связи с этим в последнее время начали активно проводиться исследования, направленные на разработку малогабаритных ТЭГ, в которых для преобразования в электричество используются тепловые потоки низкой интенсивности.

Повсеместное распространение беспроводных технологий приводит к острой необходимости

разработки миниатюрных источников энергии, способных длительное время обеспечивать электроэнергией электронные устройства. Для питания разнообразной портативной электроники до настоящего времени используются батарейки и аккумуляторы. Однако такие источники питания являются самыми габаритными элементами электронных устройств, обладают небольшим сроком эксплуатации и требуют периодической замены [2]. Кроме того, достижения в области миниатюризации электронных устройств последнего десятилетия привели к тому, что величина необходимой мощности источников питания для различных портативных устройств снизилась от мили до микро и нановатт [3, 4].

В связи с этим активно разрабатывается новый тип источника питания – миниатюрные ТЭГ, предназначенные для преобразования в электричество тепловых потоков низкой интенсивности (с разностью температур между горячими и холодными концами термоэлементов (ТЭ) менее 20 и даже 5°C [5]).

Маломощные преобразователи слабых тепловых потоков могут применяться для питания активно разрабатываемых высокотехнологичных интеллектуальных беспроводных систем и датчиков, устройств аэрокосмической, военной, вы-

числительной и СВЧ-техники. Особое внимание уделяется возможности их применения для компактных приборов, например для различных оптоэлектронных устройств (ИК-фотоприемники, полупроводниковые детекторы излучения, лавинные фотоприемники, твердотельные лазеры), для бытовых и медицинских целей (телефоны, часы, бритвы, планшеты, ноутбуки, фитнес-трекеры, терапевтические приборы, приборы для оперативного контроля состояния человека, медицинские имплантируемые приборы, кардиостимуляторы и дефибрилляторы, датчики тепловых потоков для нужд ЖКХ), для техники специального назначения (приборы ночного видения, датчики ориентации, навигационные системы, портативные радиостанции, шлемы с интегрированными системами связи, видео, аудио и фото устройствами) [4, 6–14].

Особый интерес вызывают новые перспективные конструктивные решения создания ТЭГ на гибкой основе для носимых электронных устройств [5, 15–21]. Главное преимущество таких решений по сравнению с классическим вариантом твердотельных объемных ТЭГ – возможность принимать в определенных пределах необходимую форму, что позволяет применять данные устройства для утилизации тепла живого организма, в том числе человеческого тела [5, 15–21], или в различных механизмах со сложной поверхностью [22].

Тело человека является источником постоянной тепловой энергии. Приблизительно 100–525 Вт тепловой энергии высвобождается телом человека [23] в зависимости от его состояния (спокойное или при физических нагрузках), которая может быть преобразована в электричество с помощью ТЭГ. В связи с этим активно разрабатываются носимые ТЭГ для питания портативных и беспроводных устройств [8, 19, 24]. Носимые ТЭГ используют различие в температурах между живым телом и окружающей средой для получения термоэдс [25].

Можно выделить два направления разработок носимых ТЭГ – жесткие и гибкие ТЭГ [2, 7, 26, 27]. Поскольку человеческое тело не является плоским, для изготовления нательных источников питания с увеличенной площадью контакта и величиной снимаемой тепловой энергии (выходная мощность и напряжение пропорциональны площади контакта [7]) более предпочтительным является применение гибких ТЭГ, так как они могут быть подстроены под форму тела. Кроме того, гибкие ТЭГ более легкие, тонкие и портативные по сравнению с жесткими ТЭГ, что позволяет легко их встроить в одежду или в различные механизмы со сложной поверхностью [22].

В качестве материала гибких подложек в настоящее время используются стеклоткань [15, 28],

шелковая ткань [29], ткань на полимерной основе [30], органические материалы (полиэтилен [29], полиимид [29], полиэтилентерефталат [7], полиэтиленнафталят [31], полидиметилсилоксан [29, 32, 33], полиэстер [13, 15], каптон [13, 29, 34, 35]).

С начала XX века был опробован целый ряд технологий для изготовления гибких ТЭГ [6, 7, 13, 15, 22, 36–38]: фотолитография и химическое травление, “взрывная” литография, вакуумное распыление, вакуумное форсированное испарение, гальваническое осаждение, трафаретная печать, струйная печать с использованием дозатора, отливка. Однако большинство из указанных технологий сложны и дороги, что является одной из причин отсутствия на рынке коммерчески успешных гибких носимых ТЭГ.

Повышенный интерес вызывает тонкопленочная технология [20, 39, 40]. В частности, это подтверждается существенным ростом публикационной активности в данной области (более 9% в год), фиксируемой в реферативных базах данных Scopus и WOS за последние 10 лет.

Использование тонких пленок представляет несомненный интерес, поскольку в этом случае возможно изготовление наиболее миниатюрных ТЭГ с использованием минимального количества дорогостоящего материала и применением дешевой рулонной технологии [35, 41–55]. Технология таких ТЭГ совместима с технологией микроэлектроники [53]. Для тонкопленочных термоэлектрических материалов (ТЭМ) возможно улучшение термоэлектрических характеристик в результате действия квантовых эффектов и существенного уменьшения решеточной теплопроводности [35] по сравнению с объемными материалами. Однако технология формирования тонких пленок ТЭМ с удовлетворительными характеристиками не отработана. Таким образом, требуются поиск специфических ТЭМ с высокими термоэлектрическими характеристиками, комплексное исследование их свойств, отработка технологии формирования тонких пленок на их основе на гибких подложках, технологии формирования ветвей ТЭ. Существует также проблема, связанная с тем, что тепловой поток в обычных тонкопленочных ТЭ шунтируется подложкой, что существенно ограничивает возможность увеличения градиента температур, определяющего величину вырабатываемой электрической мощности [42]. Изготовление вертикальных ТЭГ (с нормально расположенными ветвями ТЭ по отношению к подложке) связано с решением серьезных технологических проблем [53].

Кроме того, широкое распространение тонкопленочных ТЭГ сдерживается низкой эффективностью применяемых ТЭМ. На данный момент в технологии гибких ТЭГ используется достаточно ограниченный ряд материалов. Применяются как

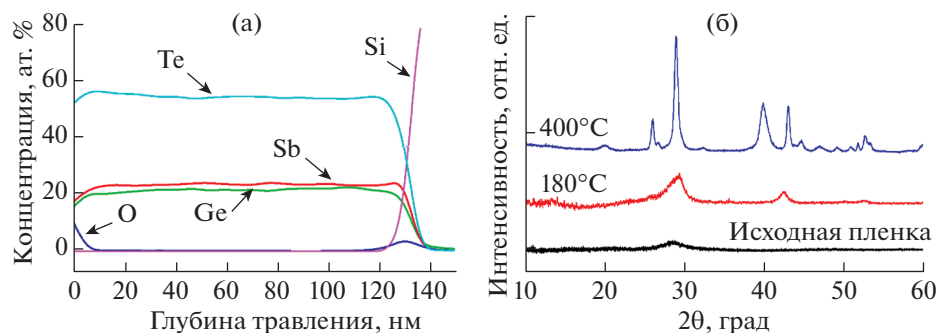


Рис. 1. Результаты исследования элементного состава (а) и структуры пленок Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (б).

неорганические (кристаллические и аморфные), так и органические материалы благодаря их гибкости, малому весу, дешевизне, однако для последних характерны более низкие термоэлектрические параметры и заметная деградация свойств со временем [56–59]. Из неорганических материалов до настоящего времени для изготовления ТЭ в основном используются традиционные низкотемпературные ТЭМ на основе Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> и их твердых растворов [60]. В то же время представляет интерес применение халькогенидных полупроводников системы Ge–Sb–Te для изготовления гибких и пленочных ТЭГ. Эти полупроводники используются в качестве материалов фазовой памяти, но обладают в объемном виде высокими термоэлектрическими свойствами [61, 62]. В [63, 64] отмечен высокий потенциал использования Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> в качестве низкотемпературного ТЭМ.

В связи со сказанным выше цель данной работы – исследование свойств тонких пленок Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> и Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.8</sub>Se<sub>0.2</sub> и отработка технологии формирования тонкопленочных гибких ТЭГ на их основе.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Формирование пленок Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> *p*-типа для использования в термоэлектрических устройствах проводили методом магнетронного распыления на установке МВУ ТМ МАГНА 01. Остаточное давление в камере перед осаждением составляло не более 5 × 10<sup>-5</sup> мм рт.ст. Для осаждения пленок использовали мишень из поликристаллического Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>.

Исследование состава тонких пленок Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> методом электронной оже-спектроскопии проводили на спектрометре РНИ-670 xi. При анализе использовали ускоряющее напряжение 5 кВ, ток первичного электронного пучка 8 нА. Травление поверхности проводили при 2 кВ ускоряющего напряжения ионного пучка Ar<sup>+</sup>. Результаты исследования распределения состава по толщине осаждаемой пленки представлены на рис. 1а.

Согласно проведенным исследованиям распределение элементов по толщине пленки является равномерным. Отклонение состава пленки от состава исходной мишени не превышает 1.7 ат. %.

Для исследования структуры тонких пленок Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> методом рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр Rigaku SmartLab с длиной волны рентгеновского излучения λ (CuK<sub>α1</sub>) = 1.5406 Å. Анализ проводили в симметричной геометрии рентгеновской дифракции на отражение, использовали геометрию параллельного пучка. Режим сканирования θ–2θ с шагом Δθ = 0.001°. Скорость сканирования составляла 0.5 град/мин. Диапазон сканирования 10°–110°.

Исследовали два образца тонких пленок Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>: пленка после отжига при 180 и 400°C. Температуры отжига выбирали с учетом результатов исследований, выполненных с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии [61], по результатам которых были определены температуры кристаллизации тонких пленок. Полученные рентгенограммы представлены на рис. 1б.

Как видно из рис. 1б, для пленки, отожженной при 180°C, появляются рефлексы, характерные для кубической структуры. Тонкая пленка, отожженная при 400°C, имеет гексагональную структуру.

Формирование пленок Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.8</sub>Se<sub>0.2</sub> *n*-типа проводили методом вакуумного термического испарения материала навески на модернизированной установке УВН 71, оснащенной системой микродозирования навески с использованием вибробункера.

Определение химического состава синтезированного материала Bi<sub>2</sub>Te<sub>2.8</sub>Se<sub>0.2</sub>, использовавшегося для вакуумного термического испарения, проводили на растровом электронном микроскопе Philips XL40 с приставкой для энергодисперсионного анализа. Относительная погрешность количественного анализа составила 5%. Анализ полученных результатов показал, что состав

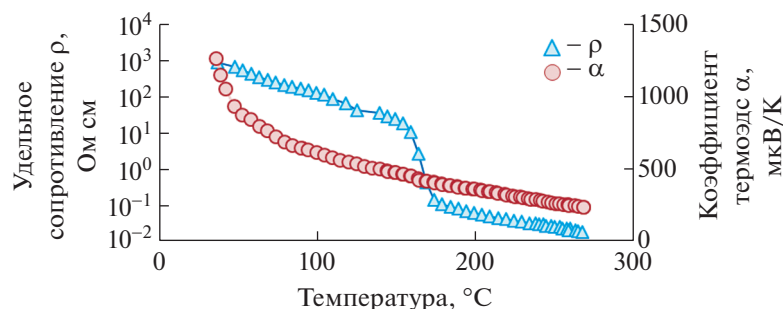


Рис. 2. Температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

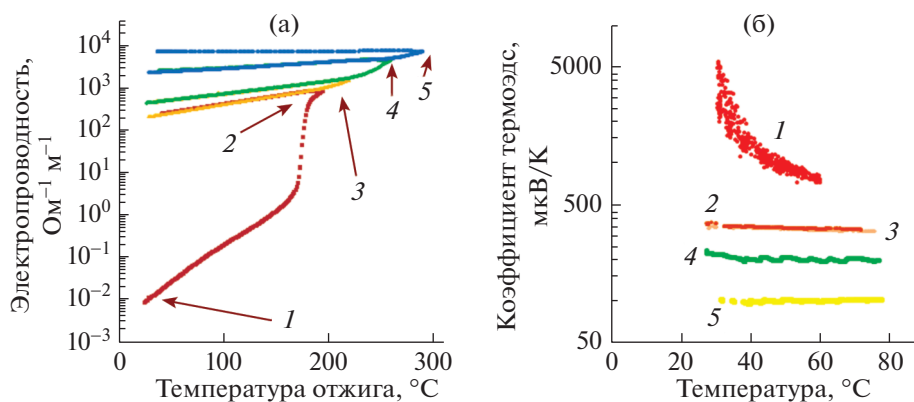


Рис. 3. Влияние отжига на температурные зависимости электропроводности (а) и коэффициента термоэдс (б) тонкой пленки  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ; 1–5 – без отжига, при 195, 220, 260, 290°C.

синтезированных материалов соответствует  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены температурные зависимости удельного сопротивления и коэффициента термоэдс тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

На полученных температурных зависимостях удельного сопротивления можно выделить три диапазона. В диапазоне до 150°C для всех образцов наблюдается снижение удельного сопротивления, которое может быть аппроксимировано экспоненциальной температурной зависимостью, характерной для халькогенидных пленок в аморфном состоянии. Дальнейший нагрев в диапазоне 150–170°C приводит к резкому падению удельного сопротивления. Согласно результатам РФА падение удельного сопротивления связано с фазовым переходом из аморфного состояния в кристаллическое. Для температурных зависимостей удельного сопротивления при нагреве выше температуры окончания фазового перехода (третий диапазон) характерна экспоненциальная зависимость, соответствующая пленкам халькоге-

нидных полупроводников в кристаллическом состоянии.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что тонкие пленки  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  в аморфном состоянии имеют высокие значения коэффициента термоэдс. Нагрев тонких пленок сопровождается уменьшением коэффициента термоэдс. При этом кристаллизация сопровождается незначительным уменьшением коэффициента термоэдс в сравнении с удельным сопротивлением.

Поскольку кристаллизация тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  сопровождается значительным перепадом удельного сопротивления более чем на 2 порядка, то управляя степенью кристаллизации пленок, возможно управлять их термоэлектрической добротностью и фактором мощности. В связи с этим провели исследование влияния отжига на термоэлектрические свойства тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (рис. 3). Для этого измерили температурные зависимости электропроводности тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  в температурном диапазоне от комнатной до 290°C со скоростью нагрева 5°C/мин в атмосфере Ar. При достижении температур в точках 1–5 (без отжига, 195, 220, 260, 290°C) проводили отжиг в течение 5 мин и после-

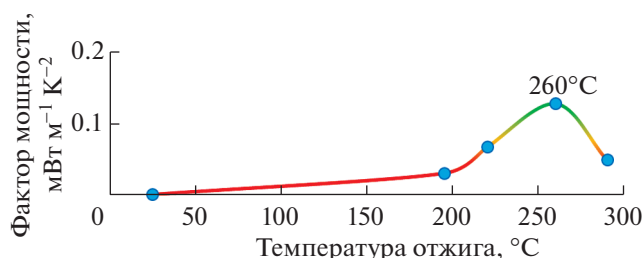


Рис. 4. Зависимость фактора мощности от температуры отжига для тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

дующее охлаждение (рис. 3а). После отжига при температурах 1–5 исследовали температурные зависимости коэффициента термоэдс тонких пленок в диапазоне температур от комнатной до 75°C (рис. 3б).

Как видно из рисунка, отжиг оказывает заметное влияние как на электропроводность, так и на коэффициент термоэдс тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . На основании полученных результатов провели расчет фактора мощности ( $\alpha^2\sigma$ ) в зависимости от температуры отжига (рис. 4).

Как видно из рисунка, зависимость фактора мощности от температуры отжига имеет ярко выраженный пик при 260°C. При этой температуре фактор мощности достигает максимального значения ( $0.13 \text{ мВт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$ ) и увеличивается в  $10^3$  раз по сравнению с не отожженными пленками ( $1.2 \times 10^{-4} \text{ мВт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$ ).

Измерения коэффициента термоэдс показали, что тонкие пленки  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  имеют *p*-тип проводимости, что согласуется с данными [65]. Поэтому для изготовления ветвей *n*-типа выбрали ТЭМ на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--Bi}_2\text{Se}_3$  ( $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ , легирован 0.14 мас. %  $\text{CdCl}_2$ ), являющийся одним из лучших низкотемпературных ТЭМ [60]. Исследование температурных зависимостей проводимости и коэффициента термоэдс проводили в диапазоне температур от комнатной до 70°C с шагом нагрева 5°C. Результаты представлены на рис. 5.

Как видно из рисунка, тонкие пленки  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  обладают меньшим значением электропроводности и коэффициента термоэдс в сравнении с пленками  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . При этом во всем исследуемом температурном диапазоне значительного изменения электропроводности и коэффициента термоэдс тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  не наблюдается.

На рис. 6 представлены результаты расчета фактора мощности для тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  по результатам исследования температурных зависимостей проводимости и коэффициента термоэдс.

Как видно из рисунка, фактор мощности в диапазоне температур от комнатной до 40°C находится на уровне  $\sim 2.7 \times 10^{-2} \text{ мВт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$  и увеличивается при температурах выше 40°C.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов и анализа полученных данных можно сделать вывод, что пленочные ТЭ на основе материалов  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  обладают достаточно высокими термоэлектрическими свойствами и могут быть применены для изготовления гибких пленочных ТЭГ.

Отметим, что конструкция гибких пленочных ТЭГ должна обеспечить минимальное влияние подложки на распределение тепловых потоков при максимально возможной эффективности [66]. При этом оптимизация конструкции подобных ТЭГ осложняется тем, что на эффективность влияют ряд параметров и условия их практического использования [4, 41, 67].

Поэтому с целью оптимизации параметров конструкции пленочного гибкого ТЭГ и оценки перспектив преобразования тепловой энергии в области комнатных температур было проведено компьютерное моделирование методом конечных элементов с использованием специализированного программного обеспечения. Для этого использовали мультифизическую модель гибкого пленочного ТЭГ, позволяющую решить задачу теплообмена при моделировании работы ТЭГ в случае свободной конвекции в воздушной среде.

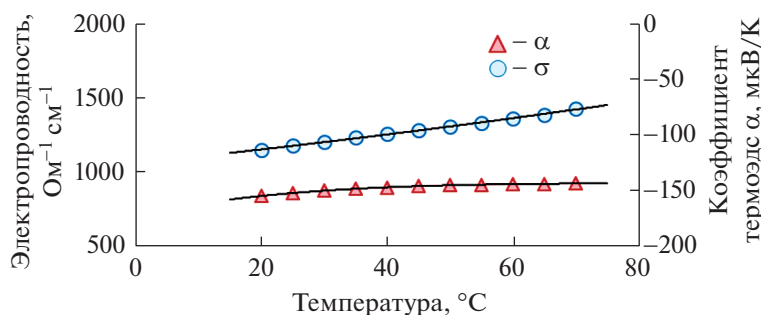


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности и коэффициента термоэдс тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ .

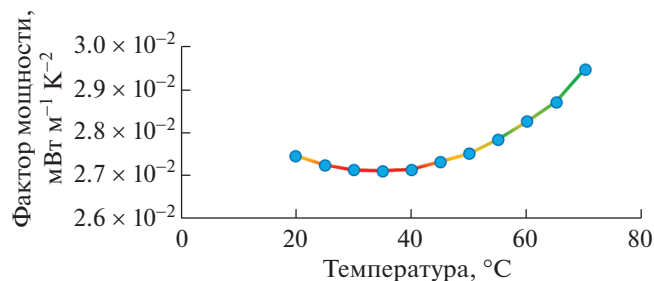


Рис. 6. Температурная зависимость фактора мощности для тонких пленок  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$ .

На рис. 7а показаны основные граничные условия для модели и результаты расчета распределения температуры в ТЭГ при естественной конвекции. В качестве материала подложки использовали полиимидную пленку толщиной 0.5 мм, ветвь  $n$ -типа  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  и  $p$ -типа  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

Для определения характеристик ТЭГ при различных температурах окружающей среды и различной нагрузке с целью оптимизации геометрических параметров провели исследование с варьированием длины ТЭГ. Для каждого шага длины ветвей проводили варьирование температуры окружающей среды в диапазоне от  $-20$  до  $30^\circ\text{C}$  и варьирование величины нагрузочного сопротивления в диапазоне  $0.01$ – $200$  Ом. Параметры модели представлены в табл. 1. Результаты моделирования для температуры окружающей среды  $20^\circ\text{C}$  представлены в сводной табл. 2.

Согласно полученным результатам наибольшее значение вырабатываемой мощности ТЭГ достигается при длине ТЭГ в диапазоне  $0.8$ – $3.0$  мм с максимумом при  $\sim 1.2$  мм при температуре источника тепла  $37^\circ\text{C}$  и окружающей среды  $20^\circ\text{C}$  и фактическом перепаде температуры на ТЭГ  $7^\circ\text{C}$ .

По результатам моделирования получено семейство нагрузочных кривых для различной температуры окружающей среды и длины ТЭГ  $1.2$  мм (рис. 8, 9).

Максимальное напряжение, генерируемое одним ТЭГ, достигает  $10$  мВ при перепаде температуры  $57^\circ\text{C}$  между источником тепла ( $37^\circ\text{C}$ ), окружающей средой ( $-20^\circ\text{C}$ ) и нагрузочным сопротивлением  $100$  Ом (рис. 8а). В режиме короткого замыкания ток в цепи ТЭГ ограничивается величиной внутреннего сопротивления ТЭГ и достигает более  $2.6$  мА при максимальном перепаде температуры (рис. 8б). Отметим, что фактический перепад температуры на ТЭГ составляет  $26^\circ\text{C}$ .

Зависимости выходной мощности ТЭГ от сопротивления нагрузки и от тока в цепи для различной температуры окружающей среды представлены на рис. 9. С ростом сопротивления нагрузки наблюдается резкий рост выходной мощности ТЭГ с экстремумом в области равенства внутреннего сопротивления ТЭГ и сопротивления нагрузки. Таким образом, максимальная мощность ТЭГ при перепаде температуры  $57^\circ\text{C}$  и сопротивлении нагрузки  $3.8$  Ом составила  $6.9$  мкВт. При этом максимум тока в цепи составил  $1.2$  мА.

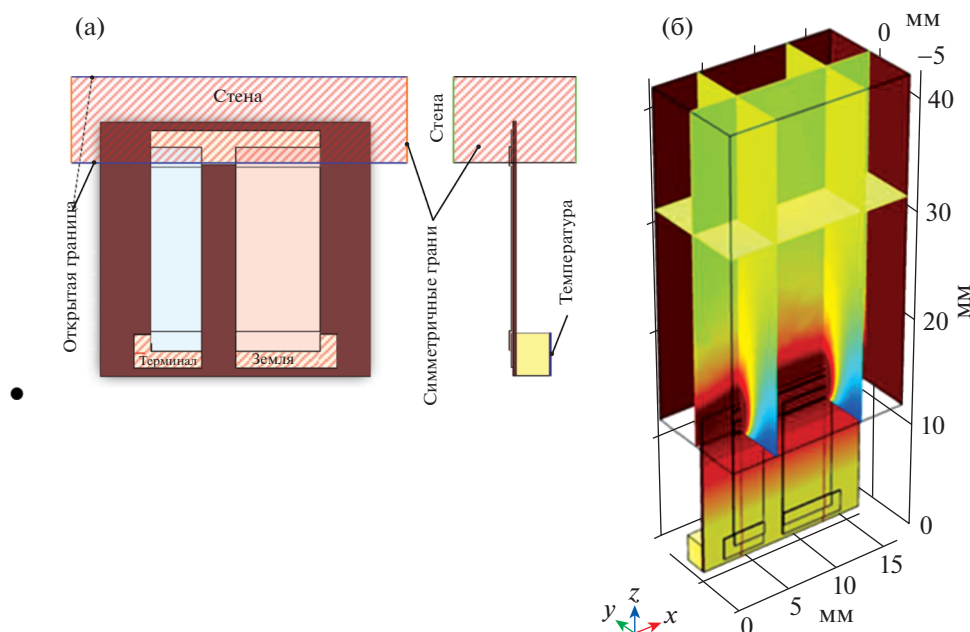


Рис. 7. Компьютерное моделирование пленочного ТЭГ: а – граничные условия для модели, б – распределение температуры в ТЭГ при естественной конвекции.

**Таблица 1.** Параметры модели гибкого пленочного ТЭГ

Переменная	Начальное значение	Приращение	Конечное значение	Описание
$L$	5, 3, 2, 1.2, 1, 0.8, 0.5			Длина ветвей $n$ - и $p$ -типа
$T_0, ^\circ\text{C}$	-20	10	30	Температура окружающей среды
$R_{load}, \text{Ом}$	0.01	0.05	1	Сопротивление нагрузки
	1	1	29	
	30	10	200	

**Таблица 2.** Результаты моделирования ТЭГ с различной длиной ТЭ

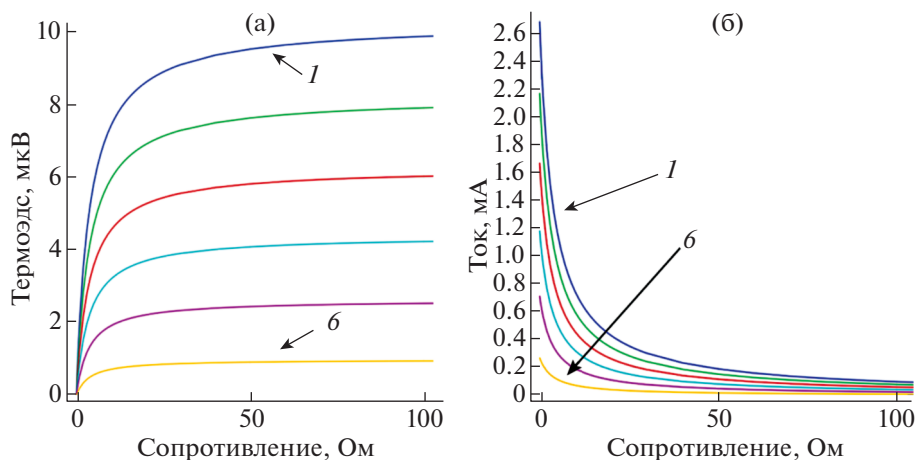
Длина ТЭ, мм	$T_c, ^\circ\text{C}$	$T_h, ^\circ\text{C}$	$U_{Pmax}, \text{мВ}$	$I_{Pmax}$	$P_{max}, \text{мкВт}$
5	24.2	36.6	2.35	0.14	0.33
3	25.8	36.4	2.05	0.2	0.41
2	27.2	36.3	1.7	0.27	0.46
1.2	29.1	36.1	1.3	0.37	0.47
1	29.7	36.0	1.2	0.39	0.46
0.8	30.5	35.8	0.9	0.5	0.45
0.5	32.0	35.5	0.7	0.53	0.37

Примечание. По результатам моделирования выходной мощности ТЭГ с различной длиной ТЭ установлено, что наиболее оптимальная длина ТЭ составляет 1.2 мм.

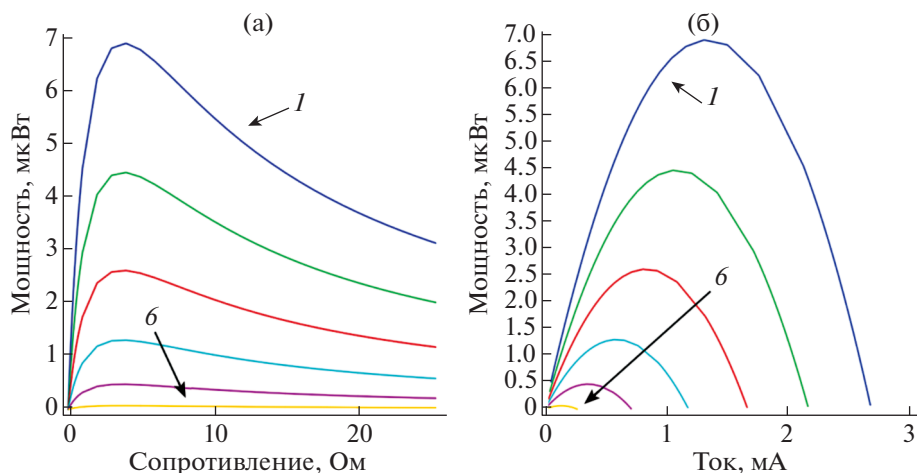
Для оценки перспектив сбора тепловой энергии человеческого тела был проведен анализ теплового потока через ТЭГ (рис. 10).

Результаты показали, что при максимальной вырабатываемой мощности ТЭГ величина теплового потока через ТЭГ достигает 60 мВт/см<sup>2</sup> при температуре окружающей среды -20°C. Однако в соответствии с [68] максимальная величина теплового потока, который может обеспечить тело человека, составляет 36.6 мВт/см<sup>2</sup> при высокой

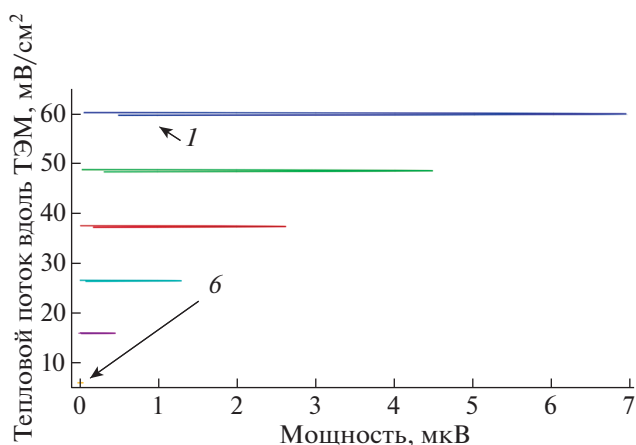
нагрузке и 8.3 мВт/см<sup>2</sup> при средней. Таким образом, согласно полученным результатам, комфортное применение ТЭГ при свободной конвекции возможно при температурах окружающей среды не менее 20°C при низкой активности и до 0°C при высокой активности. Следовательно, максимальная вырабатываемая мощность одного ТЭ для температуры окружающей среды 20°C составляет от 0.47 мкВт при величине генерируемой ЭДС 1.34 мВ и токе 0.47 мА до 2.6 мкВт при вели-



**Рис. 8.** Зависимость ЭДС (а) и тока (б) ТЭГ от сопротивления нагрузки при различной температуре окружающей среды; 1 – 20, 2 – 10, 3 – 0, 4 – 10, 5 – 20, 6 – 30°C.



**Рис. 9.** Зависимость выходной мощности ТЭГ от сопротивления нагрузки (а) и тока (б) в цепи ТЭГ при различной температуре окружающей среды; 1 – 20, 2 – 10, 3 – 0, 4 – 10, 5 – 20, 6 – 30°C.



**Рис. 10.** Зависимость величины теплового потока вдоль ТЭГ от выходной мощности ТЭГ при различной температуре окружающей среды; 1 – 20, 2 – 10, 3 – 0, 4 – 10, 5 – 20, 6 – 30°C.

чине генерируемой ЭДС 3.16 мВ и токе 2.6 мА при высокой активности и температуре, близкой к 0°C. Для достижения более низких температур эксплуатации необходимо значительно снизить теплопроводность используемых ТЭМ.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы температурные зависимости термоэлектрических свойств тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (*p*-тип) и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  (*n*-тип), полученных методами магнетронного и вакуумно-термического испарения соответственно. Установлено влияние кристаллизации на коэффициент термоэдс тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Нагрев тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  сопровождается уменьшением коэффициента термоэдс. При этом кристаллизация

сопровождается незначительным уменьшением коэффициента термоэдс в сравнении с удельным сопротивлением. В результате исследования электрофизических и термоэлектрических характеристик определены температурные зависимости факторов мощности исследованных тонких пленок. Проведена отработка технологии формирования слоев  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  для тонкопленочных гибких ТЭГ.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что пленочные ТЭ на основе материалов  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.8}\text{Se}_{0.2}$  обладают достаточно высокими термоэлектрическими свойствами и могут быть применены для изготовления гибких пленочных ТЭГ.

С целью оптимизации характеристик пленочного гибкого ТЭГ и оценки перспектив сбора и переработки тепловой энергии в области комнатных температур было проведено математическое моделирование методом конечных элементов с использованием специализированного программного обеспечения. Для этого была предложена мультифизическая модель гибкого пленочного ТЭГ, позволяющая решить задачу теплообмена для моделирования теплообмена при свободной конвекции в воздушной среде. Определены характеристики ТЭГ при различных температурах окружающей среды и различной нагрузке, что позволило оптимизировать геометрические параметры ТЭГ. Определены оптимальные температуры эксплуатации ТЭГ для носимой электроники.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-79-10231).



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. MarketsandMarkets. <https://www.prnewswire.com/news-releases/thermoelectric-modules-market-worth-1-023-million-by-2024-exclusive-report-by-marketsandmarkets-300925040.html> (accessed: 14.07.2020).
2. Hsu J. // IEEE Spectr. 2014. № 2. P. 119572.
3. Du L., Shi G., Zhao J. // Sens. Transducers. 2014. V. 176. № 8. P. 1.
4. Qing S., Rezaia A., Rosendahl L.A. et al. // Energy Convers. Manag. 2018. V. 156. P. 655. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.11.065>
5. Suarez F., Nozariasbmarz A., Vashaee D. et al. // Energy Environ. 2016. V. 9. № 6. P. 2099. <https://doi.org/10.1039/C6EE00456C>
6. Siddique A.R.M., Mahmud S., Heyst B.V. // Renew. Sustain. Energy Rev. 2017. V. 73. P. 730. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.177>
7. Bahk J.-H., Fang H., Yazawa K. et al. // J. Mater. Chem. C. 2015. V. 3. № 40. P. 10362. <https://doi.org/10.1039/C5TC01644D>
8. Kim C.S., Yang H.M., Lee J. et al. // ACS Energy Lett. Am. Chem. Soc. 2018. V. 3. № 3. P. 501. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.7b01237>
9. Nag A., Mukhopadhyay S.C., Kosel J. // IEEE Sens. J. 2017. V. 17. № 13. P. 3949. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2017.2705700>
10. Takei K., Honda W., Harada S. et al. // Adv. Healthc. Mater. 2015. V. 4. № 4. P. 487. <https://doi.org/10.1039/C5RA03110A>
11. Trung T.Q., Lee N.-E. // Adv. Mater. 2016. V. 28. № 22. P. 4338. <https://doi.org/10.1002/adma.201504244>
12. Pani D., Dessi A., Saenz-Cogollo J.F. et al. // IEEE Trans. Biomed. Eng. 2016. V. 63. № 3. P. 540. <https://doi.org/10.1109/TBME.2015.2465936>
13. Siddique A.R.M., Rabari R., Mahmud S. et al. // Energy. 2016. V. 115. P. 1081. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.09.087>
14. Korotkov A.S., Loboda V.V., Dzyubanenko S.V. et al. // Probl. Adv. Micro- Nanoelectron. Syst. Dev. 2018. P. 57. <https://doi.org/10.31114/2078-7707-2018-4-57-62>
15. Kim S.J., We J.H., Cho B.J. // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 6. P. 1959. <https://doi.org/10.1039/C4EE00242C>
16. Suarez F., Parekh D.P., Ladd C. et al. // Appl. Energy. 2017. V. 202. P. 736. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.181>
17. Chen B., Kruse M., Xu B. et al. // Nanoscale. 2019. V. 11. № 12. P. 5222. <https://doi.org/10.1039/C8NR09101C>
18. Kim S.H., Min T., Choi J.W. et al. // Energy. 2018. V. 144. P. 607. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.12.063>
19. Park H., Lee D., Kim D. et al. // J. Phys. Appl. Phys. 2018. V. 51. № 36. P. 365501. <https://orcid.org/0000-0003-3966-8414>
20. Chen X., Dai W., Wu T. et al. // Coatings. 2018. V. 8. № 7. P. 244. <https://doi.org/10.3390/coatings8070244>
21. Wang Y., Shi Y., Mei D. et al. // Appl. Energy. 2018. V. 215. P. 690. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.02.062>
22. Nguyen Huu T., Nguyen Van T., Takahito O. // Appl. Energy. 2018. V. 210. P. 467. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.005>
23. Gould C.A., Shammas N.Y.A., Grainger S. et al. // 26th International Conference on Microelectronics. 2008. P. 329. Nis, Serbia. 11-14 May 2008. <https://doi.org/10.26689/jera.v2i2.337>
24. He R., Schierning G., Nielsch K. // Adv. Mater. Technol. 2018. V. 3. № 4. P. 1700256. <https://doi.org/10.1002/admt.201870016>
25. Qi Y., McAlpine M.C. // Energy Environ. Sci. 2010. V. 3. № 9. P. 1275. <https://doi.org/10.1039/C0EE00137F>
26. Wang Y., Yang L., Shi X.-L. et al. // Adv. Mater. 2019. V. 31. № 29. P. 1807916. <https://doi.org/10.1002/adma.201807916>
27. Chen Y., He M., Tang J. et al. // Adv. Electron. Mater. 2018. V. 4. № 9. P. 1800200. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800200>
28. Kim S.J., We J.H., Kim J.S. et al. // J. Alloys Compd. 2014. V. 582. P. 177. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.195>
29. Lu Z., Zhang H., Mao C. et al. // Appl. Energy. 2016. V. 164. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.11.038>
30. Kim M.K., Kim M.S., Jo S.E. et al. // Transducers Eurosensors XXVII: The 17th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems (Transducers Eurosensors XXVII). 2013. P. 1376. June 16-20, 2013, Barcelona. <https://doi.org/10.1109/Transducers.2013.6627034>
31. Navone C., Soulier M., Plissonnier M. et al. // J. Electron. Mater. 2010. V. 39 № 9. P. 1755. <https://doi.org/10.1007/s11664-010-1187-3>
32. Jo S.E., Kim M.K., Kim M.S. et al. // Electron. Lett. 2012. V. 48. № 16. P. 1015. <https://doi.org/10.1049/el.2012.1566>
33. Oh J.Y., Lee J.H., Han S.W. et al. // Energy Environ. 2016. V. 9. № 5. P. 1696. <https://doi.org/10.1039/c5ee03813h>
34. Francioso L., De Pascali C., Siciliano P. et al. // 5th IEEE International Workshop on Advances in Sensors and Interfaces IWASI. 2013. P. 104. 13-14 June 2013 - Bari, Italy. <https://doi.org/10.1109/IWASI.2013.6576100>
35. Fan P., Zheng Z., Li Y. et al. // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 7. P. 073901. <https://doi.org/10.1063/1.4909531>
36. Alhawari M., Mohammad B., Saleh H. et al. Energy Harvesting for Self-Powered Wearable Devices. Springer International Publishing, 2018. 99 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-62578-2>
37. Varghese T., Hollar C., Richardson J. et al. // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 33135. <https://doi.org/10.1038/srep33135>
38. Tian R., Wan C., Wang Y. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. № 2. P. 564. <https://doi.org/10.1039/C6TA08838D>

39. *Mele P., Narducci D., Ohta M. et al.* Thermoelectric Thin Films. Springer International Publishing, 2019. 118 p.
40. *Vieira E., Figueira J., Pires A.L. et al.* // Proceedings. 2018. V. 2. № 13. P. 815.  
<https://doi.org/10.3390/proceedings2130815>
41. *Tappura K.* // Renew. Energy. 2018. V. 120. P. 78.  
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.12.063>
42. *Kim S.J., Lee H.E., Choi H. et al.* // ACS Nano. 2016. V. 10. № 12. P. 10851.  
<https://doi.org/10.1021/acs.nano.6b05004>
43. *Anno H., Nishinaka T., Hokazono M. et al.* // J. Electron. Mater. 2015. V. 44. № 6. P. 2105.  
<https://doi.org/10.1007/s11664-015-3668-x>
44. *Zhu W., Deng Y., Cao L.* // Nano Energy. 2017. V. 34. P. 463.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.03.020>
45. *Zhu W., Deng Y., Gao M. et al.* // Energy. 2015. V. 89. P. 106.  
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.07.057>
46. *Park N.-W., Park T.-H., Ahn J.-Y. et al.* // AIP Adv. 2016. V. 6. № 6. P. 065123.  
<https://doi.org/10.1063/1.4955000>
47. *Given R.P., Wenger K.S., Wheeler V.D. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2016. V. 35. № 1. P. 01B120.  
<https://doi.org/doi.org/10.1116/1.4971403>
48. *Owoyele O., Ferguson S., O'Connor B.T.* // Appl. Energy. 2015. V. 147. P. 184. doi.org/  
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.01.132>
49. *Sun T., Peavey J.L., David Shelby M. et al.* // Energy Convers. Manag. 2015. V. 103. P. 674.  
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.07.016>
50. *Jin Bae E., Hun Kang Y., Jang K.-S. et al.* // Sci. Rep. 2016. V. 6. № 1. P. 18805.  
<https://doi.org/10.1038/srep18805>
51. *Nishino T., Suzuki T.* // J. Micromechanics Microengineering. 2017. V. 27. № 3. P. 035011.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6439/aa5aad>
52. *Rojas J.P., Conchouso D., Arevalo A. et al.* // Nano Energy. 2017. V. 31. P. 296.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.11.012>
53. *Yang F., Zheng S., Wang H. et al.* // J. Micromechanics Microengineering. 2017. V. 27. № 5. P. 055005.  
<https://doi.org/10.1088/1361-6439/aa64a3>
54. *Barzola-Quiquia J., Lehmann T., Stiller M. et al.* // J. Appl. Phys. 2015. V. 117. № 7. P. 075301.  
<https://doi.org/10.1063/1.4908007>
55. *Rogacheva E.I., Budnik A.V., Dobrovorskaya M.V. et al.* // Thin Solid Films. 2016. V. 612. P. 128.  
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.05.046>
56. *Chen Y., Zhao Y., Liang Z.* // Energy Environ. Sci. 2015. V. 8. № 2. P. 401.  
<https://doi.org/10.1039/C4EE03297G>
57. *Wang H., Yi S., Pu X. et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. № 18. P. 9589.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.5b01149>
58. *Zhang Q., Sun Y., Xu W. et al.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. № 40. P. 6829.  
<https://doi.org/10.1002/adma.201305371>
59. *Alam H., Ramakrishna S.* // Nano Energy. 2013. V. 2. № 2. P. 190.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.10.005>
60. *Ren Z., Lan Y., Zhang Q.* Advanced Thermoelectrics CRC Press, 2017. 813 p.  
<https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2017.06.003>
61. *Sherchenkov A., Kozyukhin S., Babich A. et al.* // Chalcogenide Lett. 2018. V. 15. P. 45.
62. *Adnane L., Dirisaglik F., Cywar A. et al.* // J. Appl. Phys. 2017. V. 122. № 12. P. 125104.  
<https://doi.org/10.1063/1.4996218>
63. *Sun J., Mukhopadhyay S., Subedi A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2015. V. 106. № 12. P. 123907.  
<https://doi.org/10.1063/1.4916558>
64. *Vora-ud A., Horprathum M., Kumar M. et al.* // Mater. Lett. 2019. V. 234. P. 229.  
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.105>
65. *Terekhov D.Y., Lazarenko P., Sherchenkov A. et al.* // Proc. Univ. Electron. 2017. V. 22. P. 518.  
<https://doi.org/10.24151/1561-5405-2017-22-6-518-527>
66. *Newbrook D.W., Huang R., Richards S.P. et al.* // J. Phys. Energy. 2020. V. 2. № 1. P. 014001.  
<https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab4242>
67. *Sempels E.V., Lesage F.J.* // IEEE Trans. Compon. Packag. Manuf. Technol. 2018. V. 8. № 9. P. 1573.  
<https://doi.org/10.1109/TCPMT.2018.2864171>
68. *Gromov G.* <https://www.litres.ru/gennady-gromov/thermoelectric-microgenerators-optimization-for-energy-harv/> (accessed: 13.07.2020).